

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

## МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Физическая мезомеханика.

Материалы с многоуровневой иерархически  
организованной структурой и интеллектуальные  
производственные технологии»

6–10 сентября 2021 г.

Томск, Россия

**ВЛИЯНИЕ ВЫДЕРЖКИ В ПРОТОЧНОМ СВИНЦОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ  
НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ 12 %-НОЙ ХРОМИСТОЙ  
ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭП-823**

<sup>1</sup>Полехина Н.А., <sup>1</sup>Литовченко И.Ю., <sup>1</sup>Алмаева К.В., <sup>1</sup>Аккузин С.А.,  
<sup>1</sup>Тюменцев А.Н., <sup>2</sup>Чернов В.М., <sup>2</sup>Леонтьева-Смирнова М.В.

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*  
<sup>2</sup>*АО «ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара», Москва*

В России и в мире в настоящее время разрабатываются реакторы нового поколения с высоким уровнем безопасности, охлаждаемые теплоносителями на основе свинца [1-3]. Перспективными конструкционными материалами для активных зон и внутрикорпусных устройств проектируемых реакторов являются 9-12 %-ные хромистые ферритно-мартенситные стали [4]. Одна из главных трудностей в технологии таких теплоносителей – жидкометаллическая коррозия. Причиной высокой агрессивности свинцовых расплавов по отношению к конструкционным материалам является растворение основных компонентов сталей (Cr, Fe, Ni) [1,2]. Характер взаимодействия теплоносителя и конструкционных материалов определяется несколькими основными параметрами: концентрацией кислорода в жидком Pb, температурой и скоростью теплоносителя.

В настоящей работе методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа проведено сравнительное исследование особенностей микроструктуры и изменения элементного состава сформированной на поверхности образцов окалины и приповерхностных матричных слоев российской ферритно-мартенситной стали ЭП-823 (Fe-12Cr-Mo-W-Si-V-W-Nb) после длительной (2500 ч.) выдержки в проточном кислородосодержащем (концентрация кислорода  $\approx 4\text{-}8 \times 10^{-7}$  масс. %) свинцовом теплоносителе при температурах 540 и 630 °С. Сталь ЭП-823 выбрана в качестве основного конструкционного материала активной зоны инновационного быстрого реактора БРЕСТ-ОД-300 с естественной безопасностью.

С использованием растровой электронной микроскопии и элементного микроанализа на поверхности образцов после выдержки при обеих исследуемых температурах обнаружены «островки» налипшего после коррозионных испытаний свинца, что свидетельствует о смачиваемости поверхности стали жидким Pb в данных условиях эксперимента. В областях между такими «островками» наблюдается сплошная оксидная окалина. Помимо кислорода, эти области обогащены хромом и железом.

При исследовании поперечных шлифов на поверхности образцов выявлено наличие неоднородного оксидного слоя. После выдержки при 540 °С его толщина составляет  $\approx 7\text{-}10$  мкм. Повышение температуры испытаний до 630 °С приводит к увеличению толщины окалины до 20-30 мкм. Она становится более рыхлой и хрупкой – в ней появляются множественные трещины. Исследования элементного состава на поперечном шлифе показали, что сформированная окалина состоит из двух слоев – внешний слой обогащен по железу, внутренний – по хрому и марганцу. В обоих слоях наблюдается повышенное, по сравнению с матрицей на глубине в сотни мкм, содержание кислорода. При этом в приповерхностном матричном слое (толщиной около 10 мкм) происходит обеднение по хрому за счет его интенсивной диффузии к границе раздела «образец-кислородосодержащий свинцовый расплав» с формированием оксидов хрома.

Рентгеноструктурный анализ подтверждает данные о наличии на поверхности остатков свинцового теплоносителя. На рентгенограммах, полученных с поверхности образцов, кроме пиков, соответствующих свинцу и матричных пиков, обнаружены пики от оксидных фаз. После выдержки при 540 °С – это преимущественно магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). При повышении температуры испытаний до 630 °С его объемная доля значительно (от  $\approx 7$  до  $\approx 17$  %) увеличивается и появляются пики, соответствующие железо-хромистой шпинели FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (объемная доля которой составляет  $\approx 7$  %).

