

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»

На правах рукописи

Николаева Наталья Сергеевна

**ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ФЕРРИТНО-
МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ ПРОИЗВОДСТВА
ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБ**

Специальность 2.6.1 –
«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н. Леонтьева-Смирнова Мария Владимировна

Москва

2023 г

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1 Структурно-фазовые превращения в ферритно-мартенситных сталях в процессе термической обработки.....	14
1.2 Влияние параметров различных способов термической обработки на структуру и свойства ферритно-мартенситных сталей.....	17
1.3 Структурная стабильность ферритно-мартенситных сталей.....	24
1.4 Ползучесть ферритно-мартенситных сталей.....	33
1.5 Влияние облучения на микроструктуру ферритно-мартенситных сталей.....	42
1.6 Внутрореакторная ползучесть.....	46
Выводы к главе 1.....	50
Глава 2. Материалы и методики экспериментов.....	53
2.1 Материалы исследований.....	53
2.2 Методики исследований.....	55
2.2.1 Исследование структурно-фазового состояния.....	55
2.2.1.1 Исследование микроструктуры методом оптической микроскопии.....	55
2.2.1.2 Исследование микроструктуры методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.....	55
2.2.1.3 Методика определения величины зерна сорбита.....	55
2.2.2 Исследование механических свойств.....	57
2.2.2.1 Измерение микротвердости.....	57
2.2.2.2 Методика испытания на растяжение трубчатых образцов.....	57
2.2.2.3 Методика испытания на растяжение кольцевых образцов.....	57
2.2.2.4 Методика испытаний на длительную прочность и термическую ползучесть трубчатых образцов.....	59
2.2.2.5 Методика испытаний на длительную прочность и термическую ползучесть поперечных микрообразцов.....	61
2.2.3 Термический анализ.....	61
Глава 3. Исследование влияния различных технологий термической обработки на структуру и механические свойства оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139.....	62

3.1 Термическая обработка ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139. Разработка режимов термической обработки оболочечных труб на заключительной стадии производства	62
3.2 Особенности структурно-фазового состояния и кратковременных механических свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий термической обработки	69
3.3 Исследования длительной прочности и термической ползучести оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий термической обработки.....	78
3.4 Структурно-фазовое состояние и кратковременные механические свойства оболочечных труб из сталей марок ЭК181 и ЧС139 после длительного термического воздействия.....	86
Выводы к главе 3	102
Глава 4. Особенности технологии производства оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139. Изготовление опытных партий оболочечных труб.....	106
4.1 Технологическая схема и особенности процесса изготовления особотонкостенных оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139	106
4.2 Исследование однородности структуры и свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139	111
4.3 Исследование структуры и свойств изготовленных оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139	115
Выводы к главе 4	118
Глава 5. Реакторные испытания ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139.....	120
5.1 Испытания твэлов с оболочками из сталей ЭК181 и ЧС139 в реакторе БОР-60.....	120
5.2 Испытания образцов из стали ЧС139 в составе материаловедческой сборки реактора БН-600	122
Выводы к главе 5	129
Общие выводы.....	131
Список сокращений и условных наименований	135
Список использованных источников	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт об использовании на предприятии АО «МСЗ» Методики определения величины зерна сорбита термообработанных холоднодеформированных труб из ферритно-мартенситных сталей	146
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о практическом применении полученных результатов диссертационных исследований (АО «МСЗ»).....	148

ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт о практическом применении полученных результатов диссертационных исследований (АО «ВНИИНМ»)	150
--	-----

Введение

Актуальность работы. Главной задачей при разработке конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах является обеспечение эффективного топливоиспользования при поэтапном повышении уровня выгорания топлива и достижения повреждающих доз на оболочках твэлов более 130 сна. В действующих реакторах типа БН в качестве материала оболочек твэлов используют аустенитные стали. Достижение перспективных выгораний топлива в твэлах с этими оболочечными материалами лимитируется, в основном, распуханием материала оболочек твэлов.

На сегодняшний день в качестве перспективных конструкционных материалов оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах рассматриваются 9-12 % хромистые ферритно-мартенситные стали, что связано с экспериментально установленной высокой стойкостью сталей этого класса к вакансионному распуханию до повреждающих доз более 130 сна.

Основной проблемой для ферритно-мартенситных сталей является снижение прочностных характеристик при температурах эксплуатации выше 600 °С. В связи с этим, ключевой задачей при разработке 9-12 % хромистых сталей является повышение их длительной прочности при проектных температурах и напряжениях.

Рабочая температура на оболочках твэлов реакторов типа БН достигает 670-700 °С. Повышение характеристик ползучести и длительной прочности ферритно-мартенситных сталей может быть достигнуто изменением их структурно-фазового состояния, что связано с оптимальными термомеханическими режимами при производстве оболочечных труб.

В России разработаны 12 % хромистые ферритно-мартенситные стали ЭК181 и ЧС139, обладающие более высокими характеристиками жаропрочности, по сравнению со российскими и зарубежными сталями аналогами, в частности ЭП450, ЭП823, НТ-9.

Освоение производства оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139, в частности разработка заключительной термической обработки, – один из основных этапов достижения требуемого комплекса физико-механических характеристик оболочек твэлов.

Таким образом, **целью** настоящей работы является повышение комплекса функциональных механических свойств путем оптимизации структурно-фазового состояния оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 для обоснованного применения этих материалов в качестве оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах.

Для достижения цели ставились следующие **задачи**:

1. Выявление структурных особенностей оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в зависимости от технологии термической обработки.
2. Установление влияния способов закалки на комплекс кратковременных и длительных механических свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139.
3. Оценка термической стабильности и определение особенностей структурно-фазового состояния и механических свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 при воздействии термического старения в интервале рабочих температур твэла 450-700 °С с выдержкой до 19000-22000 ч.
4. Оптимизация технологии термической обработки труб из сталей ЭК181, ЧС139.
5. Изготовление опытных партий оболочечных труб из сталей ЭК181, ЧС139 на производственной базе АО «МСЗ».
6. Оценка радиационной стойкости ферритно-мартенситной стали ЧС139 после облучения до высоких повреждающих доз 130-135 сна в реакторе БН-600.

Научная новизна

1. Для оболочечных труб из 12 % хромистых сталей ЭК181 и ЧС139, отличающихся системой легирования, в зависимости от способа термической обработки в технологическом цикле производства определены структурные характеристики матрицы, размер и состав карбидных фаз, структурная стабильность и комплекс функциональных свойств. Установлена взаимосвязь параметров закалки, структуры и свойств оболочечных труб.
2. Показаны преимущества применения скоростных нагрева и охлаждения при закалке оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в термомеханическом цикле производства. Установлено, что применение скоростных режимов закалки приводит к измельчению структурных составляющих (размер зерна, мартенситных пакетов, ширина мартенситных реек, размер карбидов типа $M_{23}C_6$) и изменению состава карбидов типа $M_{23}C_6$, что повышает кратковременные и длительные механические свойства оболочечных труб при максимальных рабочих температурах 670 и 700 °С.
3. Установлено, что высокая термическая стабильность труб из сталей ЭК181 и ЧС139 при температурах 450 и 550 °С, выдержка до 19000 ч достигается за счет малой скорости распада пересыщенного твердого раствора и сохранения структурных параметров сталей, в частности, размера карбидов типа $M_{23}C_6$ и бывших мартенситных реек, на исходном уровне. Структурная стабильность сталей при температурах 650 и 700 °С, выдержка до 19000-22000 ч определяется снижением их прочностных характеристик, что происходит в результате активизации процессов формирования субзеренной структуры и коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$ во всем временном интервале старения, начиная с выдержки 1000 ч.

4. Показано, что радиационная стойкость стали ЧС139 после облучения при 600 °С и дозе ~130 сна в реакторе БН-600 характеризуется высоким уровнем прочностных свойств оболочечных труб за счет образования в структуре дислокационных стенок, радиационно-индуцированных пор размером 1-3 нм, дисперсных карбонитридных фаз нанометрического размера и выделения радиационно-индуцированной χ -фазы, имеющей переменный состав (Cr-Mo-Ni-Si-W-N). Пластичность стали сохраняется на удовлетворительном уровне. Радиационное распухание стали ЧС139 после облучения при температуре 450-460 °С до повреждающей дозы ~135 сна не превышает 0,1 %.

Практическая значимость

Рекомендованные режимы закалки труб на установке форсированного нагрева «Атон» внедрены в производственный процесс изготовления особотонкостенных оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в АО «МСЗ», и обеспечивают равномерность структуры и свойств по всей длине трубы и от одной трубы в партии к другой, что определяет стабильность качества трубной продукции. Получен акт о практическом применении результатов на предприятии АО «МСЗ» от 11.03.2022 г.

Изготовленные трубы Ø 6,9×0,4 мм из сталей ЭК181 и ЧС139 использованы в качестве оболочек экспериментальных твэлов с нитридным уран-плутониевым топливом и облучены без замечаний в реакторе БОР-60. Получен акт о практическом применении результатов в АО «ВНИИНМ» от 06.07.2022 г.

Разработана Методика № 320.635.001М определения величины зерна сорбита особотонкостенных холоднодеформированных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181, ЧС139, которая была распространена на другие марки сталей ферритно-мартенситного класса (ЭП823 и ЭП450) и внедрена в процесс контроля качества изготавливаемой продукции (8009.00.043 ТУ, 8009.00.020 ТУ, 8009.00.028 ТУ). Получен акт об использовании на предприятии АО «МСЗ» от 18.03.2022 г.

Полученные данные по механическим свойствам оболочечных труб из сталей ЭК181, ЧС139 использованы при разработке технического проекта на твэл типа БН-1200М со СНУП топливом.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использованы следующие методы исследования: оптическая микроскопия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, механические испытания на растяжения трубчатых и кольцевых образцов, механические испытания на длительную прочность и ползучесть трубчатых образцов и микрообразцов от оболочечных труб, термический анализ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Индивидуальные структурные особенности оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в зависимости от химической композиции и технологии термической обработки.
2. Влияние различных способов закалки на комплекс кратковременных и длительных механических свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139.
3. Особенности структурно-фазового состояния и структурная стабильность труб из сталей ЭК181 и ЧС139 при воздействии термического старения в интервале 450-700 °С с выдержкой до 19000-22000 ч.
4. Оптимальная технология и режимы термической обработки оболочечных труб различного типоразмера из сталей ЭК181, ЧС139, что подтверждено изготовлением опытных партий труб из этих сталей на производственной базе АО «МСЗ».
5. Особенности распухания, структурно-фазового состояния и механических свойств ферритно-мартенситной стали ЧС139 после облучения до повреждающих доз 130-135 сна в реакторе БН-600.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор составлял программы экспериментов и участвовал в их проведении. Проводил обработку и анализ всех полученных данных.

Персональное участие в отработке технологии трубного производства, в частности проведении экспериментов по выбору режимов заключительной термической обработки оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей.

Лично автором проведена подготовка образцов и их структурные исследования. Принимал непосредственное участие в проведении экспериментов по испытанию и исследованиям кратковременных и длительных механических свойств.

Автор лично проводил мероприятия по внедрению оптимизированных режимов термической обработки оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 и в научно-техническом сопровождении изготовления опытных партий труб различных типоразмеров из этих сталей на заводе АО «МСЗ» (г. Электросталь).

Автор принимал непосредственное участие в обеспечении экспериментов, обработке и анализе результатов по реакторному облучению сталей ЭК181 и ЧС139 (программа экспериментов, подготовка НТД и образцов для облучения в составе материаловедческой сборки реактора БН-600; подготовка комплектующих, в том числе оболочечных труб, для изготовления твэлов с нитридным уран-плутониевым топливом для облучения в реакторе БОР-60).

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих научных конкурсах: 30 Бочваровский конкурс среди молодых ученых и специалистов АО «ВНИИНМ» (Москва, 2011), 31 Бочваровский конкурс среди молодых ученых и специалистов АО «ВНИИНМ» (Москва, 2012), Конкурс инновационных проектов молодых работников организаций Госкорпорации «Росатом» «Инновационный лидер атомной отрасли» (Москва, 2013).

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская конференция «Материалы ядерной техники» (Москва, 2012), семинар «Конструкционные материалы активных зон быстрых и термоядерных реакторов» (Москва, 2013), Международная научно-техническая конференция, посвященная 50-летию Белоярской АЭС (Заречный, 2014), Всероссийская конференция «Материалы ядерной техники» (Звенигород, 2014), Международная школа-конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: разработка, получение и применение» (Москва, 2014), Международный уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (Кыштым, 2015), Всероссийская конференция «Материалы ядерной техники» (Москва, 2019), Молодежная научно-практическая конференция «Материалы и технологии в атомной энергетике» (Москва, 2021), научно-технический семинар «Конструкционные материалы активных зон быстрых и термоядерных реакторов» (Москва, 2022).

По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 6 статей в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus/web of science, 6 публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций различного уровня.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Объем работы составляет 151 страницу, включая 100 рисунков и 20 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

Достоверность научных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением аттестованных методик исследований с использованием современного научно-исследовательского оборудования, отсутствием научных противоречий с результатами работ отечественных и зарубежных авторов.

Глава 1. Литературный обзор

Ядерная энергетика является важной составной частью производства электроэнергии. При этом к атомной энергетике будущего выдвигается ряд важных требований, главными из которых являются безопасность, конкурентоспособность, экологическая приемлемость, максимально эффективное топливоиспользование и нераспространение ядерных материалов. Очевидно, что комплексное решение поставленных задач можно осуществить только через разработку и внедрение инновационных ядерных технологий.

Конструкционные материалы ядерных энергетических установок в сравнении с материалами традиционных энергоустановок эксплуатируются в более жестких условиях, так как нейтронное облучение одновременно с действием высоких температур ускоряет процессы ползучести, усиливает временную зависимость длительной прочности, снижает деформационную способность и вызывает радиационное распухание [1].

Для оптимизации действующих и обеспечения перспективных реакторных установок должны быть обоснованы конструкционные материалы для тепловыделяющих сборок, обеспечивающие экономически целесообразное выгорание ядерного топлива, разработаны сквозные технологии их изготовления (от выплавки до готового изделия) и контроля в обеспечении технических проектов элементов активных зон [2]. Основными требованиями, которым должны отвечать конструкционные материалы оболочек ТВЭЛов и ТВС, являются:

- радиационная стойкость при повышенных дозах и температурах облучения;
- коррозионная стойкость в теплоносителе (натрий, свинец) и при взаимодействии с продуктами деления ядерного топлива;
- стабильное воспроизведение требуемых составов и структурных состояний на промышленных изделиях в исходном состоянии и при облучении.

Повышение выгорания топлива влечет за собой увеличение продолжительности работы конструкционных материалов оболочек ТВЭЛов и, как следствие, увеличение повреждающей дозы на оболочках (свыше 130 сна), величины механических напряжений в них (из-за накопления внутри ТВЭЛА большего количества газовых осколков деления). Кроме того, материалы оболочек эксплуатируются при высоких температурах (до 670-700 °С) и напряжениях.

Ресурс ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах ограничивается тремя основными факторами [3, 4]:

- 1) формоизменением ТВЭЛов и шестигранных чехлов ТВС в результате радиационного распухания и ползучести конструкционных материалов;

2) комплексом коррозионно-механических свойств материала оболочки твэла, обусловленным в первую очередь физико-химическим взаимодействием продуктов деления и оболочки;

3) жаропрочностью, в частности характеристиками длительной прочности и термической ползучести материала оболочки твэла, работающего в условиях повышенных температур ($T > 0,5T_{пл}$) при монотонно возрастающем внутренним давлением газообразных продуктов деления и при быстром увеличении напряжений в оболочке от термомеханического взаимодействия топлива и оболочки при переходных режимах работы реактора.

Таким образом, ключевой для таких реакторов становится проблема создания конструкционного материала оболочек твэлов, который должен обладать требуемым уровнем механических и технологических свойств, совместимостью с теплоносителем и топливным материалом, а также стабильностью свойств при нейтронном облучении.

Наибольшее распространение на первом этапе развития быстрых реакторов получили сложнолегированные нержавеющие стали с устойчивой аустенитной структурой [5-11].

Аустенитные стали характеризуются высокими прочностью и сопротивлением ползучести при температурах эксплуатации. Однако после инкубационного периода 40-60 сна они подвержены значительному радиационному распуханию со скоростью до 1 %/сна. Радиационное распухание при дозах свыше 90 сна ограничивает использование аустенитных сталей в качестве оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах [5, 12-13]. Для того чтобы увеличить инкубационный период распухания аустенитных сталей, было предложено использование стабилизирующих легирующих элементов, а также холодной деформации (15-30 %) на завершающей стадии изготовления оболочечных труб [11]. Эти изменения позволили продлить возможность применения сталей этого класса при повреждающих дозах свыше 100 сна.

Для эксплуатации при более высоких повреждающих дозах в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов оболочек твэлов рассматриваются 9-12 %-ные хромистые ферритно-мартенситные стали [5, 12-17].

Необходимый уровень прочности и жаропрочности ферритно-мартенситных сталей в значительной степени определяется упрочнением вследствие фазового наклепа при мартенситном превращении и последующего дисперсионного твердения при отпуске и/или в процессе эксплуатации.

Ферритно-мартенситные стали обладают высокой теплопроводностью, а также меньшей величиной коэффициента линейного расширения относительно сталей аустенитного класса. Кроме того, стали ферритно-мартенситного класса с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой имеют повышенную стойкость к радиационному распуханию по сравнению с

аустенитными сталями, в результате длительного инкубационного периода и низкой последующей скорости распухания.

Активные разработки высокохромистых сталей в качестве материалов для деталей тепловыделяющих сборок быстрых реакторов начинались в 70х годах XX века. Ферритно-мартенситная 12 % сталь Sandvik HT9 была разработана и исследована в Европе для использования в качестве конструкционного материала в американской исследовательской программе по быстрым реакторам. В это время во многих странах мира велась разработка и исследование аналогичных ферритно-мартенситных сталей (со схожим исходным составом элементов), например, во Франции была разработана сталь EM12, в Германии - DIN 1.4914, в Великобритании - FV448. В ходе этих исследований был получен большой объем результатов, включая дореакторные и после реакторные испытания этих сталей [5, 12, 14-18]. Химический состав указанных сталей представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химические составы зарубежных ферритно-мартенситных сталей [12, 18, 21, 22]

Сталь	C	Cr	Si	Mn	Ni	Mo	W	V	Nb	N	B	Ta
HT-9	0,20	12,0	0,4	0,6	0,5	1,0	0,5	0,25	-	-	-	-
EM12	0,09	9,6	0,37	0,9	0,12	1,91	-	0,28	0,41	-	-	-
DIN 1.4914	0,17	10,5	0,31	0,7	0,87	0,56	-	0,25	0,20	-	-	-
FV448	0,11	9,7	0,28	1,0	0,69	0,69	0,17	0,18	0,28	-	-	-
T91	0,10	9,0	0,4	0,4	0,1	1,0	-	0,2	0,08	0,05	-	-
F82H	0,10	8,0	0,2	0,50	-	-	2,0	0,2	-	-	0,003	0,04
EUROFER	0,11	8,5	0,05	0,50	-	-	1,0	0,25	-	-	0,005	0,08
CLAM	0,11	8,98	0,01	0,40	-	-	1,55	0,21	-	0,02	-	0,15
PNC-FMS	0,09- 0,15	10,0- 12,0	<0,1	0,4- 0,8	-	0,3- 0,7	1,7- 2,3	0,15- 0,25	0,02- 0,08	0,03- 0,07	-	-

Последующие исследования конструкционных материалов были направлены, в том числе, на разработку малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей. Их создание начиналось с расчетов исходного состава, направленных на определение того, какие элементы из исходного состава необходимо заменить в Cr-Mo сталях для обеспечения быстрого спада наведенной активности после облучения [19, 20]. Подобного рода расчеты показали, что типичные легирующие элементы, такие, как Mo, Nb, Ni и N должны быть удалены или же сведены к минимальной концентрации в исходном составе для достижения эффекта «малоактивируемости», что послужило основой для разработки таких сталей как PNC-FMS, EUROFER, CLAM, F82H (Таблица 1.1) [12, 21, 22].

В настоящее время в России проводятся работы по освоению производства, а также дореакторные и реакторные исследования оболочечных труб из 12 % хромистых ферритно-мартенситных сталей ЭК181 (16X12ФТаР, малоактивируемая) и ЧС139 (20X12НМББФАР) [23-26]. Создание этих сталей опиралось на опыт разработки и эксплуатации

(быстрые реакторы БОР-60, БН-350, БН-600) стали ЭП450 (система Fe-12Cr-Mo-V-B) и сталей ЭП823, ЭП900 (система Fe-12Cr-Si-Mo-Nb-W-V-B) [27, 28], таблица 1.2. Ферритно-мартенситная сталь ЭП450 благодаря высокому сопротивлению радиационному набуханию используется в качестве чехлов ТВС в реакторах БН.

Кроме того, ферритно-мартенситная сталь ЭП823 с повышенным содержанием Si (до 1,3 вес. %) выбрана в качестве основного материала для оболочек ТВЭЛов и других деталей реактора со свинцовым теплоносителем БРЕСТ-ОД-300 [29, 30].

Таблица 1.2 – Химические составы российских ферритно-мартенситных сталей [29]

Сталь	C	Cr	Si	Mn	Ni	Mo	W	V	Nb	N	B	Ta
ЭП450	0,10-0,15	12,0-14,0	<0,6	<0,6	<0,3	1,2-2,8	-	0,1-0,3	0,25-0,55	-	0,01 расчет	-
ЭП823	0,14-0,18	10,0-12,0	1,0-1,3	0,5-0,8	0,5-0,8	0,6-0,9	0,5-0,8	0,2-0,4	0,2-0,4	<0,05 расчет	<0,006 расчет	-
ЭК181	0,10-0,20	10,0-12,0	0,3-0,5	0,5-0,8	<0,1	<0,01	1,0-2,0	0,2-1,0	<0,01	0,08-0,11	0,003-0,006	0,05-0,2
ЧС139	0,18-0,20	11,0-12,5	0,2-0,3	0,5-0,8	0,5-0,8	0,4-0,6	1,0-1,5	0,2-0,3	0,2-0,3	0,08-0,15	0,003-0,006	-

Основной концепцией при создании ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 [23, 24] являлось их комплексное легирование с созданием определенного соотношения между γ -стабилизирующими и α -стабилизирующими элементами для обеспечения следующих свойств:

- высокого уровня жаропрочности за счет образования стабильной мартенситно-ферритной структуры с наличием упрочняющих элементов внедрения (C, N, B) и элементами замещения (W, V, Cr, Ta, Mo, Nb, Ni) твердого раствора, упрочняющих карбидных, нитридных и карбонитридных фаз;

- сопротивления низкотемпературному радиационному охрупчиванию за счет ограниченного содержания в структуре стали первичного δ -феррита, выделения в структуре стали карбидов, нитридов и карбонитридов V, Ti, Ta, Nb, Cr для снижения возможности выделения α' -фазы, дополнительного ограничения содержания в стали легкоплавких элементов, а также S и P.

Комплекс легирующих элементов в стали ЧС139: Ni-Mo-W-Nb-V-B, а также повышенное содержание азота в сочетании с оптимальной термической обработкой способствуют образованию дисперсных карбонитридов, что приводит к увеличению характеристик жаропрочности стали.

При разработке стали ЭК181 были исключены традиционно используемые при легировании жаропрочных сталей наиболее активируемые элементы Mo и Nb, ограничено

содержания Ni, снижено допустимое содержание активируемых примесей (Co, Cu, Ag и др.). Отсутствие в стали ЭК181 Mo и Nb в значительной степени компенсируется повышенным содержанием W, V, Ta, способствующих твердорастворному упрочнению.

На сегодняшний день, одной из основных проблем применения сталей ферритно-мартенситного класса является снижение характеристик длительной прочности при температурах выше 620-650 °С. При этом температура на оболочках твэлов в реакторах на быстрых нейтронах может достигать 670-700 °С. Поэтому большая часть работ направлена на повышение кратковременных и длительных механических свойств при повышенных температурах.

1.1 Структурно-фазовые превращения в ферритно-мартенситных сталях в процессе термической обработки

Основная термическая обработка, позволяющая использовать преимущества систем легирования сталей ферритно-мартенситного класса и повысить их жаропрочность, включает закалку/нормализацию и последующий отпуск.

Мартенситное превращение, происходящее при закалке сталей, имеет две основные особенности [31-34]:

- бездиффузионность (углерод из раствора не выделяется и во время превращения происходит только перестройка атомов железа). Мартенситное превращение протекает при быстром охлаждении углеродистой стали с температур выше A_1 , когда подавлен диффузионный распад аустенита на феррит и карбиды. То есть мартенсит (твердый раствор углерода в α -железе) имеет такую же концентрацию углерода, как и исходный аустенит;

- ориентированность (новая фаза – мартенсит закономерно ориентирована относительно старой - аустенита). Атомы, расположенные в аустените в виде гранецентрированного куба, перестраиваются во время превращения в объёмно-центрированную решетку.

Такой механизм мартенситного превращения – бездиффузионность и ориентированность – обуславливает большую зависимость структуры мартенсита от исходной структуры аустенита. Как и сдвиг при пластической деформации, так и мартенситные пластины развиваются внутри зерна аустенита от края до края. Чем крупнее зерна аустенита, тем длиннее образующиеся мартенситные пластины. Поскольку пластические свойства и особенно вязкость мартенсита и продуктов его распада с огрублением структуры сильно ухудшаются (твёрдость практически не зависит от размера игл мартенсита), описанная зависимость свойств термически обработанной стали от размера пластин мартенсита имеет большое значение.

Для получения требуемого уровня механических свойств следует стремиться к тому, чтобы после закалки получалась мелкоигольчатая структура, что достигается лишь при исходной мелкозернистой аустенитной структуре.

Мартенситный механизм превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, способствующий образованию кристаллов с большим количеством дефектов, обеспечивает высокую прочность. Пластические сдвиги в случае фазового наклепа, созданного фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением, происходят в разных направлениях и приводят к равномерному накоплению дислокаций во всех системах скольжения. Дефекты кристаллического строения, созданные при фазовом наклепе, термически более устойчивы, чем дефекты, возникающие в результате пластической деформации. В то же время известно, что мартенситная структура является метастабильной, особенно под влиянием длительных нагревов и, тем более, нагревов под напряжением [33].

На рисунках 1.1 а-г приведены диаграммы превращения аустенита при непрерывном охлаждении 8 и 12 %-ных хромистых сталей типа ЭИ993 и ЭП505, содержащих в своем составе 0,5 % Мо, 0,5 % W, 0,2 % V, 0,3 % Nb (рисунки 1.1 б, г), а также для сравнения 12 % нелегированной стали ЭЖ1 (рисунок 1.1 а) и стали типа ЭИ756, содержащей в своем составе ~0,8 % Мо, 2 % W (рисунок 1.1 в). Как видно, в 12 % хромистых сталях независимо от легирования характер превращения аустенита такой же, как и в 12 % нелегированной стали. При легировании стали повышаются критические точки и сужается мартенситная область превращения. Повышение критических точек свидетельствует о том, что температура нормализации или закалки 12 % хромистых легированных сталей должны быть повышены относительно нелегированных [33].

Существует верхняя область превращения переохлажденного аустенита в интервале температур 700-750 °С, в которой выделяется α -феррит, и нижняя – в интервале 150-250 °С, в которой аустенит превращается в мартенсит по бездиффузионному механизму. Следует отметить, что при малых скоростях охлаждения $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение протекает только в верхней области, в результате чего образуется ферритная структура с малой плотностью дислокаций и карбидами по границам зерен [33].

Мартенсит хромистых сталей обладает достаточно высокой стабильностью, однако при отпуске до 600-750 °С (температура отпуска зависит от состава стали) он превращается в дисперсные карбидно-ферритные смеси (сорбитообразные структуры), которые обладают более низкими прочностными характеристиками и, соответственно, более высокой пластичностью [33].

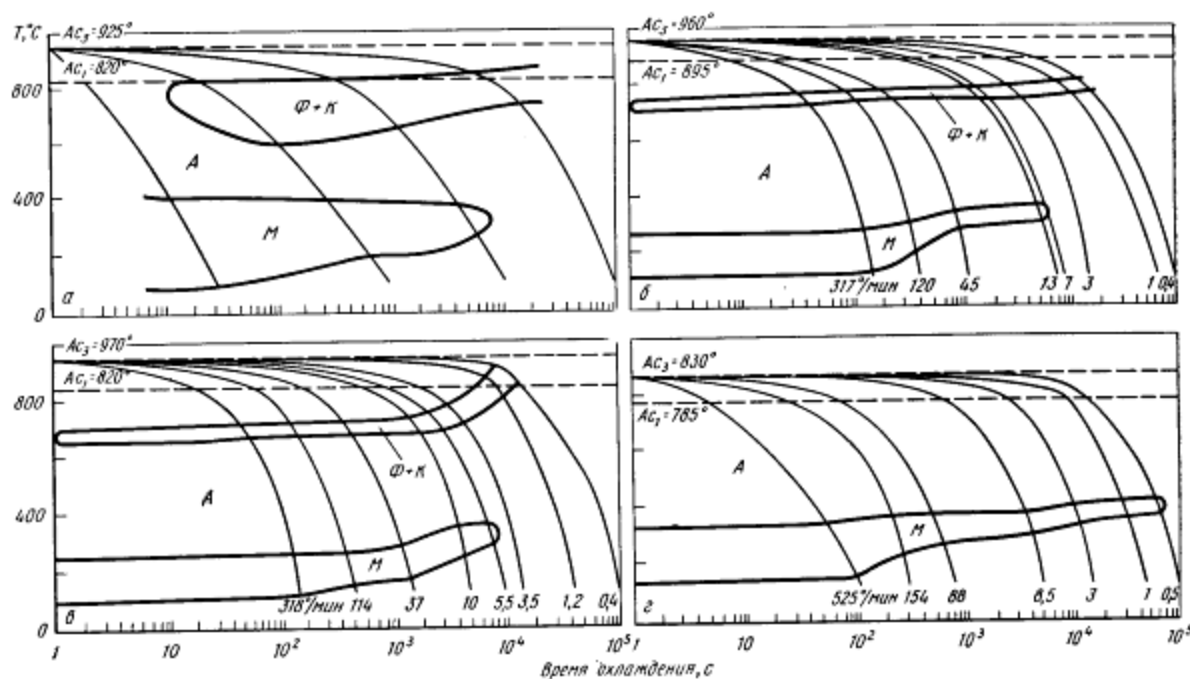


Рисунок 1.1 – Термокинетические диаграммы превращения аустенита при непрерывном охлаждении сталей с 12 и 8 % Cr: (а) 12X13 (ЭЖ1); (б) 18X12ВМБФР (типа ЭИ993); (в) 14X12В2МФ (типа ЭИ756); (г) 12X8ВМ1БФР (ЭП505) [33]

Наиболее предпочтительная температура отпуска для 12 % хромистых сталей 700-740 °С [33]. Для жаропрочных сталей, работающих при высоких температурах и рассчитанных на длительный срок службы, обязательным является легирование элементами, обеспечивающими выделение высокодисперсных и термически устойчивых фаз. Кроме того, необходимо, чтобы эти фазы выделялись по дефектам кристаллической решетки, в том числе по субграницам, стабилизируя тем самым созданную в процессе мартенситного превращения субструктуру и препятствуя разупрочнению и протеканию пластической деформации. К таким фазам относятся в первую очередь карбиды типа $M_{23}C_6$ (на основе Cr, Fe, и Mo), а также карбонитриды типа MX (на основе V и Nb). На рисунке 1.2 приведено схематичное изображение структуры сталей этого класса после отпуска. Показано, что по границам бывших аустенитных зерен и мартенситных реек образуются карбиды типа $M_{23}C_6$, а также карбонитриды типа MX; выделение более дисперсных карбонитридов происходит в матрице.

Одной из структурных составляющих в ферритно-мартенситных сталях является δ -феррит.

δ -феррит является высокотемпературной аллотропической модификацией α -железа и существует при температурах выше 1390 °С [33]. Однако в высокохромистых сталях он может встречаться при комнатной температуре. Введение хрома, как и других элементов, которые способствуют образованию феррита, понижает минимальную температуру устойчивости

δ -феррита, замедляет превращение δ -феррита в аустенит, благодаря чему он сохраняется до комнатной температуры.

Нет однозначного мнения насчет влияния δ -феррита на свойства 12 % хромистых сталей. В работе [34] отмечается, что содержание в структуре более 10-15 % δ -феррита снижает жаропрочные свойства, пластичность стали, а также ударную вязкость.

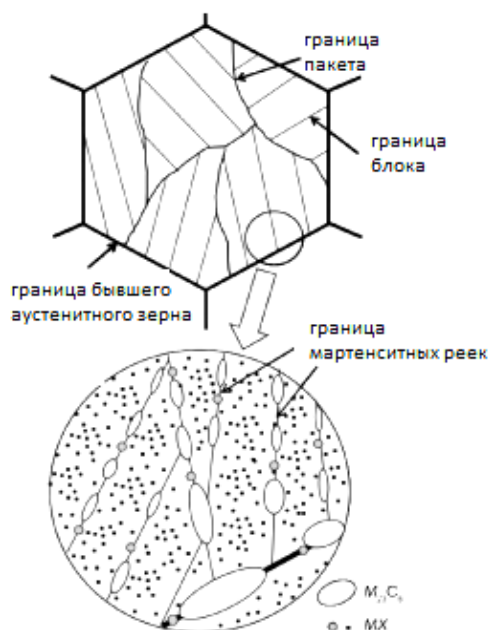


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение микроструктуры 9-12 % Cr сталей после отпуска [34]

1.2 Влияние параметров различных способов термической обработки на структуру и свойства ферритно-мартенситных сталей

Стандартной термической обработкой для ферритно-мартенситных сталей является закалка с последующим отпуском. Упрочнение ферритно-мартенситных сталей после такой термической обработки достигается за счет [31-33]:

- твердорастворного упрочнения;
- дисперсионного твердения;
- дислокационного упрочнения;
- субзеренного упрочнения.

Типичная тонкая структура сталей этого класса после закалки и отпуска представлена на рисунке 1.3 [12]. После нормализации структура стали содержит высокую плотность дислокаций (рисунок 1.3 а). В процессе отпуска плотность дислокаций снижается (рисунок 1.3 б), происходит выделение карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX. Карбиды $M_{23}C_6$ размером 60-200 нм имеют стержнеобразную и сферическую формы и выделяются, преимущественно, на границах бывших

аустенитных зерен и мартенситных реек. Наименьшие по размеру карбиды $M_{23}C_6$ выделяются на субзеренных границах. Выделения карбонитридов MX размером 20-80 нм расположены в матрице.

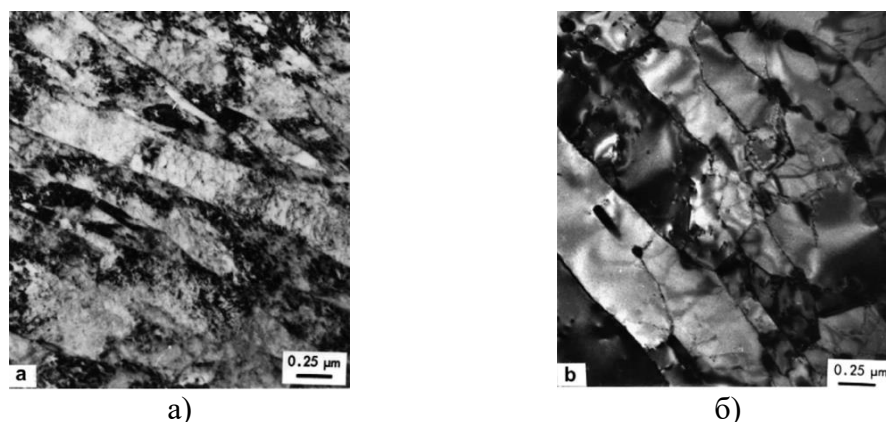


Рисунок 1.3 – Микроструктура стали HT9 после нормализации (а) и последующего отпуска (б), ПЭМ [12]

При выборе режима закалки (температура и время выдержки, скорость нагрева и охлаждения) сталей этого класса ориентируются на такие конечные структурные параметры, как: размер зерна аустенита и феррита, объемная доля δ -феррита, растворение избыточных фаз в твердом растворе. При выборе режима отпуска главной задачей является равномерное распределение выделившихся карбидов и карбонитридов, обеспечивающих структурную стабильность сталей при воздействии высоких температур.

Скорость охлаждения при закалке в большей степени влияет на морфологию δ -феррита и размер аустенитного зерна [30, 33, 35-37].

Исследования ферритно-мартенситных сталей показали, чем меньше размер образовавшегося в процессе выдержки аустенитного зерна и выше скорость охлаждения при закалке, тем дисперсней образовавшийся мартенсит [30, 36]. Значительное измельчение аустенитных зерен вызывает уменьшение размеров мартенситных «пакетов». В результате таких изменений мартенситной структуры прочность материала увеличивается.

Данные о влиянии скорости охлаждения на 10 % Cr ферритно-мартенситную сталь представлены в работе [37]. В результате закалки при температуре 1350 °C и скорости охлаждения 1 °C/c δ -феррит проявляется тонкими прослойками между аустенитными зернами (рисунок 1.4 а). Однако, при скоростях охлаждения 30, 50 и 200 °C/c зерна δ -феррита беспорядочно распределены в структуре материала (рисунки 1.4 б-г). Считается, что длительная прочность ферритно-мартенситной стали может быть повышена за счет «палочкообразных» выделений δ -феррита, в то время как δ -феррит гранулярной или блочной формы снижает ее показатели.

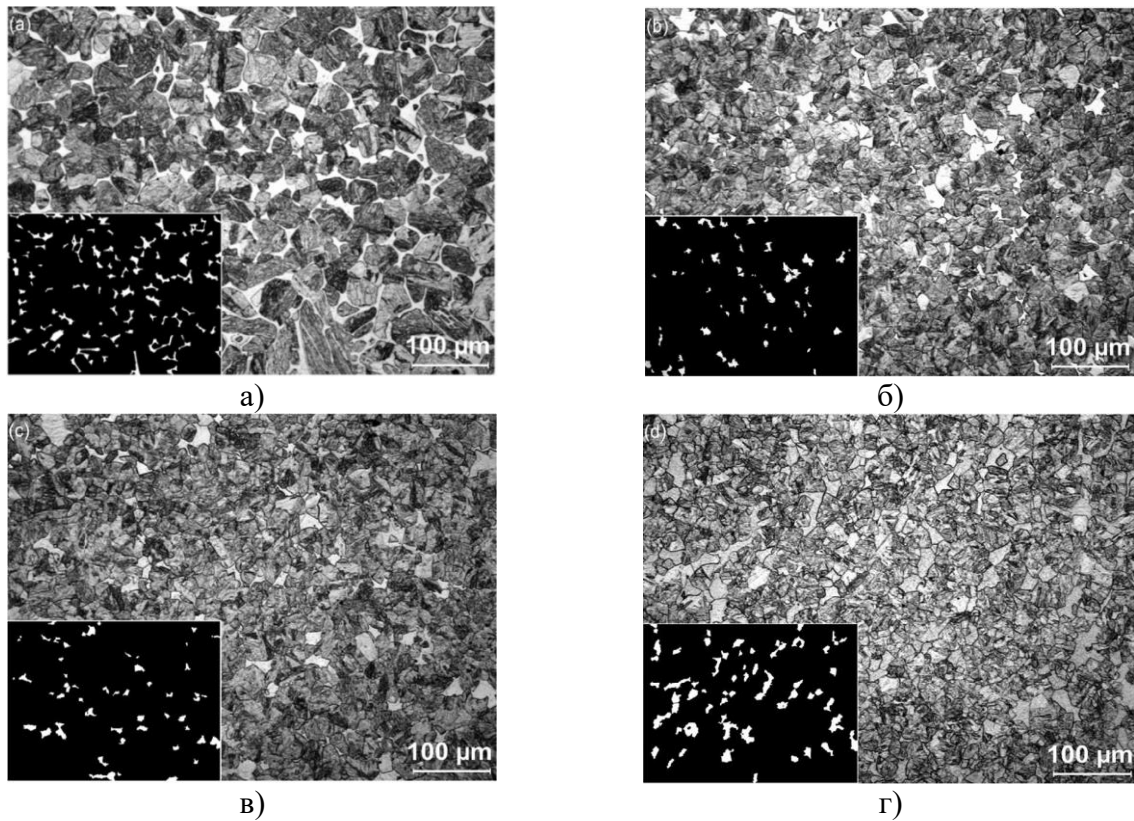


Рисунок 1.4 – Структура 10 % Cr ферритно-мартенситной стали при различных скоростях охлаждения: (а) 1 °C/c, (б) 30 °C/c, (в) 50 °C/c, (г) 200 °C/c [37]

На рисунке 1.5 представлены изменения размера аустенитного зерна и объема δ -феррита в зависимости от скорости охлаждения. При скорости охлаждения 1 °C/c аустенитное зерно больше, чем при более высоких скоростях ≥ 30 °C/c.

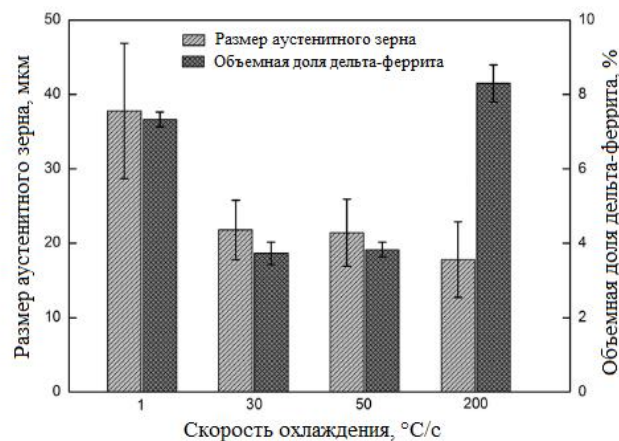


Рисунок 1.5 – Размер аустенитного зерна и содержание δ -феррита в 10 % Cr ферритно-мартенситной стали в зависимости от скорости охлаждения при закалке [37]

В работе [37] отмечены противоречивые данные о влиянии скорости охлаждения при закалке на содержание δ -феррита. С повышением скорости охлаждения с 30 до 200 °C/c, количество δ -феррита повышается с 3,7 до 8 %, в то время как при скорости 1 °C/c количество

δ -феррита $\sim 7,3\%$, что близко к значению при $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Таким образом, при таком содержании δ -феррита скорость охлаждения не оказывает существенного влияния на его количество.

В настоящее время уделяется большое внимание к работам по воздействию термомеханической обработки (ТМО), включающей в себя стадию горячей деформации, на структурное состояние ферритно-мартенситных сталей - не столько на содержание и морфологию δ -феррита, сколько на выделение карбидных фаз [38-43]. Такая обработка в совокупности с последующим отпуском способствует повышению кратковременных и длительных механических свойств сталей этого класса.

Сравнение структурных состояний после различных способов термической обработки для 9 % хромистой стали G91 (Fe-8,76Cr-0,088C-0,317Si-0,597Mn-0,862Mo-0,186V-0,073Nb) представлено в работе [41]. На рисунке 1.6 схематично показаны режимы термической обработки стали G91:

1) AR - austenitization heat treatment – стандартная обработка для ферритно-мартенситных сталей, включающая закалку с последующим отпуском: $1040\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин + $730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 мин;

2) HAT - Higher Austenitization Temperature – термическая обработка, характеризующаяся повышенной температурой аустенизации/заковки ($1225\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 мин + $740\text{ }^{\circ}\text{C}$, 45 мин). При такой температуре заковки происходит полное растворение легирующих элементов в твердом растворе, что наиболее благоприятно для последующего выделения высокой плотности карбонитридов типа MX в процессе отпуска;

3) TMT - Thermomechanical Treatment – термомеханическая обработка, при которой температура деформации $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры рекристаллизации (степень деформации 40 %), что приводит к измельчению аустенитного зерна. Кроме того, горячая деформация способствует увеличению плотности дислокаций до $\sim 22 \cdot 10^{14}\text{ мм}^{-2}$ (после стандартной заковки плотность дислокаций составляет $\sim 14 \cdot 10^{14}\text{ мм}^{-2}$), что благоприятно влияет на прочностные свойства стали.

В структуре стали G91 после TMT средний размер частиц карбонитридов типа MX составил $12 \pm 1\text{ нм}$ с плотностью распределения $7,20 \times 10^{21}\text{ м}^{-3}$, после обработки с применением повышенной температуры аустенизации — размер частиц $9 \pm 1\text{ нм}$ с плотностью распределения $1,86 \times 10^{22}\text{ м}^{-3}$. Размер выделений MX в обоих случаях значительно меньше, а их плотность выше, чем после стандартной обработки (размер частиц $25 \pm 5\text{ нм}$ с плотностью распределения $8,14 \times 10^{19}\text{ м}^{-3}$) [41].

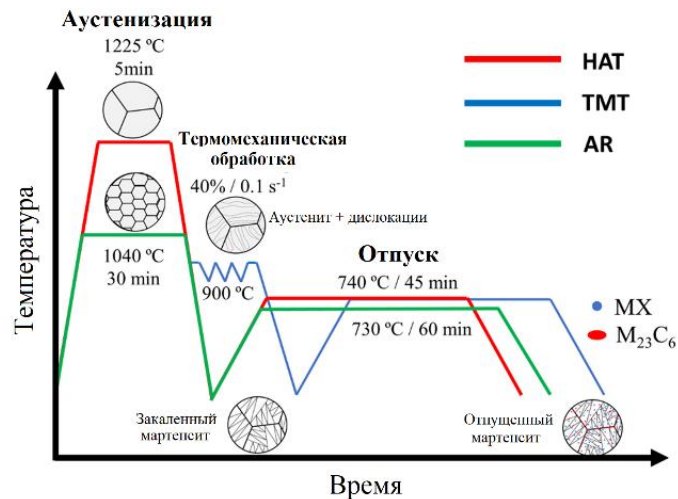


Рисунок 1.6 – Схематичное изображение различных режимов термической обработки стали G91 [41]

Преимущественное распределение дисперсных выделений карбонитридов наблюдается на дислокациях внутри бывших мартенситных реек (рисунок 1.7) [41]. Таким образом, дислокации являются потенциальными местами зарождения MX выделений, что свидетельствует о важной роли процесса горячей деформации в создании микроструктуры с равномерным распределением наноразмерных частиц.

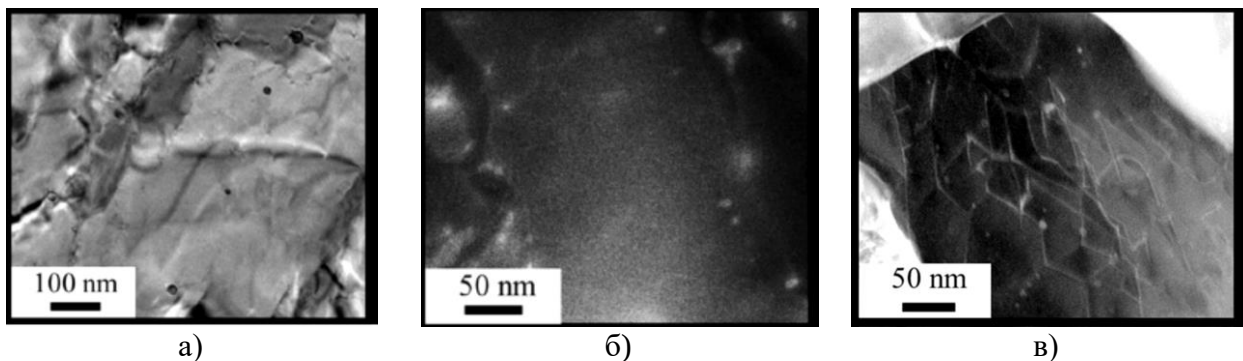


Рисунок 1.7 – Выделения карбонитридов типа MX в стали G91 в зависимости от режимов термической обработки: (а) AR – закалка 1040 °C, 30 мин, отпуск 730 °C, 60 мин; (б) HAT - закалка 1225 °C, 10 мин, отпуск 740 °C, 45 мин; (в) TMT - деформация 40 % при 900 °C, отпуск 740 °C, 45 мин, ПЭМ [41]

Исследование структуры 12 % хромистой стали [42] показало, что горячая деформация при 1150 °C перед основной термической обработкой (закалка 1070 °C, 30 мин и отпуск 680-780 °C, 2 ч) позволяет получить дополнительные центры зарождений карбидных фаз и способствует их равномерному распределению в структуре материала (рисунки 1.8 а, б). Применение горячей деформации способствует измельчению аустенитного зерна, что положительно влияет на прочностные характеристики и ударную вязкость стали. Чем выше температура отпуска, тем меньше плотность дислокаций и, соответственно, больше размер

субзерен. Выявлено, что горячая деформация в большей степени влияет на распределение выделений, чем на размер исходных субзерен.

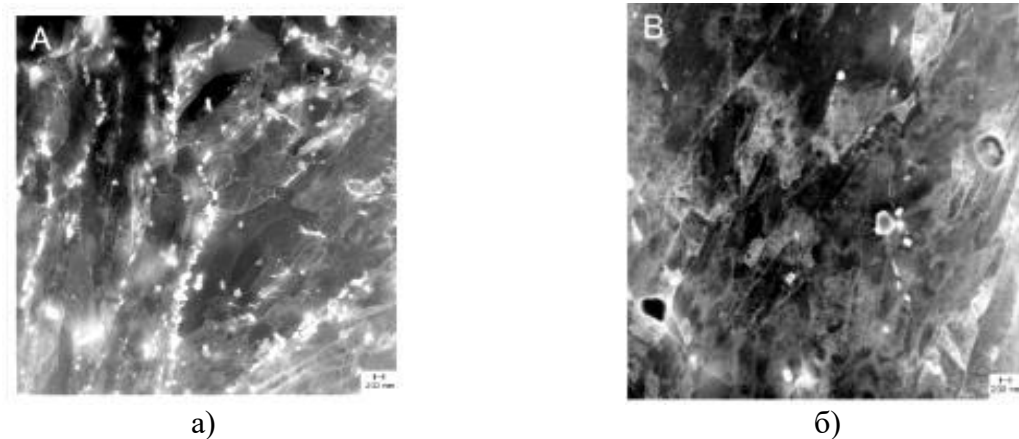


Рисунок 1.8 – Распределение выделений в структуре 12 % Cr ферритно-мартенситной стали после различных режимов термической обработки: (а) горячая деформация 1150 °С, закалка 1070 °С, 30 мин и отпуск 780 °С, 2 ч; (б) закалка 1070 °С, 30 мин и отпуск 780 °С, 2 ч, ПЭМ [42]

Стандартный режим термической обработки для малоактивируемой ферритно-мартенситной стали 9Cr-1W-0,06Ta – нормализация при температуре 980 °С, 30 мин и отпуск при 760 °С, 90 мин. С целью повышения прочностных характеристик в работе [43] предложена термомеханическая обработка для образцов из стали 9Cr-1W-0,06Ta состоящая из следующих операций: 1 – аустенизация при температуре 1150 °С, 10 мин, 2 – горячая деформация 25 % при 700 °С, 10 мин, 3 – выдержка при 700 °С, 30 мин и последующее охлаждение на воздухе, 4 – отпуск при 760 °С, 90 мин, охлаждение на воздухе. На рисунке 1.9 представлена схема термомеханической обработки.

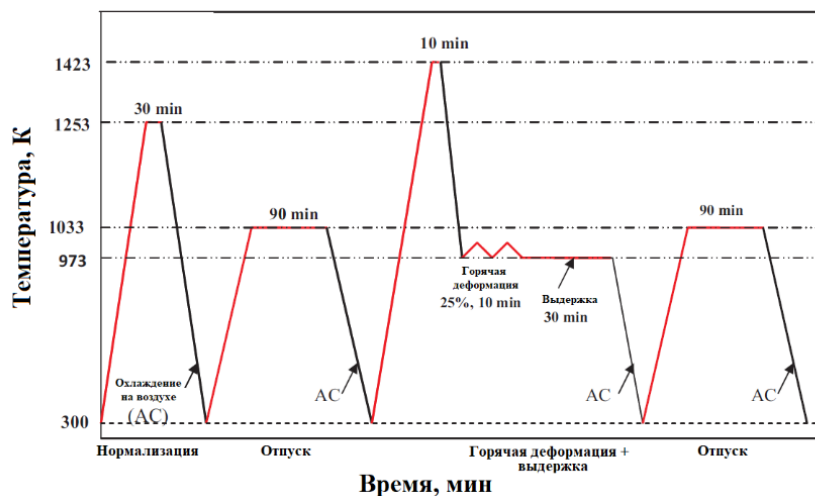


Рисунок 1.9 – Схема стандартной термической обработки (нормализация+отпуск) и термомеханической обработки стали 9Cr-1W-0,06Ta [43]

На рисунках 1.10 а, б представлены изображения структуры стали 9Cr-1W-0,06Ta после стандартной термической обработки и ТМО. Видно, что основное отличие в микроструктуре стали, обработанной по двум схемам, – это выделение в результате ТМО по границам бывших аустенитных зерен δ -феррита, а также значительное увеличение размера зерна сорбита (при стандартной обработке ~ 10 мкм, при ТМО ~ 175 мкм). Рост зерен связан с повышением температуры аустенизации до 1150°C [43].

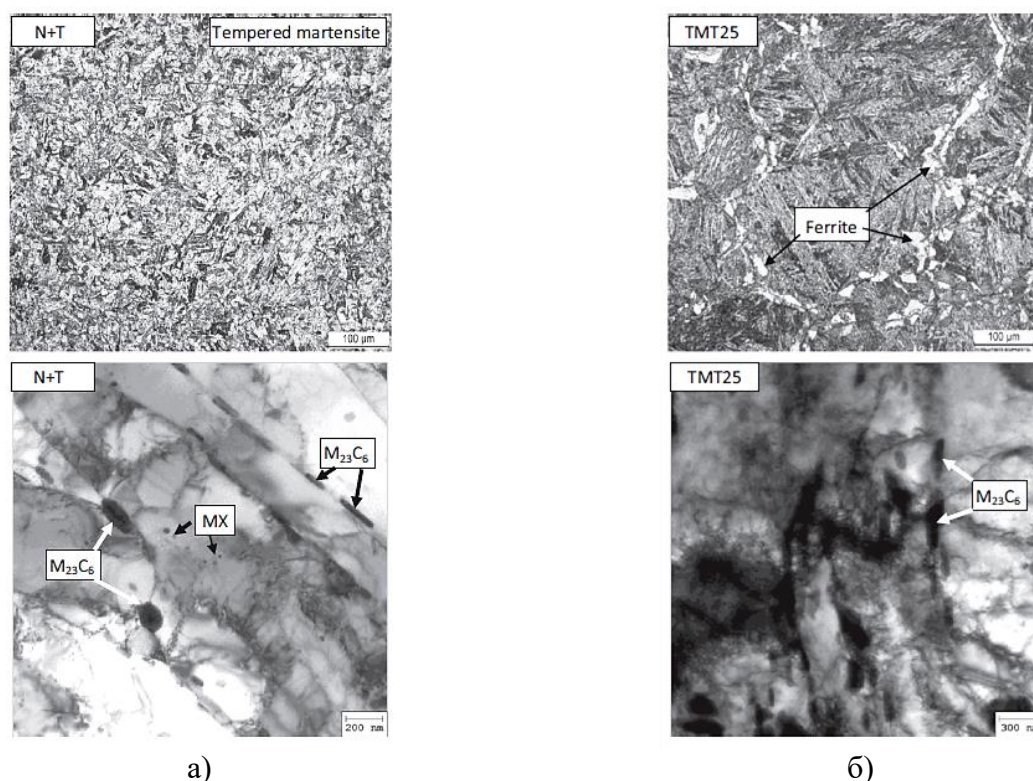


Рисунок 1.10 – Оптические и ПЭМ изображения структуры стали 9Cr-1W-0,06Ta после различных режимов термической обработки: (а) нормализация + отпуск; (б) ТМО [43]

Исследования тонкой структуры показало, что основным типом выделения в стали 9Cr-1W-0,06Ta, обработанной по разным режимам, являются карбиды типа $M_{23}C_6$, обогащенные хромом и вольфрамом. Кроме того, в структуре стали выделяются карбонитриды типа MX (Ta, V)(C, N). Применение ТМО приводит к следующим структурным изменениям:

- измельчение выделяющихся в процессе отпуска карбидов, их размер составляет: $M_{23}C_6$ – 30-100 нм, MX – 5-30 нм, при стандартной обработке: $M_{23}C_6$ – 50-150 нм и MX – 20-50 нм;
- уменьшение ширины мартенситных реек;
- увеличение плотности дислокаций.

Применение термомеханической обработки позволяет повысить прочностные свойства и пластичность ферритно-мартенситных сталей. На рисунках 1.11 а, б представлены зависимости предела прочности и пластичности стали после стандартной термической обработки и ТМО

стали 9Cr-1W-0,06Ta в интервале температур испытания 27-750 °С. Для обоих режимов обработки характерно монотонное снижение прочностных свойств с повышением температуры испытаний. Пластичность стали снижается в интервале температур 27-350 °С, далее с ростом температуры деформационная способность стали увеличивается.

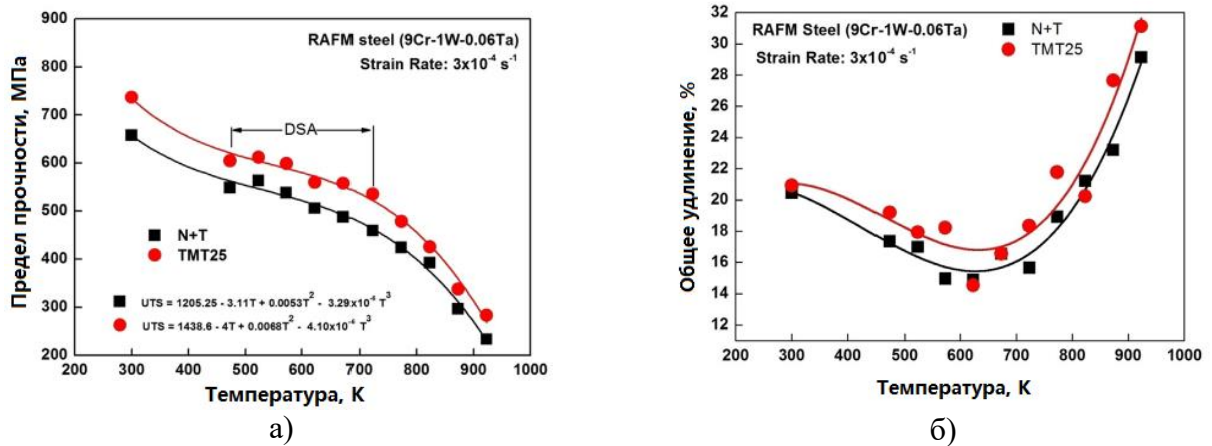


Рисунок 1.11 – Предел прочности (а) и пластичность (б) стали 9Cr-1W-0,06Ta после различных режимов термической обработки [43]

1.3 Структурная стабильность ферритно-мартенситных сталей

Одним из важных параметров, характеризующих материал для оболочек ТВЭЛОВ, является стабильность структуры при воздействии на него длительных выдержек при температурах эксплуатации. Стабильность структуры конструкционного материала достигается оптимальным легированием, соответствующей технологией изготовления металлопродукции, включая термическую обработку сталей.

Высокая структурная стабильность является ключевым фактором для получения оптимальных значений длительной прочности.

С увеличением длительности выдержки при высокотемпературном старении наблюдается постепенное снижение прочностных свойств, ударной вязкости, повышение пластичности [14, 44-46]. Это связано с деградацией структуры при высокотемпературном воздействии. Основные процессы, протекающие при старении:

- распад реечной структуры мартенсита;
- коагуляция карбидов;
- рост и формирование субзерен;
- образование новых фаз.

Старение малоактивируемой 9 % хромистой стали CLAM (термическая обработка: нормализация 980 °С, 30 мин + отпуск 760 °С, 90 мин) показало, что при температуре 600 °С и выдержках 1100 ч и 3000 ч значительных изменений в субзеренной структуре стали по

сравнению с исходным состоянием не происходит (рисунки 1.12 а-г) [44]. После 5000 ч старения наблюдается увеличение ширины мартенситных реек до 0,55 мкм (при исходном значении 0,2-0,4 мкм).

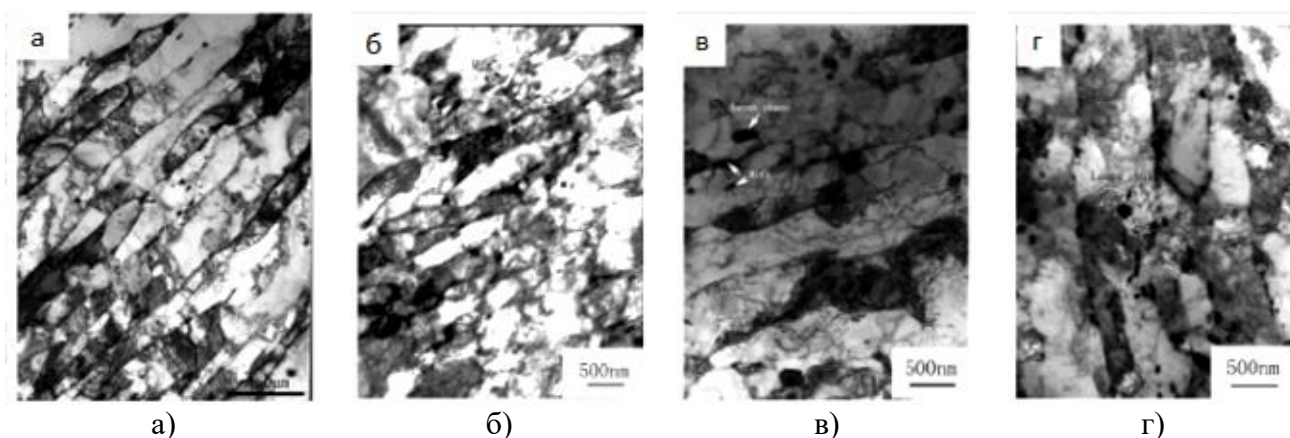


Рисунок 1.12 – Микроструктура стали CLAM исходная (а) и после старения при температуре 600 °С в течение 1100 ч (б), 3000 ч (в), 5000 ч (г), ПЭМ [44]

С повышением температуры старения до 650 °С стабильность микроструктуры падает. После выдержки 1100 ч отмечено начало формирования субзеренной структуры, при этом сохраняется ориентация структуры по бывшим мартенситным рейкам (рисунки 1.13 а-в). Начиная с 3000 ч старения, происходит миграция границ мартенситных реек с формированием субзерен размером 0,85-1 мкм.

Таким образом, температурный фактор является определяющим при формировании субзеренной структуры.

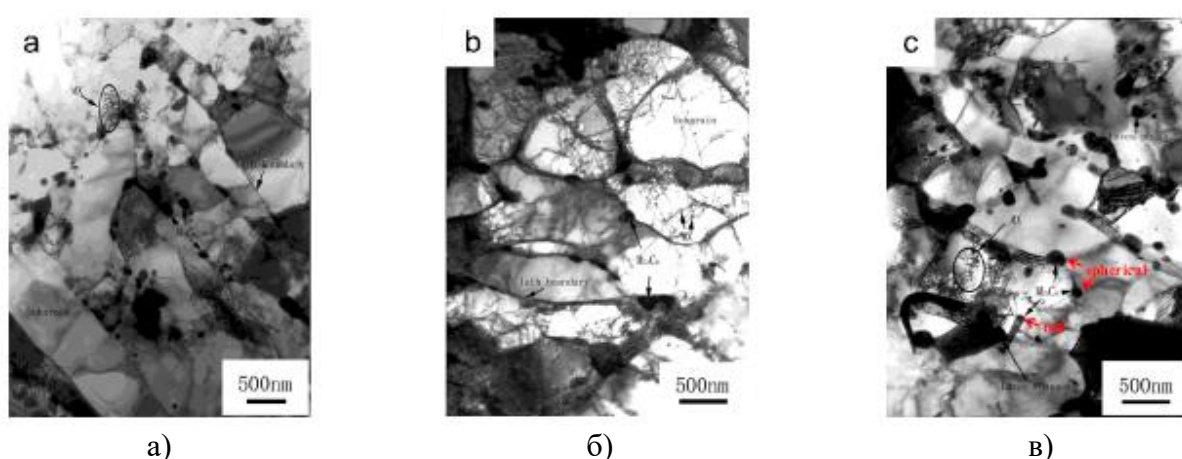


Рисунок 1.13 – Микроструктура стали CLAM после старения при 650 °С в течение: (а) 1100 ч, (б) 3000 ч, (в) 5000 ч, ПЭМ [44]

Выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ и карбонитридов типа MX оказывают существенное влияние на термическую стабильность ферритно-мартенситных сталей, являясь препятствием

для миграции границ субзерен (рисунки 1.14 а-б). С одной стороны, по мнению авторов [45] наиболее дисперсная и термически стабильная фаза МХ обладает высокой устойчивостью к коагуляции и вносит наибольший вклад в упрочнение при длительном воздействии температуры, чем $M_{23}C_6$. С другой стороны, карбиды $M_{23}C_6$ вносят больший вклад, чем выделения МХ, в процессе образования субзерен и последующем сопротивлении ползучести.

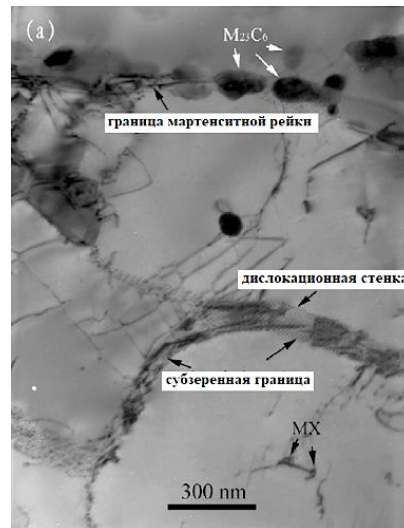


Рисунок 1.14 – Выделения карбидов и карбонитридов и границы субзерен в структуре стали CLAM после старения 650 °С в течение 1100 ч, ПЭМ [44]

Наименьшие по размеру карбиды $M_{23}C_6$, содержащие в своем составе Fe и Cr, закрепляются на субзеренных границах. Чем ближе размер $M_{23}C_6$ к толщине субзеренной границы, тем сложнее движение границы субзерна через карбид. Дисперсные карбонитриды МХ на основе Ta и V закрепляются дислокациями внутри мартенситных реек или субзерен. Карбонитриды, в основном, закрепляют единичные дислокации в субзернах, но не препятствуют движению границ субзерен и реек.

В работах [45, 46] структурные исследования термической стабильности ферритно-мартенситных сталей с различным содержанием хрома от 9 до 12 % (9-12Cr-2W-0.4Mo-1Cu-VNb) и стали RAFM (0,14C-11,71Cr-2,16W-0,2V-0,09Ta-0,033N-0,5Si-1,16Mn) при температуре 650 °С показали, что увеличение размера субзерен и снижение плотности дислокаций по сравнению с исходным состоянием (нормализация 1050 °С, 30 мин, отпуск 770-780 °С, 2 ч) происходит после инкубационного периода – 1000-2000 ч (рисунки 1.15 а-в). Плотность дислокаций снижается как в сорбите, так и в δ -феррите [45]. Причем, если в исходном состоянии стали RAFM в обеих структурных составляющих плотность дислокаций различается незначительно и составляет $\sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$, то после термического старения при температуре 650 °С в течение 1500 ч плотность дислокаций в δ -феррите снижается до $\sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$, в то время как плотность дислокаций в сорбите снижается незначительно [45]. Это объясняется тем, что

выделения карбидов и карбонитридов тормозят движения дислокаций во время температурного воздействия.

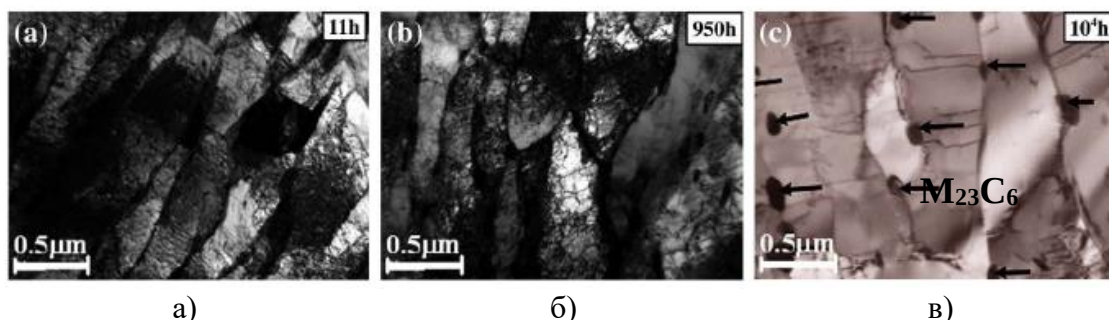


Рисунок 1.15 – ПЭМ изображение стали 10Cr-2W-0,4Mo-1Cu-VNb после старения при температуре 650 °C в течение: (а) 11 ч, (б) 950 ч, (в) 10000 ч, ПЭМ [46]

Изменение субзеренной структуры при старении сопровождается изменением размера и объемной доли частиц, выделившихся в процессе отпуска, а также в результате термического старения. Средний размер карбидов типа $M_{23}C_6$ в стали RAFM после 1500 ч старения увеличивается от 108 до 156 нм, средний размер MX практически не изменяется и составляет 30 нм [45]. Уменьшение объемной доли выделений $M_{23}C_6$ в стали 9Cr-2W-0,4Mo-1Cu-VNb происходит после 3000 ч старения (рисунок 1.16). Объемная доля MX, фазы Лавеса и Z-фазы не изменяется до 20000 ч старения.

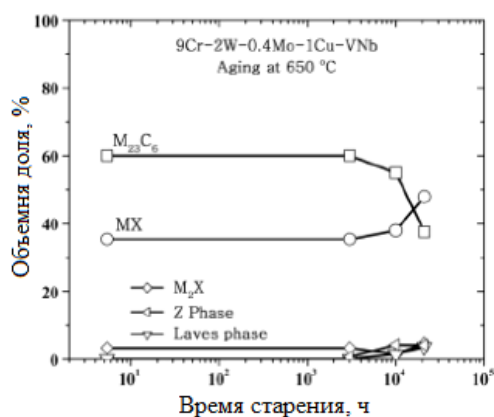


Рисунок 1.16 – Объемная доля выделений различных фаз в структуре ферритно-мартенситной стали 9Cr-2W-0,4Mo-1Cu-VNb после старения при температуре 650 °C [46]

Исследования показали, что стабилизация границ субзерен в большей степени обусловлена наличием на них карбидов $M_{23}C_6$. На рисунках 1.17 а, б представлены зависимости ширины субзерен и расстояния между карбидами $M_{23}C_6$ от времени старения в структуре сталей типа 9-12Cr-2W-0,4Mo-1Cu-VNb. Коагуляция карбидов после 1000 ч старения приводит к увеличению расстояния между ними, что соответствует началу деградации субзеренной структуры. Таким образом, по данным работ [45, 46] коагуляция карбидов является основной

причиной роста размеров субзерен во время длительного старения. Отмечено, что с увеличением содержания Cr в стали с 9 до 12 % процессы разупрочнения замедляются.

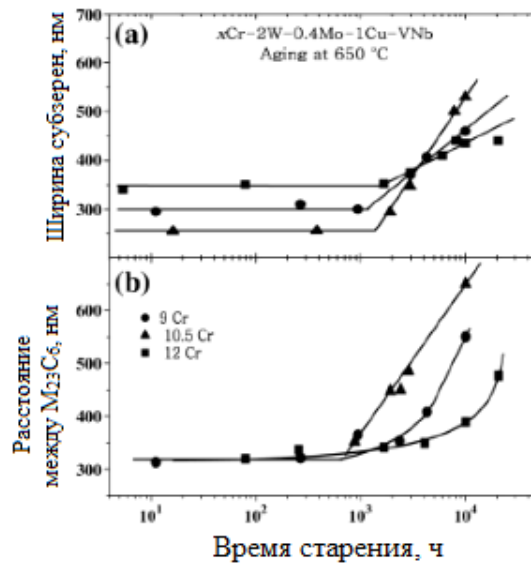


Рисунок 1.17 – Зависимость (а) ширины субзерен и (б) расстояние между карбидами M_{23}C_6 от времени старения при температуре 650°C в ферритно-мартенситных сталях типа 9-12Cr-2W-0,4Mo-1Cu-VNb [46]

Проведенные в работе [47] исследования структуры 10 % Cr стали после старения при температуре 650°C с максимальной выдержкой 38200 ч показали, что средний размер карбидов M_{23}C_6 увеличивается в течение 12000 ч старения, а далее в интервале 12000-38200 ч имеет тенденцию к стабилизации (рисунок 1.18 а), при этом их плотность снижается на протяжении всего временного интервала старения (рисунок 1.18 б). Наиболее стабильной фазой являются карбонитриды MX - их средний размер и плотность изменяются незначительно во всем временном интервале старения (рисунки 1.18 а, б).

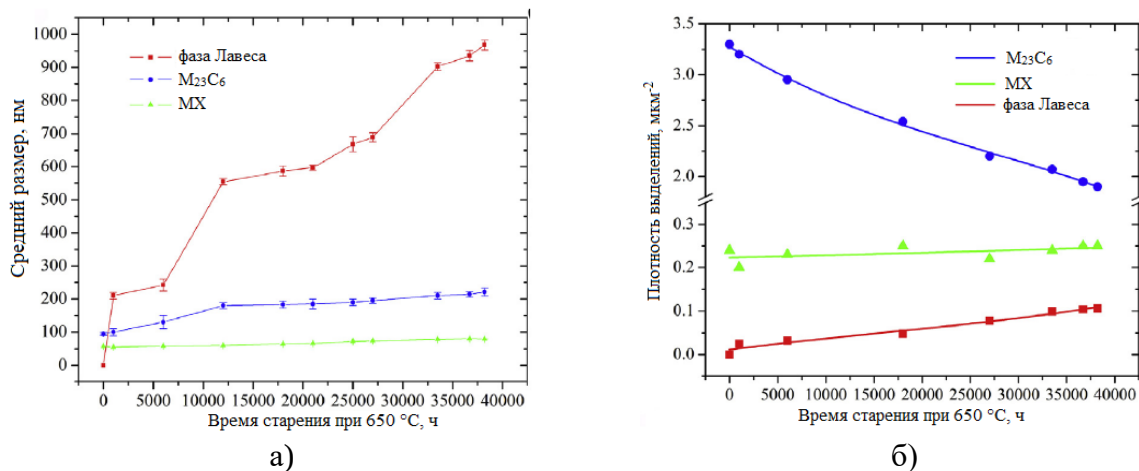


Рисунок 1.18 – Изменения размера (а) и плотности (б) выделившихся фаз (M_{23}C_6 , MX, фаза Лавеса) в структуре 10 % Cr стали в зависимости от времени старения при 650°C [47]

Одной из причин охрупчивания ферритно-мартенситных сталей, содержащих в своем составе Mo и W, является фаза Лавеса. Ее выделение зависит от температуры и времени старения. Например, для стали F82H фаза Лавеса образуется при старении в интервале температур 550-650 °C (рисунок 1.19) [48]. В работе [12] показано, что при длительных выдержках частицы фазы Лавеса вызывают локализацию деформации и являются концентраторами напряжений, что отрицательно сказывается на пластичности ферритно-мартенситных сталей.

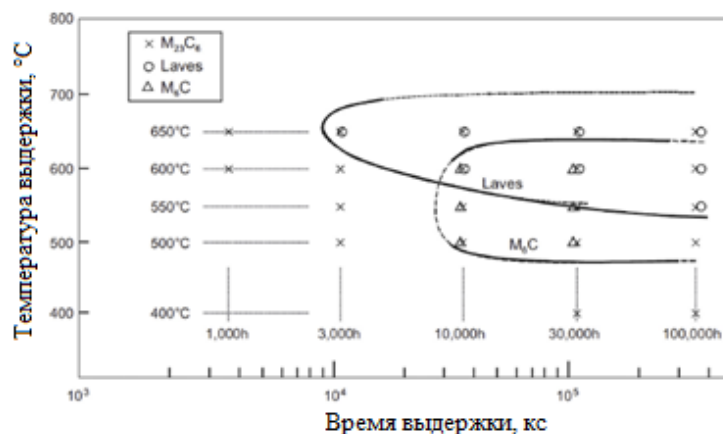


Рисунок 1.19 – Влияние термического старения на выделение фаз в структуре стали F82H [48]

Существует два механизма зарождения и роста фазы Лавеса, отличающихся от $M_{23}C_6$ и MX [47, 49-52]. Один механизм описывает зарождение фазы Лавеса на границах мартенситных реек, в непосредственной близости от которых отсутствуют карбиды $M_{23}C_6$. По другому механизму фаза Лавеса образуется в обедненных хромом областях, прилегающих к обогащенным хромом частицам $M_{23}C_6$. В таких областях обнаружено относительно высокое содержание W из-за перераспределения легирующих элементов (таких как Cr и W), которые благоприятны для выделения фазы Лавеса [52]. В работе [47] показано, что при температуре старения 650 °C после выдержки 6000 ч в структуре 10 % Cr стали частицы фазы Лавеса имеют тенденцию к поглощению близлежащих к ним карбидов $M_{23}C_6$ (рисунок 1.20 а). Таким образом, по сравнению частицами, образовавшимися на границах мартенситных реек и бывших аустенитных зерен, зарождение частиц фазы Лавеса рядом с карбидами $M_{23}C_6$ характеризуется более высокой скоростью роста, что является результатом поглощения соседних карбидов $M_{23}C_6$ (рисунок 1.20 б).

Появление частиц фазы Лавеса в 10 % Cr стали идентифицировано при после 740 ч старения при температуре 650 °C, при данной выдержке их средний размер составил 160 нм, с повышением времени выдержки он монотонно увеличивается и при 33500 ч достигает 900 нм (рисунок 1.18 а). При этом плотность выделений фазы Лавеса увеличивается более чем в 4 раза за весь временной интервал старения (рисунок 1.18 б).

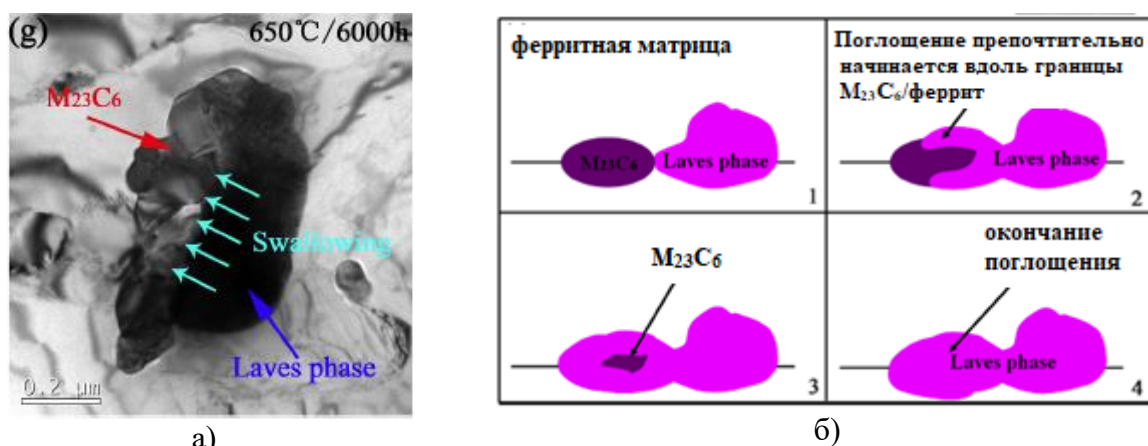


Рисунок 1.20 - Поглощение карбида $M_{23}C_6$ фазой Лавеса в структуре 10 % Cr стали после старения при 650 °C: (а) ПЭМ-изображение и (б) схематичное изображение механизма поглощения [47]

В стали CLAM фаза Лавеса $(Fe, Cr)_2W$ образуется на границах мартенситных реек и бывших аустенитных зерен при температуре 600 °C, начиная с выдержки 1100 ч, ее размер достигает более 200 нм (рисунок 1.21) [44]. С повышением температуры старения до 650 °C при выдержке 1100 ч, количество фазы Лавеса уменьшается. После 3000 ч старения частицы $(Fe, Cr)_2W$ не были обнаружены.

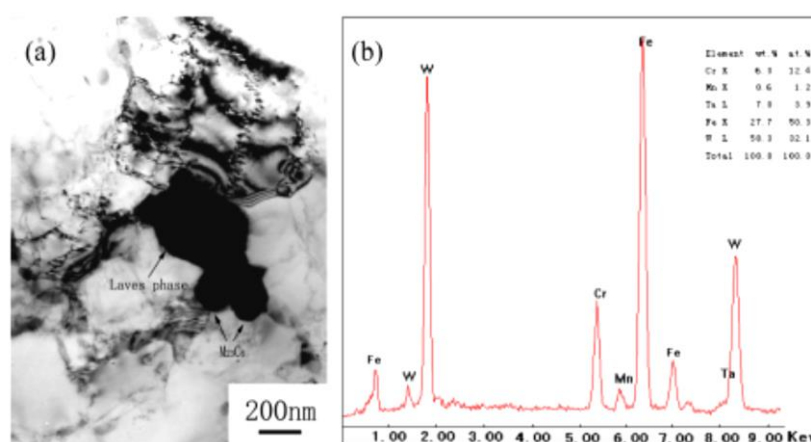


Рисунок 1.21 – ПЭМ-изображение выделения фазы Лавеса и EDX-анализ спектра, снятого с частицы фазы Лавеса после старения CLAM стали при 600 °C в течение 5000 ч [44]

Еще одна фаза наблюдается при старении в ферритно-мартенситных сталях: данные микроструктурных исследований, проведенных на образцах труб из стали ЭП450, показывают, что старение при температуре 450 °C длительностью 1000 ч приводит к появлению в микроструктуре стали дисперсных кластеров ~2 нм, а после выдержки 5000, 7000 и 10000 ч фиксируется наличие мелкодисперсных частиц, являющихся выделениями α' -фазы, обогащенной хромом, кремнием и молибденом (рисунок 1.22).

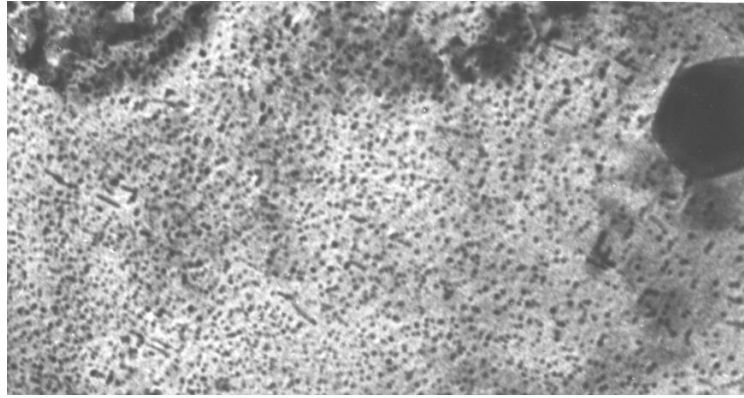


Рисунок 1.22 – Микроструктура стали ЭП450 после старения при 450 °С в течение 7000 ч ($\times 80000$)

Таким образом, в процессе старения в структуре ферритно-мартенситных сталей увеличивается количество карбидных и интерметаллидных фаз, которые с повышением длительности выдержки коагулируют. Более заметно укрупняются частицы кубического карбида $M_{23}C_6$, обогащенные хромом, и интерметаллидных фаз Лавеса $Fe_2(W, Mo)$, состав и размеры частиц карбонитридов MX почти не изменяются. Вместе с тем при температурах свыше 600 °С наблюдается значительное увеличение размеров субзерен сорбитной составляющей.

Исследования влияния старения в интервале 400-800 °С в течение 45000 ч на микротвердость и кратковременные механические свойства 12 % хромистой стали PNC-FMS показали, что при температуре ниже 550 °С существенных изменений в характеристиках прочности не обнаружено, рисунки 1.23 а, б [22]. Это согласуется с данными [14] о высокой структурной стабильности сталей ферритно-мартенситного класса в данном температурном интервале. С повышением температуры испытания происходит снижение как микротвердости, так и прочностных свойств.

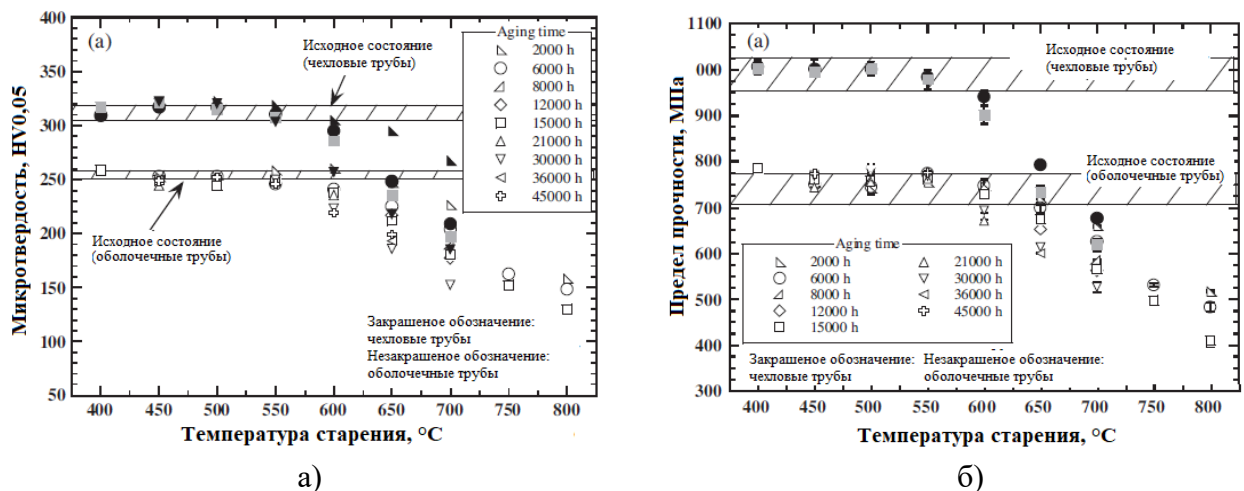


Рисунок 1.23 – Микротвердость (а) и предел прочности (б) образцов из стали PNC-FMS после различных режимов старения [22]

Авторы работы [44] считают, что наиболее существенное влияние на прочностные свойства ферритно-мартенситных сталей при температурах выше 600 °С оказывает распад мартенситной структуры, связанный с перераспределением дислокаций и, как результат, миграцией границ мартенситных реек с формированием новых субзерен.

На рисунке 1.24 представлены графики зависимости прочностных свойств (предел прочности и предел текучести), полученных после старения стали CLAM при температурах 600 и 650 °С. Видно, что наибольшая скорость разупрочнения наблюдается в течение 1100 ч старения при 650 °С, что согласуется с структурными изменениями, характерными для данного режима старения.

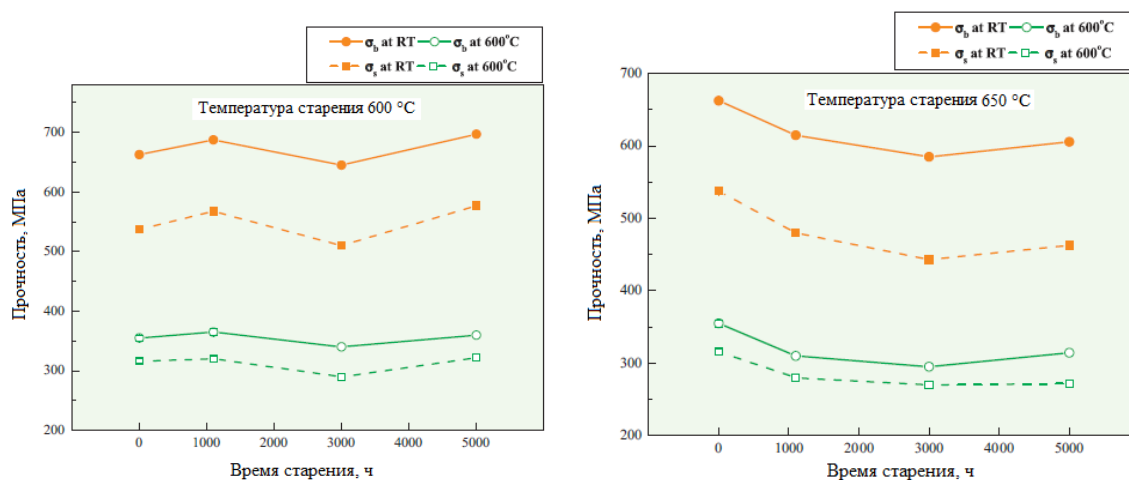
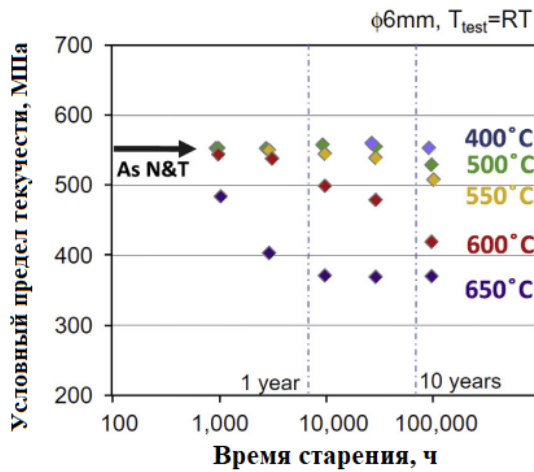


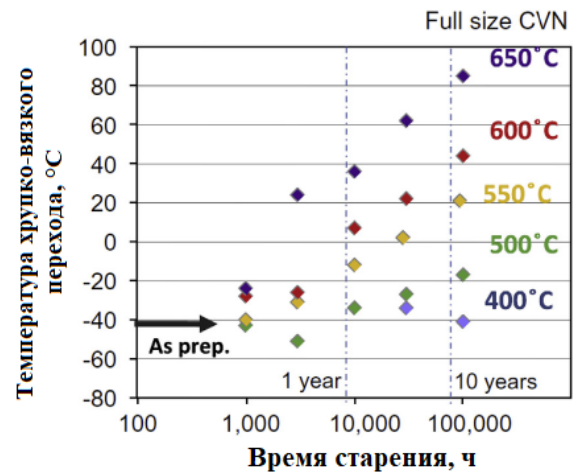
Рисунок 1.24 – Механические свойства (предел прочности и предел текучести) стали CLAM после старения при температурах 600 °С (а) и 650 °С (б) длительностью до 5000 ч [44]

Исследования [53] показывают, что механические свойства при испытаниях на растяжение после длительных выдержек более стабильны, чем ударные. Например, для стали F82H снижение условного предела текучести при 550 °С наблюдается после выдержки 100000 ч, в то время как повышение температуры хрупко-вязкого перехода наблюдается после 1000 ч старения (рисунки 1.25 а-б). В работе [54] показано, что термическое старение стали T91 при температурах 482, 538 и 593 °С до 50000 ч приводит к резкому повышению характеристик ударной вязкости при незначительном изменении прочностных свойств.

Одной из причин повышения температуры хрупко-вязкого перехода стали Eurofer97 после старения при 600 °С в течение 10000 ч в работе [55] является преобразование мартенситных реек в субзерна из-за коагуляции карбидов и их обособление от границ реек.



а)



б)

Рисунок 1.25 - Влияние термического старения на характеристики прочности и ударной вязкости ферритно-мартенситной стали F82H: (а) условный предел текучести (б) температура хрупко-вязкого перехода [53]

1.4 Ползучесть ферритно-мартенситных сталей

Для количественной оценки жаропрочности сталей используют испытания на ползучесть и длительную прочность. Основными характеристиками жаропрочности являются скорость ползучести на установившейся стадии, время до разрушения и величина предела длительной прочности.

С точки зрения физических механизмов деформации повышение температуры эксплуатации жаропрочных материалов достигается сдвигом границ между различными температурно-скоростными областями деформации в сторону высоких температур. Наиболее эффективным способом повышения характеристик жаропрочности является легирование твердого раствора элементами, которые увеличивают силу связи между атомами и, соответственно, уменьшают скорость диффузии [56].

Другим способом повышения рабочей температуры является формирование в материале устойчивых к коагуляции дисперсных частиц, что приводит к возникновению пороговых напряжений, ниже которых деформация не идет. В этом случае дисперсные частицы, которые являются источниками пороговых напряжений, обеспечивают подавление ползучести с малыми скоростями. Дисперсионное упрочнение позволяет использовать температурно-скоростные условия эксплуатации жаропрочных материалов, совпадающие с интервалом теплой деформации. Дислокации не могут быстро обойти частицы размером 10-40 нм за счет переползания и вынуждены преодолевать их, выкидывая петли, что требует дополнительных напряжений, поскольку прирост длины дислокации означает прирост ее энергии. Пороговые напряжения обратно пропорциональны расстоянию между частицами. Увеличение удельного объема дисперсных частиц вторых фаз и/или их измельчение приводит к увеличению пороговых

напряжений. Если подобрать объем, распределение и средний размер частиц таким образом, что пороговые напряжения станут выше приложенных, то можно вообще подавить движение дислокаций. Следует отметить, что пороговые напряжения подавляют только дислокационную ползучесть. Развитие диффузионной ползучести приводит к исчезновению пороговых напряжений [57].

В интервале температур 600-700 °С значительный вклад в общую деформацию ползучести вносит деформация, связанная с диффузионным переносом массы. Значительно более высокие значения коэффициентов диффузии по внутренним поверхностям раздела (границам зерен, фаз и внутренним свободным поверхностям) имеют следствием реализацию зернограницных диффузионных потоков атомов основы, легирующих компонентов и примесей по указанным элементам структуры. При отжиге в условиях наличия зернограницных диффузионных потоков примеси последние могут приводить как к разупрочнению основного металла, так и к его упрочнению в зависимости от времени и температуры отжига. При известных диффузионных параметрах системы путем определения интервалов реализации того или иного режима диффузии можно прогнозировать влияние зернограницных диффузионных потоков атомов элементов замещения на механические свойства материалов [58].

Таким образом, жаропрочный материал должен иметь матричную структуру легированного твердого раствора, в котором распределены дисперсные частицы упрочняющих вторичных наноразмерных фаз. Увеличение степени легирования твердого раствора элементами, понижающими скорость диффузии, увеличение удельного объема и уменьшение размера наночастиц должно приводить к повышению рабочей температуры жаропрочных материалов.

Для 9-12 % хромистых ферритно-мартенситных сталей [14, 42, 59, 60] высокое сопротивление ползучести достигается за счет стабилизации субзеренной структуры карбидами типа $M_{23}C_6$, а также карбонитридами типа MX.

Высокая плотность дислокаций образуется в ферритно-мартенситных сталях во время мартенситного превращения. В процессе отпуска и испытаний на длительную прочность плотность дислокаций снижается. Это связано с процессами аннигиляции, а также образованием новых субзеренных границ (полигонизация, рекристаллизация).

Размеры субзерен и выделений изменяются в результате воздействия не только высоких температур, но и напряжений. Во время длительного воздействия нагрузки дислокации взаимодействуют друг с другом, с межфазными границами, с растворенными атомами и выделениями (рисунок 1.26). Расстояние между карбидами типа $M_{23}C_6$ увеличивается в результате коагуляции и уменьшает их закрепляющий эффект, дестабилизируя субзеренную структуру. Аналогично, рост выделений типа MX снижает их упрочняющий эффект, хотя скорость коагуляции MX ниже, чем для $M_{23}C_6$.

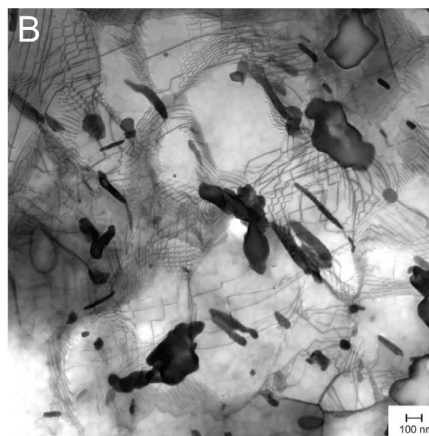


Рисунок 1.26 – Взаимодействие между дислокациями и выделениями в структуре 12 % Cr ферритно-мартенситной стали после испытаний на длительную прочность по режиму 650 °С – 80 МПа, время до разрушения 2875 ч, ПЭМ [42]

Кроме того, в зависимости от состава ферритно-мартенситной стали в процессе ползучести может образовываться фаза Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{W})$ и Z-фаза $\text{Cr}(\text{V}, \text{Nb})\text{N}$. В результате образования фазы Лавеса твердый раствор обедняется Mo и W и снижает эффект упрочнения. Выделения Z-фазы снижают длительную прочность стали.

На сегодняшний день, одна из главных задач при разработке новых ферритно-мартенситных сталей заключается в поддержании структурной стабильности при повышенных температурах.

Скорость разупрочнения увеличивается с повышением приложенных напряжений, которые способствуют движению дислокаций. Это связано с ускорением диффузионных процессов, способствующих образованию и коагуляции выделений, в том числе фазы Лавеса, а также к формированию субзеренной структуры путем миграции дислокаций.

Коагуляция карбидов M_{23}C_6 является основной причиной образования трещин на границе частица-матрица на стадии разрушения при испытаниях на ползучесть [61]. Карбиды типа M_{23}C_6 являются центрами зарождения пор из-за их большей скорости коагуляции, чем MX. Когда карбиды достигают критического размера, образуются поры и начинается разрушение образца.

Одним из эффективных способов повышения характеристик длительной прочности ферритно-мартенситных сталей является оптимизация химического состава [62-65].

Влияние содержания Cr на длительную прочность ферритно-мартенситных сталей неоднозначно. Известно, что изменение содержания Cr от 7 до 12 % положительно влияет на характеристики длительной прочности, что связано с образованием большего количества дисперсных карбидов типа M_{23}C_6 . Кроме того, повышение содержания Cr способствует образованию δ -феррита, который снижает прочностные свойства. В некоторых системах легирования Cr является основным элементом при образовании Z-фазы, которая снижает свойства сталей.

В работах [33, 63-64] показано, что увеличение длительной прочности достигается за счет уменьшения содержания С или легированием такими элементами, как В или W. Известно, что содержание W от 1 до 4 вес. % увеличивает сопротивление ползучести [64]. При таком легировании затрудняются диффузионные перемещения, что способствует сохранению упрочнения стали при высоких температурах, предотвращая миграцию мартенситных реек. Следует отметить, что W также способствует формированию грубых выделений фазы Лавеса, которая снижает структурную стабильность.

Легирование ферритно-мартенситных сталей добавками Nb и повышения содержания N способствуют образованию дисперсных выделений типа MX.

Оптимизация химического состава ферритно-мартенситной стали P92 за счет увеличения содержания Cr с 8,77 до 10,42 % и W с 1,73 до 2,55 %, а также добавления 2,19 % Co (сталь 10 Cr), позволяет повысить длительную прочность [64]. При температуре испытания 600 °C и напряжении 210 МПа время до разрушения стали 10Cr составило 8354 ч, что в ~20 раз превышает время до разрушения стали P92, 431 ч (рисунок 1.27).

Кроме того, кривая «напряжение – время до разрушения» стали 10Cr характеризуется двумя изменениями угла наклона – сначала он уменьшается примерно через 723 ч, а затем увеличивается после около 1599 ч. Так как прочностные свойства зависят от микроструктуры, то характер такой зависимости связан с эволюцией микроструктуры в процессе ползучести.

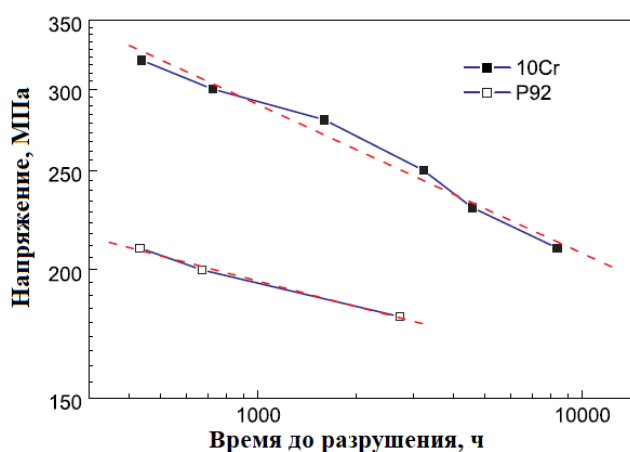


Рисунок 1.27 – Длительная прочность образцов из сталей P92 и 10 Cr при температуре испытаний 600 °C (термическая обработка: нормализация 1050 °C, 50 мин + отпуск 760 °C, 90 мин) [64]

Структурные исследования показывают, что фаза Лавеса образуется как внутри, так и по границам бывших аустенитных зерен в процессе испытаний на ползучесть: ее размер и плотность растут с увеличением времени испытаний. Фаза Лавеса имеет более быстрый темп роста, чем карбид типа $M_{23}C_6$. На рисунках 1.28 а, б видно, что фаза Лавеса имеет больший размер, чем карбид типа $M_{23}C_6$, а также имеет тенденцию к скоплению вдоль бывших зерен аустенита, как

показано на рисунке 1.28 б. Это кластерное поведение фазы Лавеса значительно уменьшает ее влияние на предотвращение миграции границ мартенситных реек.

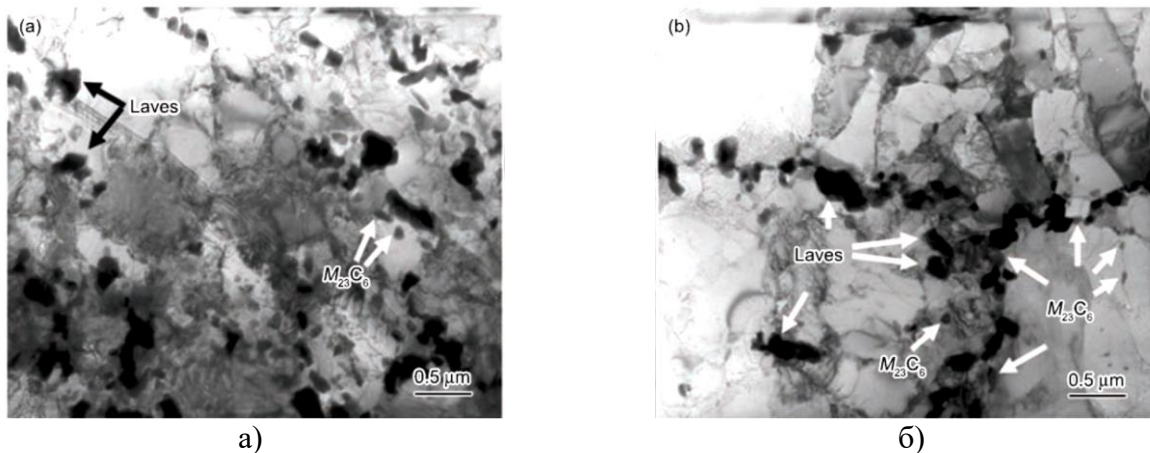
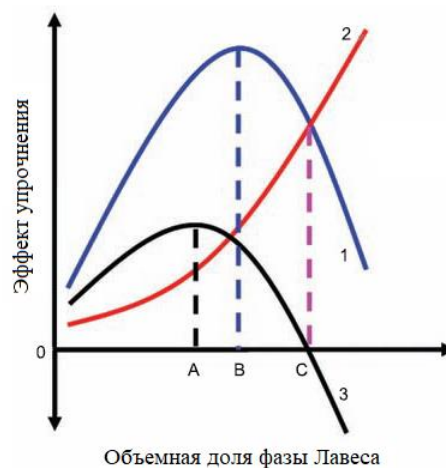


Рисунок 1.28 – Выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса в структуре стали 10Cr после испытания на длительную прочность по режиму 600 °С - 210 МПа, время до разрушения 8354 ч, ПЭМ [64]

Изменения угла наклона кривой для стали 10Cr на рисунке 1.27 в зависимости от времени до разрушения объясняется ростом объемной доли частиц фазы Лавеса в структуре стали в совокупности с увеличением их размеров. На рисунке 1.29 представлена схема, которая иллюстрирует взаимосвязь между объемной долей фазы Лавеса и упрочнением.



- кривая 1 – вклад фазы Лавеса в упрочнение;
- кривая 2 – снижение эффекта твердорастворного упрочнения;
- кривая 3 - комбинированное влияние кривых 1 и 2

Рисунок 1.29 – Диаграмма, демонстрирующая взаимосвязь между прочностью и объемной долей фазы Лавеса при длительных испытаниях [64]

Связь упрочнения от объемной доли выделений фазы Лавеса включает две стадии, показанные на кривой 1. На первом этапе образуется дисперсная фаза Лавеса, которая

обеспечивает повышение прочностных характеристик (кривая 1 до точки В). На второй стадии происходит увеличение размеров фазы Лавеса и эффект упрочнения снижается. При образовании фазы Лавеса (Fe_2W и Fe_2Mo) уменьшается концентрация W и Mo в твердом растворе. Соответственно с ростом объемной доли фазы Лавеса снижается эффект твердорастворного упрочнения, что демонстрирует кривая 2.

Совокупность влияния твердорастворного упрочнения и упрочнения от выделений фазы Лавеса продемонстрировано на кривой 3. Показано, что до точки А длительная прочность может увеличиваться за счет образования мелкодисперсных частиц фазы Лавеса, а затем падает из-за увеличения их размеров.

Другим подходом для повышения характеристик длительной прочности является оптимизация режимов термической обработки, в том числе применение термомеханической обработки. Основная цель такой обработки – создание высокой плотности центров образования для выделений.

Благоприятное влияние на характеристики длительной прочности ферритно-мартенситных сталей оказывают выделения карбонитридов MX, гомогенно распределенные в объеме зерен. Большая часть исследований направлена на увеличение количества дисперсных карбонитридов типа MX, которые более устойчивы к росту по сравнению с карбидами M_{23}C_6 , и поэтому более эффективно закрепляют дислокации во время ползучести [66-70].

Считается, что ТМО обработка способствует образованию в структуре сталей карбонитридов, позволяя повысить как кратковременные механические свойства сталей, так и характеристики длительной прочности.

Новые экспериментальные ферритно-мартенситные стали, разработанные по этим принципам, показали повышенные высокотемпературные прочность и сопротивление ползучести по сравнению с уже изученными сталями этого класса, рисунок 1.30 [14, 71, 72].

В работе [42] испытания на осевую ползучесть ферритно-мартенситной стали 12,9Cr-4,2Co-3,8W-0,85Ta-0,6Mn-0,5Si проводились при температуре 650 °C и напряжениях 80-250 МПа. Исследования показали, что кривые ползучести образцов в состоянии после ТМО и стандартной обработки имеют схожий характер (рисунок 1.31). На кривой зависимости скорости ползучести от деформации первая стадия относительно быстро переходит во вторую, соответствующую минимальной установившейся скорости ползучести. Далее следует третья стадия, где скорость ползучести резко возрастает и происходит разрушение образца.

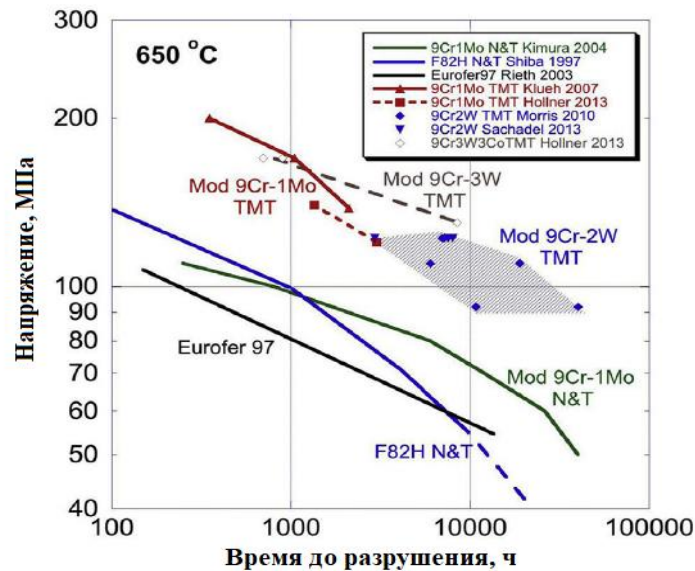


Рисунок 1.30 – Длительная прочность различных ферритно-мартенситных сталей при температуре 650 °С [14]

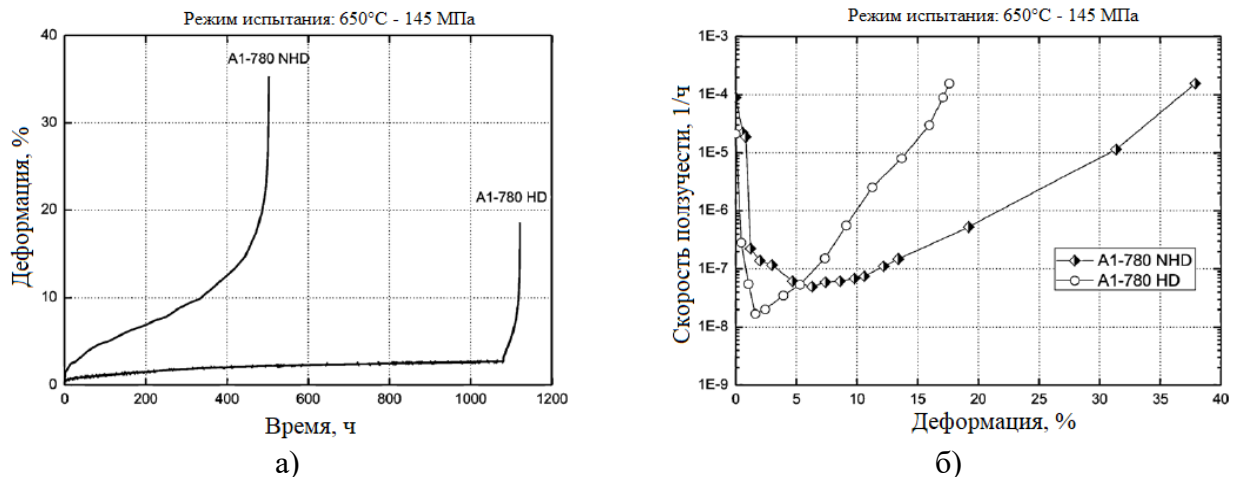


Рисунок 1.31 – Результаты испытаний на термическую ползучесть (650 °С - 145 МПа) образцов из 12 % ферритно-мартенситной стали, обработанной по следующим режимам:

- A1-780 NHD - закалка 1070 °С, 30 мин и отпуск 780 °С;
- A1-780 HD - горячая деформация при 1150 °С, закалка 1070 °С, 30 мин и отпуск 780 °С [42]

Плотность дислокаций с увеличением времени испытаний уменьшается, а размер субзерен увеличивается. Например, в образце после ТМО (горячая деформация 1150 °С, далее закалка 1070 °С, 30 мин и отпуск 780 °С) исходная плотность дислокаций составила $26,2 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$, после испытания по режиму 650 °С, 145 МПа в течение 1121 ч – $4,7 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$, после испытания по режиму 650 °С, 80 МПа в течение 3650 ч – $2,9 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$. В результате перераспределения дислокаций в процессе ползучести происходит увеличение размера субзерен: от 420 ± 32 до 700 ± 88 нм после испытания в течение 1121 ч и до 900 ± 86 нм после испытания в течение 3650 ч.

Результаты исследования показали, что применение термомеханической обработки положительно влияет на характеристики длительной прочности стали. Так, время до разрушения

ТМО образца после испытания по режиму 650 °С, 145 МПа составило 1121 ч, что более чем в два раза превышает время до разрушения образца со стандартной обработкой (закалка + отпуск) – 503 ч.

Исследование микроструктуры в области 10 мм от места разрушения испытанных образцов показали, что плотность дислокаций в структуре образца после ТМО, несмотря на более длительные испытания, в два раза выше значения плотности дислокаций для образца после стандартной обработки.

Авторы работы [61] связывают повышение длительной прочности с распределением карбонитридов внутри бывших мартенситных реек и эффективностью закрепления ими дислокаций.

Механизм упрочнения при ползучести связан с движением дислокаций. Существует четыре типа взаимодействия «выделение-дислокация»:

- 1) перерезание дисперсных выделений дислокацией, оставляя дефект упаковки;
- 2) огибание выделений дислокацией с образованием петель дислокаций вокруг них;
- 3) переползание дислокации через выделение;
- 4) дислокация передвигается вместе с выделением (для нановыделений).

Первый и второй процесс являются основными механизмами упрочнения.

Для оценки влияния различных режимов термомеханической обработки на характеристики длительной прочности стали G91 в работе [61] использовали модельный эксперимент - экспрессный метод Small Punch Creep Test (SPCT), когда образец материала, помещенный в специальную конструкцию, находился под постоянным давлением до стадии разрушения. Плоские образцы из стали G91 находились в состоянии после термомеханической обработки по схеме: закалка 1225 °С, деформация 20 % (600 или 900 °С), отпуск 740 °С, 20 мин.

Полученные после испытаний кривые в координатах «перемещение (мм) – время (ч)» имеют тот же характер, как и кривые ползучести при одноосном растяжении и отражают три стадии ползучести (рисунок 1.32). На третьей стадии происходит резкий рост скорости ползучести из-за распространения трещины и разрушение образца.

Наиболее высокое сопротивление ползучести наблюдается на образце после ТМО с деформацией при 600 °С. Исходная плотность дислокаций после ТМО (600 °С) составила $(27,71 \pm 0,1) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, что больше, чем после ТМО (900 °С) – $(19,02 \pm 0,1) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Эти дислокации действуют как потенциальные места зарождения карбонитридов MX (рисунок 1.33) [61].

В результате наибольшая плотность и наименьший размер выделений MX наблюдаются в исходном состоянии в структуре образца после ТМО (600 °С) – $9,39 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и $5,6 \pm 0,4 \text{ нм}$ по сравнению с образцом после ТМО (900 °С) – $6,40 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и $7,4 \pm 0,3 \text{ нм}$ (рисунок 1.34) [61]. Увеличение плотности карбонитридов сопровождалось снижением объема выделений

типа $M_{23}C_6$. В работе [66] предположено, что при увеличении плотности МХ происходит «замена» ими части выделений карбидов $M_{23}C_6$ на границах мартенситных реек.

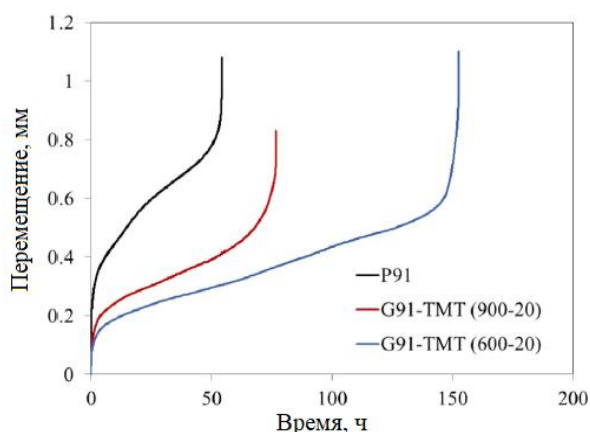


Рисунок 1.32 – Кривые после испытаний методом «SPCT» образцов из сталей G91 и P91 по режиму 700 °С - 200 н [61]

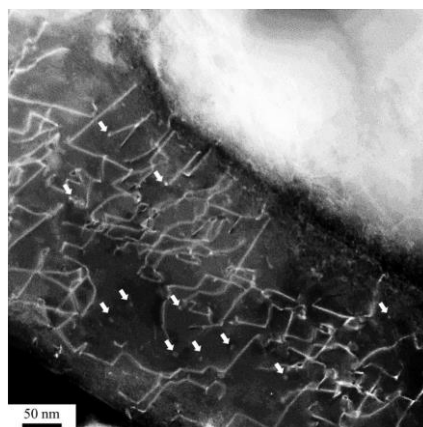


Рисунок 1.33 – Выделения карбонитридов МХ внутри бывших мартенситных реек в стали G91 после термомеханической обработки по режиму: закалка 1225 °С, деформация 20 % при 900 °С, отпуск 740 °С, 20 мин [61]

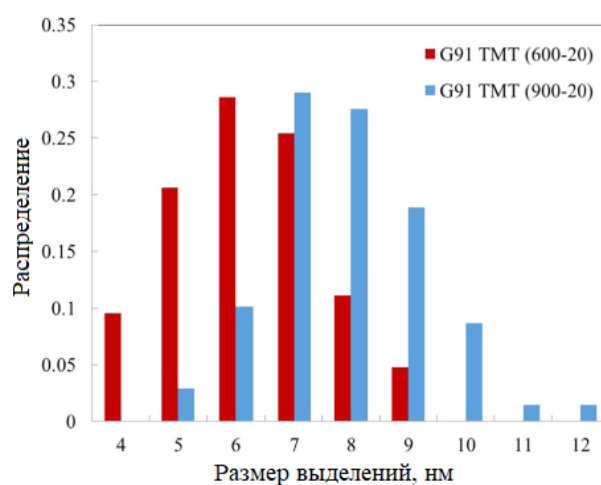


Рисунок 1.34 – Распределение выделений карбонитридов МХ по размерам в структуре стали G91 после различных режимов ТМО [61]

Увеличение длительной прочности связано с распределением карбонитридов внутри реек. Дисперсные частицы карбонитридов эффективно тормозят и закрепляют дислокации в процессе ползучести. Кроме того, положительное влияние оказывает уменьшение размера выделений.

Таким образом, термомеханическая обработка позволяет оптимизировать размер выделений МХ и повысить прочностные свойства сталей.

1.5 Влияние облучения на микроструктуру ферритно-мартенситных сталей

В реакторах на быстрых нейтронах нейтроны с энергией больше 0,1 МэВ вытесняют атомы из их нормальных положений в кристаллической решетке исходной матрицы, образуя вакансии и междоузельные атомы. Количество изменений в местоположении атома под воздействием определенного нейтронного потока оценивают величиной смещения на атом (сна). Существенное изменение в микроструктуре под воздействием температуры и облучения происходит при скоплении вакансий и междоузельных атомов, что приводит к образованию пор и дислокационных петель, влияющих на распухание. Дислокационные петли формируются при температуре ниже 400–450 °С [14, 73-78]. При возрастании температуры их размер растет, а плотность падает. В сталях ферритно-мартенситного класса скопления вакансий могут приводить к незначительному радиационному распуханию при температурах до 500 °С.

Интерес к ферритно-мартенситным сталям возник после обнаружения их низкой степени распухания в сравнении с нержавеющей сталью аустенитного класса (например: сталь 304 и сталь 316) после облучения их в реакторе EBR II (рисунок 1.35). Распухание определяется как отношение $\Delta V/V_0$, где ΔV и V_0 – величины изменения исходного размера образца и исходного размера образца, соответственно.

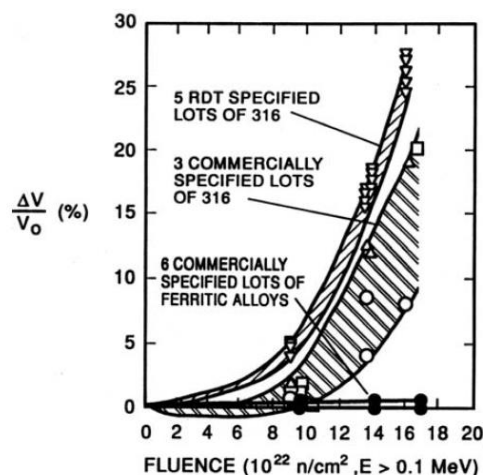


Рисунок 1.35 - Поведение распухания ферритно-мартенситных сталей в сравнении со сталью 316 аустенитного класса после облучения в реакторе EBR II при температуре 420 °С (80 сна) [12]

Результаты реакторных испытаний сталей НТ9 и Т91 после облучения при 400 °С показали, что при максимальной достигнутой дозе 208 сна распухание стали Т91 не превышает 3 %, стали НТ9 менее 1,5 % [14]. При этом минимальное значение распухания для стали НТ9 при повреждающей дозе 208 сна наблюдается при термической обработке, включающей в себя отпуск при температуре 700 °С. Проведенные исследования показали, что на распухание влияет совокупность следующих факторов: химический состав и термическая обработка сталей, исходная структура, температура и доза облучения.

Облучение ферритно-мартенситной стали PNC-FMS при 405 °С, ~95 сна в реакторе FFTF и при 451 °С, ~75 сна в реакторе JOYO показало, что мелкие поры формируются в ферритных областях [78]. Размер пор в FFTF и JOYO составил 19 и 13 нм, соответственно. Оценка радиационного распухания в этих областях менее 0,05 %.

Образование пор в структуре стали ЭП450 зафиксировано при температурах облучения 285-520 °С [73]. В интервале температур 285-460 °С поры распределяются равномерно - без существенной разницы между зернами феррита и сорбита. При более высоких температурах облучения пространственное распределение пор неоднородно. Как правило, поры в зернах феррита образуются рядом с выделениями. В зернах сорбита поры расположены, в основном, на границах субзерен. При температурах облучения выше 520 °С поры не наблюдались. Максимальный уровень распухания при дозах до 90 сна не превысил 1 %.

Преобразование выделений под воздействием облучения влияет на свойства материала [74-76, 79-80]. Во время нейтронного облучения многочисленные точечные дефекты, вызванные каскадами смещения, способствуют зарождению и росту новых фаз за счет увеличения скорости диффузии растворенных атомов. Выделения, формируемые в ферритно-мартенситных сталях с содержанием 9-12 % Cr в течение облучения: α' -фаза [18, 73, 75, 77, 81, 82], G-фаза [29, 77, 84-85], M_6C [86-89], χ -фаза [18, 73, 76, 77], M_2X [73].

Структурно-фазовые исследования стали ЭП450 после облучения в реакторах БН-350, БН-600 и БР-10 в интервале температур 275-690 °С показали, что в зависимости от дозы и температуры в структуре стали образуются: α' -фаза, χ -фаза и M_2X [73].

В интервале температур облучения 275-520 °С в структуре стали ЭП450, как в феррите, так и в отпущенном мартенсите наблюдается высокая концентрация (10^{22} - 10^{23} м⁻³) дисперсных выделений α' -фазы, обогащенной Cr (рисунок 1.36 а). Размер выделений α' -фазы после облучения при 285 °С до 3 сна составил 5 нм. Повышение температуры облучения приводит увеличению размера выделений и снижению их концентрации. Равномерное распределение этих частиц является характерной особенностью при температурах облучения 275-480 °С. При 520 °С выделения α' -фазы наблюдаются в виде островков небольших скоплений, их концентрация составила 10^{21} м³, а средний размер частиц 16 нм. Кроме того, в зернах феррита наблюдались два

типа радиационно-индуцированных выделений: равноосные выделения χ -фазы (рисунок 1.36 б) и стержнеобразные выделения M_2X (рисунок 1.36 в) [73].

Выделения χ -фазы образуются в процессе облучения в диапазоне 460-590 °С, их размер увеличивается с 35 до 60 нм с повышением температуры облучения. Наибольшая концентрация частиц χ -фазы наблюдалась после облучения при 515 °С, доза 55 сна и составила $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Частицы M_2X образуются при облучении в диапазоне 460-690 °С, их размер увеличивается с 80 до 600 нм с повышением температуры, при этом концентрация частиц остается на уровне $5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ [73].

В работе отмечено, что облучение при 510-690 °С приводит к росту карбидов типа $M_{23}C_6$ на границах зерен и субзерен. После облучения при температуре 690 °С в зернах феррита наблюдались блочные выделения карбидов $M_{23}C_6$ размером 100-500 нм [73].

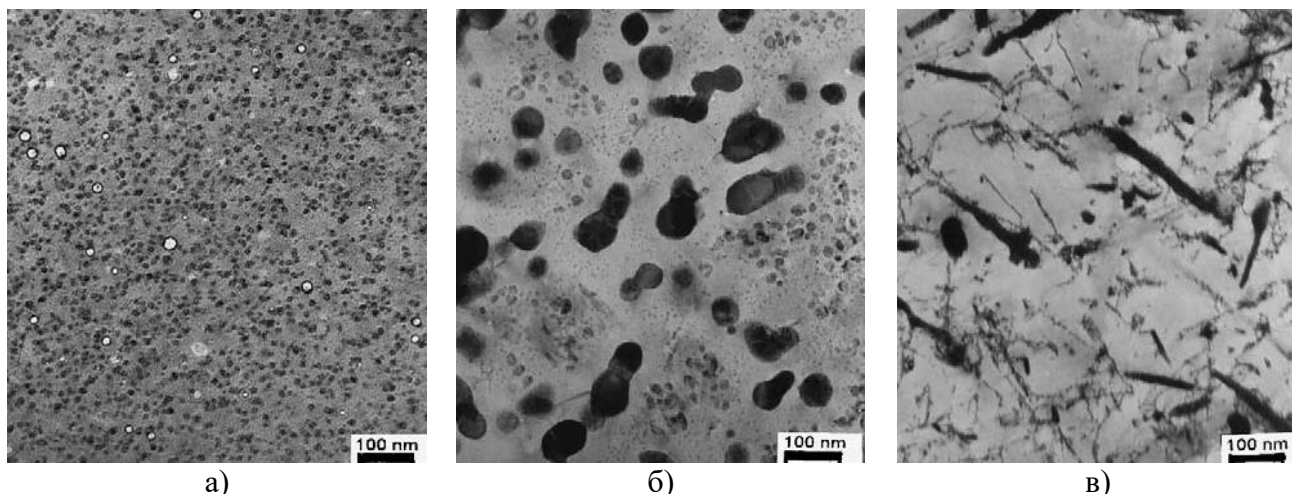


Рисунок 1.36 – Структура стали ЭП450 после облучения: (а) выделения α' -фазы и поры (облучение в реакторе БН-350 при 380 °С, доза 56 сна); (б) выделения χ -фазы (облучение в реакторе БН-600 при 465 °С, доза 81 сна); (в) выделения M_2X (облучение в реакторе БН-350 при 690 °С, доза 17 сна) [73]

При облучении стали НТ9 в реакторе БОР-60 [83] при температурах 377, 417 и 457 °С в структуре стали внутри мартенситных реек и на различных дефектах формируется G-фаза ($Mn_6Ni_{16}Si_7$) (рисунок 1.37). С увеличением температуры облучения с 377 до 457 °С при дозах ~14,6-18,6 сна плотность выделений G-фазы уменьшается, а их размер увеличивается (рисунок 1.38 а). Аналогичная закономерность выявлена для выделений α' -фазы, обогащённой Сг (рисунок 1.38 б). В отличие от G-фазы выделения α' не наблюдались при температуре 457 °С.

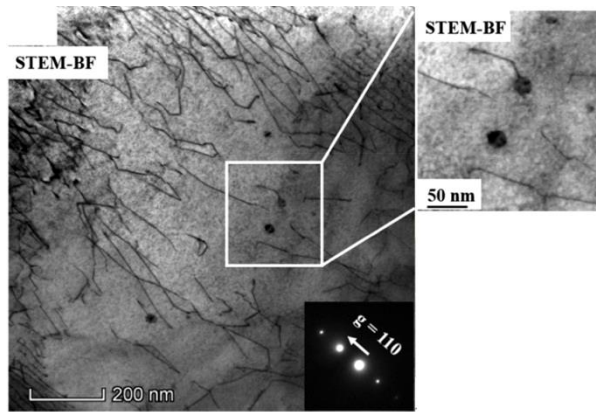


Рисунок 1.37 – Типичное выделение G-фазы в структуре ферритно-мартенситной стали NT9 после облучения 457 °C, 14,6 сна [83]

Увеличение повреждающей дозы влияет на формирование частиц G-фазы и α' -фазы также как повышение температуры облучения - с увеличением повреждающей дозы с 17,1 до 35,1 сна при температуре облучения ~ 377 °C средний размер частиц G-фазы и α' -фазы увеличивается, а плотность их уменьшается (рисунки 1.39 а, б) [89].

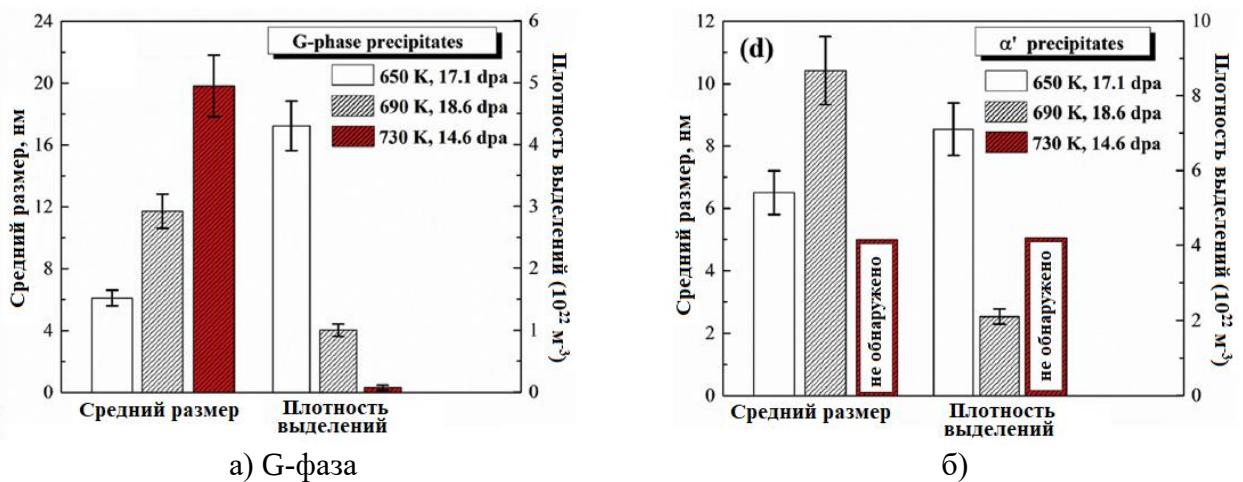


Рисунок 1.38 – Влияние температуры облучения на средний размер и плотность выделений G-фазы (а) и α' -фазы (б) в структуре стали NT9 [83]

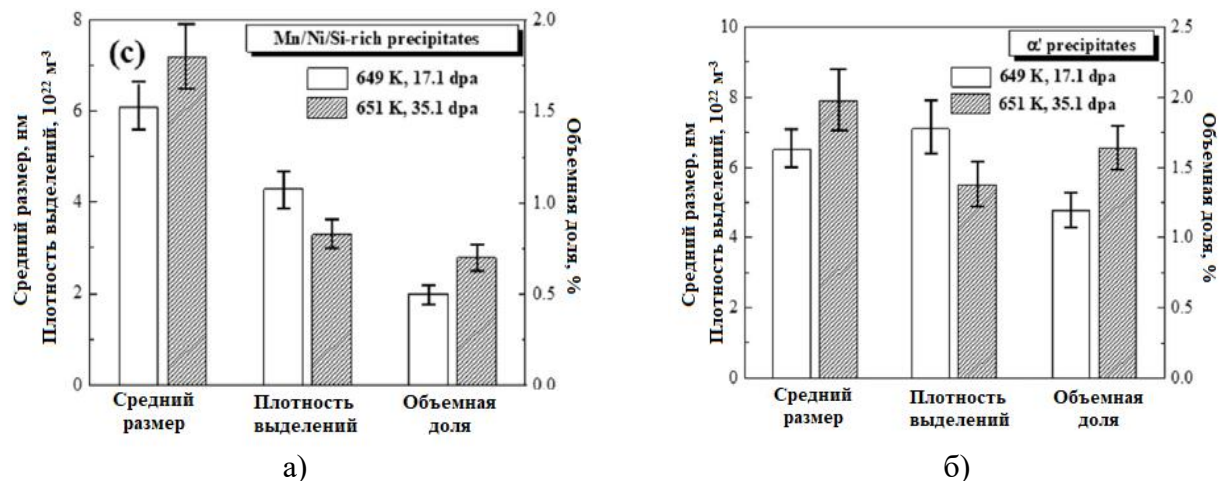


Рисунок 1.39 – Влияние дозы на средний размер, плотность и объем выделений G-фазы (а) и α' -фазы (б) в структуре стали NT9 [89]

В ферритно-мартенситной стали PNC-FMS после облучения в реакторе FFTF при температурах 500-605 °С и дозе ~100 сна, кроме карбидов типа $M_{23}C_6$ обнаружены карбиды типа M_6C [78]. Частицы этих фаз полностью заполняют границы бывших аустенитных зерен (рисунок 1.40 а). Кроме того, в структуре материала была идентифицирована фаза Лавеса после облучения при температурах более 600 °С.

Как и после термического старения, при температуре облучения более 600 °С происходит рост субзерен и коагуляция карбидов (рисунок 1.39 б, в), что приводит к снижению механических свойств.

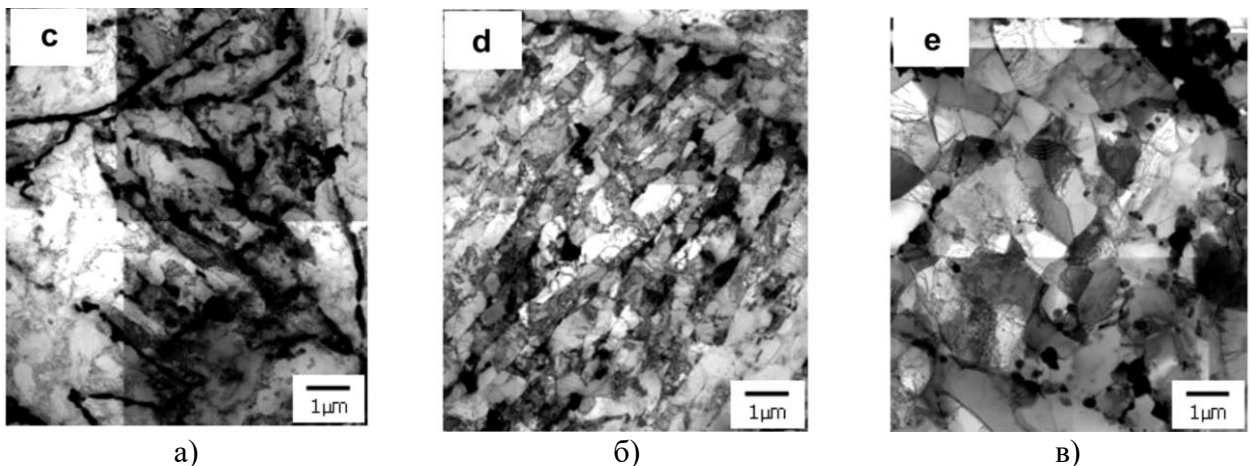


Рисунок 1.40 - Микроструктура стали PNC-FMS после облучения в FFTF: (а) 550 °С, 97 сна; (б) 605 °С, 102 сна; (в) 670 °С, 103 сна, ПЭМ [78]

В ряде случаев нейтронное облучение может привести к растворению частиц под воздействием потока нейтронов. Например, в стали NF616 ($9Cr-1,8W0,5MoVNb$) при температуре 469 °С и дозе 4,3 сна наблюдается фазовое превращение $MX (Nb, V)(C, N)$ в Z-фазу $Cr(V,Nb)N$ [90].

1.6 Внутрореакторная ползучесть

Одним из недостатков ферритно-мартенситных сталей, ограничивающим на сегодняшний день их работоспособность является недостаточная жаропрочность при температурах выше 600-650 °С, то есть высокая скорость деформации в результате протекания процесса ползучести и низкая длительная прочность.

Важным источником размерной нестабильности конструкционных материалов ядерных реакторов является их радиационная ползучесть. Известно, что без облучения материал под нагрузкой испытывает деформацию в результате чего наблюдается формоизменение изделий. Эта деформация является следствием термической ползучести. Под облучением процесс

формоизменения ускоряется, причем он может происходить при температурах, при которых термическая ползучесть пренебрежимо мала. В зависимости от условий испытаний (температура облучения, уровень приложенных напряжений и др.) могут реализоваться различные механизмы радиационной ползучести.

В США проводился ряд исследований радиационной ползучести трубчатых образцов под давлением из аустенитных и ферритно-мартенситных сталей при различных дозно-температурных параметрах. Серия экспериментов называлась MOTA, где исследуемые образцы сталей располагались в экспериментальной сборке, которая облучалась в реакторе FFTF [91-99]. Аналогичные эксперименты по исследованию радиационной ползучести ферритно-мартенситных сталей проводились в быстрых реакторах JOYO, HFIR, BOR-60, BN-350 и др. [100-107].

Для расчета скорости деформации образцов под давлением при облучении выполняют измерения диаметра образцов до и после определенных интервалов облучения. По результатам исследований рассчитывается модуль радиационной ползучести (B) для сталей.

В работе [93] определены модули радиационной ползучести для ферритно-мартенситных сталей при облучении их в интервале 405-670 °C до повреждающих доз 54-206 сна. Для стали PNC-FMS модуль радиационной ползучести составил $(0,43 \pm 0,76) \times 10^{-6}$ МПа⁻¹·сна⁻¹, для сталей HT9 и 9Cr-1Mo – $(0,44-1,0) \times 10^{-6}$ МПа⁻¹·сна⁻¹.

На рисунке 1.41 показана скорость деформации ползучести в зависимости от окружного напряжения в диапазоне температур облучения от 300 до 500 °C зарубежных ферритно-мартенситных сталей [93-94, 104-105]. При температурах ниже 400 °C эффекты термической ползучести незначительны, и скорость деформации напрямую связана с ползучестью при облучении. Все исследованные ферритно-мартенситные стали демонстрируют сопоставимые скорости ползучести при температурах облучения ниже 400 °C. Модуль радиационной ползучести для сталей EM10, 9Cr2W-TaV и EUROFER97 составил $(0,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ МПа⁻¹·сна⁻¹. Ползучесть F82H при облучении сравнима с ползучестью других ферритно-мартенситных сталей при температурах ниже 400 °C. Увеличение скорости ползучести F82H происходит при температурах выше 400°C и уровнях напряжений, превышающих 1/3 предела текучести.

В работе [95] показано, что для ферритно-мартенситных сталей при температурах более 550 °C наблюдается деформация, вызванная термической и радиационной ползучестью. На рисунке 1.42 показана скорость деформации ползучести, измеренная в образцах из стали HT-9 при 550 °C после термических испытаний и испытаний под облучением в реакторе FFTF. На рисунке 1.42 график справа показывает вклад термической ползучести и радиационной ползучести на изменение скорости деформации, график слева - вклад только термической ползучести.

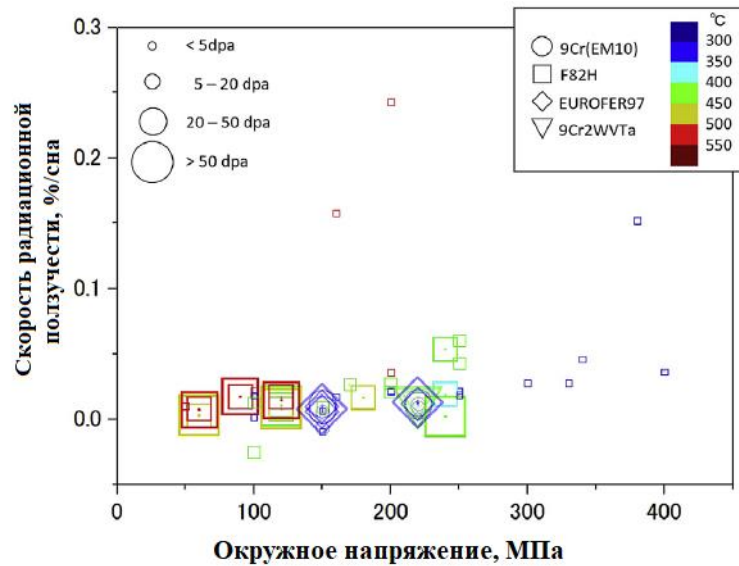


Рисунок 1.41 – Зависимость скорости деформации радиационной ползучести от окружного напряжения [93-94, 104-105]

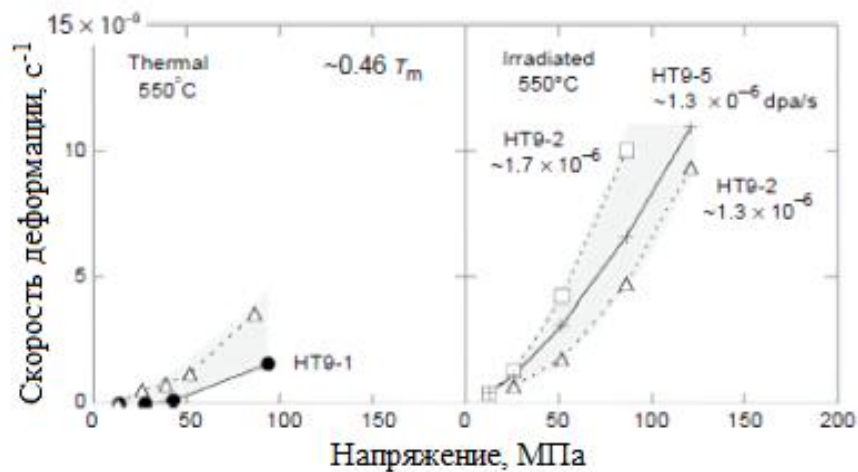


Рисунок 1.42 – Сравнение скорости деформации образцов из стали HT-9 после испытаний на термическую и радиационную ползучесть [95]

Анализ имеющихся данных по формоизменению (одна из показательных характеристик внутриреакторной ползучести) трубчатых образцов из стали ЭП450 под внутренним давлением аргона, облученных в составе материаловедческих сборок в зоне малого обогащения реактора БН-350 [106-108], демонстрирует следующее. Величины общей относительной деформации $(\Delta d/d)_{\text{общ.}}$ образцов стали ЭП450 при температурах внутриреакторных испытаний менее 630 °C не велики. Так, при 480-520 °C они не превышают 0,6 % даже при высоком уровне заданных напряжений 300 МПа (при тех же условиях деформация образцов хромистой стали ЭП823 составляет 1,85 %), рисунок 1.43.

Резкий рост относительной деформации наблюдается с повышением температуры внутриреакторных испытаний от 630 до 700 °C: $(\Delta d/d)_{\text{общ.}}$ трубчатых образцов стали ЭП450 при заданных окружных напряжениях 40 МПа возрастает от 4,8 до 11,44 % соответственно. В

последнем случае накопленная деформация ползучести вызывает разгерметизацию трубчатых образцов, несмотря на относительно низкий уровень заданного напряжения 40 МПа и малую повреждающую дозу 22 сна. С повышением уровня напряжений, разгерметизация облученных образцов происходит не только для температуры 700 °С, но и для температуры 630 °С, при этом с ростом величины напряжений, наступает на все более ранней стадии испытания, при все меньшей величине общей относительной деформации [106]. В работе [108] показано, что при температуре 630 °С и выше скорость ползучести стали ЭП450 в реакторе в несколько раз превышает скорость ползучести при чисто термических испытаниях.

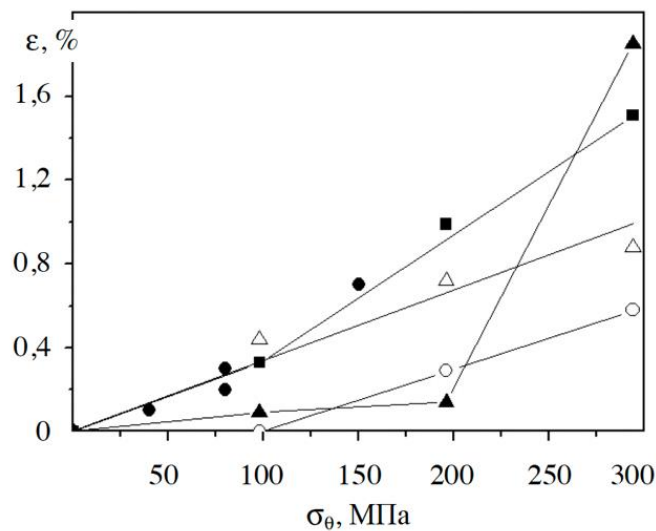


Рисунок 1.43 – Зависимость деформации радиационной ползучести стали ЭП-450 от окружного напряжения при температуре 390 (■), 480 (○), 550 °С (●), стали ЭП823 при 390 (△), 480 °С (▲) и повреждающей дозе 60 сна [108]

Результаты определения модуля радиационной ползучести для сталей ЭП450, ЭП823 и ЭИ852 в интервале температур 300-550 °С показали, что его значение можно описать следующей зависимостью [108]:

$$B = 4,864 \cdot 10^{-2} + 1,45 \cdot 10^{-3}T, \quad (1.1)$$

где $B - 10^{-6} \text{ МПа}^{-1} \cdot \text{сна}^{-1}$;

T – температура, °С.

Оценка работоспособности стали ЭП450 в качестве материала оболочек твэлов по критериям внутриреакторной ползучести, а также предельно допустимого формоизменения показывает, что при температуре 630 °С длительной (до 12000 ч и выше) эксплуатации величина окружных напряжений в оболочках не должна превышать 60 МПа. С повышением температуры эксплуатации до 700 °С величина окружных напряжений должна быть менее или равна 40 МПа.

При этой температуре величина повреждающей дозы имеет второстепенное значение по сравнению с уровнем действующего напряжения и временем облучения.

Выводы к главе 1

1. Стандартной термической обработкой для ферритно-мартенситных сталей является закалка (нормализация) с последующим отпуском. Упрочнение ферритно-мартенситных сталей после такой термической обработки достигается за счет: твердорастворного упрочнения, дисперсионного твердения, дислокационного упрочнения, субзеренного упрочнения.

В результате мартенситного превращения при закалке сталей формируется мартенситная структура (реечный и пластинчатый мартенсит), зависящая от химического состава материала. Пластические сдвиги в случае фазового наклепа, созданного фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением, происходят в разных направлениях и приводят к равномерному накоплению дислокаций во всех системах скольжения. В процессе отпуска плотность дислокаций снижается, происходит выделение карбидов $M_{23}C_6$ и карбонитридов MX . Карбиды $M_{23}C_6$ имеют стержнеобразную и сферическую формы и выделяются, преимущественно, на границах бывших аустенитных зерен и мартенситных реек. Наименьшие по размеру карбиды $M_{23}C_6$ закрепляются на субзеренных границах. Выделения карбонитридов MX расположены в матрице.

Рассмотренные материалы с содержанием Cr до 10 % являются мартенситными сталями и практически не содержат δ -феррита. При увеличении содержания хрома отмечено появление δ -феррита с разной морфологией и топографией.

2. Перспективным способом обработки сталей ферритно-мартенситного класса является использование термомеханической обработки, которая включает в себя горячую деформацию при температурах 700-1150 °С. Такая обработка позволяет получить дополнительные центры зарождения карбидных и карбонитридных фаз и способствует их измельчению и равномерному распределению в структуре материала. Данные изменения позволяют повысить прочностные свойства, в том числе длительную прочность ферритно-мартенситных сталей.

Данный способ обработки является актуальным при производстве оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей только на этапе подготовки трубной заготовки и гильзы. Производство особотонкостенных труб для оболочек твэлов должно обеспечить получение труб с высокой точностью заданных размеров и высоким качеством наружной и внутренней поверхностей. На сегодняшний день, это реализуемо при использовании в технологическом цикле операций холодной деформации в сочетании с термической обработкой.

3. Представленные в работах исследования термического старения и ползучести ферритно-мартенситных сталей ограничены температурой 650 °С. Показано, что основными процессами, протекающими в сталях при температурах более 550 °С, являются:

- распад реечной структуры мартенсита;
- коагуляция карбидов;
- рост и формирование субзерен;
- образование новых фаз.

4. В работах показано, что наибольший вклад в стабилизацию границ субзерен вносит наличие на них карбидов $M_{23}C_6$. При этом увеличение характеристик длительной прочности связывают с распределением внутри бывших мартенситных реек карбонитридов MX , которые являются эффективным препятствием для движения дислокаций в процессе ползучести.

Образующаяся в процессе старения мелкодисперсная фаза Лавеса (Fe_2W и Fe_2Mo) быстро коагулирует - таким образом, в начале вносит положительный вклад в характеристики длительной прочности сталей за счет образования мелкодисперсных частиц, а затем отрицательный из-за их быстрой коагуляции.

5. Рассмотрено влияние облучения на структуру и ползучесть ферритно-мартенситных сталей.

Продемонстрирован низкий уровень радиационного распухания ферритно-мартенситных сталей в различных реакторных зарубежных и отечественных экспериментах. Показано, что значение распухания у ферритно-мартенситных сталей Т91 и НТ9 после облучения при температуре 400 °С до 208 сн в реакторе FFTF составило 3 и 1,5 %, соответственно. Максимальный уровень радиационного распухания стали ЭП450 в реакторе БОР-60 при дозах до 90 сн не превысил 1 %.

В процессе облучения в 9-12 % Cr ферритно-мартенситных сталей в результате структурно-фазовых превращений могут формироваться следующие фазы: α' -фаза, G-фаза, M_6C , χ -фаза, M_2X , наличие и количество которых зависит от дозы, спектра и температуры облучения.

Результаты испытаний по оценке сопротивления радиационной ползучести, проведенной по формоизменению трубчатых образцов $(\Delta d/d)_{общ.}$ из стали ЭП450, показывают, что основными факторами, влияющими на скорость радиационной ползучести, являются температура, напряжения и доза. При температурах 480–520 °С и окружных напряжениях 300 МПа величина $(\Delta d/d)_{общ.}$ не превышает 0,6 %. С повышением температуры внутриреакторных испытаний от 630 до 700 °С при окружных напряжениях 40 МПа наблюдается резкий рост величины $(\Delta d/d)_{общ.}$ с 4,8 до 11,44 %. Основной вклад в процессы ползучести ферритно-мартенситных сталей в процессе облучения вносит термическая ползучесть.

6. В литературных источниках практически отсутствуют данные о технологии производства труб из ферритно-мартенситных сталей, а большинство исследований проведены на монолитных и плоских образцах. Среди прочих результатов не рассмотрено важнейшее направление – технологическое освоение ферритно-мартенситных сталей, как перспективного конструкционного материала оболочек твэлов. Именно этой проблеме посвящена данная работа.

Глава 2. Материалы и методики экспериментов

2.1 Материалы исследований

Плавочные химические составы исследуемых в работе ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 представлены в таблице 2.1. Трубные заготовки для изготовления оболочечных труб были получены в промышленных условиях на заводе АО «Металлургический завод «Электросталь». Выплавка стали ЭК181 осуществлялась в вакуумно-индукционной печи, выплавка стали ЧС139 проводилась в открытой индукционной печи с последующим электрошлаковым переплавом.

Исследования структуры и свойств проводились на передельных и готовых трубах различного типоразмера из сталей ЭК181 и ЧС139. Изготовление опытных партий труб и эксперименты по выбору режима заключительной термической обработки труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм проводились на базе АО «МСЗ».

Таблица 2.1 – Плавочные химические составы сталей ЭК181 (16X12B2ФТаР), ЧС139 (20X12НМВБФАР) [26]

Марка стали/ плавка	%, массовые доли															
	C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	P	S	Ta	Ce	Ti	B
ЭК181 044	0,15	11,17	0,74	0,01	0,01	0,25	1,13	0,03	0,04	0,33	0,010	0,006	Расч. 0,08	Расч. 0,15	–	0,006
ЧС139 868	0,21	11,85	0,57	0,51	0,30	0,31	1,26	0,73	0,085	0,29	0,007	0,007	Расч. 0,07	0,10	0,01	0,006
ЧС139 906	0,21	12,21	0,60	0,53	0,31	0,31	1,27	0,71	0,083	0,15	0,006	0,004	Расч. 0,075	Расч. 0,1	0,01	0,002

Исследования влияния длительного термического старения на структуру и свойства оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 проводились на образцах труб после различных выдержек при температурах 450, 550, 650 и 700 °С в течение 1000-22000 ч. Для постановки на термическое старения изготавливались образцы двух типов:

- кольцевые образцы, предназначенные для испытаний на кратковременные механические свойства.
- патрубки длиной 8-10 мм для исследования структурно-фазового состояния.

Старение проводилось в герметичных контейнерах, заполненных аргоном, в лабораторных печах сопротивления СКВ10/10.

Изготовленные трубы $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 использованы в качестве оболочек экспериментальных твэлов со СНУП топливом и облучены в составе сборно-

разборного облучательного устройства в реакторе БОР-60. Испытания на кратковременные механические свойства образцов от оболочек твэлов после первого этапа облучения (повреждающая доза – 26,6 сна, максимальное выгорание топлива – 6,09 % т.а.) проводились на базе АО «ГНЦ НИИАР» в условиях защитных камер по оригинальным методикам предприятия.

Образцы из стали ЧС139, в частности от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, были облучены до максимальной повреждающей дозы ~135 сна в материаловедческой сборке МС-2 в активной зоне реактора БН-600 в течение семи микрокампаний (1021 эфф.суток/~24500 ч). В таблице 2.2 представлены данные по облученным образцам: тип образцов и испытаний, условия облучения. Цилиндрические образцы $\varnothing 3$ мм, изготовленные из прутков той же плавки, что и оболочечные трубы $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, находились в состоянии закалка+отпуск. Патрубок длиной 84 мм был отрезан от трубы $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм. Образцы под внутренним давлением аргона 0, 30 и 50 МПа изготавливались путем приварки заглушек к патрубкам от труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, длина образца составила 84 мм.

Кольцевые образцы для исследования структуры и кратковременных механических свойств были вырезаны из патрубков, а также рабочей части трубчатых образцов под давлением.

Испытания образцов после облучения проведены на базе АО «ИРМ» в условиях защитных камер по оригинальным методикам предприятия.

Таблица 2.2 – Типы образцов из стали ЧС139 и условия их облучения в составе материаловедческой сборки в реакторе БН-600

Тип облученного образца	Условия облучения		Тип испытаний
	Температура, °С	Доза, сна	
Цилиндрический	460	135	гидростатическое взвешивание
	450	130	
Трубчатые образцы под внутренним давлением (0, 30 и 50 МПа)	600	130	испытания кольцевых образцов на растяжение при комнатной температуре и температуре облучения; структурные исследования
Патрубки	600	130	испытания кольцевых образцов на растяжение при комнатной температуре и температуре облучения

2.2 Методики исследований

2.2.1 Исследование структурно-фазового состояния

2.2.1.1 Исследование микроструктуры методом оптической микроскопии

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Olympus GX51, получение изображений проводилось с помощью программы Siamshotlab.

Исследования проводились на продольных шлифах трубчатых образцов. Образцы подвергали шлифованию на абразивных кругах различной зернистости, полированию на сукне с добавлением алмазных суспензий. Выявление структуры проводилось путем электролитического травления в 10%-ной щавелевой кислоте.

2.2.1.2 Исследование микроструктуры методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

Для электронно-микроскопических исследований образцы вначале механически утоняли на абразивной бумаге различной зернистости до толщины 100-200 мкм, затем на алмазной пасте до толщины 50-60 мкм, после чего из них вырубали диски диаметром 3 мм.

Препарирование фольг проводили на установке электролитического утонения Struers Tenipol-5 в 10 %-ном растворе HClO_4 в этиловом спирте при температуре минус 30 °С и напряжении 24 В.

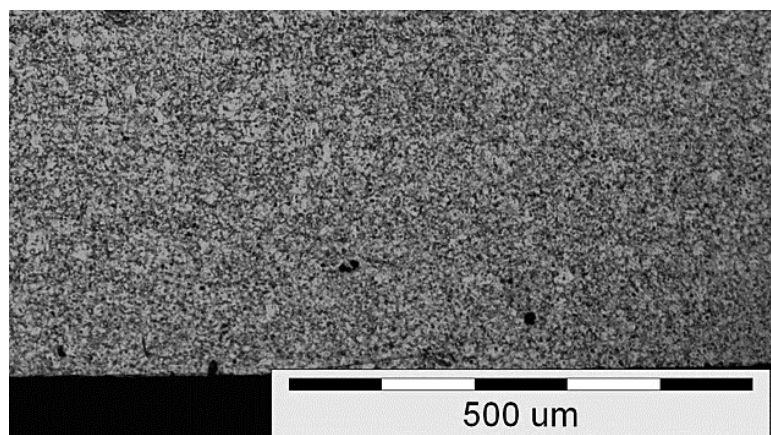
Исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на трансмиссионном электронном микроскопе Tecnaï G2 20 TWIN с ускоряющим напряжением 200 кВ, оснащенном рентгеновским спектрометром EDAX.

Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40.

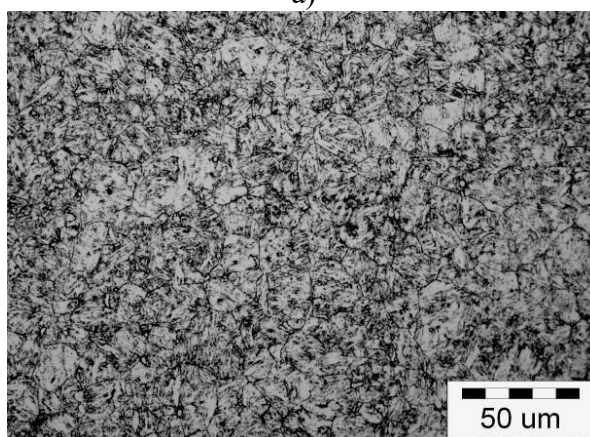
2.2.1.3 Методика определения величины зерна сорбита

В ходе отработки технологии и освоения производства оболочечных труб возникли сложности в выявлении и оценке структуры ферритно-мартенситных сталей. Структура сталей ЭК181 и ЧС139 после термообработки, включающей закалку с последующим отпуском, представляет собой сорбит, на фоне которого визуальное выявление границ зерен металла затрудняется. Как следствие, проблематично определение величины зерна (балла зерна) по действующему ГОСТ5639-82 [109], согласно которому эта величина определяется методом

сравнения с эталонной шкалой при увеличении 100×. На рисунке 2.1 а представлена типичная структура труб из стали ЭК181 при увеличении 100×.



а)



б)

Рисунок 2.1 – Оптическое изображение типичной структуры труб из стали ЭК181 после закалки и последующего отпуска: (а) 100×; (б) 500×

Актуальность решения этой проблемы определялась необходимостью проведения 100 % контроля зеренной структуры при сдаче-приемке готовой трубной продукции. Для обеспечения качественного контроля была разработана «Методика определения зерна сорбита термообработанных холоднодеформированных труб из ферритно-мартенситных сталей» № 320.635.001М, которая устанавливает порядок выполнения работ по определению величины зерна. Методика включает в себя информацию по составу реактивов и режимах травления, а также шкалу для определения величины зерна труб из при увеличении 500×. На рисунке 2.1 б представлена типичная структура труб из стали ЭК181 при увеличении 500×.

Разработанная методика внедрена в технологический процесс производства в этап контроля качества труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181, ЧС139, ЭП823, ЭП450 и внесена в технические условия № 8009.00.043 ТУ, 8009.00.020ТУ и 8009.00.028ТУ, действующие на АО «МСЗ» (Акт об использовании – Приложение А).

2.2.2 Исследование механических свойств

2.2.2.1 Измерение микротвердости

Измерения твердости проводили на подготовленных образцах (шлифах) по методу Виккерса на твердомере Durascan 50 по ГОСТ9450-76 [110], как среднее из десяти замеров. Нагрузка составляла 50 г, продолжительность выдержки под нагрузкой 10 с.

2.2.2.2. Методика испытания на растяжение трубчатых образцов

Образцы для испытаний кратковременных механических свойств при растяжении в продольном направлении представляли собой патрубки $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм и $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм длиной $83 \pm 0,5$ мм и $122 \pm 0,5$ мм, соответственно, которые отрезались от особотонкостенных труб исследуемых опытных партий на токарно-винторезном станке.

Испытания проводились по ГОСТ 10006-80 [111] и ГОСТ 19040-81 [112] на разрывной машине MTS Insight 100 при температурах 20, 350, 450, 550, 650, 670 и 700 °C на воздухе при скорости перемещения активного захвата 1 мм/мин, рабочая длина и начальная расчетная длина принимались равной 35 и 20 мм - для труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, 45 и 25 мм – для труб $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм.

В процессе испытаний с помощью программного обеспечения TestWorks автоматически производилась запись диаграмм деформации, по которым определялись значения предела прочности (временное сопротивление) σ_B и предела текучести $\sigma_{0,2}$.

Относительное удлинение δ_0 рассчитывалось по формуле:

$$\delta_0 = \frac{(l_k - l_0)}{l_0} \times 100 \%, \quad (2.1)$$

где l_0 – исходная длина образца, мм;

l_k – длина образца после разрушения, мм.

2.2.2.3 Методика испытания на растяжение кольцевых образцов

Испытания на кратковременные механические свойства труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 после термического старения проводились на кольцевых образцах по методике 320.32002.011МВИс. Такой тип образцов является основным при исследовании кратковременных механических свойств оболочечных труб после облучения.

Одним из преимуществ данного типа образца являются его небольшие геометрические размеры. Так как оболочка твэла под облучением находится под воздействием широкого диапазона температур, то для определения механических свойств при конкретной температуре

необходимо использовать образцы с наименьшей высотой рабочей части, чтобы избежать большого градиента температур.

Полученные данные кратковременных механических свойств труб после старения, могут быть в дальнейшем использованы для сравнения с прочностными характеристиками труб после облучения.

Образцы для испытаний представляли собой кольца высотой $2,1^{-0,05}$ мм (рисунок 2.2), которые отрезались от труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм исследуемых опытных партий на токарно-винторезном станке. Испытания образцов проводились на воздухе при температурах 450, 550, 650, 700 °С (температура испытания равна температуре старения.). Скорость перемещения активного захвата 1 мм/мин, диаметр опор захвата составлял 4,0 мм, условная расчетная длина принималась равной 5,00 мм.

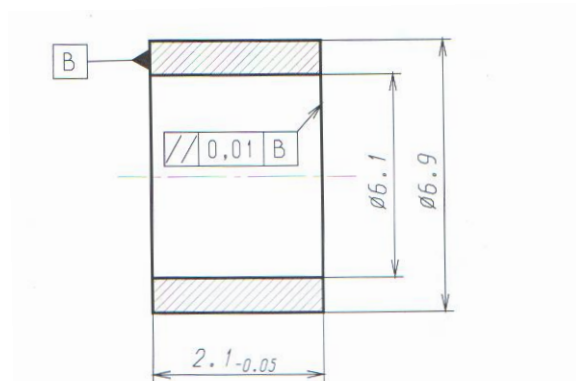


Рисунок 2.2 – Эскиз кольцевого образца от оболочечной трубы $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм для испытаний на кратковременные механические свойства

Для исследования однородности свойств в партиях труб $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 испытания на растяжения проводились на кольцевых образцах высотой $2,7^{-0,05}$ мм. Испытания образцов проводились на воздухе при температурах 20 и 700 °С. Скорость перемещения активного захвата 1 мм/мин, диаметр опор захвата составлял 6 мм, начальная рабочая длина 7 мм.

Испытания кольцевых образцов проводились на разрывных машинах MTS Insight 100.

В процессе испытаний с помощью программного обеспечения TestWorks автоматически производилась запись и последующая обработка диаграмм растяжения с определением кратковременных механических характеристик: предел прочности (временное сопротивление) σ_B , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение δ_0 .

2.2.2.4 Методика испытаний на длительную прочность и термическую ползучесть трубчатых образцов

Испытания на длительную прочность и термическую ползучесть проводились на воздухе: при температурах 670 и 700 °С и осевых растягивающих напряжениях 50-120 МПа.

Для изготовления трубчатых образцов из сталей ЭК181 и ЧС139 для испытаний на длительную прочность использовались:

- патрубки длиной 120 мм от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм, $\varnothing 10,5 \times 0,5$ мм;
- заглушки, изготовленные из прутка $\varnothing 13$ мм.

На рисунке 2.3 представлен эскиз трубчатого образца для испытаний на длительную прочность оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм (рабочая длина образца 120 мм).

Основные требования к патрубкам при изготовлении образцов были следующими:

- отсутствие на их наружной и внутренней поверхностях механических повреждений, внесенных в процессе изготовления (рисок, царапин, забоин, задиров и др.);
- отсутствие смятия, изгиба и других изменений первоначальной формы патрубков.

Требования к заглушкам:

- заглушка должна входить плотно, от руки;
- сверлить в одной из каждой пары заглушек сквозное отверстие $\varnothing 2-3$ мм;
- резьбу М12×1,75 проверять по калибру.

Перед сваркой проводилось обезжиривание изготовленных патрубков и заглушек.

Приварка патрубка и заглушек осуществлялась аргонодуговой сваркой на сварочном автомате 522 М44.

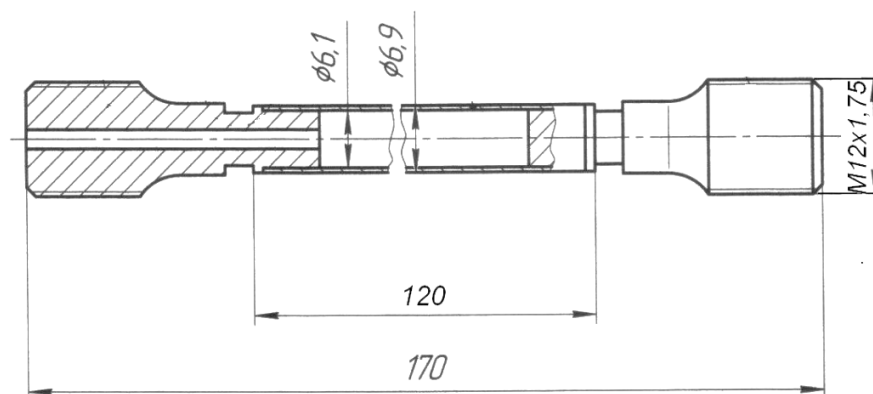


Рисунок 2.3 – Эскиз образца для испытаний на длительную прочность оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139

Испытания на термическую ползучесть и длительную прочность образцов проводились при одноосном осевом растяжении в соответствии с методикой 320.586.001 МВИс на

стандартных испытательных машинах АИМА-5-2, МП-4 и 2147П, соответствующих требованиям ГОСТ 28845-90 [113].

Для испытания трубчатых образцов использовались захваты с внутренней резьбой М12×1,75 под резьбовую головку образца. Для крепления экстензометра и всей цепочки к верхней и нижней тягам испытательной машины использовалась внешняя резьба М18×2,5.

Исходные геометрические размеры образцов измеряли: расчетную длину - штангенциркулем ШЦЦІ-150 с ценой деления 0,01 мм; толщину и ширину - рычажным микрометром МР25 с ценой деления 0,002 мм.

Площадь поперечного сечения для трубчатого образца вычислялась по формуле:

$$F_0 = \pi \cdot t \cdot (D_n - t), \quad (2.2)$$

где D_n – диаметр образца в мм, t - толщина стенки в мм.

Нагрузку P в кгс рассчитывали по формуле:

$$P = (\sigma \cdot F_0) / 9,80665, \quad (2.3)$$

где σ – заданное осевое напряжение в МПа, P округляли до 0,1 кгс.

При испытании применялось рычажное нагружение, коэффициент передачи q был равен 7 для меньших напряжений. Погрешность поддержания осевой нагрузки находилась в пределах $\pm 1 \%$. Испытательные машины поверялись с помощью динамометра ДОРМ-1.

Деформация в осевом направлении для трубчатых образцов измерялась часовым индикатором Ич-10 с ценой деления 0,01 мм.

Терморегулирование трубчатых образцов осуществлялось при помощи программируемого терморегулятора ВАРТА ТП700. Температура контролировалась посредством двух хромель-алюмелевых термопар, установленных на рабочей части образца, информация с которых записывалась в режиме реального времени на экранный самописец ЮМО-1 LOGOSCREENcf.

Головки термопар крепились плотно к поверхности образца. Сверху накладывалась прокладка из асбестокартона для защиты горячего спая от раскаленных стенок печи. