

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-35-43>

УДК 539.21: 539.12.04: 669.3

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ОБЛУЧЕННОЙ НЕЙТРОНАМИ СТАЛИ AISI 316 LN

Д. А. Мережко*, А. М. Такиева, М. С. Мережко

РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

* E-mail для контактов: diana@inp.kz

В данной работе было исследовано влияние легирующих элементов (азота, марганца, меди и вольфрама), и нейтронного облучения в реакторе ВВР-К до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20}$ н/см² на стойкость к питтинговой коррозии аустенитной стали AISI 316 LN, подвергнутой провоцирующим нагревам при температурах в диапазоне 500–800 °С. Установлено, что легирование азотом и марганцем значительно улучшает коррозионные свойства стали AISI 316 LN, а добавление меди и вольфрама снижает стойкость к питтинговой коррозии. Показано, что провоцирующие нагревы при температурах от 500 до 800 °С с интервалом 100 °С ухудшают коррозионную стойкость сталей в необлученном состоянии в следствии образования нитридов и карбидов хрома, а добавление меди уменьшает степень сенсibilизации. Согласно полученным результатам установлено, что облучение нейтронами до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20}$ н/см² исследуемых сталей после холодной прокатки и не подвергавшихся провоцирующим нагревам привело к уменьшению скорости коррозии. Провоцирующие нагревы при температурах 700–800 °С облученных нейтронами образцов сталей 211 L–213 L привели к увеличению скорости коррозии в особенности в сталях, легированных медью. Нейтронное облучение в значительной степени усиливает эффект сенсibilизации.

Ключевые слова: азотистые стали, нейтронное облучение, легирование, сенсibilизация, питтинговая коррозия.

ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные стали обладают превосходной стойкостью к коррозии благодаря образованию на поверхности стали очень тонкой оксидной пленки [1]. Нарушение целостности этой пленки, например, вследствие контакта с агрессивной средой, либо при физическом или механическом воздействии приводит к развитию питтинговой (точечной) коррозии. Питтинговая коррозия – важный и опасный тип локализованной коррозии. Стойкость аустенитных и феррито-мартенситных сталей к питтинговой коррозии во многом определяется химическим составом воды в активной зоне водо-водяных реакторов и бассейнах выдержки быстрых реакторов. Несмотря на то, что содержание ионов хлора в воде регламентируется и контролируется достаточно строго, в отдельных аварийных ситуациях возможно кратное ее превышение [2]. В таком случае глубокие язвенные повреждения могут привести к нарушению целостности конструкций и, как следствие, радиационным авариям. Снижение стойкости аустенитных сталей к питтинговой и межкристаллитной коррозии после нейтронного облучения является одной из ключевых проблем радиационного материаловедения, влияющих на безопасность ядерных установок в аварийных ситуациях. Создание высоколегированных технологичных сталей, стойких к питтинговой коррозии в облученном нейтронами состоянии, рассматривается как один из способов решения этой проблемы и позволяет улучшить безопасность существующих и будущих ядерных реакторов.

Стойкость к питтинговой коррозии зависит от материала (химического состава стали, термической об-

работки, размера зерна, сенсibilизации и других металлургических параметров) и окружающей среды. Точечная коррозия в основном возникает на поверхностно-активных участках, таких как включения или любые места с уменьшенной пассивной пленкой, например, в зонах, обедненных хромом [3]. Один из возможных путей повышения стойкости к питтинговой коррозии – изменение химического состава стали.

Одним из способов повышения устойчивости к точечной коррозии является легирование определенными элементами. Добавка меди повышает общую коррозионную стойкость нержавеющей сталей в сернокислых средах [4], стабилизирует аустенит [5], улучшает деформируемость сплавов. Имеется много данных о локализованной коррозии сталей, легированных медью [6], однако не существует общепринятого общего взгляда на однократное влияние меди на коррозионное поведение, особенно на питтинговую и щелевую коррозию. В литературе широко исследовано влияние других элементов, таких как марганец, молибден, кремний, алюминий и некоторых других, на механические свойства сталей [7–9]. В частности, легирование вольфрамом способствует упрочнению твердого раствора, повышению прочностных свойств стали [10]. Легирование марганцем увеличивает растворимость азота, расширяет аустенитную область, приводит к снижению образования нитридов при одновременно укрупнении фазы Cr_{23}C_6 [11]. При этом следует отметить высокую токсичность марганца, а также негативное влияние марганца на сопротивление питтингообразованию [9].

Нержавеющие стали, легированные азотом, обладают одновременно высокой прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и устойчивой (стабильной) аустенитной структурой в широком интервале температур [12]. Получение достаточно высоких прочностных характеристик при легировании стали азотом позволяет отказаться от дорогостоящих легирующих элементов (Ni, Mo). Показано, что легирование азотом (иногда с добавкой марганца) приводит к улучшению коррозионной стойкости аустенитных сталей, способствует снижению к межкристаллитной и точечной коррозии в следствие обогащения пассивирующей пленки хромом [13–16]. Легирование азотом также повышает уровень прочности [15], улучшает характеристики деформационного упрочнения и повышает устойчивость аустенита при охлаждении и пластической деформации [17, 18]. Однако технологические сложности, связанные с внедрением и удержанием азота в матрице при выплавке и кристаллизации слитка, ограничивают распространение азотистых сталей в промышленности.

