

МАЛОАКТИВИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ХРОМА



Н.Н. Пилипенко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, Украина; E-mail: pilipenko-nn@rambler.ru

В данном аналитическом обзоре проведен анализ поведения под облучением ряда малоактивируемых сплавов на основе хрома. Рассмотрены особенности эволюции микроструктуры этих сплавов под действием облучения и их связь с радиационной стойкостью. Описаны новые дисперсно-упрочненные сплавы на базе хрома, которые показывают хорошие механические свойства в исходном состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из основных проблем атомной энергетики является разработка новых конструкционных материалов для активных зон атомных реакторов, так как именно эти материалы определяют безопасность и экономичность ядерной энергетики. Важнейшим направлением разработки конструкционных материалов в настоящее время являются малоактивируемые материалы, которые имеют малый срок спада наведенной активности.

Перспективными возможными конструкционными материалами данного направления могут быть хром и сплавы на его основе, так как хром обладает хорошими малоактивируемыми свойствами[1]

Использование данных материалов требует знания целого ряда физико-механических свойств.

1. МАТЕРИАЛЫ
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав малолегированных сплавов на основе хрома приведен в табл. 1. На рис. 1 представлены фотографии этих сплавов, причем их структура является ячеистой, и плотность дислокаций внутри ячейки составляет 10^8 и 10^{11} см⁻² на границах зерен. Также для этих сплавов имеются выделения в основном La₂O₃ и Ta₂O₅, размеры которых от 0,1 до 10 мкм.

Для исследования процессов набухания этих сплавов использовались образцы в виде дисков диаметром 3 мм и толщиной 0,1 мм, которые облучались ионами Cr⁺³ на ускорителе ЭСУВИ энергией 3 МэВ интервале температур 400...800 °С до доз 1...150 сна. Структурно-фазовые изменения исследовались на электронном микроскопе JEM-100СХ. Механические свойства в исходном и

облученном состоянии определялись из диаграмм растяжения при скорости деформации 2 мм/мин на образцах с рабочей частью 10x3,5x0,25 мм [2]. В облученных образцах (до 1...2 сна) концентрации дислокаций возрастают по сравнению с необлученными (рис.1) [2]. При этом сначала образуются петли Франка в плоскостях {111} с вектором Бюргерса $\frac{a}{3}\langle 112 \rangle$ и значительно меньшая часть совершенных петель - в плоскости {110} с вектором Бюргерса $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$. При повышении дозы происходит трансформация петель Франка в совершенные петли: при дозах 5...10 сна плотности тех и других примерно одинаковы, а при 20...30 сна плотность петель Франка составляет 70%. Следует отметить высокую устойчивость дислокационных петель в хромовых сплавах даже при облучении до 180 сна, вместе с сильно развитой пористой структурой в хrome «выживают» дислокационные петли.

Как и в других тугоплавких материалах с ОЦК-решеткой, начиная с дозы 1...2 сна, в хромовых сплавах зарождаются мелкие поры и новые частицы выделений; для них характерно равномерное распределение пор в объеме с узким спектром у сплавов ХР-3 и ВХ-2К и с двумя пиками распределения пор по размерам у сплава ВХМ. Структура облученного сплава ВХ-2К характеризуется упорядочением и образованием решетки пор. Основные изменения параметров и величины набухания в зависимости от температуры и дозы облучения для сплава ВХ-2К приведены на рис.2, причем они могут быть обобщены для других малолегированных хромовых сплавов.

Таблица 1

Химический состав малолегированных сплавов на основе хрома

Сплав	Содержание элементов в мас.%									
	Fe	La	Ta	V	Re	Zr	C	O	N	H
ВХ-2К	-	0,3...0,4	0,3...0,5	0,3...0,5	-	-	0,001... 0,01	0,001... 0,03	0,002... 0,1	0,001
ХР-3	0,2...0,5	0,2...0,5	-	-	-	-	0,01... 0,02	0,005... 0,08	0,005... 0,04	0,001

VXM	-	0,1...0,2	0,1...0,4	0,5...0,6	0,2...0,4	0,05... 0,07	0,005	0,006	0,01	0,001
-----	---	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------------	-------	-------	------	-------

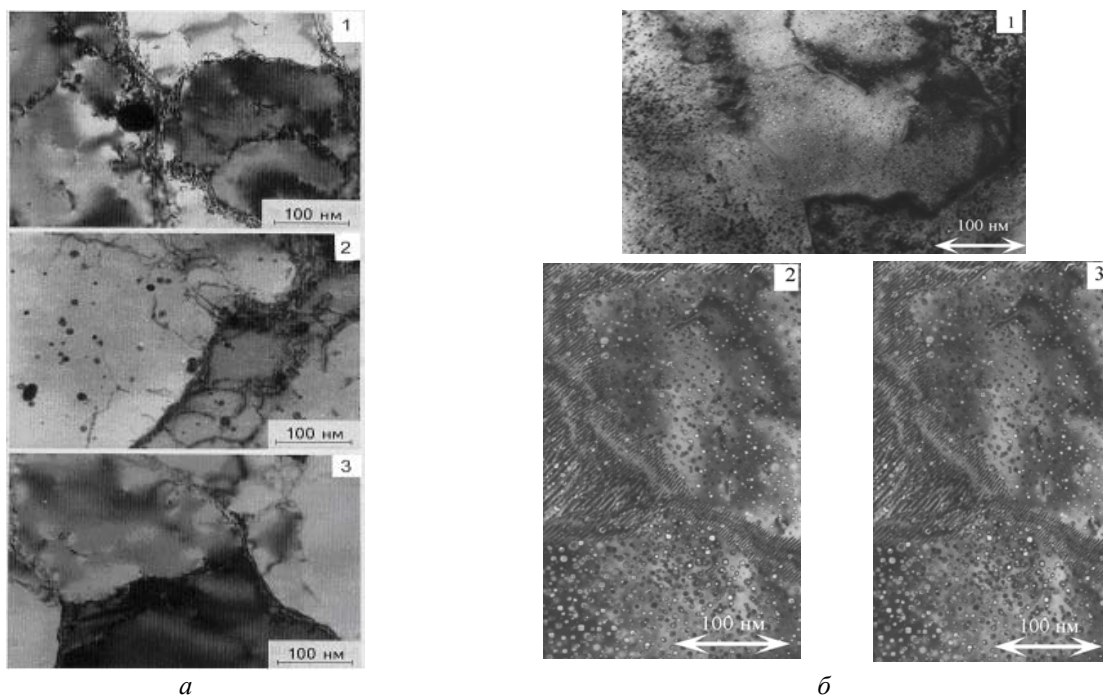


Рис.1. Структура малолегированных хромовых сплавов (1 – сплав ВХ-2К, 2 – сплав ВХМ, 3 – сплав ХР-3):
а - в деформированном и подвергнутом последующему отжигу состоянии;
б - облученном ионами Cr^{3+} до дозы 100 сна при $T=600\text{ }^{\circ}C$

