

Влияние никеля, меди и фосфора на радиационное охрупчивание феррито-перлитной стали

НИКОЛАЕВ В. А., БАДАНИН В. И.

УДК 621.039.531

Совершенствование технологии производства корпусов ВВЭР и повышение их эксплуатационной надежности требуют изучения радиационного охрупчивания корпусных сталей в целях выяснения роли легирующих элементов и поиска металлургических способов борьбы с этим нежелательным явлением. Работы последних лет указывают, что действенным способом ослабления радиационного охрупчивания может быть снижение содержания в стали вредных примесей, к числу которых отнесены такие элементы, как медь, фосфор, ванадий [1, 2]. Механизм влияния примесей на охрупчивание пока не ясен, и трудно понять, на чем основана общность столь различных по своим свойствам элементов. Более того, правомерность отнесения ванадия к вредным элементам вообще вызывает сомнение. Как известно, сталь 15Х2МФА (типа 48ТС), применяемая для корпусов отечественных ВВЭР, легирована ванадием (~0,3%), но по устойчивости против радиационного охрупчивания превосходит зарубежные стали аналогичного назначения [3]. В целом представляется, что изучению роли легирующих элементов в радиационном охрупчивании сталей до сих пор не уделялось достаточного внимания.

Поскольку легирование стали никелем дает определенные преимущества с точки зрения повышения запаса вязкости и прокаливаемости, в данной работе предпринята попытка изучить зависимость радиационного охрупчивания от содержания никеля при разном содержании фосфора. Исследована также зависимость охрупчивания от содержания меди.

Методика исследования. Исследование проводили на материале лабораторных плавок, выполненных в открытой индукционной печи емкостью 100 кг. В качестве базовой композиции была взята хромо-молибденовая сталь (0,12–0,20% С; 2–3% Сг; 0,6–0,8% Мо), в которую добавляли ванадий, никель и медь. Постепенно увеличивающиеся присадки никеля Н-1 и меди М-2 вводили в печь или ковш по мере разливки стали на слитки весом 16 кг. Содержание остальных элементов в стали при этом сохранялось практически на одинаковом уровне. В исследуемых составах стали задавали различное содержание фосфора, для чего в одних плавках использовали чистую по фосфору шихту, а в других специально вводили феррофосфор. Для имитации загрязненности стали другими примесными элементами в одной из плавок наряду с фосфором в печь были введены присадки сурьмы и олова по 0,003% каждого. Полученные слитки ковали, а затем прокатывали в пластины толщиной 12–15 мм. Пластины подвергали закалке и высокому отпуску по режимам, выбранным в зависимости от состава стали. Чтобы предотвратить отпускную хрупкость, стали с высоким содержанием примесей после отпуска охлаждали в воде. Для каждой серии сравниваемых составов в результате термообработки стремились получить близкий уровень прочности и примерно одинаковый размер исходного аустенитного зерна (6–7 баллов). У всех составов обеспечивалась сквозная закалка на мартенсит, и в отпущенном состоянии материалы имели однотипную и однородную структуру сорбита.

Подверженность радиационному охрупчиванию оценивали по изменению критической температуры хруп-

кости (T_K). Ее определяли как температуру, при которой величина ударной вязкости составляла 50% от максимального значения (в интервале вязкого разрушения). Испытания проводили на уменьшенных образцах (размером $5 \times 5 \times 27,5$ мм с V-образным надрезом глубиной 1 мм) в целях обеспечения полной идентичности условий облучения для каждой отдельной серии сравниваемых составов. Для этого все образцы размещались в общей экспериментальной сборке. Погрешность в определении T_K не превышала $\pm 10^\circ$. Свойства при растяжении определяли на образцах диаметром 3 мм с пятикратной рабочей длиной. Химический состав и исходные механические свойства исследованных сталей приведены в таблице.