Склонность к коррозии возрастает после небольшой выдержки стали в области температур, в которой происходит образование и рост карбидов вблизи границ зерен. Для аустенитных сталей этот диапазон находится в пределах 550–800 °C [19–20]. В этом диапазоне температур углерод диффундирует к границам зерен и образует богатые хромом карбиды типа $M_{23}C_6$, образуя на границе между карбидами области обедненные Cr. Таким образом, нормальная реакция пассивации ограничивается в этих обедненных Cr областях, и сталь становится подверженной межкристаллитной коррозии. Помимо карбидов в аустенитных сталях могут образовываться нитриды хрома типа Cr_2N и σ -фаза, которые также приводят к истощению Cr на границах зерен, что обеспечивает предпочтительные места для образования коррозионных язв [21, 22]. Это явление называется сенситизацией, или сенситизация (в зарубежных источниках), и может встречаться во время неправильной термической обработки или сварки [23]. Однако при увеличении времени выдержки или повышении температуры эффект сенситизации исчезает в результате диффузии атомов хрома на границы зерен в обедненные хромом зоны.

Цель настоящей работы: исследовать влияние легирования азотом, марганцем, медью, вольфрамом,

термической обработки и нейтронного облучения до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20}$ н/см² на устойчивость к питтинговой коррозии аустенитной нержавеющей стали AISI 316 LN.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовали нержавеющую хромоникелевую сталь AISI 316 LN, широко используемую в реакторостроении. Данную сталь изготовили путем легирования коммерческой стали AISI 304, в виде 4 плавок с разным химическим составом. Сплавы были отлиты на заводе по производству нержавеющей стали Stainless Foundry and Engineering, Inc. (Милуоки, штат Висконсин, США) с использованием индукционной плавки воздухом с аргоновым газом. Составы исследуемых материалов приведены в таблице 1. Увеличение концентрации марганца и добавление азота проводилось для повышения стабильности аустенита и упрочнения родительской стали AISI 316LN, меди – для улучшения коррозионной стойкости, вольфрама – для увеличения прочности при повышенных температурах. В таблице 1 также приведены рассчитанные величины, определяющие сопротивление питтингообразованию, PREN – Pitting resistance equivalent+N, [24]

$$PREN = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N - 0.5 \cdot \%Mn \quad (1)$$

и стойкость к точечной и щелевой коррозии, MARC – Measure of alloying for resistance to corrosion,

$$MARC = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 20 \cdot \%N + 20 \cdot \%C - 0.5 \cdot \%Mo - 0.25 \cdot \%Ni. \quad (2)$$

Механико-термическую обработку сталей AISI 316 LN, 211 L, 212 L и 213 L проводили в Оак-Риджской национальной лаборатории (рисунок 1). Заготовки сталей и модификаций 211 L, 212 L и 213 L были выплавлены в виде брусков материала толщиной 40 мм. Для получения однородной структуры осуществляли горячую прокатку по схеме: 15 проходов с обжатием по ~2 мм за проход, итоговое утонение — с 40 до 10 мм. Перед горячей прокаткой бруски отжигали в среде аргона в течение 1 часа при 1200 °C. После каждого двух проходов материал отжигали в течение 10 минут при той же температуре. Методом холодной прокатки толщина листа была дополнительно уменьшена до 7 мм. Достигнутая при этом степень обжатия составила ~30%, размер зерна ~20 мкм.

Таблица 1. Химический состав стали (вес %) и рассчитанные величины PREN и MARC AISI 316 LN и ее модификаций 211 L, 212 L, 213 L

Материал	Fe	C	Si	Mo	Cr	Mn	Ni	Cu	N	W	PREN	MARC
316 LN	Осн.	0,03	0,5	2,5	17,5	1,8	12,5	0,3	0,07	0	26,0	23,7
211 L	Осн.	0,02	0,44	2,5	17,7	4,1	12,5	0,31	0,34	0	29,3	28,0
212 L	Осн.	0,01	0,44	2,5	17,7	5,1	12,6	2,8	0,36	0	29,2	27,7
213 L	Осн.	0,01	0,45	2,5	17,7	5,1	12,6	2,8	0,32	1	28,5	26,9

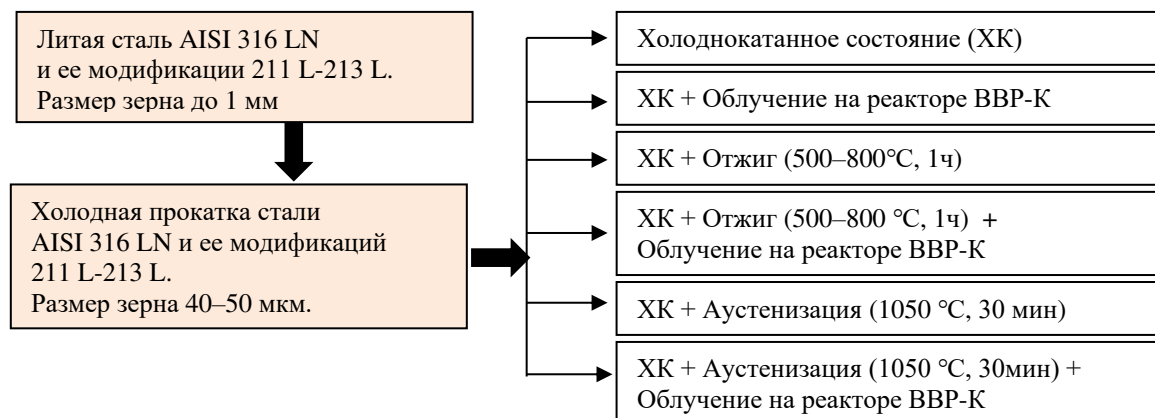


Рисунок 1. Карта исследуемых состояний стали AISI 316 LN и ее модификаций: сталей 211 L – 213 L

Образцы для коррозионных испытаний были изготовлены в лаборатории радиационного материаловедения Института ядерной физики. Для вырезки образцов использовались прецизионный отрезной станок Buehler IsoMet и электроискровой режущий станок ДГТ-ЭП-03. После вырезки все образцы подвергались механической шлифовке с помощью шлифовальной бумаги для обеспечения равномерной поверхности и удаления дефектов, которые могли бы повлиять на результаты испытаний. Затем образцы были пронумерованы с помощью набора клейм для маркировки по металлу.

