

СНИЖЕНИЕ ПОРОГА ОХРУПЧИВАНИЯ ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЗАКАЛКИ ИЗ МЕЖКРИТИЧЕСКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР

*Б.Н.Гощицкий, В.В.Сагарадзе, И.И.Косицына, Ю.Н.Зуев *, А.В.Козлов **, Ю.И. Филиппов*

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**ВНИИ Технической физики, РФЯЦ, Снежинск, Россия*

***Свердловский филиал НИКИЭТ, Заречный, Россия*

Исследованы структура и механические свойства реакторной стали MANET-II (10X11ГНМФ) после различных термических обработок. Показано преимущество закалки из межкритического интервала температур с последующим высоким отпуском, что позволяет снизить порог хладноломкости стали. Положительное влияние закалки из межкритического интервала на температуру охрупчивания сохраняется после облучения быстрыми нейтронами при 70°C (флюенс 5×10^{20} нейтр./см²).

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из недостатков реакторных нержавеющей сталей с ОЦК-решеткой является чрезвычайно сильное повышение порога хладноломкости (на 100...200 °С) при нейтронном облучении до повреждающих доз 0,2...2 смещений на атом (сна). Как было показано в работе [1], повышение порога хладноломкости при облучении часто связано с наличием бора в ферритных и мартенситных реакторных сталях. Легирование бором обычно производится с целью их пластифицирования в результате вытеснения бором вредных примесей (S, P и др.) с границ зерен [2]. Однако при облучении нейтронами находящиеся на границе зерен изотопы ¹⁰B превращаются в гелий, который образует гелиевые пузырьки и вызывает резкое охрупчивание стали. В сталях типа 10X10ГНМФ (MANET-I и MANET-II) с 0,007...0,008 мас.% бора при нейтронном облучении (250 °С, доза 2,4 сна) образуется 70-85 аррм гелия и происходит повышение порога хладноломкости на 190...210 °С. В то же время в малоактивируемой нержавеющей стали 0RNL 3791 (10X9B2Ф), содержащей менее 0,001 мас.% бора, температура вязко-хрупкого перехода повышается всего на 45 °С в аналогичных условиях нейтронного облучения, когда образуется менее 10 аррм гелия [1]. Таким образом, задержать радиационно-индуцируемое охрупчивание реакторных нержавеющей сталей с ОЦК-решеткой можно, исключив из их состава бор. Однако в известных ферритных и мартенситных не легированных бором реакторных сталях температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому достаточно высока и без облучения. Все это требует проведения исследований по снижению порога хладноломкости реакторных сталей в исходном (необлученном) состоянии. Известным способом увеличения ударной вязкости, ослабления склонности к отпускной хрупкости и снижения порога хладноломкости конструкционных сталей является закалка из межкритического интервала температур (МКИТ) [3,4]. Однако применительно к высокохромистым реакторным сталям эффективность этого метода не изучена.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованию подвергалась малоуглеродистая (0,10 мас.% C) высокохромистая (10,4 мас.% Cr) реакторная сталь MANET-II (Martensite for Next European Torus), содержащая Mn, Ni, V, Mo. Химический состав стали приведен в табл.1. Сталь была прокована при 1150-1050 °С на прутки сечением 15x15 мм, прокатана при 1150-1100 °С на заготовки для образцов сечением 5x10 и 5x5 мм. Дилатометрические исследования проводили на дилатометре Шевенара со скоростью нагрева 8 °С/мин и на автоматическом дилатометре ДЛ-1500 RH со скоростью нагрева и охлаждения 3 °С/мин в температурном интервале от 20 до 1000 °С с использованием недифференциальных головок, фиксирующих истинное расширение. Магнитометрические измерения выполняли на баллистическом магнитометре Штейнберга-Зюзина. В качестве эталона служил образец той же стали после закалки и последующего высокого отпуска (750 °С, 2 ч). Структуру анализировали с помощью световой микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе JEM-200CX. Нейтронное облучение ударных образцов проводили в реакторе ИИВ-2М при ~70 °С. Флюенс быстрых нейтронов составлял 5×10^{20} нейтр./см², что соответствовало повреждающей дозе 0,25 сна. Механические свойства при одноосном растяжении определяли при комнатной температуре на пятикратных образцах диаметром 3 мм. Измерение ударной вязкости осуществляли на стандартных образцах размером 5x10x55 мм с V-концентратором в интервале температур -100... +60 °С. Ударную вязкость после облучения измеряли при +20...+110 °С с заранее нанесенным электроискровым способом надрезом глубиной 0,5 мм. Суммарное время транспортировки образца из термокриокамеры на опоры до момента удара составлял 2...3 с. При этом скорость измерения температуры образца равнялась 0,3...0,5 °С/с. Время выдержки образца в термокриокамере, необходимое для термостатирования образца, составляло 15 мин.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Изменение структуры и механических свойств при закалке из межкритического интер-

