

На правах рукописи

Джумаев Павел Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОТОКАМИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ
СТАЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Автор:



Москва – 2015

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ»

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор
Якушин Владимир Леонидович,
НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: Крицкий Владимир Георгиевич,
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник
АО «Атомпроект», г. Санкт-Петербург

Шутько Кирилл Игоревич
Кандидат технических наук
Начальник отдела АО «НИКИЭТ», г. Москва

Ведущая организация: ОАО «Красная звезда»

Защита состоится «__» июня 2015 г. в 15 час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух
экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Коррозионное разрушение происходит при внешнем воздействии окружающей среды на поверхность металлических изделий, поэтому одним из эффективных путей повышения их коррозионной стойкости является целенаправленное изменение структурно-фазового состояния приповерхностных слоев. В настоящее время технологические возможности традиционных методов модифицирования приповерхностных слоев металлических кристаллических материалов (химико-термическая обработка, нанесение защитных и упрочняющих покрытий и др.) практически исчерпаны и не в полной мере удовлетворяют требованиям промышленной эффективности, экономической целесообразности и экологической чистоты.

Уникальные возможности улучшать эксплуатационные свойства кристаллических материалов появляются с разработкой новых радиационных технологий модифицирования материалов, в частности, радиационно-пучковых технологий, применяемых для изменения состояния поверхности и структурно-фазового состояния (СФС) приповерхностного слоя путем воздействия на материалы пучками или потоками излучения, заряженных и нейтральных частиц. Среди таких технологий весьма перспективными и широко используемыми в промышленно-развитых странах являются методы обработки поверхности концентрированными потоками энергии (КПЭ) и ионной имплантации, в частности, потоками высокотемпературной импульсной газовой плазмы (ВТИП).

Обработка потоками ВТИП с длительностью импульса ~ 20 мкс приводит к быстрому нагреву и высокоскоростному охлаждению (закалке) приповерхностного слоя на глубину до 10–20 мкм, в результате чего в нем создается микрокристаллическая структура пересыщенного твердого раствора. Получаемый в результате плазменной обработки модифицированный слой имеет, как правило, улучшенные физико-механические и физико-химические свойства: высокие коррозионную и эрозионную стойкость, микротвердость, износостойкость, повышенные прочностные характеристики и другие. Если на поверхность мишени предварительно нанести пленку из заранее выбранных химических элементов, то, используя последующее воздействие потоками импульсной плазмы, можно проводить поверхностное легирование образцов (изделий) через жидкую фазу. При этом достигаемая растворимость легирующих элементов может быть значительно выше, чем в равновесном твердом растворе.

Таким образом, правильный выбор легирующего элемента (в зависимости от типа агрессивной рабочей среды) и последующая обработка потоками ВТИП позволит, не изменяя свойств и элементного состава основного материала изделия, создать в поверхностном слое градиентное СФС с модифицированной микроструктурой и элементным составом, имеющее повышенные, по сравнению с исходным состоянием, эксплуатационные характеристики, в частности, коррозионную стойкость. Однако к началу выполнения данной работы были проведены лишь отдельные исследования по изучению влияния воздействия потоками ВТИП на изменение коррозионной стойкости некоторых материалов. Учитывая вышеизложенное, тема диссертационной работы является актуальной и практически значимой.

Целью работы являлась разработка физических основ методов повышения коррозионной стойкости сталей разных классов в различных агрессивных средах путем их обработки потоками импульсной газовой плазмы на основе выявления основных закономерностей фор-

мирования градиентного структурно-фазового состояния в приповерхностных слоях в зависимости от режимов плазменной обработки.

Для достижения указанной цели решены следующие задачи:

- Обоснован выбор потоков высокотемпературной импульсной плазмы как средства для модифицирования приповерхностных слоев сталей различных классов для повышения их коррозионной стойкости.
- Отработана методика плакирования низколегированных сталей быстрозакаленными сплавами на основе системы никель-хром-кремний с последующей обработкой потоками импульсной плазмы.
- Отработаны режимы поверхностного жидкофазного легирования хромистых сталей ферритно-мартенситного класса для повышения их коррозионной стойкости в потоке свинца.
- Исследованы изменения структурно-фазового состояния и элементного состава приповерхностных слоев плакированных и поверхностно-легированных сталей при воздействии потоками импульсной газовой плазмы в зависимости от режимов обработки (плазмообразующего газа, плотности мощности падающего потока, числа импульсов облучения).
- Проведены исследования и выявлены закономерности повышения коррозионной стойкости плакированных низколегированных и поверхностно-легированных ферритно-мартенситных сталей при испытаниях на межкристаллитную коррозию и в потоке жидкого свинца.

Научная новизна работы

Разработан способ получения двумерных наноструктурированных поверхностных слоев образцов из малоуглеродистых и низколегированных сталей путем их плакирования быстрозакаленными из расплава лентами сплава на основе никеля и последующей обработки потоками импульсной плазмы.

Выявлены основные закономерности изменения микроструктуры и фазового состава плакированных низколегированных сталей в исходном состоянии и после обработки потоками импульсной газовой плазмы.

Впервые исследована коррозионная стойкость образцов из плакированной низколегированной стали 20ХГНМ в условиях испытаний на межкристаллитную коррозию методом АМУ в исходном состоянии и последующей обработки потоками импульсной плазмы. Выявлены оптимальные режимы плакирования никелевым сплавом марки СТЕМЕТ 1305 (Ni-18%Cr-10%Si) и плазменной обработки для повышения коррозионной стойкости.

Проведены комплексные исследования и выявлены закономерности формирования структурно-фазового состояния и изменения элементного состава твэльных труб из хромистой стали ЭП823, поверхностно-легированных алюминием и хромом с использованием потоков импульсной плазмы.

Впервые установлено, что импульсная плазменная обработка плакированных низколегированных сталей приводит к повышению их коррозионной стойкости при испытаниях на межкристаллитную коррозию методом АМУ, а также изменяет механизм коррозии с межкристаллитного на фронтальный.

Показано, что при поверхностном легировании хромистых ферритно-мартенситных сталей алюминием методом жидкофазного перемешивания путем воздействия потоками

ВТИП возможно практически полное подавление коррозии в потоке жидкого свинца с повышенным содержанием кислорода при температуре 650 °С.

Научная и практическая значимость работы

Разработанные методы создания градиентного структурно-фазового состояния в приповерхностных слоях сталей разных классов путем плакирования и поверхностного жидкофазного легирования с использованием обработки потоками импульсной газовой плазмы могут быть применены для разработки новых экологически чистых и энергоэкономичных технологий улучшения коррозионной стойкости и целенаправленного изменения физико-механических свойств конструкционных и функциональных материалов. На основе проведенных исследований предложен способ упрочнения изделий из металлических материалов с получением наноструктурированных поверхностных слоев, на который получен патент РФ на изобретение. Выявленные основные закономерности изменения структурно-фазового состояния приповерхностных слоев металлических материалов, модифицированных воздействием потоками импульсной газовой плазмы, могут быть использованы при выборе оптимальных режимов плазменной обработки для повышения эксплуатационных характеристик изделий различного назначения.

Экспериментальные результаты по коррозионной стойкости поверхностно-легированных с использованием потоков импульсной газовой плазмы твэльных труб из хромистых сталей могут быть использованы при выборе оптимальных режимов обработки для повышения коррозионной стойкости твэлов в потоке свинца при температуре испытания 650 °С, соответствующей рабочей температуре оболочек твэлов в реакторах на быстрых нейтронах. На основе проведенных исследований и полученных результатов предложен регламент с обоснованием на пилотную технологию ионно-плазменной обработки фрагментов твэльных труб, переданный в «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»). Полученные в работе результаты по изменению микроструктуры и фазового состава металлических материалов при импульсной плазменной обработке представляют интерес для исследователей, занимающихся изучением фундаментальных проблем взаимодействия излучения с твердым телом. Научные и практические результаты диссертации используются в учебном процессе в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» в лекционных курсах и лабораторном практикуме по дисциплинам «Модифицирование материалов» и «Специальные вопросы материаловедения ТЯР», а также при подготовке дипломных проектов.

Основные положения, выносимые на защиту

- Метод плакирования углеродистых и низколегированных сталей быстрозакаленными сплавами-припоями с последующей обработкой потоками высокотемпературной импульсной плазмы для получения двумерных наноструктурированных поверхностных слоев.
- Метод и режимы поверхностного жидкофазного легирования алюминием и хромом тонкостенных твэльных труб из хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП823.
- Результаты электронно-микроскопических исследований и выявленные закономерности изменения структурно-фазового состояния и элементного состава поверхностных слоев пла-

кированных и поверхностно-легированных сталей, обработанных потоками высокотемпературной импульсной плазмы.

- Экспериментальные результаты по влиянию импульсной плазменной обработки на коррозионную стойкость образцов плакированных углеродистых и низколегированных сталей при испытаниях на межкристаллитную коррозию методом АМУ.
- Экспериментальные результаты по коррозионной стойкости поверхностно-легированных твэльных труб из хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП823, выдержанных в потоке свинца при температуре 650 °С.
- Результаты электронно-микроскопических исследований структурно-фазового состояния и элементного состава поверхностных слоев плакированных и поверхностно-легированных сталей после коррозионных испытаний в разных агрессивных средах.
- Механизмы повышения коррозионной стойкости сталей при применении метода плакирования с последующей обработкой потоками ВТИП и метода жидкофазного поверхностного легирования.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 152 страницах, включая 87 рисунков, 35 таблиц и 106 наименований в списке литературы.

Апробация работы.

Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих международных, всесоюзных и отраслевых конференциях, симпозиумах, совещаниях: 7, 8, 9, 10, 11, 12th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, Russia, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014); XVI Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, Крым, 6-11 сентября 2004); Всероссийская выставка «Научно-техническое творчество молодежи-2005» (НТТМ-2005, Москва); VIII Российская конференция по реакторному материаловедению (Дмитровград, 2007); XVII, XIX, XX Международное совещание «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, Украина, 2007, 2009, 2010); Второй международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech-2009 (Москва, 2009); XVI, XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2009, 2010); V-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ 2010 (Москва, 2010); Ежегодные научные сессии МИФИ и НИЯУ МИФИ (2004-2012); XXI – XXIII Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, Украина, 2011–2013), 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM-2014) (Leuven, Belgium, September 14-19, 2014).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 40 работ в научных журналах и сборниках трудов научных конференций, включая 12 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, получен 1 патент РФ на изобретение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность использования обработки поверхностных слоев потоками высокотемпературной импульсной плазмы для повышения их коррозионной стойкости; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературных данных по методам и влиянию обработки концентрированными потоками энергии на коррозионную стойкость металлических материалов. Показано, что модифицирование структурно-фазового состояния приповерхностных слоев воздействием КПЭ и, в частности потоками высокотемпературной импульсной газовой плазмы, приводит к изменению, причем, как правило, к повышению их коррозионной стойкости. При этом обработка металлических материалов потоками ВТИП с целью повышения их эксплуатационных свойств обладает рядом преимуществ по сравнению с воздействием других видов концентрированных потоков энергии (лазерного излучения, сильноточных электронных и мощных ионных пучков и других) и является одним из перспективных направлений для разработки новых технологий поверхностной обработки. Однако к началу выполнения настоящей работы были проведены лишь отдельные исследования по изучению влияния воздействия потоками импульсной плазмы на коррозионную стойкость металлических материалов, в которых, в ряде случаев, были получены противоречивые результаты.

Во второй главе приведены сведения о химическом составе исследованных материалов, оборудовании для проведения импульсной плазменной обработки и основных методах исследования структурно-фазового состояния материалов.

Исследование влияния предварительной обработки потоками импульсной плазмы на коррозионную стойкость сталей проведено на образцах, изготовленных из стали обыкновенного качества марки Ст3, низколегированной конструкционной стали 20ХГНМ и коррозионно-стойких сталей аустенитного и ферритно-мартенситного классов типа 08Х18Н10Т и 16Х12МВСБФР (ЭП823) соответственно.

При разработке методики повышения коррозионной стойкости металлических изделий путем их предварительного плакирования и последующей импульсной плазменной обработки в качестве плакирующего материала использовались тонкие ленты толщиной 35–50 мкм из сплавов-припоев эвтектического состава на основе никеля системы никель–кремний–бор типа СТЕМЕТ, изготавливаемые методом быстрой закалки из расплава, имеющие рентгеноаморфную или микрокристаллическую структуру. Состав сплавов для плакирования был выбран на основе литературного анализа степени аморфизуемости быстрозакаливаемых сплавов различного состава. Кроме того, одним из основных критериев выбора состава сплавов для плакирования являлась их высокая коррозионная стойкость и удобная для плакирования форма в виде ленты.

Обработку образцов потоками ВТИП проводили в экспериментальной импульсной плазменной установке типа Z-пинч – «Десна-М», позволяющей получать потоки газовой плазмы с энергосодержанием потока до 50 кДж и энергией ионной компоненты до 2 кэВ. Специфической особенностью этой установки является получение самостягивающихся к оси камеры потоков импульсной плазмы. Это позволяет проводить всестороннюю, одновремен-

ную обработку поверхности изделий сложной конфигурации, в том числе цилиндрических, что весьма важно для модифицирования отрезков труб, в частности, твэлов, стержней и др.

Топографию и структуру поверхности образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии в универсальном растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки EVO 50 XVP производства фирмы Carl Zeiss (Германия), а также Tescan Mira LV (Чехия).

Исследование микроструктуры образцов, модифицированных и поверхностно-легированных с применением потоков высокотемпературной импульсной плазмы, проводилось в просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) и JEM 2010F (JEOL, Япония). Анализ элементного состава проводили в РЭМ Ziess EVO 50 XVP методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением энергодисперсионного детектора (ЭДС) Inca x-act и волнодисперсионного детектора (ВДС) Inca Wave 500. Рентгеновские исследования модифицированных образцов проводили в дифрактометре ДРОН-3М при использовании Fe-излучения.

Микротвердость образцов определяли по методу Виккерса на приборе LHTI HVS-1000 (Китай) с автоматическим нагружением индентора при нагрузке равной 1 Н. Для повышения точности определения величины микротвердости на каждом образце проводилось не менее 15 измерений, и погрешность измеренных значений микротвердости с учетом коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ не превышала $\pm 8-10\%$.

Коррозионные испытания плакированных сталей на межкристаллитную коррозию проводили по модернизированному методу АМУ (ГОСТ 6032-2003). Средняя скорость коррозии V_k [г/(м²·ч)] определялась по формуле: $V_k = 1000 \cdot \Delta m / (F t)$, где Δm – потеря массы образца за цикл выдержки в растворе (г), F – площадь испытываемой поверхности (см²), t – продолжительность испытаний в данном цикле ($t = 8$ ч).

Сравнительные коррозионные испытания образцов твэльных труб из стали ЭП823 в исходном состоянии (после штатной термообработки), обработанных потоками высокотемпературной импульсной плазмы и поверхностно-легированных хромом и алюминием, проведены совместно с ГНЦ РФ ФЭИ в свинцовом циркуляционном стенде ЦУ-1 с принудительной циркуляцией свинца при температуре $T = 650$ °С с контролируемым повышенным содержанием кислорода в свинце ($C_{O_2} = (5-8) \cdot 10^{-5}$ мас.%) при длительности выдержки $\tau = 1681$ час. Коррозионная стойкость образцов оценивалась путем определения толщины образующейся оксидной пленки методом растровой электронной микроскопии с использованием торцевых шлифов.

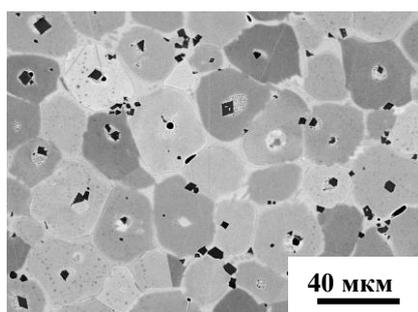
В третьей главе представлены результаты разработки двух методов повышения коррозионной стойкости сталей путем обработки поверхности потоками ВТИП: плакирования низколегированных сталей быстрозакаленными сплавами на основе никеля с последующей обработкой потоками газовой импульсной плазмы и поверхностного жидкофазного легирования твэльных труб из хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП823 алюминием и хромом.

Метод плакирования. Для получения материалов с улучшенными поверхностными свойствами, в частности, повышенной коррозионной стойкостью, предложен метод плакирования малоуглеродистых и низколегированных сталей с последующей обработкой потоками газовой ВТИП. Суть метода заключается в предварительном закреплении ленты плакирующего материала на поверхность подложек из сталей Ст3 и 20ХГНМ с последующим нагревом в вакуумной печи выше температуры его плавления. На заключительном этапе образцы

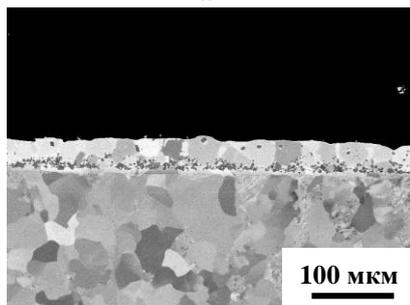
обрабатывали потоками импульсной плазмы. В качестве плакирующего материала использовались тонкие (~ 35 мкм) ленты быстрозакаленных из расплава сплавов-припоев на основе никеля марки СТЕМЕТ 1305 (Ni – 18% Cr – 10% Si), имеющих микрокристаллическую структуру и обладающих повышенной коррозионной стойкостью.

Плакирование образцов осуществлялось в два этапа. Первоначально к стальным дискам-подложкам методом точечной сварки по периферии диска приваривалась фольга из аморфных или микрокристаллических сплавов-припоев марки СТЕМЕТ 1305. Затем проводился нагрев образцов с приваренной лентой до температуры $T = 1150$ °С в вакуумной электропечи при остаточном давлении не выше $6,5 \cdot 10^{-3}$ Па и последующее охлаждение по различным режимам: «пилообразный» цикл (нагрев до $T = 1150$ °С и охлаждение); нагрев с выдержкой при максимальной температуре нагрева ($T = 1150$ °С) в течение времени t , равном 1, 3, 5 и 10 мин и последующее охлаждение с печью. На рисунке 1 представлена типичная микроструктура поверхности и поперечного шлифа плакированных образцов из стали 20ХГНМ.

Для всех образцов, независимо от режимов плакирования, в структуре плакированного слоя наблюдаются три характерные зоны с различным фазовым и ориентационным контрастами: равноосные зерна со средним размером ~ 20 мкм, светлая прослойка по границам зерен и преимущественно ограненные выделения различной формы с размерами от 2 до 10 мкм (см. рисунок 1). Следует отметить, что образование выделений наблюдается как в теле зерен, так и по их границам.



a



б

Рисунок 1 – Микроструктура поверхности (*a*) и торцевого шлифа (*б*) образцов из стали 20ХГНМ, плакированных сплавом СТЕМЕТ 1305 ($T = 1150$ °С, $t = 1$ мин)

С увеличением длительности плакирования (времени выдержки t при максимальной температуре) с 1 до 5 мин количество таких выделений увеличивалось более чем в два раза, при этом они располагались уже преимущественно по границам зерен. Повышение объемной доли мелкодисперсных выделений в поверхностных слоях плакированных образцов при увеличении времени выдержки вызвано возрастанием концентрации углерода в плакированном слое.

Анализ элементного плакирующего слоя показал, что равноосные зерна и межзеренная прослойка представляют собой фазы на основе никеля, содержащие в различных количествах атомы хрома, железа и кремния, причем в прослойке концентрация атомов кремния значительно больше (силицид никеля), а хрома и железа – меньше, чем в основных зернах, которые являются твердым раствором на основе никеля. Анализ мелкодисперсных выделений методами дифракции обратно-рассеянных электронов и рентгеноспектрального микроанализа показал, что они являются карбосилицидами хрома и никеля типа Cr_3Ni_2SiC . Следует отметить, что изменение времени выдержки в интервале от 1 до 5 мин не приводит к значительному перераспределению элементов между фазами.

Проведенный количественный анализ полученных электронно-микроскопических снимков показал, что наиболее однородная структура с относительно небольшой плотностью образующихся выделений карбосилицидов хрома и никеля, а также близкими по размерам равноосными зернами наблю-

далась для времени выдержки при температуре плакирования равном 1 и 3 минутам. На основании этого образцы, плакированные в этих режимах, были выбраны и использованы для последующего модифицирования плазменной обработкой.

Плазменная обработка исходных и плакированных образцов сталей осуществлялась потоками импульсной азотной, водородной и гелиевой плазмы в различных режимах. Каждый цикл облучения проводился при постоянном числе импульсов $N = 2$. Осуществлялась также плазменная обработка путем последовательного набора числа импульсов облучения для нескольких циклов (при $N = 2$ для каждого цикла облучения) при разных плотностях энергии потоков азотной плазмы равных 22, 25, 28 и 31 Дж/см².

На первом этапе отработки режимов плазменной обработки проведены исследования изменения фазового состава слитка из сплава СТЕМЕТ 1305 после плазменного воздействия. Основной фазой в образцах из слитка сплава СТЕМЕТ 1305 является твердый раствор на основе никеля. Второй фазой, содержание которой также достаточно велико, является соединение $Ni_{31}Si_{12}$. Хром, содержание которого в сплаве составляет 18 мас. %, предположительно находится в растворенном состоянии в обеих установленных фазах. Кроме этого, в спектре обнаружены слабые линии, соответствующие соединению Cr_3Si . Для модифицированных потоками ВТИП образцов наблюдается уменьшение числа дифракционных линий по сравнению с исходными, при этом линии уширены, что свидетельствует об уменьшении размеров областей когерентного рассеяния и/или наличии микроискажений. После облучения основной фазой является твердый раствор на основе никеля с изменившимся относительно исходного состояния параметром кристаллической решетки.

Анализ результатов рентгеновских исследований показал, что обработка потоками импульсной плазмы приводит к значительному уменьшению объемной доли соединения на основе никеля типа $Ni_{31}Si_{12}$ по сравнению с его содержанием в исходном образце, а линии карбосилицидов хрома не обнаружены. Это свидетельствует о переходе кремния и хрома в твердый раствор. Результаты рентгеноспектрального микроанализа показали, что обработка потоками импульсной азотной плазмы приводит к гомогенизации микроструктуры и устранению сильной неоднородности распределения элементов (особенно кремния и хрома) в поверхностном слое образцов слитка СТЕМЕТ 1305.

Обработка плакированных образцов в относительно «мягком» ($Q = 15\text{--}16$ Дж/см²) режиме не приводит к плавлению плакированного слоя, а структура поверхности подобна исходной. Однако может происходить локальное растрескивание поверхности. Это является следствием возникновения в приповерхностных слоях высоких термических напряжений, обусловленных градиентом температуры, различными коэффициентами термического расширения разных фаз, образующихся в процессе плакирования и последующего радиационного нагрева и быстрого охлаждения поверхности, а также наличием хрупких фаз, по которым, в основном, и происходит растрескивание. При этом существенного различия микроструктуры образцов, плакированных в режимах с разными выдержками при максимальной температуре нагрева ($t = 1, 3$ и 5 мин), не обнаружено. Исследование образцов в обратно-рассеянных электронах позволило установить, что растрескивание поверхности происходит по областям вокруг равноосных зерен, а также по выделениям карбосилицидов хрома и никеля.

После плазменной обработки в режиме плавления ($Q = 22$ Дж/см²) рельеф поверхности характеризуется наличием пологих волн застывшего расплава, при этом образования трещин на поверхности не наблюдается. На снимках, полученных в обратно-рассеянных электронах,

обнаружено формирование дендритно-ячеистой упорядоченной структуры. При этом в некоторых областях дендритные ветки расположены параллельно плоскости образца, а в других – перпендикулярно или наклонно (рисунок 2, б и в). Последнее приводит к созданию на поверхности ограненных, преимущественно гексагональных субмикроструктурных ячеек, с характерным размером от 100 до 180 нм. Подобный характер топографии и микроструктуры формируется так же при облучении потоками азотной плазмы с плотностью энергии $Q = 28 \text{ Дж/см}^2$ для образцов, плакированных с выдержкой при максимальной температуре нагрева равной 1 и 3 мин, однако, в редких случаях, при данном режиме в поверхностном слое обнаружено формирование локальных микротрещин.

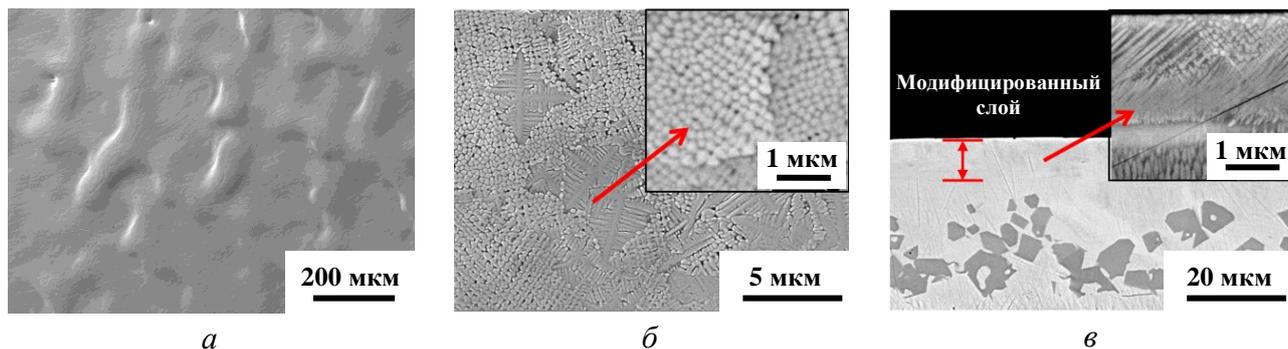


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности (а, б) и торцевого шлифа (в) образца из стали 20ХГНМ, плакированного сплавом СТЕМЕТ 1305 ($T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ мин}$) после плазменной обработки ($Q = 22 \text{ Дж/см}^2$)

Для определения изменения элементного состава приповерхностных слоев, а также оценки степени растрескивания поверхности проведены исследования образцов, плакированных при длительности выдержки при нагреве $t = 1 \text{ мин}$, обработанных потоками азотной плазмы по 2 импульса в цикле с последовательным увеличением плотности энергии потоков: $Q_1 = 22 \text{ Дж/см}^2 + Q_2 = 25 \text{ Дж/см}^2 + Q_3 = 28 \text{ Дж/см}^2 + Q_4 = 31 \text{ Дж/см}^2$. Установлено, что по мере увеличения плотности энергии потоков плазмы и суммарного энерговыделения в образце исходный рельеф поверхности сглаживается. Однако после облучения четырьмя циклами ($Q_1+Q_2+Q_3+Q_4$, $N = 2$) на поверхности наблюдается локальное образование трещин и пор. Выявлено, что наиболее однородные и практически бездефектные приповерхностные слои создаются после последовательной обработки шестью импульсами: $Q_1+Q_2+Q_3$, $N = 2$.

Анализ результатов рентгеноспектрального микроанализа показал, что после обработки плакированных образцов потоками плазмы происходит выравнивание элементного состава по поверхности (значительно уменьшается разброс значений концентраций основных элементов), причем с увеличением количества импульсов воздействия и суммарной плотности поглощенной энергии степень выравнивания состава возрастает. Следует отметить, что усредненный элементный состав разных образцов, в частности, для двух граничных условий обработки (1 – Q_1 и 2 – $Q_1+Q_2+Q_3+Q_4$) практически совпадает в пределах погрешности определения.

Исходя из анализа структурно-фазового состояния поверхностных слоев низколегированных сталей, плакированных и обработанных потоками ВТИП при различных режимах, для дальнейших исследований – определения коррозионной стойкости материалов, были использованы образцы, плакированные в режиме с выдержкой при максимальной температуре нагрева в

течение 1 мин. При данном режиме плакирования в поверхностных слоях создается минимальный объем (в 1,5 раза меньше, чем при выдержке 3 мин) содержания хрупких фаз-прослоек, располагающихся по границам равноосных зерен, склонных к растрескиванию в процессе плазменной обработки, и относительно малая концентрация хрупких карбосилицидов. Оптимальным режимом обработки потоками импульсной азотной плазмы следует считать последовательную обработку импульсами с плотностями энергии $Q_1 = 22 + Q_2 = 25 + Q_3 = 28 \text{ Дж/см}^2$ (число импульсов облучения в каждом цикле $N = 2$).

Метод поверхностного легирования. Одним из перспективных технологических направлений применения концентрированных потоков энергии и, в частности, потоков высокотемпературной импульсной плазмы является поверхностное жидкофазное легирование металлических материалов. Данный метод основан на том, что при воздействии на поверхность твердого тела концентрированными потоками энергии с плотностью мощности падающего потока q , превышающей некоторую критическую величину q_c^1 , температура поверхности достигает температуры плавления, и в зоне обработки формируется расплав, объем которого увеличивается со временем. Это явление может быть использовано для проведения поверхностного легирования металлических материалов через жидкую фазу.

В настоящей работе предложен метод поверхностного легирования алюминием и хромом отрезков тонкостенных твэльных труб из ферритно-мартенситной стали ЭП823 методом жидкофазного перемешивания с использованием потоков высокотемпературной импульсной плазмы с целью повышения их коррозионной стойкости в жидком свинце, который включает следующие основные этапы.

1. Предварительная очистка поверхности фрагментов труб воздействием потоками импульсной ($\tau_{\text{и}} = 15 \text{ мкс}$) гелиевой плазмы ($Q = 25 \text{ Дж/см}^2$, $N = 2$).
2. Нанесение тонких ($Z_{\text{ам}} = 0,4\text{--}0,6 \text{ мкм}$) однородных слоев легирующих элементов на внешнюю поверхность трубы.
3. Проведение промежуточного отжига в вакууме для диффузионного сцепления покрытия с подложкой и повышения его адгезии.
4. Жидкофазное перемешивание поверхностных слоев при воздействии потоками импульсной газовой плазмы.

Основным условием, необходимым для проведения поверхностного жидкофазного легирования, является правильный выбор сочетания толщины нанесенного слоя легирующего элемента ($Z_{\text{ам}}$) и плотности мощности q падающего потока ВТИП, определяющей толщину расплавленного слоя ($Z_{\text{м}}$). Это соотношение должно быть достаточным для расплавления нанесенного слоя легирующего элемента и материала основы, т.е. $Z_{\text{м}} > Z_{\text{ам}}$. Учитывая это, важным этапом проведенных исследований являлся выбор режимов импульсной плазменной обработки (вид плазмообразующего газа, удельная мощность потоков плазмы, число импульсов воздействия).

Одним из основных процессов при обработке КПЭ является термическое воздействие. При этом, распределение динамического поля температур в приповерхностных слоях образца в процессе плазменной обработки является важной характеристикой, позволяющей прогнозировать толщину модифицированного слоя, формирование структуры и ряд других параметров. Воздействие на поверхность материалов потоками ВТИП с удельной мощностью q , превышающей критическую величину q_c^1 для начала поверхностного плавления, приводит к

перемещению фронта плавления и формированию слоя расплава толщиной d к концу действия импульса. В зависимости от теплофизических свойств обрабатываемого материала, а также от энергетических и пространственно-временных характеристик потоков плазмы, межфазная граница перемещается с различной скоростью.

Проведены оценочные расчеты глубины проплавления системы «покрытие-подложка» в рамках двухфазной задачи Стефана. Цилиндрическая симметрия образца (трубка с покрытием) и потока тепла, передаваемого поверхности образца самостягивающимися к оси потоками плазмы, позволяют перейти к одномерной задаче Стефана. Уравнение теплопроводности квазилинейно, и аналитическое решение существует только для нескольких частных случаев. Учитывая это, решение уравнения проведено численными методами с использованием математического пакета Comsol Multiphysics 4.3a. В результате проведенных расчетов показано (рисунок 3), что для используемого в экспериментах диапазона удельных мощностей потоков импульсной плазмы глубина проплавления системы «покрытие-стальная подложка» изменяется в интервале от 0,5 до 16 мкм, что достаточно хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами по исследованию поперечных микроструктур модифицированных образцов.

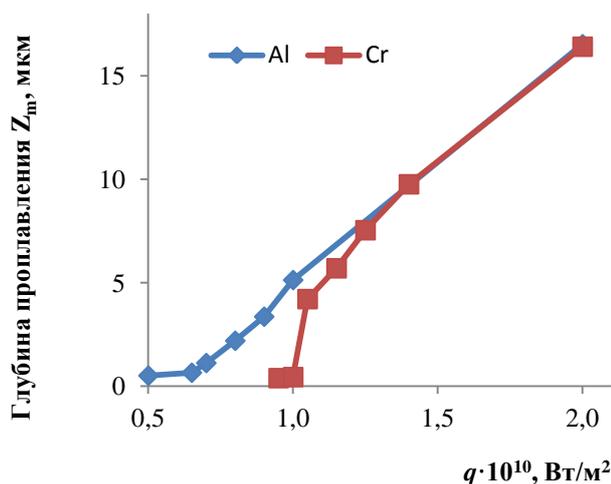


Рисунок 3 – Оценочная глубина проплавления системы «покрытие-подложка» для покрытий из алюминия и хрома толщиной 500 нм

При обработке метода поверхностного легирования твэльных труб алюминием и хромом в качестве плазмообразующих газов были использованы гелий и азот, а плотность энергии потоков плазмы варьировалась в интервалах 25–48 Дж/см² для гелиевой и 17–25 Дж/см² для азотной плазмы ($\tau_n = 15$ и 20 мкс соответственно).

В состоянии поставки внешняя поверхность твэльной трубки имеет развитый рельеф с большим количеством технологических царапин и дефектов. После плазменной очистки поверхности рельеф значительно сглаживается, при этом создается однородная микроструктура в виде слабо-выраженных волн застывшего расплава.

Покрытия из хрома и алюминия, нанесенные на предварительно подготовленную и очищенную плазменным воздействием внешнюю поверхность твэльной трубки методом термического испарительного осаждения в вакууме, достаточно однородны по поверхности и имеют микроструктуру с характерным размером зерен около 80–100 нм. Перед проведением плазменной обработки трубки с нанесенными покрытиями подвергались промежуточному отжигу в вакууме для диффузионного сцепления покрытия с подложкой и повышения его адгезии, а также снятия внутренних напряжений. Образцы с покрытием из хрома отжигались при температуре $T = 600$ °С, а с алюминием – при $T = 500$ °С в течение 3 ч.

Исследования топографии поверхности образцов с покрытиями, облученных потоками импульсной плазмы, показали, что для использованных режимов обработки ($q > q_c^1$) воздействие потоками ВТИП вызывает плавление приповерхностных слоев и образование на поверхности после затвердевания и охлаждения развитого микрорельефа в виде застывших

волн расплава. При увеличении «жесткости» воздействия (плотности энергии потоков, числа импульсов облучения) поверхность становится более рельефной. Характер топографии поверхности зависит также от вида и толщины предварительно нанесенного слоя легирующего элемента.

При выборе оптимальных режимов поверхностного жидкофазного легирования путем импульсной плазменной обработки образцов с нанесенным покрытием было выявлено, что обработка потоками плазмы с плотностью энергии более 25 Дж/см^2 может приводить к образованию на поверхности локальных микротрещин, что недопустимо с точки зрения негативного влияния на эксплуатационные характеристики твэлов. При этом следует отметить, что на исходных образцах труб из ферритно-мартенситной стали ЭП823 без предварительно нанесенных покрытий трещинообразования не обнаружено даже в «жестких» ($Q = 93 \text{ Дж/см}^2$, $N = 1$ и $Q = 55 \text{ Дж/см}^2$, $N=6$) режимах импульсной плазменной обработки.