Часть образцов подвергали термической обработке: провоцирующим нагревам и аустенизирующему отжигу. Провоцирующие нагревы с целью стимулирования выделения карбидов и по границам зерен проводили при температурах от 500 до 800 °C с интервалом 100 °C в вакуумной трубке (<1 Па), время выдержки 1 час при каждой температуре. После этого образцы в трубке под вакуумом охлаждали в воде комнатной температуры. Температура и время старения выбраны таким образом, чтобы моделировать процесс сварки стали без надлежащей послесварочной термообработки, так как при сварке в зоне термического влияния может возникнуть кратковременный нагрев до 500–800 °C. Кроме того, подобные температуры могут возникнуть в активной зоне ядерного реактора в аварийных условиях. Аустенизирующий отжиг проводили для релаксации внутренних напряжений, возникших в материале в процессе холодной деформации при прокатке. Холоднокатаные образцы отжигали при температуре 1050 °C в течение 30 мин в вакуумной трубке.

Образцы исследовали в необлученном состоянии и после облучения нейтронами в центральном канале на реакторе ВВР-К, температура облучения не выше 80 °C. Исследуемые флюенсы тепловых нейтронов составляют 2×10^{18} , 5×10^{18} , 2×10^{19} и 2×10^{20} н/см², что соответствует накопленным флюенсам быстрых нейтронов 3×10^{17} , 9×10^{17} , 3×10^{18} и 7×10^{19} н/см², соответственно.

Испытание на питтинговую коррозию проводили по методике ускоренных испытаний в соответствии с международным стандартом ASTM G 48-03, метод А [25]. Метод заключается в выдерживании образцов в течение 5, 24, 48 и 72 часов при постоянной температуре в 10% водном растворе трихлорида железа ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) с последующим определением потери массы образцов. Для испытаний применялись плоские образцы размерами $\sim 10 \times 6 \times 2$ мм. Перед испытаниями поверхность исследуемых образцов шлифовали с помощью шлифовальной бумаги с последовательно убывающей величиной зерна до 0,8–1 мкм. Образцы промывали в проточной воде, обезжиривали спиртом, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали в струе воздуха. Перед испытаниями измеряли геометрические размеры образцов с помощью толщиномера «Sony» (Япония) с погрешностью ± 1 мкм. Массу определяли на электронных аналитических весах KERN-770 с точностью 0,0001 г. Для создания агрессивной коррозионной среды использовали 10% водный раствор железа треххлористого 6-водного ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$). Раствор готовили минимум за 2 часа до начала эксперимента и хранили в закрытой посуде. Для приготовления раствора смешивали 100 г кристаллогидрата соли и 900 мл дистиллированной воды и измеряли плотность полученного раствора при температуре 20 °C. Плотность раствора доводили до 1,049 г/см³.

Испытания проводились в стеклянных сосудах объемом 100 мл при температуре 20 ± 2 °C. После каждого промежутка времени образцы доставали из раствора, промывали в струе водопроводной воды, очищали от продуктов коррозии с помощью ультразвуковой ванны, промывали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом, затем высушивали в струе воздуха, проводили взвешивание и фотографирование с помощью USB-микроскопа.

Оценку коррозионной стойкости осуществляли по весовому показателю скорости коррозии k (г/м²ч)

$$k = \frac{\Delta m}{S \tau} \quad (3)$$

и глубинному покателю скорости коррозии (мм/год)

$$K_{\pi} = \frac{8,76\Delta m}{S\tau\rho} \quad (4)$$

где Δm – потеря массы металла, S – площадь поверхности образца, τ – время, ρ – плотность. Измерение плотности проводили с методом гидростатического взвешивания.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 2 приведены измеренные значения плотности исследуемых материалов. Полученные значения использовались для расчета коррозионной повреждаемости.

Таблица 2. Плотность исследуемых азотистых сталей на основе AISI 316 LN в состоянии поставки и после термической обработки

Сталь	Состояние поставки	Режимы термической обработки				
		500 °С, 1 ч	600 °С, 1 ч	700 °С, 1 ч	800 °С, 1 ч	1050 °С, 30 мин
316 LN	7,96	7,93	7,94	7,92	7,95	7,97
211 L	7,92	7,92	7,93	7,95	7,93	7,92
212 L	7,89	7,91	7,90	7,91	7,94	7,90
213 L	7,93	7,97	7,97	7,97	7,95	7,97

Образцы сталей для коррозионных испытаний вырезались по направлению прокатки после предварительной холодной деформации с обжатием 30%. В результате пластической деформации в зонах, нагруженных выше предела текучести, в структуре наблюдаются множественные фигуры деформации (рисунок 2, а). Согласно [26], эти фигуры деформации обусловлены сегрегацией нитрида железа в участках зерен, содержащих дефекты кристаллической решетки. Обогащение нитридами приводит к гетерогенности участков, локально деформированных выше предела текучести, что, в свою очередь, обуславливает более интенсивное их травление при использовании раствора хлорного железа.

