

УДК 669.295:621.795

ВПЛИВ РОЗПЛАВІВ СВИНЦЮ ТА ЕВТЕКТИКИ РЬ–ВІ НА МЕХА- НІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТНО-МАРТЕНСИТНОЇ СТАЛІ 20X13

О. І. ЯСЬКІВ, В. М. ФЕДІРКО

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив рідкометалевого середовища на механічні властивості сталі феритно-мартенситного класу 20X13 у температурному інтервалі 300...600°C. Показано, що розплави свинцю та евтектики свинець–вісмут сприяють зниженню тимчасового опору руйнуванню сталі 20X13 на 10...20% порівняно з вакуумом, причому зі збільшенням температури цей ефект посилюється. Виявлено вплив рідкометалевого середовища на здатність сталі 20X13 до пластичної деформації за підвищених температур. Встановлено, що сталь 20X13 є схильною до рідкометалевого окрихчування в діапазоні температур 350...450°C, яке слабше проявляється у свинці і суттєвіше у евтектиці свинець–вісмут. Зниження відносного видовження порівняно з вакуумом залежить від середовища і у РЬ становить 11% за температури 450°C, а в розплаві евтектики РЬ–ВІ – 15...30% за температур 350...400°C.

Ключові слова: *феритно-мартенситна конструкційна сталь, розплави свинцю та евтектики свинець–вісмут, короточасна міцність та пластичність, рідкометалеве окрихчування.*

Матеріалознавчі та технологічні проблеми розроблення і створення реакторних матеріалів – одні з основних на шляху реалізації проектів ядерних енергетичних установок нового покоління [1–4]. Як основні конструкційні матеріали ядерних енергетичних установок передбачають використовувати сталі аустенітного і феритно-мартенситного класів зі швидким спадом наведеної активності. Суттєвим недоліком сталей аустенітного класу (на основі системи Fe–Cr–Ni) є розвиток вакансійної пористості під час високотемпературного нейтронного опромінення. Сталі феритно-мартенситного класу (на основі системи Fe–Cr) є перспективними матеріалами для першої стінки і бланкету реакторів синтезу, а також твелів швидких реакторів. Їм властиві високі термофізичні і механічні характеристики, вони демонструють прийнятну сумісність з основними охолоджувальними середовищами, а також низьку чутливість до розбухання і гелієвого окрихчування порівняно зі сталями аустенітного класу [5, 6]. Розплави важких металів (РЬ, ВІ, РЬ–ВІ та їх евтектична суміш) завдяки своїм ядерним і теплофізичним властивостям є кандидатними охолоджувальними середовищами реакторів на швидких нейтронах (типу BREST) і підкритичних гібридних систем Accelerator Driven Systems (ADS), що керуються прискорювачем [7–9].

Серйозною загрозою, яка виникає під час експлуатації ядерних установок, є негативний вплив розплавів важких металів на механічні властивості конструкційних матеріалів. Однією з причин погіршення механічних характеристик є рідкометалеве окрихчування (РМО). Дослідження впливу рідкометалевих середовищ на деградацію механічних властивостей сталей переважно накопичувальні і несистематичні, а це ускладнює узагальнення інформації про механізми виникнення та поширення тріщин, характер руйнування залежно від середовищ і температури

Контактна особа: О. І. ЯСЬКІВ, e-mail: oleh.yaskiv@ipm.lviv.ua

експлуатації та не дає змоги достовірно передбачати різноманітні прояви взаємодії між рідким і твердим металами, а відтак, прогнозувати поведінку конструкційних матеріалів. Слід зазначити, що дослідження адсорбційного впливу розплавів на механічні властивості твердих металів під статичним та циклічним навантаженнями, спрямовані на розкриття природи РМО і прогнозування поведінки різних металевих матеріалів під навантаженням у розплавах, започаткували вчені Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка у шестидесятих роках минулого сторіччя [10, 11]. Вагомим результатом цих досліджень стала феноменологічна модель РМО [12, 13], яка непогано узгоджується з експериментальними даними і до сьогодні залишається однією з найпереконливіших в описі явища РМО. Однак вивчення науково-технологічних аспектів впливу свинцевих розплавів (Pb, Pb–Bi) на механічні властивості сталей феритно-мартенситного класу залишається актуальним для перспективного розвитку ядерних технологій в Україні.