вала температур

Критические точки стали MANET-II, определяемые по дилатограмме (рис.1), зависят от скорости нагрева. Они имеют следующие значения при скорости нагрева и охлаждения 8 °С/мин: $A_{c1} = 810$ °С, $A_{c3} = 825$ °С, $M_n = 360$ °С. Кроме того, $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение имеет изотермическую кинетику и может разви-

ваться даже при температурах чуть ниже указанного значения A_{c1} . Так, в процессе выдержки при температуре 800 °С $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение начинает развиваться через 20 мин и заканчивается через 2 ч (см. вставку на рис.1). В процессе выдержки при температуре 750 °С практически не происходит изотермического фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$.

ТАБЛИЦА 1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТАЛИ MANET-II (10X11ГНМФ) (МАС.%)

C	Cr	Mn	Ni	Si	V	Mo	S	P	B	Nb	Al
0,10	10,4	0,76	0,65	0,18	0,22	0,58	0,005	0,005	0,0075	0,16	0,05

Сталь имеет довольно узкий межкритический интервал, равный 15 °С, что затрудняет получение заданного количества аустенита при проведении закалки из МКИТ, поэтому $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение осуществляли при изотермических выдержках ниже температуры A_{c1} . После двойной закалки (965 °С, 1 ч, вода +1075 °С, 0,5 ч, вода), рекомендованной для MANET-II в работе [1], в структуре стали (рис.2а) наблюдается дислокационный реечный мартенсит. Ширина реек составляет 300...900 нм, границы мартенситных пакетов и границы зерен практически свободны от выделений. Иногда встречаются крупные первичные карбиды MeC кубической формы, нерастворившиеся при нагреве под закалку. Размер зерна стали составляет около 30 мкм. Как следует из дилатометрических и структурных исследований, почти весь аустенит при закалке превращается в мартенсит. Этим объясняется высокая твердость закаленной стали 39 ед. HRC (табл.2). Как видно из табл. 2, высокий отпуск при температуре 750 °С в течение 2 часов, обычно применяемый для MANET-II [1,5], приводит к снижению твердости до 20 ед. HRC. После такой термообработки достигаются следующие прочностные свойства (табл.3): временное сопротивление разрушению $\sigma_b = 730$ МПа, условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 550$ МПа при высокой пластичности (относительное удлинение $\delta = 18$ %, относительное сужение $\Psi = 76$ %). Структура представляет собой отпущенный мартенсит с выделившимися при отпуске карбидами $Me_{23}C_6$ размером 20-30 нм (см.рис. 2,а). При отпуске развиваются процессы, связанные с перераспределением и частичной аннигиляцией дислокаций, приводящие к тому, что внутри мартенситных реек возникают новые, свободные от дислокаций субзерна. При нагреве стали в межкритический интервал температур (МКИТ) или при изотермических выдержках вблизи A_{c1} начинает развиваться $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, а не превратившийся мартенсит отпускается. После выдержки 20 мин при 810 °С и последующего охлаждения в воду твердость стали снижается с 39 до 28 ед. HRC. После часовой выдержки при этой же температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение происходит полностью, и при последующем охлаждении вновь получается закаленный мартенсит с твердостью 35 ед. HRC, это лишь на 4 ед. меньше, чем после высокотемпературной закалки (см.табл. 2). Это, по-видимому, связано с некоторым обеднением твердого раствора по угле-

роду из-за выделения карбидов.

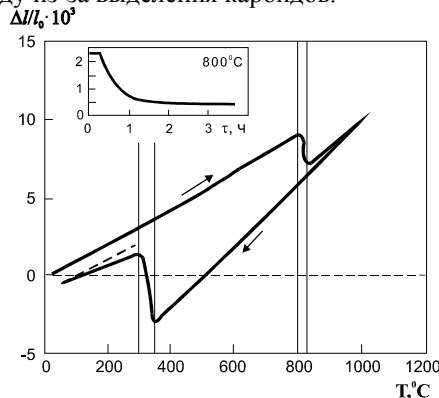


Рис. 1. Дилатометрическая кривая стали MANET-II (10X11ГНМФ). Предварительная обработка: закалка-965 °С, 0,5 ч, вода (3₁) + закалка 1075 °С, 0,5 ч, вода (3₂)

После такой закалки (810 °С, 1 ч) сталь имеет самую высокую прочность: $\sigma_b = 1140$ МПа $\sigma_{0,2} = 660$ МПа и несколько более низкую пластичность: $\delta = 13$ %, $\Psi = 65$ % (см. табл. 3). В структуре наблюдаются кристаллы реечного мартенсита с повышенной плотностью дислокаций, присутствуют также карбиды $Me_{23}C_6$. Выдержки при температуре 790 °С в течение 1 и 2 ч приводят к частичному $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению (на 30-50 %), а также одновременно к отпуску оставшегося мартенсита. При последующем охлаждении аустенит превращается в свежезакаленный мартенсит. Твердость после этих термических обработок, соответственно, равна 25 и 27 ед. HRC, что больше, чем после высокого отпуска при 750 °С, 2 ч (20 ед.HRC) (см. табл. 2). Прочностные свойства так же, как твердость, после двухчасовой выдержки несколько выше, чем после часовой выдержки при одинаковой пластичности (см.табл. 3). В структуре наблюдается "старый" отпущенный малодислокационный мартенсит и "новый" свежезакаленный мартенсит (см. рис.2,б). В стали после закалки из МКИТ остается небольшое количество остаточного (обращенного) аустенита. Как показывают магнитометрические измерения, его количество не превышает 2,5 %. Аустенит располагается между мартенситными кристаллами в виде редких тонких прослоек шириной 30-80 нм.

На образцах, прошедших закалку из МКИТ (810 °С, 0,5 ч и 790 °С, 1 ч), исследовали влияние последующего отпуска (при температурах 250, 600, 700, 750 °С, выдержка 1 ч) на структуру и твердость стали. Низкий отпуск не приводит к заметным измене-