В холоднокатанных образцах отмечается значительная вытянутость зерен в направлении прокатки, которая устраняется в результате перекристаллизации при аустенизации. В результате структура становится более изотропной (рисунок 2, б).

В результате коррозионных испытаний в 10% водном растворе трихлорида железа было установлено, что анизотропия структуры исследуемых холоднокатанных сталей обуславливает значительное различие в коррозионной стойкости в направлениях вдоль и поперек прокатки (рисунок 3). Так, в образце стали 213 L в состоянии поставки после выдержки

72 ч в коррозионном растворе степень поражения коррозионными язвами в плоскости поперек прокатки составляет 30–45%, а в плоскости вдоль прокатки – 4–8%. Плоскость поперек направления прокатки наиболее подвержена питтинговой и межкристаллитной коррозии. Высокий уровень внутренних сжимающих напряжений в структуре материала создает благоприятные условия для развития межкристаллитной коррозии, что в отдельных участках образца приводит к выпадению зерен и формированию обширных язвенных образований. В то время как на поверхности вдоль направления прокатки формируются лишь неглубокие единичные питтинги.



а)



б)

Рисунок 2. Структура холоднокатанной стали AISI 316 LN (а) и после аустенизирующего отжига при 1050 °С в течение 30 мин (б)

Аустенизирующий отжиг при температуре 1050 °С в течение 30 минут приводит к рекристаллизации стали и устранению анизотропии структуры. В результате чего коррозионная стойкость образцов не зависит от направления прокатки. Образующиеся в результате выдержки в коррозионном растворе питтинги равномерно покрывают все поверхности образца.

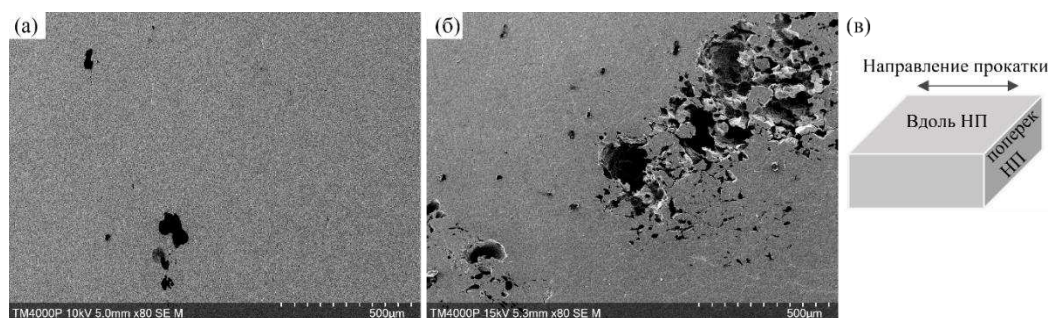


Рисунок 3. Коррозионные повреждения на образце холоднокатанной стали 213L в направлениях вдоль (а) и поперек (б) прокатки в соответствии со схемой образца (в)

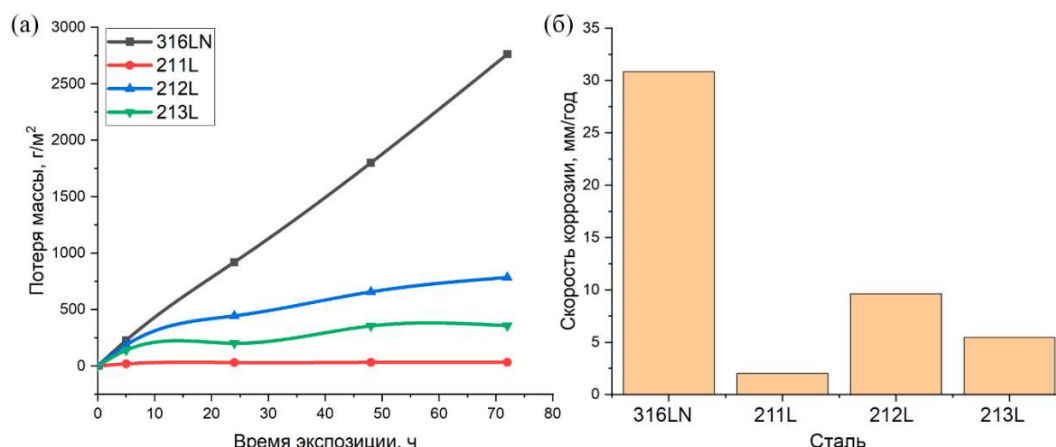


Рисунок 4. Зависимость потерь массы от времени экспозиции (а) и глубинный показатель скорости коррозии (б) стали 316 LN и модифицированных сталей на ее основе

2.1 Влияние химического состава

Как видно из представленных данных (рисунок 4) родительская сталь AISI 316 LN в состоянии поставки обладает худшей стойкостью к питтинговой коррозии по сравнению с модифицированными сталями. Испытания показали, что данная сталь после легирования азотом и марганцем (сталь 211 L) показала значительно более высокую стойкость к питтинговой коррозии после выдержки в течение 72 часов в агрессивном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре.