Существенные различия в коррозионном поведении стали обнаружены методами просвечивающей электронной микроскопии. После выдержки при 540 °С в течение 2500 ч. в жидком свинце граница раздела между некорродированной матрицей и окалиной изогнута. Однако преимущественных направлений при формировании коррозионного слоя и связи со структурными элементами стали не прослеживается. Анализ карт распределения элементов по площади и по линии вблизи поверхности образцов, вырезанных фокусированным ионным пучком, выявил неоднородное по глубине изменение содержания таких элементов как кислород, железо, хром, марганец и кремний, также подтверждающее наличие двухслойной оксидной пленки на поверхности образцов. Электронографический анализ показал, что она состоит из оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Длительная выдержка при 630 °С в проточном свинце помимо формирования оксидного слоя на поверхности образцов приводит к появлению зоны внутреннего окисления в приповерхностных слоях матрицы (толщиной не менее 10 мкм). В этой зоне по границам зерен бывшего аустенита, феррита и пакетов отпущенного мартенсита обнаружены оксидные пленки шириной от  $\approx 300$  нм до  $\approx 1$  мкм. Они состоят из дисперсных частиц преимущественно на основе хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), кремния и марганца размерами, в основном не превышающими  $\approx 50$  нм. По-видимому, интенсивная диффузия элементов стали к поверхности образцов осуществляется по границам зерен (также как диффузия кислорода вглубь материала), что приводит к появлению на них продуктов коррозии. Как следствие, происходит обеднение соседних зон по указанным элементам (прежде всего по хрому) и ускорение коррозионных процессов.

Согласно [1, 2, 5], скорость коррозии ферритно-мартенситных сталей в статическом жидком свинце минимальна при концентрации растворенного в нем кислорода  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  масс. % при 550-630 °С. Эти условия способствуют формированию защитных пассивирующих пленок на поверхности, которые защищают стали от агрессивного воздействия жидкометаллического теплоносителя. Однако в настоящей работе обнаружено появление признаков межкристаллитной коррозии в процессе выдержки при 630 °С. Таким образом, в проточном свинце ускоряются процессы выноса элементов из стальной матрицы на поверхность образцов и диффузия кислорода вглубь материала.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008, а также при поддержке гранта РФФИ № 19-48-700020 p\_a и Администрации Томской области.*

1. Eliseeva O.I., Tsisar V.P., Fedirko V.M., Matychak Ya.S. Changes in the phase composition of an oxide film on EP-823 steel in contact with stagnant lead melt // Materials Science. 2004. Vol. 40. № 2. P. 260-269.
2. Eliseeva O.I., Tsisar V.P. Effect of temperature on the interaction of EP-823 steel with lead melts saturated with oxygen // Materials Science. 2007. Vol. 43. № 2. P. 230-237.
3. Yeliseyeva O.I., Tsisar V.P., Zhou Zh. Corrosion behavior of Fe-14Cr-2W and Fe-9Cr-2W ODS steels in stagnant liquid Pb with different oxygen concentration at 550 and 650 °C // Journal of Nuclear Materials. 2013. Vol. 442. P. 434-443.
4. Polekhina N.A., Litovchenko I.Yu., Almaeva K.V., Pinzhin Yu. P., Akkuzin S.A., Tyumentsev A.N., Chernov V.M., Leontyeva-Smirnova M.V. Behavior of 12 % Cr low-activation ferritic-martensitic steel EK-181 after holding in a static lead melt at 600 °C for 3000 hours // Journal of Nuclear Materials. 2021. Vol. 545. 152754.
5. Варсеев Е.В., Алексеев В.В., Орлова Е.А. Расчетное исследование процесса образования двухслойного оксидного покрытия на поверхности стали в свинцовом теплоносителе // Известия ВУЗов. Физика. 2013. Т. 56. № 4/2. С. 79-86.