Мета роботи – встановити закономірності впливу розплавів свинцю та евтектики свинець–вісмут на механічні властивості конструкційної сталі феритно-мартенситного класу 20X13.

Методика. Досліджували зразки сталі феритно-мартенситного класу 20X13 з робочим перерізом 2 mm, вирізані з листового матеріалу завтовшки 1 mm. Сталеві листи у стані постачання в результаті вальцювання і травлення мають поверхневий дефектний шар, який перед дослідженнями знімали механічним поліруванням, використовуючи абразивний папір та алмазні пасти, і доводили до шорсткості поверхні $R_a = 0,4 \mu\text{m}$. Безпосередньо перед обробкою зразки промивали в бензині, ацетоні, спирті, а потім висушували. Перед випробуваннями їх відпалювали у вакуумі за температури 1050°C впродовж 30 min, щоб зняти напруження, які виникли під час виготовлення та полірування.

Досліджували мікроструктуру приповерхневих шарів та матриці сталей до і після випробувань на “прямих” шліфах, використовуючи металографічний мікроскоп “Neophot-2”, оснащений камерою та комп’ютерною приставкою з фіксацією зображення у цифровому вигляді. Травили шліфи реактивом: 1 vol.% HF + 1 vol.% H₂NO₃ + 3 vol.% гліцерину. Висвітлювали перетравлені шліфи за допомогою реактиву: 5 ml HF + 95 ml H₂NO₃. Розподіл елементів, мікроструктуру та фрактографію зламів досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (Carl Zeiss AG – EVO 40 Series) з детектором для мікрорентгеноспектрального аналізу (EDX). Якісний характер розподілу елементів втілення під час насичення оцінювали за зображенням поверхні шліфів у вторинних та відбитих електронах скануванням електронним пучком площі 100×100 μm.

Фазовий склад поверхні сталей визначали за допомогою рентгенівського фазового аналізу на дифрактографі ДРОН-3.0 у CuK_α-випромінюванні з фокусуванням за схемою Брега–Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 30 kV за струму 20 mA. Отримавши під час автоматичного управління через комп’ютерні програми (пакети програмного забезпечення Powder Cell-2.3 [14], Sietronix, Full Prof) дифракційний спектр зразка у вигляді набору значень міжплщинної віддалі d_i та відносної інтенсивності I_i , його ідентифікували, зіставляючи з картотекою JCPDS-ASTM [15].

Механічні випроботи за активного навантаження одновісним розтягом проводили на розривній машині P-0.5 у вакуумі ($4 \cdot 10^{-2}$ Pa) та у розплавах свинцю і евтектики свинець–вісмут. Швидкість деформації зразків $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Діаграму розтягу отримували в координатах “видовження–навантаження”. Щоб визначити механічні властивості у металевих розплавах, використовували спецобладнання для роботи з рідкими металами (барокамера, устаткування для плавлення і заливання рідкометалевих середовищ). Досліджували за кімнатної температури

(20°C) та в інтервалі температур 350...600°C. Простір над зразками за випробування розплавах заповнювали спектрально чистим аргоном, концентрація кисню в якому не перевищувала $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Перед випробуваннями зразки лудили свинцем та евтектикою для кращого змочування металів.

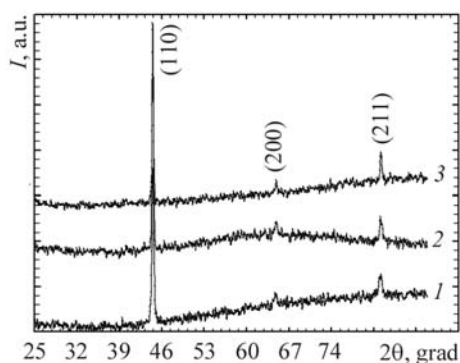


Рис. 1. Дифрактограми зразків сталі 20X13 у вихідному стані (1) при 20°C та після витримки у вакуумі (2) та у розплаві свинцю (3) за температури 450°C.