Анализ кинетики потери массы исследуемых сталей показал, что образцы наиболее интенсивная потеря массы наблюдается в первые 5 часов. После этого скорость потери массы модифицированных сталей значительно снижается, в то время как в стали 316LN сохраняется линейная зависимость потери массы от времени выдержки.

Согласно десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов (по ГОСТ 13819–84), стали 316 LN и 212 L имеют 10 баллов и относятся к группе нестойких к питтинговой коррозии сталей, 211 L и 213 L имеют 8 и 9 баллов, соответственно, и относятся к группе малостойких сталей.

Представленные данные явно свидетельствуют о положительном влиянии азота и негативном воздей-

ствии меди на коррозионную стойкость стали к питтинговой коррозии.

2.2 Влияние термической обработки

Результаты испытаний в хлоридной среде образцов исследуемых сталей после аустенизации и провоцирующих нагревов в диапазоне температур 500–800 °C представлены в таблице 3.

Установлено, что аустенизирующий отжиг является эффективным методом повышения коррозионной стойкости холоднокатанных сталей. Уменьшение скорости коррозии в 2–3 раза по сравнению с исходным состоянием обусловлено релаксацией внутренних напряжений в деформированных зернах и, соответственно, фигур деформации (рисунок 2, б), а также повышению растворимости азота при аустенизации.

Скорость коррозии образцов сталей, подвергнутых провоцирующим нагревам, зависит от температуры. Для родительской стали 316 LN термическая обработка при 500–600 °C в течение 1 ч приводит к увеличению коррозионной стойкости вследствие частичной релаксации внутренних напряжений, возникших при прокатке стали. Увеличение температуры провоцирующего нагрева до 700 и 800 °C сопровождается двумя конкурирующими процессами: снижение внутренних напряжений, способствующее повышению коррозионной стойкости, и образование

карбидов и нитридов хрома, негативным образом влияющих на стойкость к локальной коррозии. Однако поскольку содержание углерода и азота в этой стали невелико, то количественно скорость коррозии в состоянии поставки и после отпуска при 700 °С одинакова и составляет ~31 мм/год.

В сталях 211 L-213 L после выдержки при температурах 500–600 °С скорость коррозии снижается также, как и в стали 316 LN. Увеличение температуры провоцирующих нагревов до 700 и 800 °С вызывает значительное увеличение скорости коррозии: в 2 раза у сталей, легированных медью и вольфрамом и в ~4 раза у стали 211 L, легированной азотом. Скорость коррозии при этом достигает ~15 мм/год для всех модифицированных сталей. Содержание углерода в модифицированных сталях составляет 0,01...0,03%. Поэтому после выдержки образцов стали в течение 1 часа при 700 и 800 °С не происходит значительного обеднения границ зерен хромом в следствие образования карбидов, содержащих 70–80% хрома, и коррозионные повреждения в исследуемых азотистых сталях в большей степени обусловлены иными причинами. Вероятно, межкристаллитная коррозия в модифицированных сталях 211 L-213 L развивается в основном за счет образования нитридов хрома Cr₂N, а добавление меди уменьшает степень сенсibilизации.

Таблица 3. Глубинный покатель скорости коррозии сталей 316 LN и 211 L-213 L после аустенизирующего отжига и провоцирующих нагревов

Сталь	Глубинный покатель скорости коррозии, мм/год					
	Состояние поставки	Режимы термической обработки				
		500 °С, 1 ч	600 °С, 1 ч	700 °С, 1 ч	800 °С, 1 ч	1050 °С, 30 мин
316 LN CR	30,85	21,81	18,58	31,37	17,84	10,83
211 L CR	2,02	2,10	5,41	14,98	7,66	1,00
212 L CR	9,62	5,62	4,00	11,94	15,34	3,47
213 L CR	5,45	3,56	0,16	15,62	10,38	2,29

2.3 Влияние нейтронного облучения

Облучение нейтронами до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20}$ н/см² исследуемых сталей после холодной прокатки привело к уменьшению скорости коррозии. Вероятно это произошло вследствие релаксации напряжений при нейтронном облучении. Дан-

ный факт подтверждается литературными данными [27].

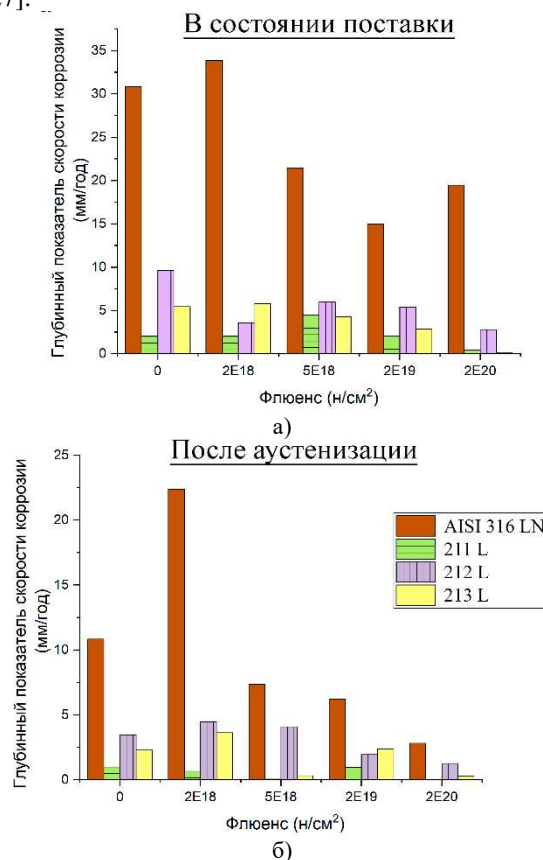


Рисунок 5. Дозовая зависимость глубинного показателя скорости коррозии стали 316 LN и модифицированных сталей на ее основе после холодной прокатки (а) и аустенизирующего отжига (б)

2.4 Влияние термической обработки и последующего нейтронного облучения

Стойкость к питтинговой коррозии исследуемых материалов значительно снижается после провоцирующих нагревов при температурах 700–800 °С (рисунок 6). Этот эффект особенно ярко выражен у сталей легированных медью. Нейтронное облучение в значительной степени (в 2–3 раза при небольших повреждающих дозах и до 10 раз при максимальном флюенсе нейтронов) усиливает эффект сенсibilизации.