Учитывая вышеизложенное, а также проведенный анализ полученных результатов по исследованию микроструктуры и элементного состава поверхностно-легированных образцов твэльных труб, выбран оптимальный режим импульсной плазменной обработки: потоки азотной плазмы, плотность энергии падающего потока $Q = 21 \text{ Дж/см}^2$, число импульсов облучения $N=3$. При данном режиме легирования наблюдались наиболее глубокие, бездефектные поверхностно-легированные слои твэльных труб с повышенным содержанием легирующих элементов, которое в значительной мере определялось толщиной наносимого покрытия.

На рисунке 4 приведены типичные снимки топографии поверхности и поперечной микроструктура поверхностного слоя образцов из стали ЭП823, поверхностно легированных алюминием и хромом.

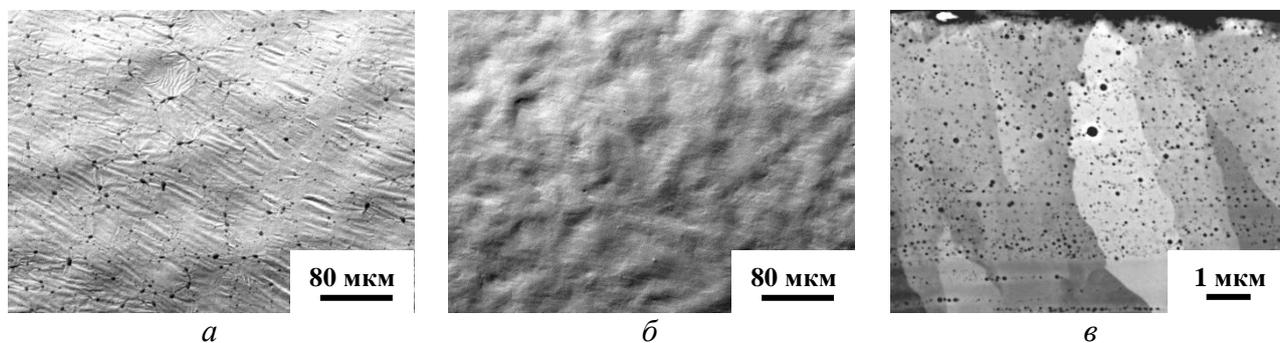


Рисунок 4 – Топография поверхности (*a*, *б*) и поперечная микроструктура поверхностного слоя (*в*) образцов из стали ЭП823, поверхностно легированных алюминием (*a*) и хромом (*б*, *в*)

Анализ полученных снимков показал, что на поверхности образцов, легированных алюминием, наблюдается типичная для импульсной плазменной обработки структура в виде застывших волн расплава. При этом в зависимости от толщины исходного покрытия и режимов плазменной обработки на поверхности могут наблюдаться отдельные капли или сетчатоподобная структура капель материала покрытия (см. рисунок 4, *a*). Поверхность образцов, легированных хромом (см. рисунок 4, *б*), имеет более ярко выраженный рельеф по сравнению с образцами, легированными алюминием. При этом относительно крупных капельвидных выделений на поверхности практически не обнаружено. При больших увеличениях в поверхностных слоях наблюдаются сферические дисперсные выделения на основе легирующего элемента с характерными размерами порядка десятка нанометров (см. рисунок 4, *в*).

Как видно на приведенных снимках торцевой микроструктуры (см. рисунок 4, в), в результате импульсной плазменной обработки формируется приповерхностный слой со столбчатой структурой. Толщина полученного слоя при относительно мягких режимах плазменной обработки ($Q = 21$ Дж/см²) составляет порядка 10–12 мкм, что хорошо совпадает с проведенными численными оценками (см. рисунок 3). При более детальном рассмотрении микроструктуры модифицированного слоя (большем увеличении) видны равномерно распределенные по объему модифицированного слоя мелкодисперсные частицы сферической формы (предположительно оксиды легирующих элементов покрытия). При этом карбидные выделения типа $M_{23}C_6$ и MC , присутствующие в исходных образцах стали, в модифицированном слое не наблюдаются, что свидетельствует об их растворении и переходе легирующих элементов в твердый раствор. Получаемые поверхностно-легированные слои обладают хорошей однородностью и сплошностью по всей поверхности фрагмента твэльной трубы.

Результаты электронно-микроскопического исследования структуры на просвет показали (рисунок 5) что модифицированный слой поверхностно-легированных твэльных труб имеет ячеистую структуру с размером ячеек, изменяющимся в интервале 80–100 нм. В поперечном сечении ячейки имеют многогранную форму, а их границы декорированы мелкодисперсными выделениями размером 10–25 нм. Как показали результаты рентгеноспектрального микроанализа, эти выделения существенно обогащены алюминием и кислородом (для поверхностно-легированных алюминием образцов).

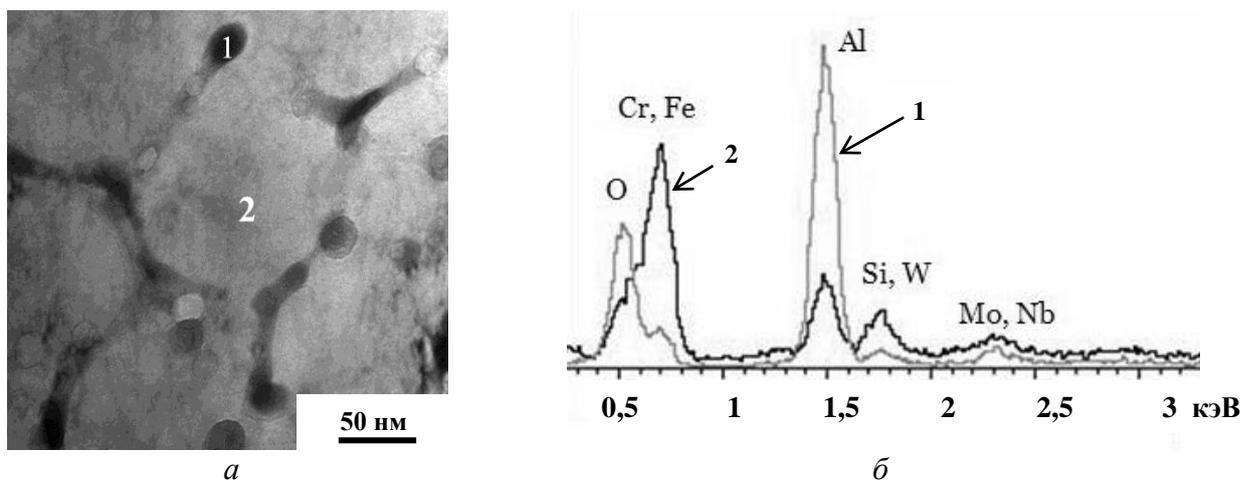


Рисунок 5 – Микроструктура поверхностно-легированных алюминием образцов из стали ЭП823 (а) и начальные участки EDS-спектров (б) из областей 1 (выделение) и 2 (зерно)

Анализ элементного состава по глубине поверхностно-легированных хромом и алюминием твэльных труб из стали ЭП823 с использованием потоков импульсной плазмы показал, что легирование осуществляется до глубин ~ 10 мкм (рисунок 6), которые более чем на порядок величины превышают толщину предварительно нанесенных покрытий легирующих элементов. Это обусловлено конвективным перемешиванием материалов покрытия (легирующих элементов) и подложки в процессе жидкофазного поверхностного легирования, а также диффузионными процессами в жидкой и твердой фазах. Методом РСМА показано, что, изменяя толщину предварительно нанесенных слоев легирующих элементов и режимы импульсной плазменной обработки, возможно получение поверхностно-легированных слоев твэльных труб, содержащих до ~ 18,0 мас. % алюминия и до ~ 40 мас. % хрома.

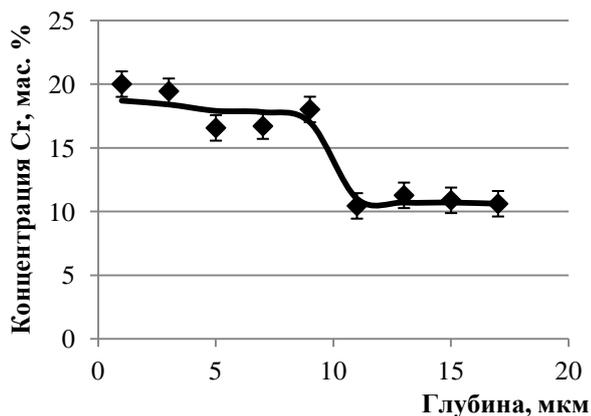


Рисунок 6 – Распределение хрома в поверхностно легированных трубах из стали ЭП823

изготовленных из слитка данного сплава, в исходном и модифицированном воздействием потоками плазмы состояниях. Для сравнения, в колбе с кипящим водным раствором, содержащим серную кислоту, одновременно выдерживались образцы из аустенитной коррозионно-стойкой стали типа X18H10T и низколегированной стали 20ХГНМ. Результаты исследований представлены в таблице 1.

В четвертой главе представлены результаты исследования коррозионной стойкости образцов из сталей марок Ст3 и 20ХГНМ в различном исходном состоянии при испытании на межкристаллитную коррозию методом АМУ (ГОСТ 6032-2003). Исследованы образцы в исходном состоянии (без плакирования и обработки потоками ВТИП), после плакирования сплавом на основе никеля марки СТЕМЕТ 1305 и модифицированные воздействием потоками ВТИП в разных режимах.