Нейтронное облучение проводили в реакторе ВВР-М дозами $5 \cdot 10^{19}$ – $5 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² при температурах от 50° С (в потоке теплоносителя) до $\sim 400^\circ$ С. Повышенная температура создавалась за счет воздушного зазора между стенками ампулы и кассетой с образцами. В этом случае температуру контролировали термомпарами. Температура облучения не всегда оставалась постоянной, поэтому для приводимых ниже данных указываются интервалы, в пределах которых зарегистрированы отклонения.

Нейтронную дозу (по нейтронам с энергией свыше 1 Мэв) определяли на основании энерговыработки реактора за соответствующее время и предварительных измерений плотности потока в местах постановки образцов с дополнительным контролем по активационным мониторам, облучаемым вместе с образцами (использовалась пороговая реакция $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$). Погрешность в определении доз не превышала 20%.

Результаты и их обсуждение. Содержание никеля в исследуемых сталях варьировали от 0,1 до 3%, меди — от 0,04 до 1,1%, минимальное содержание фосфора составляло 0,005%, а максимальное — около 0,030%. Образцы ряда сталей (составы плавок № 1 и № 6) облучали при температуре $\sim 50^\circ$ С дозами $\sim 5 \cdot 10^{19}$ и $(4\text{--}5) \cdot 10^{20}$ нейтр/см². Анализ результатов испытаний показал, что рост T_K с увеличением дозы довольно хорошо соответствует зависимости $\Delta T_K \sim \Phi^{1/3}$ (где Φ — доза облучения в единицах 10^{18} нейтр/см²), установленной для стали 48ТС в интервале доз 10^{19} – 10^{21} нейтр/см² [3]. В связи с этим при последующем сопоставлении материалов за характеристику их радиационной стойкости был взят коэффициент радиационного охрупчивания (A), определяемый соотношением $A = \frac{\Delta T_K}{\Phi^{1/3}}$. Коэффициент A позволяет

сравнивать между собой разные материалы при заданной температуре облучения независимо от различия доз нейтронного облучения.

На рис. 1 показана зависимость A исследованных сталей от содержания в них никеля и меди при различном содержании примесей (главным образом, фосфора). Из представленных данных видно, что увеличение содержания никеля от 0,1 до 1,6% в стали, содержащей менее 0,010% фосфора (плавка № 1), приводит к пропорциональному росту A при температуре облучения 51° С (рис. 1, а, кривая 1). Аналогичная картина наблюдается и для повышения предела текучести

Химический состав и исходные механические свойства исследованных сталей

Номер плавки	Номер состава плавки	Весовое содержание элементов, %						Температура отпуска, °C	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	T_R , °C
		Ni	V	Cu	P	Sb *	Sn *			
1	1—1	0,10	0,04	0,20	0,009	0,0010	0,0018	620	59	—120
	1—2	0,56	0,04	0,20	0,009	0,0010	0,0018	640	65	—110
	1—3	1,08	0,04	0,20	0,009	0,0010	0,0018	640	69	—140
	1—4	1,60	0,04	0,20	0,009	0,0010	0,0018	640	66	—120
2	2—1	0,10	0,04	0,23	0,006	Не опр.	Не опр.	620	53	—90
	2—2	1,51	0,04	0,23	0,006	То же	То же	620	54	—110
3	3—1	0,10	0,34	0,23	0,007	Не опр.	Не опр.	670	54	—60
	3—2	1,30	0,34	0,23	0,007	То же	То же	660	63	—110
4	4—1	0,13	0,34	0,28	0,030	0,0030	0,0040	640	84	—40
	4—2	1,50	0,34	0,28	0,030	0,0030	0,0040	640	85	—60
	4—3	3,10	0,34	0,28	0,030	0,0030	0,0040	640	82	—70
5	5—1	0,10	0,30	0,04	0,005	Не обн.	0,0010	670	80	—100
	5—2	0,10	0,30	0,12	0,005	То же	0,0010	670	77	—90
	5—3	0,10	0,30	0,23	0,005	» »	0,0010	670	87	—70
	5—4	0,10	0,30	0,33	0,005	» »	0,0010	670	78	—80
	5—5	0,10	0,30	0,56	0,005	» »	0,0010	670	77	—90
	5—6	0,10	0,30	1,10	0,005	» »	0,0010	670	81	—80
6	6—1	1,60	0,14	0,04	0,025	» »	0,0010	630	93	—50
	6—2	1,60	0,14	0,35	0,025	» »	0,0010	630	95	—40