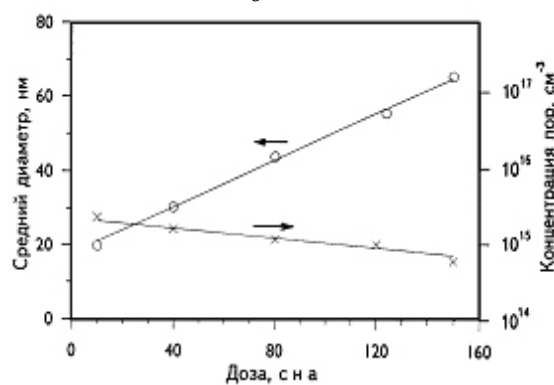
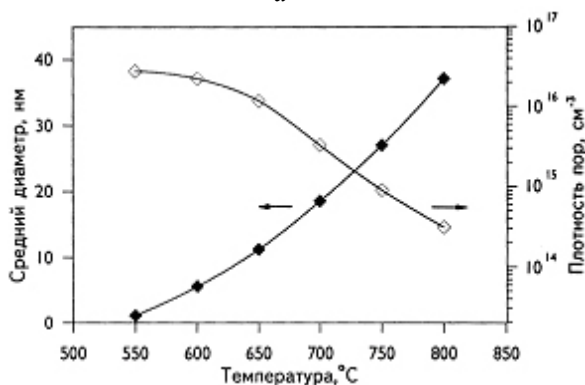
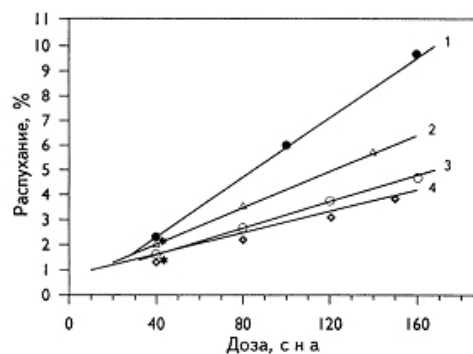
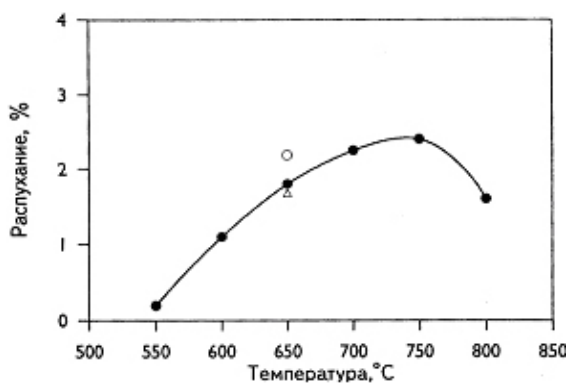


Рис.2. Температурная зависимость распухания сплавов на основе хрома (а) (Cr^{3+} , $E=3\text{ МэВ}$, $D=40\text{ сна}$):
● – ВХ-2К, ○ – ВХМ, Δ – ХР-3; зависимость среднего диаметра пор в сплаве ВХ-2К от температуры (в)
(Cr^{3+} , $E=3\text{ МэВ}$, $D=40\text{ сна}$); дозная зависимость распухания сплава ВХ-2К (б): 1 – ВХ-2К (750 °C), 2 – ВХМ,
3 – ХР-3 (650 °C); * - данные испытаний БОР-60; зависимость среднего диаметра и плотности пор в сплаве
ВХ-2К от дозы облучения (г) ($T_{обл}=750\text{ }^{\circ}C$, Cr^{3+} , $E=3\text{ МэВ}$)

Как видно из рис.2, эти сплавы имеют относительно низкую способность к радиационному набуханию, причем максимальная величина набухания приходится на температурный интервал 730...750 °С и достигает величины 9% при дозе облучения ионами 180 сна. По данным реакторных испытаний [4] максимальное набухание также приходится на область температур 700...850 °С и достигает около 2,8% при дозе облучения $1 \cdot 10^{23}$ нейтр./см² ($E \geq 0,1$ МэВ). Предварительная термообработка, деформация и легирование хрома малыми добавками незначительно влияют на процесс зарождения пор и величину набухания. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования набухания других тугоплавких материалов с ОЦК-решеткой [5,6] (рис. 3).

2. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механические свойства хрома и его сплавов очень чувствительны к наличию примесей внедрения (см. табл.1). Так, у сплава ВК-2К после соответствующей оптимальной механико-термической обработки предел прочности при комнатной температуре изменяется от 50 (содержание примесей более 0,05%) до 35 кг/мм² (~0,001% примесей), а относительное удлинение от 15 до 40% соответственно [7,8,4].

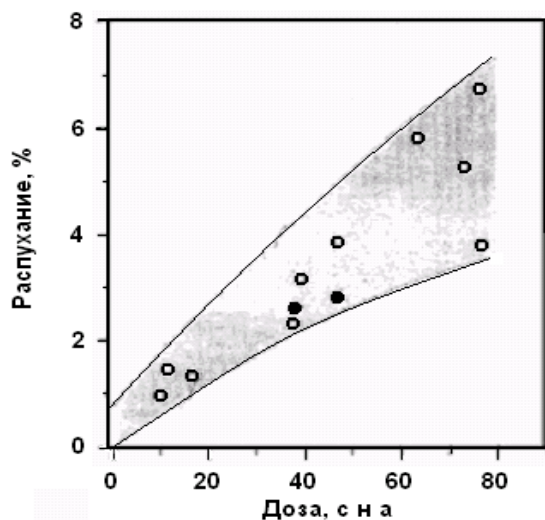


Рис.3. Зависимости величины набухания ванадия, молибдена ниобия [5,6] и малолегированного хрома от дозы облучения: --- - нержавеющая сталь: ○ - хром, облученный в ЭСУВИ ($T=650...750$ °С), ● - хром, облученный в БОР -60 ($T=650...750$ °С), ■ - V, Mo, Nb

На рис.4 представлена часть данных, полученных в работе [4] на образцах из ВХ-2К, ХР-3 и ВХМ. Общим для всех является: увеличение предела текучести, снижение пластичности и существенное увеличение температуры вязкохрупкого перехода (от -100...50 до 200...600 °С). Эффект сильного низкотемпературного охрупчивания (НТРО) хромовых сплавов зависит от

типа и количества легирующих добавок, газовых элементов внедрения, состояния поверхности исследуемых образцов.

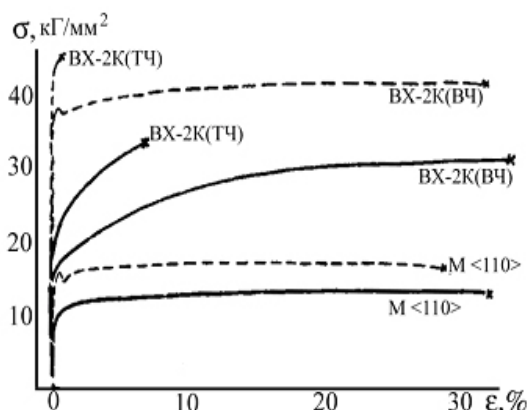


Рис.4. Типичные кривые растяжения образцов сплава ВХ-2К при $T=300$ °С в исходном (—) и облученном электронами до $5 \cdot 10^{20}$ см⁻² (- -) состояниях:

ТЧ – технической чистоты; ВЧ – высокой чистоты; М – монокристаллы с осью <110>

3. ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ ХРОМА

Проведены исследования сплавов на основе системы Fe-Cr, концентрация хрома в которых от 33 до 66 мас.%. Для данного класса сплавов характерно сильное охрупчивание при длительных отжигах в области температур 350...800 °С в результате образования σ -фазы и ее распада на два несмешивающихся раствора α -хрома и α -железа. Было показано [11], что с целью снижения расслоения в сплавах Fe-Cr из высокочистых компонент необходимо добавлять в твердый раствор системы от 1 до 5% алюминия и других элементов. Эти сплавы обладают высокой прочностью и пластичностью в исходном состоянии, стойкостью к радиационному набуханию, радиационной ползучестию и коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах. При выдержке ($T=900$ °С, $t=5000$ ч) в жидком натрии на проток коррозионная стойкость системы Fe-Cr-Al на два порядка выше, чем у нержавеющей сталей. Как видно из рис.5, облучение сплава $Fe_{33}Cr_{66}Al$ электронами при $T=120$ °С ($\approx 8 \cdot 10^{22}$ см⁻²) сопровождается повышением предела текучести и снижением относительного удлинения, особенно в температурной области 500°С, не вызывая высокотемпературного радиационного охрупчивания.

Облучение сплава $Fe_{33}Cr_{66}Al$ ионами с энергией 3 МэВ до дозы 100 сна (скорость создания повреждений $K=10^{-2}$ сна/с) в интервале температур 550...650°С приводит к образованию в материале вакансионных пор и радиационно-индуцированной дислокационной сетки (рис. 6). Размер пор в матрице составляет 8...10 нм при их концентрации $5...8 \cdot 10^{16}$ см⁻³, причем общее вакансионное

распухание составляло до 0,5%. При этом распухание выделившихся частиц σ -фазы почти на порядок больше распухания α -твердого раствора и достигает величины около 6% при $T_{\text{обл}}=600$ °С и дозе 100 сна.

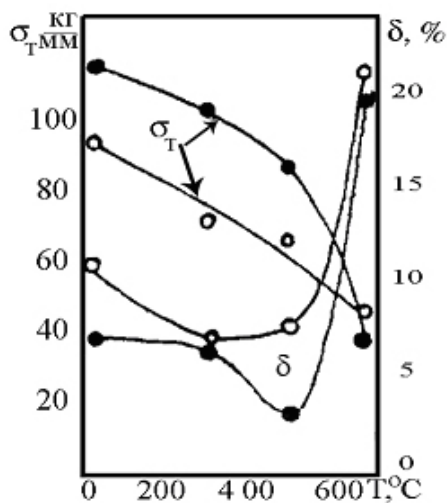


Рис.5. Температурные зависимости предела текучести и относительного удлинения образцов сплава 33Fe+66Cr+1Al в исходном состоянии (○) и после облучения электронами при $T=120$ °С до $8 \cdot 10^{20}$ см⁻² (●)

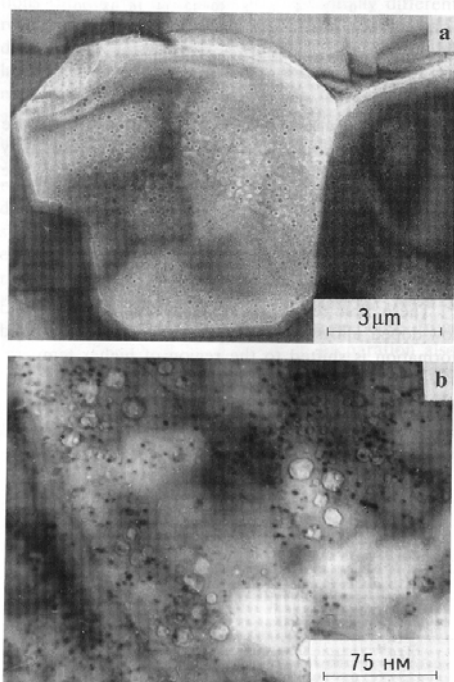


Рис. 6. Микроструктура высоколегированных сплавов на основе хрома:
а - Fe₆₆Cr₃₃Al, б - Fe₃₃Cr₆₆Al

Различие в величине распухания матрицы и σ -фазы приводит к созданию значительных напряжений на границе раздела α - σ -фаз, что может оказать существенное влияние на механические свойства сплава при таких дозах облучения.

Облучение сплава Fe₃₃Cr₆₆Al при тех же условиях (до дозы 100 сна) приводит к существенному отличию результатов по сравнению с Fe₆₆Cr₃₃Al. При облучении сплава Fe₃₃Cr₆₆Al появляется разупорядоченная структура, т.е. в матрице появляются как области, подверженные распуханию, так и области, в которых не происходило распухания.

В областях, подверженных распуханию, кроме вакансионных пор диаметром 50 нм также имеются выделения, размеры которых около 3 нм. В некоторых местах распухание составляло до 25%, рентгеновский микроанализ показал, что в местах, подвергнутых распуханию, происходит обогащение железа и обеднение хрома; а в местах, свободных от пор, – обогащение хрома (до 82%) и обеднение железа (до 18%).

Наряду с разработками отечественных специалистов группой австрийских ученых [3] ведутся исследования по дисперсно-упрочненным малоактивируемым хромовым сплавам, результаты которых приведены ниже. За основу был взят хром, коммерчески доступной чистоты (DUCROPUR), а в качестве упрочнителя - Fe и Y₂O₃.

4. СВОЙСТВА DUCROPUR¹ И СПЛАВА Cr·5Fe·Y₂O₃

4.1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ

В работе [3] исследовался хром, чистоты 99,7% (DUCROPURTM) и дисперсно-упрочненный измельченный сплав Cr·5Fe·Y₂O₃. Химические составы приведены в табл.2.

Размер зерна в DUCROPUR составляет 82 и 11 мкм в сплаве Cr·5Fe·1Y₂O₃.

4.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из рис.7 следует, что чистый хром имеет значительно большую величину температуропроводности (μ), чем сплав Cr·5Fe·1Y₂O₃. Согласно рис.8 теплопроводность $c(T)$ DUCROPUR и Cr·5Fe·1Y₂O₃ приблизительно идентична и показывает приблизительно линейное возрастание в интервале температур 50...1000 °С. Изменение температурной зависимости от среднего коэффициента термического расширения α_m показано на рис.8. Характерные величины для DUCROPUR и Cr·5Fe·1Y₂O₃ между $8 \cdot 10^{-6}$ и $11 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

¹ Trademark of Metallwerke Plansee AG, Austria

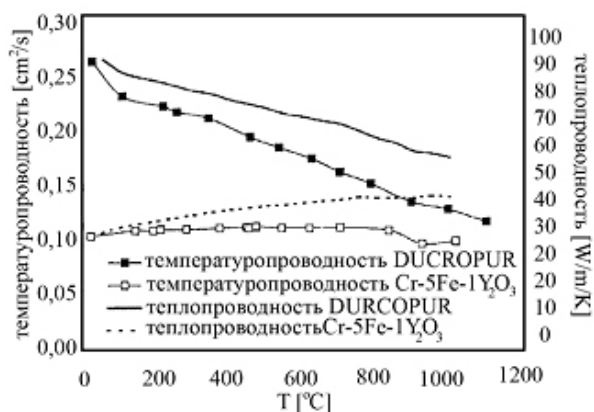


Рис.7. Температуропроводность $\mu(T)$ DUCROPUR и Cr-5Fe-1Y₂O₃ и теплопроводность $\lambda(T)$ [2]

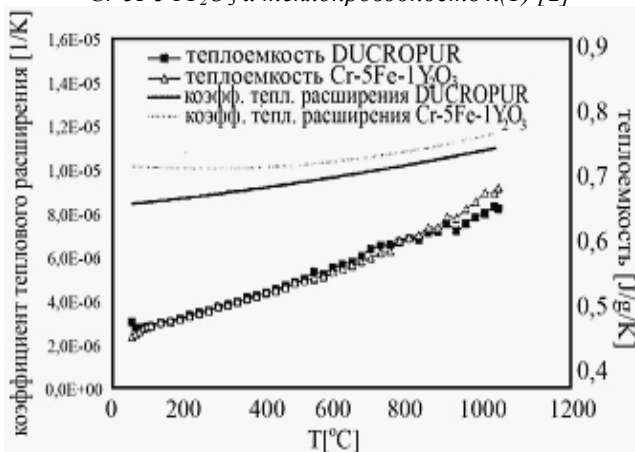


Рис.8. Температурная зависимость теплоемкости $c(T)$ при постоянном давлении и среднего коэффициента термического расширения α_m DUCROPUR и Cr-5Fe-1Y₂O₃ [2]

Согласно результатам (см. рис.7) возможен расчет теплопроводности $\lambda(T)$ в соответствии с $\lambda(T)=\rho(T)\cdot c(T)\cdot\mu(T)$ и с учетом температурной зависимости от массовой плотности $\rho(T) = \rho_0(1 - 3\alpha_m T)$.

4.3. МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Прочностные свойства исследуемых материалов (предел текучести σ_y и предел прочности при растяжении σ_{UTS}) показаны на рис.9. При этом скорость растяжения составляла 10^{-3} c^{-1} . В исследуемом материале наблюдался “зуб” текучести, который характерен для всех ОЦК-материалов при низких температурах, при этом σ_y характеризует нижний предел текучести а $\sigma_y \approx 0,2$ - предел текучести при отсутствии “зуба”. На рис.7 представлены данные механических испытаний для листового Cr-5Fe-1Y₂O₃ толщиной 2,5 и 5 мм (предварительная деформация 94 и 88% соответственно) [10]. Предварительные данные характерны для материалов с толщиной 2,5 мм и заранее деформированы на 94%.

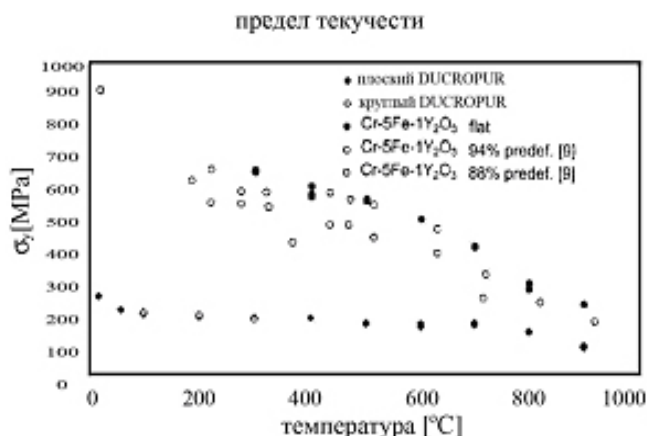
В процессе механических испытаний учитывались хрупкость хромовых сплавов при низких температурах и несовершенство поверхности.

В [10] были представлены испытания на растяжимость в DUCROPUR, в которых скорость деформации возрастала от $5 \cdot 10^{-5}$ до $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. При этом не наблюдалось никакого заметного влияния на механические характеристики. Рис.9, а и б включает в себя данные, полученные на цилиндрических образцах диаметром 4 мм, которые подвергались малой деформации. Установлено, что предел прочности σ_{UTS} зависит от геометрии образцов.

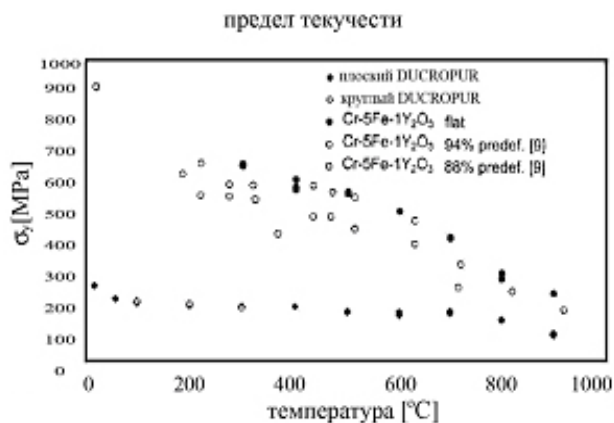
Таблица 2

Химический состав исследуемых материалов

Элемент	O	N	H	C	Fe	Y	Al	Mo
Cr 99,7%	<0,01	<5·10 ⁻³	<5·10 ⁻⁴	<0,01	<0,25	–	<1·10 ⁻³	<2·10 ⁻⁴
Cr·5Fe·1Y ₂ O ₃	0,43	115ppm	5ppm	15ppm	5,3	0,68	–	<2·10 ⁻⁴



а



б

Рис.9. Предел текучести (а) и предел прочности (б) для DUCROPUR и Cr-5Fe-1Y₂O₃ как функции температур [3]

ВЫВОДЫ

Проведен анализ поведения под облучением малоактивируемых сплавов на основе хрома.

Установлена достаточно высокая стойкость малолегированных сплавов хрома к радиационному набуханию, обсуждена связь эволюции структурно-фазовых превращений в исследуемых сплавах с радиационной стойкостью.

Рекомендуется проведение дополнительных исследований с целью улучшения механических свойств этих сплавов под облучением.

Рассмотрено поведение высоколегированных сплавов хрома, в которых при длительном отжиге происходит распад σ -фазы на два несмешивающихся раствора, что приводит к сильному охрупчиванию. Для снижения эффекта охрупчивания необходимо введение в состав сплавов до 5% алюминия.

Дисперсно-упрочненные сплавы на основе хрома показывают хорошие механические свойства в исходном состоянии, но их радиационные свойства на данный момент не изучены.

В заключение автор хотел бы отметить особую благодарность В.Н. Воеводину за научное сопровождение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Zucchetti, M. Merola. Low-activation properties of novel Cr-based materials for fusion reactors // *J. Nucl. Mater.* 1996, v. 233-237, p. 1486.
2. V.V. Bryk, V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, A.N. Rakitskiy. Microstructure investigation of Cr and Cr alloys irradiated with heavy ions // *J. of Nucl. Mater.* 1995, v. 225, p.146-153H.
3. Stamm, M.R. Bonansinga, F. Dos Santos Marques, P. Hahner, H. Kolbe, A. Volcan. Thermomechanical characteristic of the low-activation materials chromium and Cr-5Fe-Y₂O₃ // *J. Nucl. Mater.* 1998, v. 285-263, p. 1756.
4. В.П. Чакин, В.А. Казаков. *Радиационная стойкость малолегированных сплавов хрома*: Препринт НИИАР-7(790). М.: ЦНИИАтоминформ, 1990; 22 с.
5. J.F. Stubbins, J. Moteff, A. Taylor. Void swelling behavior of vanadium ion irradiated Mo // *J. of Nucl. Mater.* 1981, № 101, p. 64-77.
6. В.А. Loomis. Comparison of swelling for structural materials on neutron and ion irradiation // *J. of Nucl. Mater.* 1986, № 141-143, p. 690-694.
7. В.Ф. Гордеев, Д.Н. Джалиндинов, П.В. Зубарев и др. Механические и жаропрочные свойства малолегированного сплава хрома // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Атомное материаловедение"*. 1987, в.2(25), с. 30-33.
8. Г.А. Автономов, Л.С. Иголкина, Л.С. Косачев и др. Влияние структуры на механические свойства малолегированного сплава хрома // *ФММ*. 1982, т.53, в.4, с. 814-819.
9. А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов. Влияние карбидообразующих элементов на свойства хрома и его сплавов с РЗМ // *Металлофизика*. 1974, №50, с.31-36.
10. J. Heieck // *EUR 17290 EN*, 1997.
11. В.И. Трефилов, В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, А.Н. Ракицкий и др. Малоактивируемые сплавы на основе хрома // *Радиационное материаловедение*. 1991, т. 8, с. 185-196.

МАЛОАКТИВАЦІЙНІ СПЛАВИ НА ОСНОВІ ХРОМУ

М.М. Пилипенко

В даному аналітичному огляді проведений аналіз малоактиваційних сплавів на основі хрому під дією опромінення. Розглянуті особливості еволюції мікроструктури цих сплавів під дією опромінення та їх зв'язок з радіаційною стійкістю. Розглянуті нові дисперсно-зміцнені сплави на базі хрому, які показують добрі механічні властивості в вихідному стані.

LOW ACTIVATION CHROMIUM ALLOYS

M.M. Pylypenko

In this given state-of-the-art review is considered the analysis of behavior under an the irradiation group of the low activation chromium alloys carried out. Features of evolution of a microstructure of these alloys under the irradiation and their connection with radiating resistance are considered. Novel new dispersion-strengthened chromium alloys which show good mechanical properties in an initial condition are described.