Для дополнительного обоснования выбора вида плакирующего сплава СТЕМЕТ 1305 проведены коррозионные испытания образцов,

Таблица 1 – Средние значения скорости коррозии образцов из материалов разных классов

Материал	Условия обработки образцов потоками плазмы		Средняя скорость коррозии V_k , г/(м ² ·ч)	
	Плазмообразующий газ	Плотность энергии падающего потока, Q , Дж/см ² (число импульсов $N = 2$)		
20ХГНМ	Исходное состояние		$9,3 \pm 1,2$	
Ст3	Исходное состояние		$34,2 \pm 4,5$	
X18H10T	Исходное состояние		$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	
Литой сплав СТЕМЕТ 1305	Исходное состояние		$(4,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	
	Азот	22	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	
Ст3 + плакирование ($t = 3$ мин)	Исходное состояние		$43,9 \pm 5,7$	
20ХГНМ + плакирование лентой из сплава СТЕМЕТ 1305 ($t = 1$ мин)	Исходное состояние		$26,8 \pm 3,5$	
	Азот	22	$0,53 \pm 0,06$	
	Гелий	93	$1,2 \pm 0,2$	
	Азот	28	$7,6 \pm 1,0$	
	Азот	$Q_1 = 22$ Дж/см ²		$0,53 \pm 0,06$
		$Q_1 = 22$ Дж/см ² + $Q_2 = 25$ Дж/см ²		$0,40 \pm 0,05$
$Q_1 = 22$ Дж/см ² + $Q_2 = 25$ Дж/см ² + $Q_3 = 28$ Дж/см ²		$0,24 \pm 0,03$		

Как видно из представленных в таблице 1 результатов, скорость коррозии выбранного для плакирования сплава СТЕМЕТ 1305 в исходном состоянии более чем в 2 раза меньше скорости коррозии аустенитной стали типа X18H10T и более чем на 3 порядка меньше, чем для

образцов из низколегированной стали 20ХГНМ. При этом показано, что предварительная обработка образцов потоками азотной ВТИП приводит к повышению коррозионной стойкости сплава СТЕМЕТ 1305 в 3 раза. Таким образом, экспериментально подтверждено, что данный сплав имеет высокую коррозионную стойкость, поэтому целесообразно его применение в качестве плакирующего материала для повышения коррозионной стойкости промышленных углеродистых и низколегированных сталей.

Установлено, что плакированные образцы из стали 20ХГНМ без плазменной обработки имеют большую величину скорости коррозии по сравнению с исходными образцами. Это обусловлено, как будет показано далее, специфическими особенностями процесса разрушения плакирующего слоя при коррозионных испытаниях. Сравнение результатов коррозионных испытаний исходных и плакированных сплавом СТЕМЕТ 1305 ($t = 1$ мин) образцов из стали 20ХГНМ, модифицированных воздействием потоками импульсной плазмы, показало (см. таблицу 1), что наибольшее уменьшение скорости коррозии достигается при использовании азота в качестве плазмообразующего газа. В частности, обработка плакированных образцов потоками азотной плазмы с $Q = 22$ Дж/см² уменьшает скорость коррозии более чем на порядок величины (~ 15 раз) по сравнению с образцами исходной стали, тогда как воздействие потоками гелиевой плазмы при большем значении плотности энергии падающего потока ($Q = 93$ Дж/см²) приводит к повышению их коррозионной стойкости до 8 раз. Учитывая это, дальнейшие исследования влияния импульсной плазменной обработки на коррозионную стойкость плакированных сталей проведены с использованием обработки потоками азотной плазмы.

Как было показано выше при исследовании микроструктуры плакированных образцов, обработанных потоками ВТИП, повышение плотности энергии приводит к увеличению степени перемешивания элементов и сглаживанию рельефа поверхности. В связи с этим проведены сравнительные коррозионные испытания образцов, облученных потоками ВТИП несколькими циклами по два импульса в каждом с последовательно возрастающей плотностью энергии падающего потока. Полученные результаты показали (см. таблицу 1), что последовательная обработка образцов с увеличением плотности энергии Q приводит к возрастанию сопротивления коррозии, а использование оптимального с точки зрения модифицирования структуры поверхностных слоев плакированных образцов комбинированного режима обработки с максимальной величиной $Q_3 = 28$ Дж/см² позволяет уменьшить скорость коррозии до 45 раз по сравнению со значением для исходных образцов низколегированной стали 20ХГНМ.

Для выявления характера коррозионного разрушения образцов в различных исходных состояниях после коррозионных испытаний проведено исследование структуры их поверхности и торцевых шлифов методом растровой электронной микроскопии. Проведенные исследования показали, что, независимо от режима плакирования, все плакированные образцы без плазменной обработки имели идентичный характер разрушения. На рисунке 7 представлены типичные снимки микроструктуры поверхности плакированных образцов после коррозионных испытаний. Как видно на рисунке 7, а, в процессе коррозионных испытаний происходит разрушение и отслоение плакирующего слоя, что приводит к более высоким значениям средней скорости коррозии образцов плакированных сталей по сравнению с материалом подложки (см. таблицу 1), рассчитываемой по убыли массы образца после коррозионных испытаний. При этом, на сохранившихся в процессе испытаний участках плакированного слоя наблюдается структура в виде равноосных зерен, характерная для исходного состояния, но с явными следами интенсивной межкристаллитной коррозии.

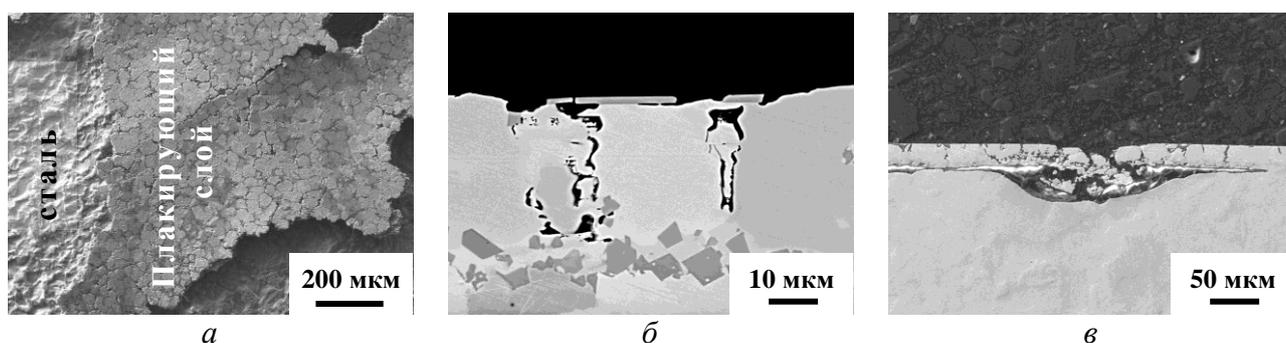


Рисунок 7 – Топография поверхности (а) и поперечная микроструктура (б, в) образцов плакированной стали 20ХГНМ после коррозионных испытаний

Выдержка при испытаниях в агрессивной среде приводит к структурно-избирательной коррозии плакированного слоя образцов преимущественно по межзеренной прослойке (см. рисунок 7, б). При этом плакированный слой разрушается путем образования сквозных трещин и перестает защищать основной материал от коррозионного разрушения. Место проникновения агрессивного раствора к подложке становится очагом ее ускоренного разрушения. Процесс коррозии происходит как вглубь основного материала, так и вдоль границы раздела подложка-плакирующий слой (см. рисунок 7, в). Поверхность образца неровная, при этом края образца подвержены значительно большему разрушению по сравнению с центральной частью. Последнее приводит к отслоению плакированного слоя на краю образца, увеличению площади взаимодействия стали-подложки с агрессивной средой и повышению скорости коррозии. Подобные процессы коррозионного разрушения исходных плакированных образцов хорошо коррелируют с данными по скорости их коррозии, приведенными в таблице 1.

Исследование микроструктуры плакированных (выдержка $t = 1$ мин) и обработанных потоками азотной плазмы в комбинированном режиме ($Q_1 = 22 \text{ Дж/см}^2 + Q_2 = 25 \text{ Дж/см}^2 + Q_3 = 28 \text{ Дж/см}^2$) образцов после коррозионных испытаний показали (рисунок 8), что плакирующий слой имеет лишь незначительные повреждения, образовавшиеся в результате локальных очагов коррозии (см. рисунок 8, а). Разрушения плакирующего слоя и проникновения агрессивной среды к подложке не обнаружено (см. рисунок 8, б). Различие глубины прородированного на краю образца слоя исходной стали (где плакирующий слой отсутствовал) и стали с модифицированной плакированной поверхностью, как видно на рисунке 8, в, составляет около 200 мкм, что соответствует скорости коррозии стальной подложки ~ 25 мкм/ч.

Полученные результаты позволяют сделать следующие предположения о механизме повышения коррозионной стойкости плакированных и обработанных потоками ВТИП образцов. Коррозия исходных плакированных образцов происходит, в основном, в результате повреждения межзеренной прослойки вследствие селективного растворения никеля и хрома и образования хрупкого оксида кремния по границам зерен. При последующем проникновении агрессивной среды к подложке происходит разрушение и отслоение плакирующего слоя. Коррозия модифицированного плакирующего слоя протекает по механизму, отличному от коррозионного разрушения необработанных потоками плазмы образцов. В модифицированном слое при облучении создается, как было показано выше, однородный наноструктурированный слой, представляющий из себя твердый раствор на основе никеля с гомогенным рас-

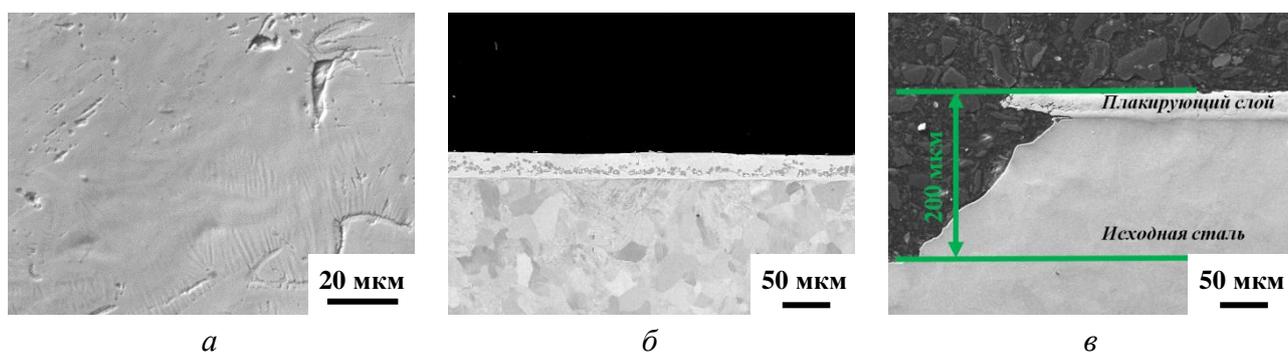


Рисунок 8 – Топография поверхности (*а*) и поперечная микроструктура (*б*, *в*) образцов из стали 20ХГНМ, плакированных сплавом СТЕМЕТ 1305 и обработанных потоками азотной плазмы в комбинированном режиме, после коррозионных испытаний

пределением элементов, содержащий в своем составе ~ 13,5 мас. % Cr. Создание такого слоя затрудняет межкристаллитное разрушение. Как известно, легирование никелевых сплавов хромом (обычно до 10–25%) обеспечивает высокое сопротивление окислению за счет формирования защитной оксидной пленки, и, следовательно, препятствует разрушению материала при контакте с агрессивной средой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что плакирование образцов из низколегированных и малоуглеродистых сталей микрокристаллическим сплавом-припоем на основе никеля СТЕМЕТ 1305 с последующей обработкой поверхности потоками высокотемпературной импульсной плазмы значительно повышает их коррозионную стойкость, а в некоторых случаях практически полностью подавляет коррозионное разрушение таких сталей при коррозионных испытаниях на межкристаллитную коррозию методом АМУ. На основе проведенных исследований предложен способ получения металлических материалов с наноструктурированным поверхностным слоем, на который получен патент РФ на изобретение.

В пятой главе представлены экспериментальные данные по коррозионной стойкости твэльных труб из ферритно-мартенситной стали ЭП823, поверхностно-легированных алюминием и хромом, в потоке жидкого свинца с контролируемым содержанием кислорода. Исследована коррозионная стойкость образцов в различных состояниях: в состоянии поставки после штатной термической обработки; после плазменной очистки внешней поверхности; поверхностно-легированные алюминием и хромом с использованием жидкофазного перемешивания воздействием потоками импульсной плазмы.

Было установлено визуально, что состояние поверхности труб, предварительно легированных алюминием, после коррозионных испытаний в потоке жидкого свинца при температуре $T = 650$ °С и длительности выдержки $\tau = 1681$ час, практически не отличается от исходных твэльных труб до испытаний: оба типа образцов имеют серебристый стальной цвет. При этом образцы исходной трубы и с покрытием из алюминия толщиной порядка микрометра без последующей плазменной обработки, после испытаний равномерно окислены (как и заглушки трубчатых образцов) и имеют черный цвет, характерный для оксида железа Fe_3O_4 со структурой типа шпинели. Это свидетельствует о том, что нанесение на поверхность стальной трубы покрытия из алюминия без плазменного перемешивания не подавляет процесс окисления в потоке свинца, хотя, как показали проведенные исследования торцевой структуры образцов, несколько снижает толщину образующейся оксидной пленки.

рованного слоя. В таблице 2 представлены значения толщин оксидного слоя образцов в разном исходном состоянии, полученные на основе количественной обработки снимков.

Как видно из данных, приведенных в таблице 2, поверхностное легирование труб алюминием приводит к значительному (до 6 раз) снижению степени коррозионного повреждения стали, а поверхностное легирование труб хромом уменьшает степень их окисления в 3 раза по сравнению с исходным состоянием.

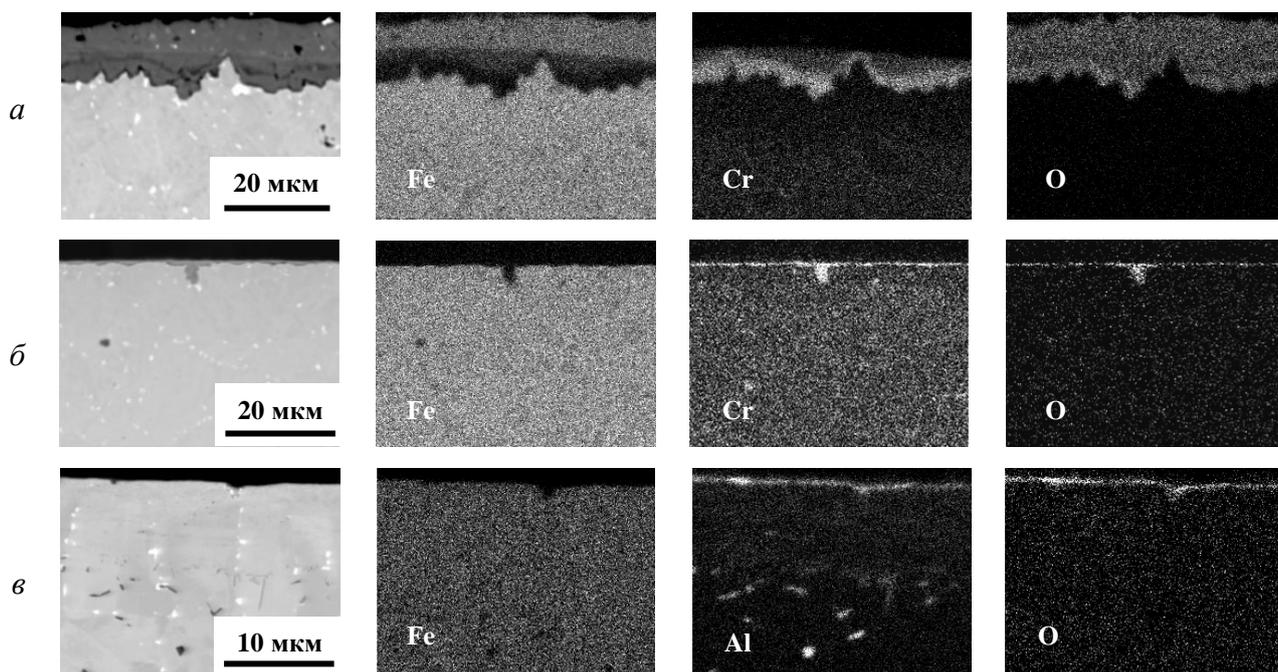
Таблица 2 – Толщина оксидного слоя на твэльных трубах из стали ЭП823 в различном исходном состоянии после коррозионных испытаний в потоке свинца ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1680\text{ ч}$)

Предварительная обработка образцов	Толщина оксидной пленки, мкм		
	min	max	среднее
Исходная сталь ЭП823	9	18	12
Исходная сталь ЭП823, «плазменная чистка» поверхности ($Q = 25\text{ Дж/см}^2$, $N = 2$)	6	10	8
Исходная сталь ЭП823, «плазменная чистка» поверхности + покрытие Al толщиной 1 мкм (без последующей плазменной обработки)	6	13	8
Поверхностное легирование алюминием	<1	5	2
Поверхностное легирование хромом	1	6	4

Необходимо отметить, что толщины оксидной пленки на образцах после плазменной чистки поверхности и с последующим нанесением на поверхность слоя алюминия толщиной порядка 2 мкм (без плазменного перемешивания) практически одинаковы и меньше, чем на исходных трубах: среднее значение толщины оксидной пленки составляет 8 мкм (см. таблицу 2). Это, по-видимому, обусловлено тем, что в процессе длительных динамических коррозионных испытаний алюминий может «смываться» с поверхности потоком жидкого свинца, поэтому при длительных испытаниях процесс окисления образцов с покрытием идет так же, как и для труб после плазменной очистки поверхности. Таким образом, предварительное нанесение алюминия на поверхность стальных труб без последующего плазменного перемешивания практически не приводит к снижению их коррозии. С другой стороны, полученные результаты свидетельствуют о хорошей повторяемости и положительном влиянии обработки сталей потоками ВТИП даже при относительно «мягких» режимах на их коррозионную стойкость в потоке жидкого свинца.