* Пределы чувствительности анализа по Sb равны 0,0005%, по Sn — 0,0003%.

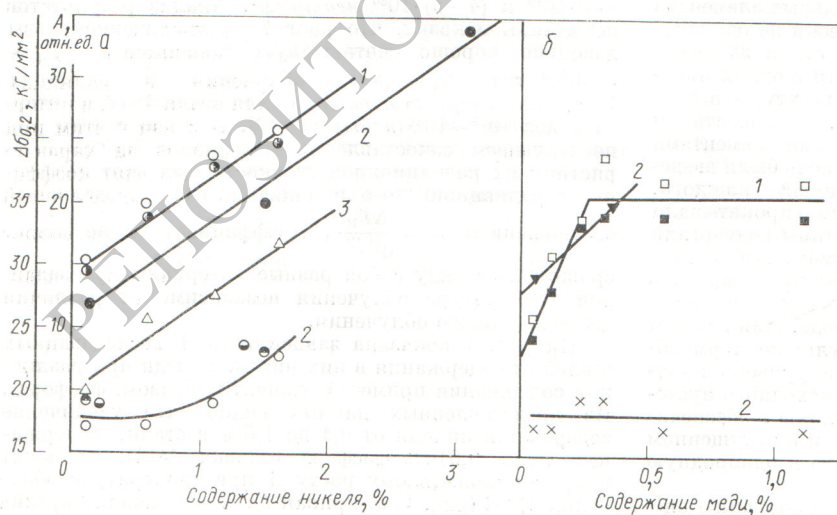


Рис. 1. Зависимость коэффициента A (1, 2) и повышения предела текучести (3) от содержания в стали никеля, меди и фосфора:
 1 — облучение при 50° C дозами $5 \cdot 10^{19}$ (○, □) и $(4 \div 5) \times 10^{20}$ (●, ■) нейтр/см²;
 2 — облучение при 300—350° C дозами $\sim 1 \cdot 10^{20}$ нейтр/см²; 3 — облучение при 50° C дозой $5 \cdot 10^{19}$ нейтр/см²; □, ○, △ — плавка № 1 (0,009% P), ●, ○ — плавка № 2 (0,006% P), ●, ○ — плавка № 3 (0,007% P), ●, ○ — плавка № 4 (0,030% P), □, ■, × — плавка № 5 (0,005% P), ▽ — плавка № 6 (0,025% P).

(см. рис. 1, а, кривая 3). При повышении температуры облучения до 300—350° С у этой же серии составов значения A существенно уменьшаются вследствие ослабления эффекта охрупчивания. Зависимость величины A от концентрации оказывается менее резко выраженной, хотя при повышении содержания никеля до 1—1,5% видна тенденция роста A , подтверждаемая данными по сталям плавки № 2 и № 3 (см. рис. 1, а). Сопоставляя последние между собой, можно попутно отметить, что изменение содержания ванадия в пределах 0,04—0,34% не сказывается заметным образом на величине A .

У стали с содержанием 0,1—3% никеля в присутствии повышенного количества примесей (плавка № 4), помимо более значительного охрупчивания, следует отметить линейную зависимость A от концентрации никеля при температуре облучения 300—350° С (см. рис. 1, а).