Интересным является случай стали AISI 316 LN, не подвергнутой легированию. В этой стали максимум сенсibilизации приходится на температуры 600–700 °С, а облучение, в особенности небольшими флюенсами нейтронов даже несколько улучшает коррозионную стойкость материала.

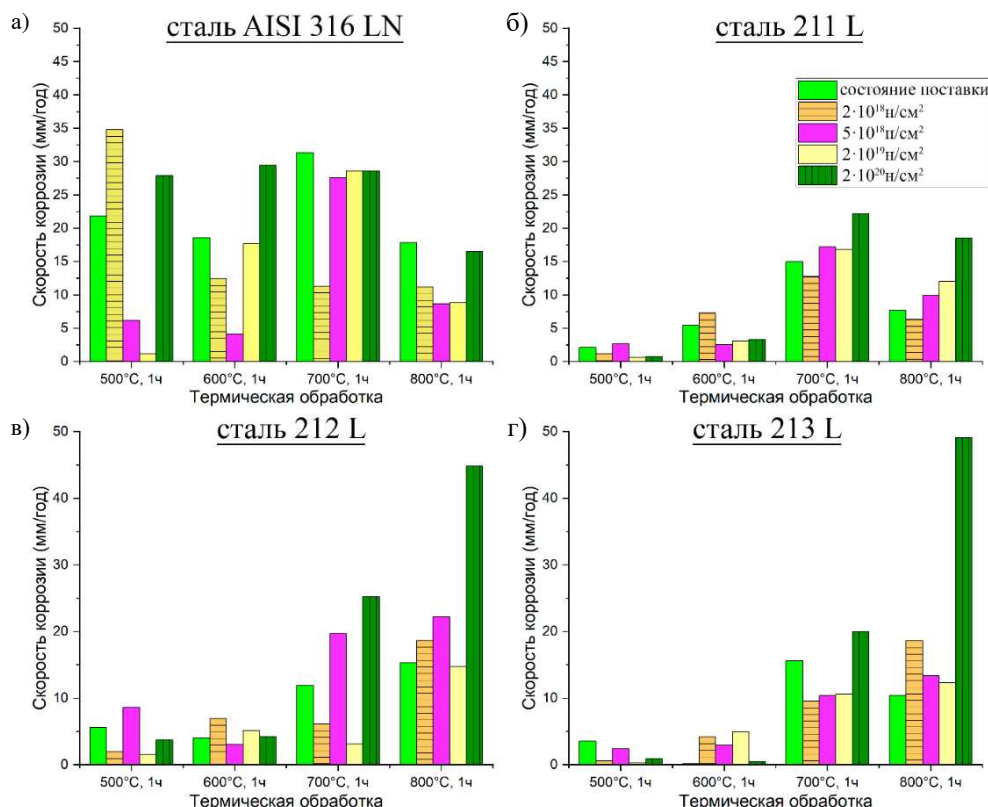


Рисунок 6. Влияние провоцирующих нагревов в диапазоне температур 500–800 °С, 1 ч и нейтронного облучения до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ на величину глубинного показателя скорости коррозии стали 316 LN и модифицированных сталей на ее основе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было исследовано влияние легирующих элементов и нейтронного облучения в реакторе ВВР-К до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ на стойкость к питтинговой коррозии аустенитной стали AISI 316 LN, подвергнутой провоцирующим нагревам при температурах от 500 до 800 °С. В частности, было установлено, что легирование азотом и марганцем значительно улучшает коррозионные свойства стали AISI 316 LN, а добавление меди и вольфрама снижает стойкость к питтинговой коррозии. Обнаружена анизотропия коррозионной стойкости в образцах исследуемых сталей, подвергнутых холодной прокатке, в зависимости от направления прокатки.

Показано, что провоцирующие нагревы при температурах от 500 до 800 °С с интервалом 100 °С ухудшают коррозионную стойкость сталей. При этом термическая обработка при 500–600 °С в течение 1 ч приводит к улучшению коррозионной стойкости вследствие частичной релаксации внутренних напряжений, возникших при прокатке стали. Провоцирующие нагревы при 700 и 800 °С в течение 1 ч вызывают сенсibilизацию, вследствие образования нитридов и карбидов хрома, а добавление меди уменьшает степень сенсibilизации. Скорость коррозии при этом достигает 31 мм/год для стали 316 LN и

~15 мм/год для всех исследуемых модифицированных сталей.

Установлено, что облучение нейтронами до максимального флюенса $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ исследуемых сталей после холодной прокатки и не подвергавшихся провоцирующим нагревам привело к уменьшению скорости коррозии. Вероятно, это произошло вследствие релаксации напряжений при нейтронном облучении.