Анализ карт распределения железа, хрома и кислорода, приведенных на рисунке 10, а, для образцов твэльной трубки в состоянии поставки после коррозионных испытаний позволяет сделать заключение, что оксидный слой имеет многозонную структуру. Верхний поверхностный слой, по-видимому, представляет собой оксид железа Fe_3O_4 (магнетит) с незначительным содержанием хрома и других элементов, причем он характерен только для исходного образца. Далее располагается слой смешанного оксида на основе железа и хрома, а вблизи границы оксидного слоя с материалом исходной трубкой наблюдается оксидный слой с повышенным содержанием хрома. Различие в коэффициентах линейного термического расширения различных слоев оксидной пленки может приводить к ее растрескиванию, отслаиванию и удалению с поверхности стали потоком жидкого свинца. Необходимо также отметить тот факт, что слой исходного материала под оксидной пленкой значительно обеднен по хром, причем это явление характерно для всех видов испытанных образцов без поверхностного легирования.

Как видно на снимках, приведенных на рисунке 10, *б*, на поверхности труб, легированных хромом, образуется тонкая (~ 1–2 мкм) пленка оксида хрома. Однако в ряде случаев наблюдается питтинговая коррозия, связанная, по-видимому с образованием локальных микротрещин на поверхности образцов в процессе плазменной обработки. На поверхности труб, легированных алюминием, создается тонкая (менее 2 мкм) пленка оксида алюминия (рисунок 10, *в*), которая является эффективным барьером для проникновения жидкометаллической агрессивной среды в поверхностно-легированные образцы и обеспечивает их повышенную коррозионную стойкость (см. таблицу 2). При этом так же, как и для нелегированных образцов, наблюдается некоторое изменение концентрации хрома в поверхностных слоях образца под оксидным слоем, однако это проявляется в меньшей степени, и обусловлено, в основном, введением дополнительного легирующего элемента – алюминия.



а – исходная трубка; *б* – поверхностно-легированный хромом образец;
в – поверхностно-легированный алюминием образец

Рисунок 10 – Микроструктура поперечных шлифов и карты распределения основных легирующих элементов в поверхностном слое образцов из стали ЭП823 в различных исходных состояниях после коррозионных испытаний

На основе анализа полученных результатов установлено, что повышение коррозионной стойкости поверхностно-легированных труб обусловлено растворением карбидов и переходом легирующих элементов в твердый раствор, созданием двумерной нанокристаллической структуры, границы которой обогащены вводимым из предварительно нанесенного покрытия легирующим элементом (Al или Cr). Такая структура будет способствовать выходу алюминия или хрома на поверхность образцов и, при воздействии коррозионной среды, содержащей кислород, приводит к образованию плотной защитной оксидной пленки. Образование такой пленки будет препятствовать проникновению и взаимодействию агрессивной среды со сталью, значительно снижая диффузию кислорода в сталь, а железа и хрома к границе раздела сталь-теплоноситель, и приводит к повышению коррозионной стойкости стали ЭП823 в потоке жидкого свинца с повышенным содержанием кислорода.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Отработана методика и выбраны режимы плакирования образцов из малоуглеродистых и низколегированных сталей быстрозакаленными из расплава лентами сплавов на основе никеля типа СТЕМЕТ, позволяющие получать достаточно однородный по структурно-фазовому состоянию и элементному составу плакирующий слой толщиной 35–40 мкм с хорошей адгезией к подложке.
2. Установлено, что обработка плакированных образцов потоками импульсной плазмы в режиме плавления приводит к созданию в приповерхностных слоях субмикроструктурной ячеистой структуры с характерным поперечным размером ячеек равным 150–200 нм. На основе проведенных исследований предложен способ упрочнения изделий из металлических материалов с получением наноструктурированных поверхностных слоев, на который получен патент РФ на изобретение.
3. Разработан метод поверхностного легирования алюминием и хромом отрезков тонкостенных твэльных труб из хромистой стали ЭП823 с использованием потоков импульсной газовой плазмы, включающий чистку внешней поверхности труб воздействием потоками импульсной гелиевой плазмы, нанесение тонких (0,4–0,6 мкм) однородных слоев легирующих элементов на внешнюю поверхность трубы, жидкофазное перемешивание приповерхностных слоев воздействием потоками импульсной плазмы.
4. Определены режимы обработки, позволяющие получать достаточно равномерное по глубине распределение легирующих элементов в приповерхностном слое труб толщиной до 10 мкм, что более чем на порядок величины превышает толщину предварительно нанесенного покрытия. При этом максимальная концентрация алюминия в поверхностном слое стали ЭП823 может достигать ~18,0 мас. %, а содержание хрома повышается с 12 до 40 мас. %.
5. Показано, что обработка образцов из высоконикелевого сплава СТЕМЕТ 1305 (Ni–18% Cr–10% Si) и низколегированной стали 20ХГНМ потоками ВТИП уменьшает скорость их коррозии в условиях испытаний на межкристаллитную коррозию методом АМУ в 3 и до 15 раз соответственно.
6. Выявлено, что плакирование образцов из низколегированной стали 20ХГНМ сплавом марки СТЕМЕТ 1305 с последующей обработкой потоками импульсной плазмы позволяет уменьшить скорость коррозии по сравнению с исходными образцами до 40 раз. Выявлены оптимальные режимы плакирования и плазменной обработки для повышения коррозионной стойкости низколегированной стали. При этом происходит смена механизма коррозии с межкристаллитной на практически равномерную фронтальную, что обусловлено происходящими при плазменной обработке изменениями фазового состава и микроструктуры приповерхностных слоев.
7. Показана возможность повышения коррозионной стойкости твэльных труб из ферритно-мартенситной стали ЭП823 в потоке жидкого свинца с контролируемым повышенным $((5-8) \cdot 10^{-5}$ мас. %) содержанием кислорода при температуре 650 °С путем их обработки потоками импульсной плазмы, в том числе, методом поверхностного легирования алюминием или хромом. На основе выявленных закономерностей изменения структурно-фазового состояния и элементного состава поверхностно-легированных алюминием и хромом твэльных труб из ферритно-мартенситной стали ЭП823 в исходном состоянии и после и коррозионных испытаний в потоке свинца предложен механизм повышения их коррозионной стойкости.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Влияние импульсной обработки потоками плазмы на повышение коррозионной стойкости хромистой ферритно-мартенситной стали в жидком свинце / Якушин В.Л., Калинин Б.А., Джумаев П.С. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 33–45.
2. Повышение коррозионной стойкости стали ЭП823 в жидком свинце путем ее обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы / Якушин В.Л., Калинин Б.А., Джумаев П.С. и др. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2005. – № 3 (86). – С. 128–133.
3. Влияние обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы на коррозионную стойкость сталей в различных агрессивных средах / Якушин В.Л., Калинин Б.А., Джумаев П.С. и др. // Инженерная физика. – 2007. – № 4. – С. 49–58.
4. Разработка метода создания металлических материалов с наноструктурированным поверхностным слоем путем обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы / Калинин Б.А., Якушин В.Л., Джумаев П.С. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 1. – С. 29–35.
5. Упрочнение поверхности и повышение износостойкости металлических материалов при обработке потоками высокотемпературной импульсной плазмы / Калинин Б.А., Якушин В.Л., Польский В.И. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 2. – С. 21–27.
6. Исследование микроструктуры плакированных сталей, обработанных потоками импульсной плазмы / Якушин В.Л., Джумаев П.С., Калинин Б.А. и др. // Перспективные материалы. – 2011. – № 2. – С. 66–75.
7. Increase of the corrosion resistance of low-alloy steels by pulsed plasma flows treatment / Dzhumaev P.S., Yakushin V.L., Kalin B.A. et al. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12–2. – С. 62–65.
8. Исследование микроструктуры и коррозионной стойкости низколегированных сталей, обработанных потоками импульсной плазмы / Емельянова О.В., Якушин В.Л., Польский В.И. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 1. – С. 5–9.
9. Modification of the Structural-Phase State of Ferritic-Martensitic Steels by Pulsed Gas Plasma Flows / Yakushin V.L., Aung Thurein Hein, Dzhumaev P.S. et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – V. 4. – № 5. – P. 376–384.
10. Поверхностное легирование фрагментов тонкостенных металлических труб с использованием потоков импульсной газовой плазмы / Якушин В.Л., Хейн А.Т., Джумаев П.С. и др. // Металлы. – 2014. – № 4. – С. 68–76.
11. Surface Alloying of Thin-Walled Metallic Tube Fragments Using Pulsed Gas Plasma Flows / Yakushin V.L., Hein A.T., Dzhumaev P.S. et al. // Russian Metallurgy (Metally). – V. 2014. – № 7. – P. 561–568.
12. Повышение коррозионной стойкости ферритно-мартенситных сталей типа X12 воздействием потоками импульсной плазмы / Якушин В.Л., Джумаев П.С., Калинин Б.А., Хейн А.Т. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10/3. – С. 337–342.