Увеличение содержания меди в стали с 0,005% фосфора (плавка № 5) при низкотемпературном облучении вызывает пропорциональное повышение охрупчивания до концентрации ~0,3%, после чего изменения прекращаются (см. рис. 1, б, кривая 1). Добавление 0,3% меди в сталь увеличивает A в два с лишним раза по сравнению со значением A для стали с 0,04% меди. После облучения при 300—350° С у всех составов стали плавки № 5 значения A весьма низкие и влияния содержания меди не наблюдается. График зависимости A от температуры облучения в интервале 50—400° С показывает (рис. 2), что усиление охрупчивания, связанное с легированием стали медью и никелем, при повышении температуры облучения быстро спадает. Значения A для сталей с разным содержанием меди можно считать одинаковыми с точностью до ошибки эксперимента уже начиная с температуры выше 250° С.

В присутствии 0,025% фосфора увеличение содержания меди от 0,04 до 0,35% (плавка № 6), так же как и увеличение содержания никеля, вызывает заметный рост A при температуре облучения 300—350° С (см. рис. 1, б).

Таким образом, приведенные результаты подтверждают сведения об усилении радиационного охрупчивания стали при повышенном содержании меди и фосфора. Установлено также, что к числу элементов, усиливающих это охрупчивание, относится и никель. Как медь, так и никель (при низком содержании в стали фосфора и других примесей) усиливают охрупчивание при низкотемпературном облучении, причем этот эффект термически нестабилен и с повышением температуры облучения довольно быстро исчезает. При наличии в стали примесей влияние меди и никеля выявляется и при повышенной температуре облучения.

Основное различие между двумя сопоставляемыми элементами заключается в характере зависимости охрупчивания от концентрации этих элементов. Если иметь в виду температуру отпуска стали с переменным содержанием меди (670° С), то точку изгиба на кривой 1 рис. 1, б, соответствующую содержанию 0,25—0,35% Cu, целесообразно сравнить с пределом растворимости меди в α -железе, составляющим ~0,3% при температуре 700° С [4]. Близость значений дает основание предполагать, что на радиационное охрупчивание стали влияет только медь, растворенная в феррите, причем в этих условиях влияние меди оказывается в восемь—десять раз более эффективным, чем влияние равного количества никеля.

Выполненные эксперименты, разумеется, недостаточны для выяснения причин обнаруженных эффектов. Можно лишь отметить, что усиление охрупчивания за счет добавок никеля коррелирует с наблюдающимся

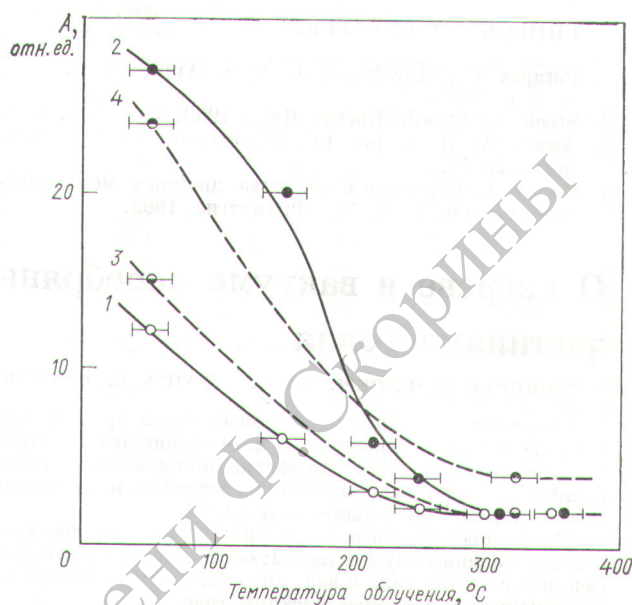


Рис. 2. Влияние температуры облучения на величину A сталей с различным содержанием никеля и меди: 1 — состав 5—1; 2 — состав 5—4; 3 — состав 1—1; 4 — состав 1—3.