Fig. 1. Diffraction patterns of Fe-13Cr steel in as-received condition (1) at 20°C and after exposure to vacuum (2) and to lead (3) at 450°C.

Результати та їх обговорення.

Дифракційний рентгеноструктурний аналіз поверхні зразків сталі після їх розриву показав у фазовому складі лише рефлекси α -Fe, причому їх положення та форма не змінюються з підвищенням температури випробування та зміною середовища, а рефлекси нових фаз відсутні (рис. 1). Тобто випробування на розтяг зразків у рідкометалевих середовищах, в тому числі за підвищених температур, не впливає на фазово-структурний склад сталі 20X13.

Проаналізуємо зміну тимчасового опору руйнуванню зразків залежно від температури у різних середовищах. Границя міцності сталі 20X13 за кімнатної температури (20°C) становить 495 МПа. Нагрівання у вакуумі до температури 350°C призводить до суттєвого зниження міцності металу (210 МПа). Подальше підвищення температури (до 600°C)

супроводжується зниженням границі міцності: за 600°C її значення майже утричі менше, ніж за 350°C (табл. 1).

Таблиця 1. Границі міцності σ_B та текучості $\sigma_{0,2}$ сталі 20X13 у вакуумі та розплавах свинцю і евтектики

Середовище	$T, ^\circ\text{C}$							
	20	300	350	400	450	500	550	600
$\sigma_B / \sigma_{0,2}, \text{MPa}$								
Вакуум	495/350	—	215/155	205/128	179/120	172/105	—	93/75
Pb	—	—	214/150	186/145	178/105	135/110	106/87	82/70
Pb—Bi	—	160/137	200/150	187/148	180/146	140/110	115/65	83/63

Про характер впливу розплавів на границю міцності свідчать температурні залежності коефіцієнтів зменшення матеріалу в досліджуваних середовищах (рис. 2a). Коефіцієнт K визначали як співвідношення міцності матеріалу у розплаві до міцності у вакуумі за відповідних температур: $K = \sigma_{\text{Me}} / \sigma_{\text{vac}}$.

У розплаві свинцю випробовували за температур 350...600°C. Середовище свинцю якісно не змінює температурну залежність границь міцності і текучості. За температур 350 і 450°C границі міцності у розплаві та у вакуумі майже однакові (рис. 2a, крива 1). За температури 400°C міцність знижується на 8% порівняно з вакуумом. Максимальне її зниження у розплаві свинцю (до 25%) спостерігали в інтервалі температур 500...600°C.

У розплаві евтектики Pb—Bi випробовували за температур 300...600°C. Законність залежності границь міцності і текучості матеріалу від температури є майже аналогічна до отриманої у свинці (табл. 1). Мінімальне зниження границі

міцності – за температури 450°C. За інших досліджуваних температур спостерігали суттєвіше зниження границі міцності – на 11...12% за 350 і 400°C, і на 11...20% в інтервалі 500...600°C (рис. 2а, крива 2).

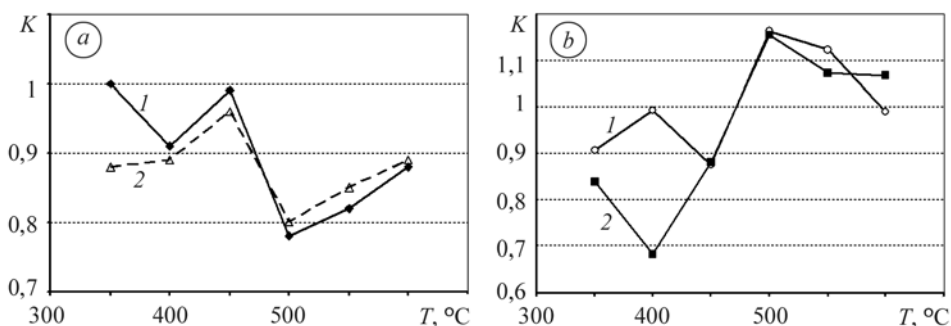


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта K впливу середовища на границю міцності (а) та пластичність (б) сталі 20X13 у розплавах свинцю (1) та евтектики Pb–Bi (2).

Fig. 2. Temperature dependence of K coefficient of environment influence on ultimate strength (a) and plasticity (b) of Fe–13Cr in Pb (1) and Pb–Bi (2) melts.

Ці результати свідчать, що досліджувані рідкометалеві середовища зменшують метал порівняно з вакуумом.

Проаналізуємо зміну відносного видовження зразків залежно від температури у різних середовищах (табл. 2). За кімнатної температури відносне видовження матеріалу становить 13,4%. З підвищенням температури пластичність сталі після випробувань у вакуумі суттєво падає: за 350°C вона становить ~9,8%. Подальше зростання температури до 400°C не впливає на деформаційну здатність матеріалу. Незначне зниження відносного видовження (до 9,1%) спостерігають за температури 450°C. Подальше підвищення температури зумовлює поступове відновлення та зростання деформаційної здатності сталі: при 600°C пластичність становить 11,3%. Проте значення, властиві матеріалу за кімнатної температури, у досліджуваному інтервалі температур не досягаються.

Таблиця 2. Відносне видовження δ сталі 20X13 у вакуумі та розплавах свинцю і евтектики

Середовище	$T, ^\circ\text{C}$							
	20	300	350	400	450	500	550	600
$\delta, \%$								
Вакуум	13,4	–	9,7	9,6	9,1	9,9	–	11,2
Pb	–		8,7	9,5	8,0	11,5	12,1	11,1
Pb–Bi	–	9,4	8,1	6,6	8,0	11,6	12,2	9,6

Фрактографічний аналіз поверхонь руйнування сталі 20X13 у вакуумі свідчить, що руйнування відбувається за в'язким механізмом (рис. 3). У центральній зоні спостерігають утворення та коагуляцію пустот, що призводить до формування на поверхні зламу ямкової мікроструктури – з глибокими чашками та сіткою високих гребенів (рис. 3а). На ділянках, що прилягають до поверхні зразків, видно численні в'язкі гребені за практично відсутніх крихких фасеток сколювання (рис. 3б).

Температурні залежності коефіцієнта K , який характеризує відносну зміну пластичності за впливу розплавів стосовно отриманої у вакуумі, наведені на рис. 2б. За температур 350...450°C відносне видовження у розплаві свинцю нижче, ніж після випробувань у вакуумі (рис. 2б, крива 1). Зокрема, за температури 450°C

спостерігають зниження відносного видовження (з 9,1% до 8%), що становить 11% зниження пластичності порівняно з отриманим у вакуумі. Це може бути проявом рідкометалевого окрихчування. З подальшим підвищенням температури пластичність відновлюється швидше, ніж за вакуумного середовища (максимальне відносне видовження за 550°C становить 12,1%). Лише за температури 600°C пластичність зразків у вакуумі та свинці стає практично однаковою.

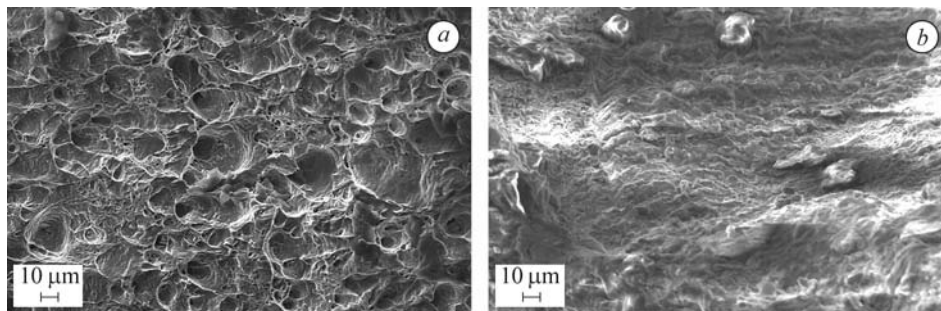


Рис. 3. Сканувальна електронна фрактографія зламу сталі 20X13 після розриву у вакуумі за температури 350°C у центральній зоні (а) і при поверхні (b).

Fig. 3. SEM of Fe–13Cr steel surface after fracture at 350°C in vacuum in the rupture area (a) and near the surface (b).

Випробування зразків сталі 20X13 у розплаві евтектики свинець–вісмут дали дещо інші результати. Зберігається закономірність зниження відносного видовження з підвищенням температури порівняно з кімнатною температурою (табл. 2). Проте, на відміну від випробувань у свинці, тут в інтервалі температур 300...400°C спостерігають істотніше зниження відносного видовження (рис. 2b, крива 2): за 400°C воно досягає мінімального значення (6,5%), що становить 30% зниження порівняно з випробуванням у вакуумі; далі (від температури 450°C) деформаційна здатність металу збільшується і в інтервалі 450...600°C стає майже ідентичною до тієї, що й у розплаві свинцю. Це свідчить, що й за температур 300...450°C у розплавах Pb та Pb–Bi проявляється рідкометалеве окрихчування сталі 20X13 і суттєвіше у евтектиці (за температур 350 і 400°C), ніж у свинці (за температур 350 і 450°C).

Аналіз діаграм розтягу зразків сталі 20X13 у вакуумі та розплавах підтверджує вищевикладені закономірності (рис. 4). Зокрема, розтяг у вакуумі за температур 350; 400 і 500°C виявляє в'язкий характер та значні енергозатрати на руйнування матеріалу. У розплаві свинцю за цих температур зберігається в'язкий характер руйнування, а у розплаві евтектики, за винятком 350 і 400°C, зразки руйнуються за менших деформацій (рис. 4a, b). Причому різкий обрив кривих розтягу за цих умов свідчить про незначну енергоємність розвитку тріщини у вказаному температурному інтервалі, а відтак, про крихкий або ж комбінований в'язко-крихкий механізм руйнування. За температур понад 450°C здатність до пластичного деформування сталі у розплаві евтектики відновлюється (рис. 4c).

Фрактографічний аналіз поверхонь зламів зразків після розриву у розплаві евтектики свинець–вісмут підтверджує в'язко-крихкий перехід у характері руйнування. У приповерхневій зоні зламів зразків, розірваних за температур 350°C та 400°C, помітні гладкі фасетки (рис. 5a), а також віялоподібний візерунок, утворений поверхнями відколювання (рис. 5b). Це свідчить, що у цьому середовищі крихкий характер руйнування або ж його поєднання з в'язким. З підвищенням температури до 500°C характер руйнування змінюється з крихкого на в'язкий – на поверхні зламів з'являються численні глибокі ямки (рис. 5c).

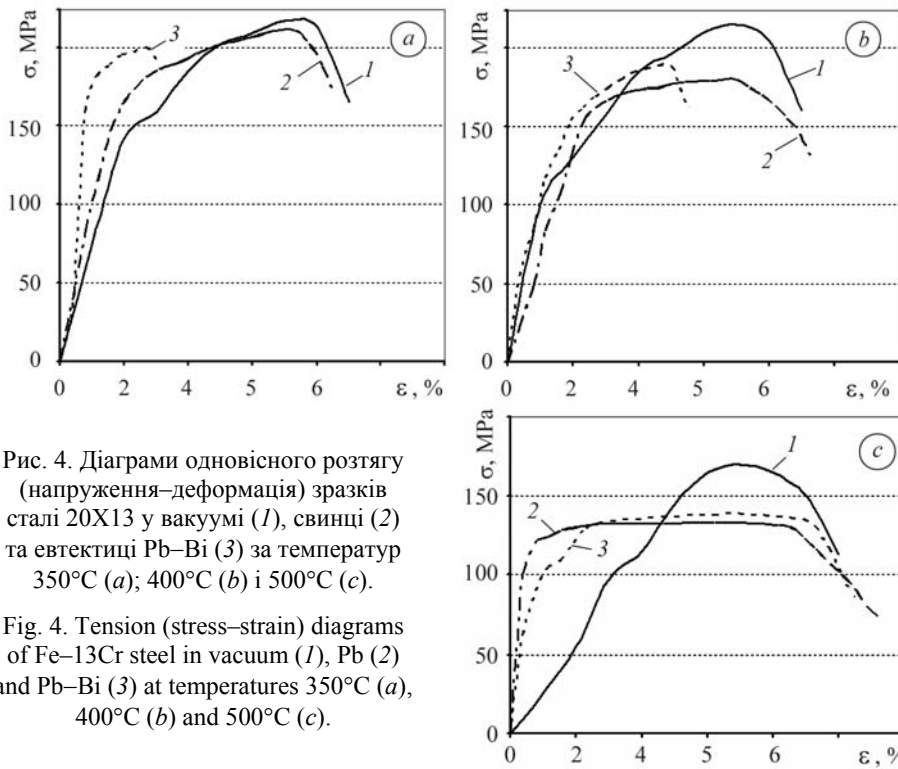


Рис. 4. Діаграми одновісного розтягу (напруження–деформація) зразків сталі 20X13 у вакуумі (1), свинці (2) та евтектиці Pb–Bi (3) за температур 350°C (a); 400°C (b) і 500°C (c).

Fig. 4. Tension (stress–strain) diagrams of Fe–13Cr steel in vacuum (1), Pb (2) and Pb–Bi (3) at temperatures 350°C (a), 400°C (b) and 500°C (c).

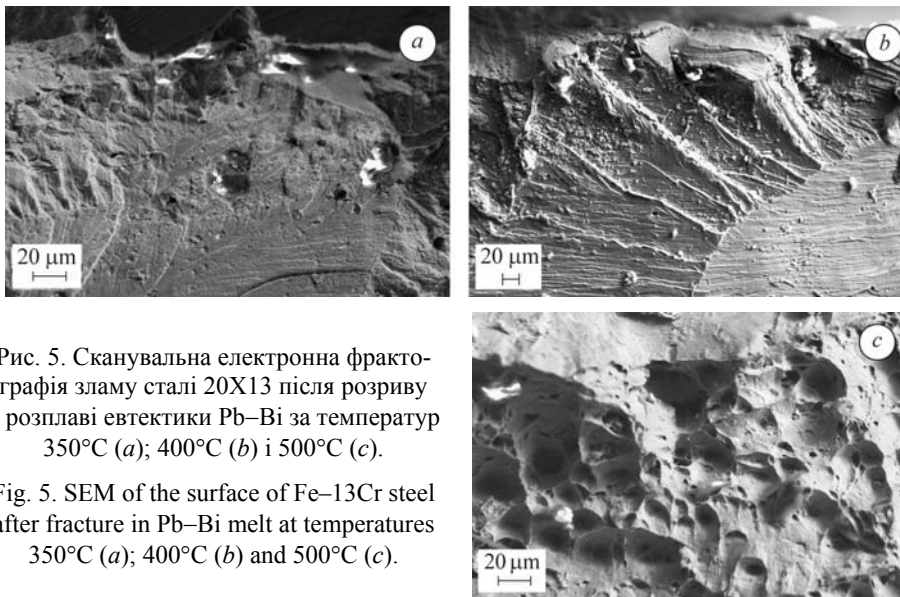


Рис. 5. Сканувальна електронна фрактографія зламу сталі 20X13 після розриву у розплаві евтектики Pb–Bi за температур 350°C (a); 400°C (b) і 500°C (c).

Fig. 5. SEM of the surface of Fe–13Cr steel after fracture in Pb–Bi melt at temperatures 350°C (a); 400°C (b) and 500°C (c).

ВИСНОВКИ

Вивчення закономірностей впливу розплавів свинцю та евтектики свинець–вісмут на механічні властивості сталі феритно-мартенситного класу 20X13 в інтервалі температур 300...600°C показує, що розплави Pb та Pb–Bi сприяють зниженню тимчасового опору руйнуванню сталі на 10...20% порівняно з отриманим у вакуумі, причому за вищих температур цей ефект суттєвіший. Сталь 20X13 є схильною до рідкометалевого окрихчування за температур 350...450°C, яке слабше проявляється у свинці і сильніше у евтектиці свинець–вісмут. Зниження відносного видовження порівняно з вакуумом у свинці становить 11% за температу-

ри 450°C, у розплаві евтектиці свинець–висмут – 15...30% за температур 350...400°C.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние жидкометаллической среды на механические свойства стали феррито-мартенситного класса 20X13 в температурном диапазоне 300...600°C. Показано, что расплавы свинца и эвтектики свинец-висмут способствуют снижению временного сопротивления разрушению стали 20X13 на 10...20% по сравнению с вакуумом, причем при высших температурах этот эффект более существенен. Выявлено влияние жидкометаллической среды на способность стали 20X13 к пластической деформации при повышенных температурах. Установлено, что сталь 20X13 является склонной к жидкометаллическому охрупчиванию в диапазоне температур 350...450°C, которое проявляется менее существенно в свинце и более существенно в эвтектике свинец–висмут. Снижение относительного удлинения по сравнению с вакуумом зависит от среды и в Pb составляет 11% при температуре 450°C, а в расплаве эвтектики Pb–Bi – 15...30% при температурах 350...400°C.

SUMMARY. The effect of liquid metal environment on the mechanical properties of ferritic-martensitic steel (Fe–13Cr) in the temperature range of 300...600°C was investigated. It is shown that lead and lead-bismuth eutectic melts reduce the ultimate strength of steel by 10...20% as compared with the vacuum and this effect is more significant at higher temperatures. The effect of liquid metal environment on the plastic deformation of Fe–13Cr steel at elevated temperatures was revealed. It was established that Fe–13Cr steel is prone to liquid metal embrittlement in the temperature range of 350...450°C both in Pb and more significantly in Pb–Bi eutectic. Reduction in plasticity depends on the melts and in Pb it is about 11% at 450°C, and in Pb–Bi melt – 15...30% in the temperature range of 350...400°C.

1. *Безкорвайный Н. М., Иолтуховский А. Г.* Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 168 с.
2. *Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов / Г. М. Грязнов, В. А. Евтихин, Л. П. Завьяльский и др.* – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 222 с.
3. *Ehrlich K., Bloom E. E., and Kondo T.* International strategy for fusion materials development // JNM. – 2000. – **283**. – P. 79–88.
4. *Ehrlich K.* Materials research towards a fusion reactor // Fusion Eng. and Design. – 2001. – **56**. – P. 71–82.
5. *Ferritic/martensitic steels – overview of recent results / R. L. Klueh, D. S. Gelles, S. Jitsukawa, et al.* // JNM. – **307**. – P. 455–465.
6. *A potential new ferritic/martensitic steel for fusion applications / R. L. Klueh, N. Hashimoto, R. F. Buck, and M. A. Sokolov* // Ibid. – 2000. – **283–287**. – P. 697–701.
7. *Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors / IAEA-TECDOC-1289.* – Vienna, 2002. – 72 p.
8. *Design of an Actinide Burning, Lead or Lead-Bismuth Cooled Reactor That Produces Low Cost Electricity* // INEEL/EXT-01-01376. MIT-ANP-PR-083. FY-01 Annual Report. – 2001. – October. – P. 181–223.
9. *Thermohydraulic and corrosion challenges for the target module of an accelerator-driven system (ADS) / J. U. Knebel, X. Cheng, G. Muller, et al.* // Third international topical meeting on nuclear application of accelerator technology AccApp'99 (November 14–18). – USA: Long Beach, 1999. – P. 367–376.
10. *Чаевский М. И., Бичуя А. Л.* Об устранении разупорчяющегося эффекта под воздействием эвтектики Pb–Bi путем уменьшения скорости деформации // Физ.-хим. механика материалов. – 1969. – № 5. – С. 107–109.
11. *Чаевский М. И., Шатинский В. Ф., Попович В. В.* Роль кислорода в адсорбционном понижении работоспособности стальных образцов, находящихся в контакте с расплавом // Там же. – 1965. – № 6. – С. 654–658.
12. *Попович В. В., Дмуховская И. Г.* Жидкометаллическое охрупчивание деформируемых металлов. – Львов: Физико-механический ин-т им. Г. В. Карпенко, 1983. – 68 с.
13. *Дмуховская И. Г., Попович В. В.* Феноменологическая модель охрупчивания металлов в условиях адсорбционного воздействия жидкометаллических сред // Физ.-хим. механика материалов. – 1982. – № 6. – С. 5–13.
14. *Kraus W. and Nolze G.* Powder Cell – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // J. Appl. Cryst. – 1996. – **29**. – P. 301–303.
15. *Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently uncounted phases.* Inorganic. – Philadelphia, 1974.

Одержано 22.02.2012