ниям в структуре, почти не изменяется твердость материала (см.табл.2), так как, по-видимому, происходит лишь снятие внутренних напряжений. С повышением температуры отпуска твердость падает, и после отпуска при 750 °С становится равной 13 ед. HRC (94 HRB), что на 7 ед. меньше, чем после такого же отпуска, но без предварительной закалки из МКИТ. Сталь MANET-II после первичной закалки, повторной закалки из МКИТ и последующего высокого отпуска имеет самую высокую пластичность ($\delta = 20\%$, $\Psi = 75\%$) (см. табл. 3). В структуре наблюдаются пластины отпущенного мартенсита с карбидами $Me_{23}C_6$ по границам (рис.2в). В мартенситных рейках происходят процессы полигонизации, уменьшается плотность дислокаций, поэтому хорошо видны как дислокационная структура, так и образовавшиеся новые субзерна, на которые разбиваются рейки. При нагреве до 790 и 700 °С не происходит образования рекристаллизованного феррита. По-видимому, полигонизация снижает стимул к рекристаллизации феррита, а карбиды, выделившиеся при отпуске, препятствуют росту новых зерен. Важно отметить, что при переходе от мартен++++++ситной структуры к ферритной обычно повышается температура порога хладноломкости [1]. Но в исследованной стали при всех обработках мартенситные рейки сохраняются. Согласно магнитометрическим исследованиям в структуре стали остается около 2,5 % аустенита. Такое малое количество аустенита не может заметно повлиять на значения ударной вязкости. Повышение ударной вязкости наблюдали авторы работы [6] для стали, содержащей в структуре более 30% обращенного аустенита.

3.2 ИЗМЕНЕНИЕ ПОРОГА ХЛАДНОЛОМКОСТИ СТАЛИ MANET-II ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ ИЗ МКИТ И НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В табл. 4 приведены значения ударной вязкости при комнатной температуре и при -50° С для стали MANET-II после различных термических обработок: закалка + высокий отпуск, закалка + закалка из МКИТ, закалка + закалка из МКИТ + высокий отпуск. Видно, что закалка из МКИТ с последующим высоким отпуском повышает ударную вязкость KCV при -50° С (1,29 МДж/м²) по сравнению с общепринятой термической обработкой (0,60 МДж/м²). На рис. 3,а представлена температурная зависимость ударной вязкости стали MANET-II для двух вариантов обработки: обычной и предложенной в данной работе. По серийным кривым ударной вязкости была определена температура вязкохрупкого перехода T_x как температура, соответствующая уменьшению ударной вязкости на 60 % [7]. После термообработки, включающей закалку из МКИТ и высокий отпуск, $T_x = -60$ °С, после общепринятой обработки $T_x = -20$ °С. Причину снижения порога хладноломкости хромистой мартенситной стали при использовании закалки из МКИТ можно объяснять, следуя авторам [7,8], возрастанием скорости диффузии фосфора по вновь образованным гетерофазным α/γ -границам при выдержке в двухфазной области и достижением более равномерного распределения элементов (особенно фосфора) в объеме исходных зерен. Кроме того, в межкритическом интервале температур происходит обогащение углеродом и обеднение хромом аустенита и соответственно образование более высокоуглеродистого мартенсита после закалки.

Таблица 2

Твердость стали manet -II после различной термообработки

Термическая обработка	Твердость, ед.HRC
Закалка (З ₁)- 965 °С, 1 ч+Закалка (З ₂) -1075 °С, 0,5 ч	39
З ₁ +З ₂ + Отпуск -750 °С, 2 ч	20
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -810 °С, 0,3 ч	28
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -810 °С, 1 ч	35
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 2 ч	27
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 1 ч	25
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -810 °С, 0,3 ч + Отпуск -750 °С, 1 ч	(94HRB) 13
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -810 °С, 0,3 ч + Отпуск -600 °С, 1 ч	24
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 1 ч + Отпуск -250 °С, 2 ч	28
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 1 ч+ Отпуск -750 °С, 1 ч	(94HRB) 13
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 1 ч+ Отпуск -700 °С, 1 ч	(94HRB) 17
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 1 ч+ Отпуск -600 °С, 1 ч	20
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -810 °С, 0,3 ч + Отпуск -250 °С, 2 ч	25

Таблица 3

Механические свойства стали MANET-II после различных термообработок

Термическая обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %
З ₁ +З ₂ + Отпуск -750 °С, 2 ч	730	550	18	76
З ₁ +З ₂ +Закалка МКИТ -790 °С, 2 ч	1010	640	13	72

Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -790 °С,1 ч	970	600	14	73
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -810 °С,1 ч	1140	660	13	65
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ-790°С,1 ч+Отпуск-700 °С,1 ч	680	540	20	75
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -810 °С, 0,5 ч+	680	520	20	75

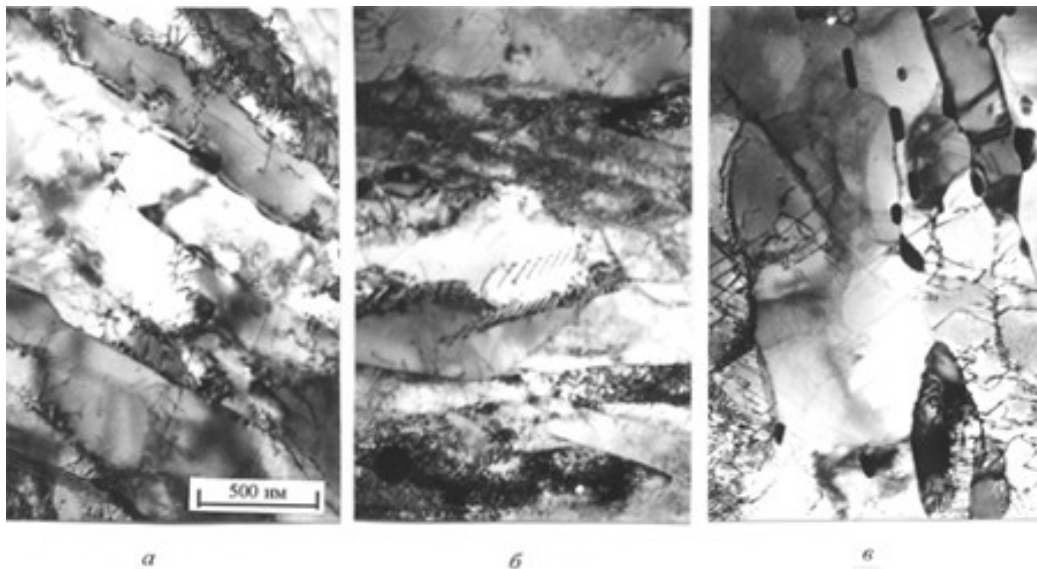


Рис. 2. Структура стали MANET-II после различных термообработок: а – закалка-965 °С, 0,5 ч, вода (Z_1) + закалка-1075 °С, 0,5 ч, вода (Z_2) + отпуск 750 °С, 2 ч; б – $Z_1 + Z_2$ + закалка из межкритического интервала температур (МКИТ) -790 °С, 1ч; в – закалка МКИТ + отпуск -700 °С, 1ч.

Таблица 4

Ударная вязкость KCV стали MANET-II после различных обработок

Термическая обработка	KCV ₊₂₀ , МДж/м ²	KCV ₊₂₀ , МДж/м ²
Z_1+Z_2 + Отпуск -750 °С, 2 ч	1,60	0,60
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -790 °С, 2 ч	1,06	0,06
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -790 °С, 1 ч	0,98	0,11
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -810 °С, 1 ч	0,94	0,08
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -790 °С,1 ч+Отпуск 700 °С,1 ч	1,70	1,29
Z_1+Z_2 +Закалка МКИТ -810 °С, 0,3 ч + Отпуск -750 °С,1 ч	1,65	0,85