одновременно ростом радиационного упрочнения стали. Этот факт согласуется с теоретическим выводом относительно связи между увеличением предела текучести облученной стали и повышением ее температуры перехода из вязкого состояния в хрупкое [5]. Однако до сих пор неизвестно, каким образом никель и медь вызывают усиление радиационной повреждаемости феррита. Теоретическая модель радиационного упрочнения бинарного твердого раствора предложена в работе [6]. Эта модель основана на идее закрепления дислокаций межузельными атомами растворенного элемента, отличающимися по диффузионной подвижности от атомов основы раствора. Упрочнение по этому механизму пропорционально различию атомных радиусов компонентов. В этой связи следовало бы ожидать, что растворенный никель будет сильнее увеличивать радиационное упрочнение феррита, чем медь, так как атомные радиусы меди и железа практически одинаковы (1,413 и 1,411 Å соответственно), а никель имеет меньший атомный радиус (1,377 Å) [7]. По нашему мнению, более вероятно, что никель и медь, а возможно и примеси типа фосфора влияют на охрупчивание и упрочнение стали под облучением через участие в формировании комплексных радиационных дефектов, по преобладающему мнению [8, 9] ответственных за изменения механических свойств металлов в частности Fe.

Таким образом, поставленные эксперименты приводят к выводу, что максимальное очищение стали от фосфора а также от сурьмы, олова, мышьяка может рассматриваться как наиболее перспективный способ повышения радиационной стойкости сталей. Тем самым открывается возможность легирования корпусной стали никелем без опасения потери устойчивости против радиационного охрупчивания.

Поступило в Редакцию 4/II 1974 г.
В окончательной редакции 20/VI 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potapov U., Hawthorne J. Nucl. Appl., 1969, v. 6, N 1, p. 27.
2. Steele L. Atomic Energy Rev., 1969, v. 7, N 2, p. 3.
3. Амаев А. Д. и др. IV Женевская конф., 1971, докл. № 705.
4. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. II. М., Физматгиз, 1962.
5. Cottrell A. Symp. on Steels for Reactor Pressure Circuits. British ISI, Special Report-69 (1961), p. 281.
6. Орлов А. Н., Рыбин В. В. «Физика металлов и металловедение», 1972, т. 33, вып. 2, с. 253.
7. Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. Т. 1. М., «Мир», 1967.
8. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М., «Мир», 1971.
9. Eyre B., Bartlett A. Philos. Mag., 1965, v. 12, N 146, p. 261.

О нагреве в вакууме серебряных пленок с внедренными частицами гелия

ТИЩЕНКО Л. П., ПЕРЕГОН Т. И., ЗАЦ А. В., ФОГЕЛЬ Я. М., МАРТЫНОВ И. С., СЕРЮГИН А. Л. УДК 539.216.2

Спектрам десорбции внедренных газов при нагреве металла в вакууме посвящено много работ (см., например, монографию [1]). Диффузионное движение внедренных атомов газа приводит, в частности, к образованию в металле пузырьков газа [2, 3].

Цель поставленных экспериментов заключалась в сопоставлении двух явлений: образования пузырьков газа и десорбции газа в вакууме при нагреве металлов, содержащих внедренные частицы газа.

Исследовались серебряные пленки толщиной 700—900 Å, которые содержали частицы гелия, внедренные при комнатной температуре путем облучения пучком ионов He^+ с энергией 7—10 кэВ при плотности тока $\sim 0,1 \text{ мкА/см}^2$. В этом случае удовлетворялось условие $\lambda/d \approx 1$ (λ — средняя длина пробега ионов He^+ в серебре, d — толщина пленки). Установка для облучения пленок описана в работе [4]. Дозы ионов He^+ составляли $\sim 1 \cdot 10^{13}$, $7 \cdot 10^{15}$ и $3 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$ (пленки, облученные этими дозами, обозначим А, Б и В соответственно).

Пленки получали путем осаждения серебра (чистота 99,99%) на пленку фенолформальдегидного лака. После растворения подложки серебряные пленки вылавливали на слюдяные пластинки с отверстиями, высушивали и помещали в установку для облучения.

Для изучения спектра десорбции гелия облученные пленки снимали с отверстий слюдяной пластинки и загружали в специальную установку, собранную на базе гелиевого течеискателя ПТИ-7А. Спектры десорбции гелия в интервале 290—1370° К регистрировались на ленте потенциометра *. В этих экспериментах скорость нагрева пленки составляла $\sim 1^\circ \text{ К/сек}$. Электронно-микроскопическое изучение облученных пленок проводилось с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100В.

Спектры десорбции гелия из пленок, облученных тремя различными дозами, приведены на рис. 1 в виде кривых $\alpha(T)$. Величина $\alpha = N(T)/Q$, где N — число атомов гелия, десорбирующихся с 1 см^2 поверхности пленки в 1 сек при температуре T ; Q — число атомов гелия, освобождающихся при полном испарении пленки.

Электронно-микроскопические снимки показали, что в пленках А, Б и В, облученных при комнатной температуре, пузырьки гелия не образуются. В пленке А пузырьки гелия не образовывались и при нагреве их в вакууме до 1100° К. Однако после прогрева в вакууме пленок Б и В в них наблюдалось появление пузырьков гелия (рис. 2). Температура нагрева пленок Б и В составляла ~ 570 и 670° К соответственно; в этом случае диаметр пузырьков достигал $\sim 20 \text{ Å}$. При дальнейшем увеличении температуры нагрева средний диаметр пузырьков гелия возрастал (см. таблицу), а концентрация уменьшалась.

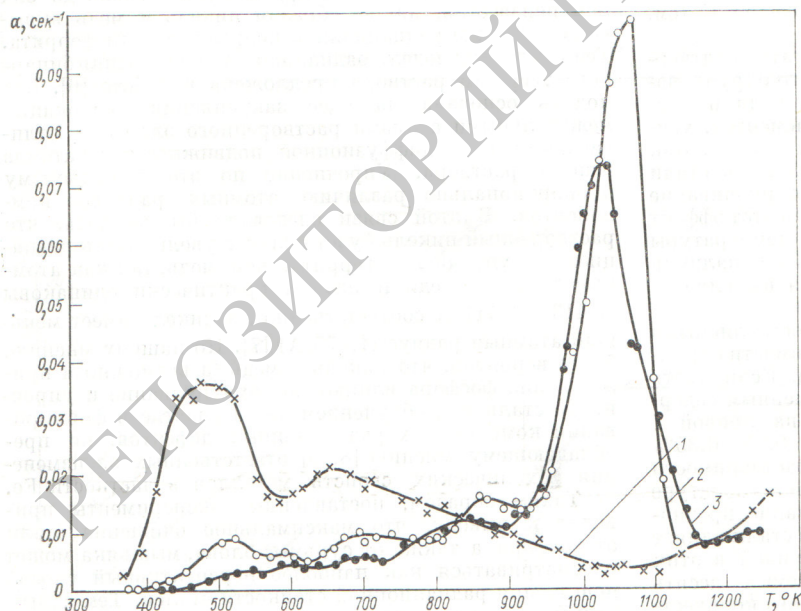


Рис. 1. Спектры десорбции гелия из пленок серебра:

1 — пленка А, $d = 900 \text{ Å}$, энергия ионов He^+ $E = 10 \text{ кэВ}$; 2 — пленка Б, $d = 800 \text{ Å}$; $E = 8 \text{ кэВ}$; 3 — пленка В, $d = 800 \text{ Å}$, $E = 8 \text{ кэВ}$; скорость нагрева пленок А, Б и В 1° К/сек .

* В интервале 800—1370° К наблюдалось заметное испарение серебра и уменьшение толщины пленки.