Провоцирующие нагревы при температурах 700–800 °С облученных нейтронами образцов сталей 211 L–213 L привели к увеличению скорости коррозии в особенности в сталях, легированных медью. Нейтронное облучение в значительной степени (в 2–3 раза при небольших повреждающих дозах и до 10 раз при максимальном флюенсе нейтронов) усиливает эффект сенсibilизации.

Работа выполнена в рамках реализации ПЦФ по теме ИРН BR21881930 «Реакторные исследования, направленные на обеспечение безопасной и эффективной эксплуатации перспективных ядерных и термоядерных энергетических установок». Авторы выражают благодарность доктору J.T. Busby (ORNL, USA) и доктору M.N. Gushev (ORNL, USA) за предоставление для работы новых высокоазотистых сталей.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Ningshen S., Kamachi U., Mudali V.K., Mittal, H.S. Khatak Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels // *Corrosion Science*. – 2007. – Vol. 49. – No 2. – P. 481–496. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.041>
2. Yakata K., Fukaya Y., Watanabe Y. Contribution of Cathodic Reaction inside crevice on the propagation of crevice corrosion of 304L SS in Chloride Solution // 20th International Conference on Env.Deg. of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. – 2022. – P. 17321.
3. Eguchi K. Quantitative analysis of initiation site of pitting corrosion on type 304 austenitic stainless steel // *Corrosion Science*. – 2023. – Vol. 221. – P. 111312. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111312>
4. Gonza'lez B.M., et al. The influence of copper addition on the formability of AISI 304 stainless steel // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2003. – Vol. 343. – No 1-2. – P. 51–56. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00362-3)
5. LeMay I., Schetky L.M. Copper in Iron and Steel // New York, NY: Wiley. – 1982. – 448 p.
6. Geng H. et al. Effects of copper content on the machinability and corrosion resistance of martensitic stainless steel // *J. Mater Sci*. – 2008. – Vol.43. – No.1. – P. 83–87. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2084-x>
7. Hermas A.A., Hassab-Allah I.M. Microstructure, Corrosion and Mechanical Properties of 304 Stainless Steel Containing Copper, Silicon and Nitrogen // *J. Materials Science*. – 2001. – Vol. 36. – No. 14. – P. 3415–22. <https://doi.org/10.1023/A:1017903810763>
8. Wallen B., Liljas M., Stenvall P. A new high molybdenum, high nitrogen stainless steel // *Materials and Design*. – 1992. – Vol. 13. – P. 329–333. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90002-Y](https://doi.org/10.1016/0261-3069(92)90002-Y)
9. Rondelli G., Vicentini B., Cigada A. Influence of nitrogen and manganese on Localized Corrosion behavior of stainless steels in chloride environments // *Materials and Corrosion*. – 1995. – Vol. 46. – P. 628. <https://doi.org/10.1002/maco.19950461104>
10. Svahn F., Mishra P., Edin E., Åkerfeldt P., Antti M.-L. Microstructure and mechanical properties of a modified 316 austenitic stainless steel alloy manufactured by laser powder bed fusion // *J. of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 28. – P.1452–1462. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.063>
11. Chen G., Du S., Zhou Z. The Effect of Replacing Ni with Mn on the Microstructure and Properties of Al₂O₃-Forming Austenitic Stainless Steels: A Review // *Materials*. – 2024. – Vol.17. – No.1. – P.19. <https://doi.org/10.3390/ma17010019>
12. Мазничевский А.Н. Изучение влияния кремния, азота и микролегирующих добавок бора и РЗМ на коррозионную стойкость и технологическую пластичность сталей аустенитного класса // Дисс. к.т.н. – Челябинск. – 2021. – 142 с. [Maznichenkiy A.N. Izuchenie vliyaniya kremniya, azota i mikrolegiruyushchikh dobavok bora i RZM na korrozionnuyu stoykost' i tekhnologicheskuyu plastichnost' staley austenitnogo klassa // Diss. k.t.n. – Chelyabinsk. – 2021. – 142 p.] (In Russ.)
13. Fu Y., et al. Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions. *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 4005–4014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.02>
14. Ha H.Y. et al. Effects of nitrogen on the passivity of Fe-20Cr alloy // *Corrosion Science*. – 2009. – Vol. 51. – P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.017>
15. Ma X. P., Wang L.J., Qin B., Liu C.M., Subramanian S.V. Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel // *Materials and Design*. – 2012. – Vol.34. – P.74–81. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.064>
16. Lee J.B., Yoon S.I. Effect on nitrogen alloying on the semi-conducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol.122. – P.194–199. <https://doi.org/10.1149/1.1939245>
17. Ran Q., Xu Y., Li J., Wan J., Xiao X., Yu H., Jiang L. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel // *Materials and Design*. – 2014. – Vol. 56. – P. 959–965. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.019>
18. Tsuchiyama T., Takebe H., Tsuboi K., Takaki S. Surface-layer microstructure control for metastable austenitic stainless steel to prevent hydrogen permeation // *Scripta Materialia*. 2010. – Vol. 62. – P. 731–734. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.042>
19. Sahlaoui H., Makhlof K., Sidhom H., Philibert J. Effects of aging conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: Experimental and modeling results // *Materials Sci. and Eng.* – 2004. – Vol. 372. – No. 1–2. – P. 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.017>
20. Мазничевский А.Н., Гойхенберг Ю.Н., Сприкут Р.В. Исследование коррозионной стойкости аустенитных сталей не легированных и легированных азотом в окислительной и хлоридной средах // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 42–51. <https://doi.org/10.14529/met200305> [Maznichenkiy A.N., Goykhenberg Yu.N., Sprikut R.V. Issledovanie korrozionnoy stoykosti austenitnykh staley ne legirovannykh i legirovannykh azotom v oksiditel'noy i khloridnoy sredakh // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy. – 2020. – Vol. 20. – No. 3. – P. 42–51.] (In Russ.)
21. Мурадян С.О. Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом // Дисс. к.т.н. – М. – 2016. – 132 с. [Muradyan S.O. Struktura i svoystva liteynoy korrozionnoystoykoy stali, legirovannoy azotom // Diss. k.t.n. – Moscow – 2016. – 132 p.] (In Russ.)
22. Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // *Materials Sci. and Eng.: A*. – 1996. – Vol. 20. – No 2. – P.159–169. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09991-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09991-3)
23. Pradhan S.K., Bhuyan P., Mandal S. Influence of the individual microstructural features on pitting corrosion in type 304 austenitic stainless steel // *Corrosion Science*. – 2019. – Vol. 158. – P. 108091. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108091>
24. Lai J.K., Shek C.H., Lo K.H. Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments // Bentham Science Publishers. – 2012. – 168 p.
25. ASTM G 48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution (2003).
26. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления // М.: Металлургия. – 1988. – 400 с. [Bekkert M., Klemm Kh. Sposoby metallograficheskogo travleniya // Moscow: Metallurgiya. – 1988. – 400 p.] (In Russ.)
27. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys // New York, Springer. – 2007. – 827 p.

НЕЙТРОНДАРМЕН СӘУЛЕЛЕНДІРІЛГЕН AISI 316 LN БОЛАТЫНЫҢ ПИТТИНГ КОРРОЗИЯСЫНА ТӨЗІМДІЛІГІНЕ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫНЫҢ ЖӘНЕ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУДІҢ ӘСЕРІ

Д. А. Мережко*, А. М. Такиева, М. С. Мережко

ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: diana@inp.kz*

Бұл жұмыста легірлеуші элементтердің (азот, марганец, мыс және вольфрам) және ВВР-К реакторындағы нейтрондық сәулеленудің максималды $2 \cdot 10^{20}$ н/см² флюенсіне дейін сәулеленген және 500–800 °C температура аралығындағы провакациялық қыздыруға ұшыраған AISI 316 LN аустенитті болатының питтинг коррозиясына төзімділігіне әсері зерттелді. Марганец AISI 316 LN болатының коррозиялық қасиеттерін айтарлықтай жақсартады, ал мыс пен вольфрамды қосу коррозияға төзімділікті төмендететіні анықталды. 100 °C интервалмен 500-ден 800 °C-қа дейін температурадағы қоздырғыш қыздырулар нитридтер мен хром карбидтерінің түзілуіне байланысты сәулеленбеген күйдегі болаттардың коррозияға төзімділігін нашарлататыны, ал мыс қосу сенситизация дәрежесін төмендететіні көрсетілген. Алынған нәтижелерге сәйкес, нейтрондардың $2 \cdot 10^{20}$ н/см² максималды флюенске дейін сәулелендіру, суық илектеуден кейін және провакациялық қыздыруға ұшырамаған болаттардың коррозия жылдамдығының төмендеуіне әкелгені анықталды. Нейтрондармен сәулелендірілген 211 L–213 L болат үлгілерін 700–800 °C температурада қыздыру, коррозия жылдамдығының жоғарылауына әкелді, әсіресе мыспен легірілген болаттарда. Нейтрондық сәулелену сенсбилизация әсерін едәуір арттырады.

Түйін сөздер: азотты болаттар, нейтронды сәулелендіру, легірлеу, сенсбилизация, питтинг коррозиясы

INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND HEAT TREATMENT ON PITTING CORROSION RESISTANCE OF NEUTRON-IRRADIATED AISI 316 LN STEEL

D. A. Merezhko*, A. M. Takiyeva, M. S. Merezhko

RSE “Institute of Nuclear Physics” ME RK, Almaty, Kazakhstan

** E-mail for contacts: diana@inp.kz*

In this work, the influence of alloying elements (nitrogen, manganese, copper, and tungsten) and neutron irradiation in the VVR-K reactor up to a maximum fluence of $2 \cdot 10^{20}$ n/cm² on the resistance to pitting corrosion of austenitic steel AISI 316 LN, subjected to provoking heating at temperatures in the range of 500–800 °C. It has been established that alloying with nitrogen and manganese significantly improves the corrosion properties of AISI 316 LN steel, and the addition of copper and tungsten reduces the resistance to pitting corrosion. It has been shown that provoking heating at temperatures from 500 to 800 °C with an interval of 100 °C worsens the corrosion resistance of steels in a non-irradiated state due to the formation of chromium nitrides and carbides, and the addition of copper reduces the degree of sensitization. According to the results obtained, it was established that neutron irradiation to a maximum fluence of $2 \cdot 10^{20}$ n/cm² of the studied steels after cold rolling and not subjected to provoking heating led to a decrease in the corrosion rate. Provoking heating at temperatures of 700–800 °C of neutron-irradiated samples of steels 211 L–213 L led to an increase in the corrosion rate, especially in steels alloyed with copper. Neutron irradiation greatly enhances the sensitization effect.

Keywords: nitrogen steels, neutron irradiation, alloying, sensitization, pitting corrosion.