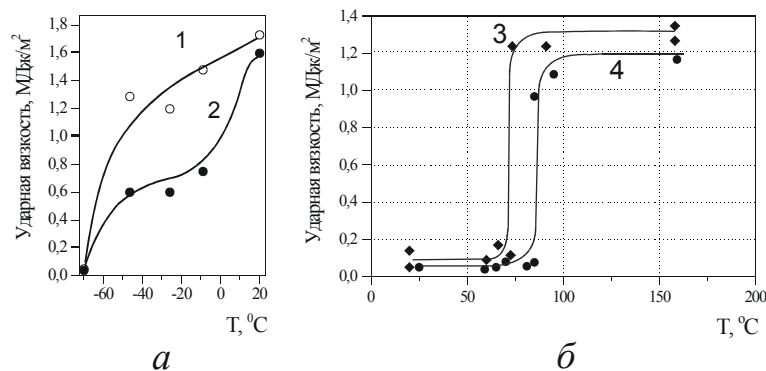


Рис. 3. Температурная зависимость ударной вязкости необлучённой (а) и облучённой (б) стали 10X22ГНМФ (флюенс $5 \cdot 10^{20}$ нейтр./см², температура облучения ~ 70°С):
1, 3 - предложенная термообработка (Z_1+Z_2 +(790°С-1ч)+(700°С-1ч));
2, 4 - традиционная термообработка (Z_1+Z_2 +(750°С-2ч))

Электронно-микроскопические исследования показали, что при нагреве в межкритический интервал часть исходного мартенсита превращается в аустенит, обогащенный углеродом, поэтому возникающий из него при последующей закалке мартенсит имеет повышенную прочность, частично сохраняющуюся и после отпуска при 700 °С. Другая часть ис-

ходного мартенсита при нагреве до температур межкритического интервала не превращается в аустенит, а испытывает высокий отпуск, при котором происходит полигонизация в более полной степени, чем в результате обычно применяемого отпуска при 750 °С. По-видимому, повышение ударной вязкости стали после закалки из МКИТ объясняется сочета-

нием в структуре прочного реечного мартенсита с пластичными прослойками полигонизованной α -фазы. По-видимому, композиция из высокоотпущенного при 790 °С малоуглеродистого мартенсита и отпущенного при 700 °С «свежего» мартенсита с карбидами, имеющая более низкую твердость и более высокую пластичность, обладает пониженным порогом хладноломкости.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение закалки из межкритического интервала температур с последующим высоким отпускком позволяет снизить порог хладноломкости нержавеющей хромистой мартенситной стали MANET-II (10X11ГНМФ) на 40 °С, что может быть использовано и для других мартенситных реакторных сталей, легированных и не легированных бором. Более низкий температурный порог охрупчивания в стали MANET-II, закаленной из МКИТ, сохраняется и после нейтронного облучения при 70 °С (флюенс 5×10^{20} нейтр./см²). Авторы выражают признательность Пархоменко В.Д. за помощь в проведении работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-17341).

ЛИТЕРАТУРА

10.

1. V. Rieth, D. Dafferner, H. Rohrig Embrittlement behavior of different international low activation alloys after neutron irradiation.- *J. Nucl. Mat.*, 1998, v.258-263, p.1147-1152.
2. М.П. Браун *Микролегирование стали*.- Киев: «Наукова думка», 1982..
3. А.М. Полякова, В.Д. Садовский «Межкритическая закалка» конструкционных сталей.- *МиТОМ*. 1970, №1, с.5-8.
4. В.М. Счастливец., Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева и др. Структурная наследственность и интеркристаллитная хрупкость в высокопрочной низкоуглеродистой легированной стали.- *ФММ*. 1995, т.80, в.6, с.96-107.
5. E. Dequidt, J. Arroyo, M. Schirra The mechanical behavior of newly designed low activation high-chromium martensitic steels.- *J. Nucl. Mat.*-1991, v. 179-181, p.659-662.
6. В.М. Счастливец Ю.В. Калетина, И.Л. Яковлева и др. Устойчивость ревертированного аустенита и его влияние на ударную вязкость стали 03X11Н8М2Ф. *ФММ*, 1989, т.67, в.2, с.365-372.
7. М.Л. Берштейн, В.А. Займовский Механические свойства металлов.- М.: «Металлургия», 1975.
8. П.Л.Грузин, В.В.Мураль Диффузия фосфора в перлитной и двухфазной α - γ области. *МиТОМ*. 1968, №2, с.13-16.
- 9.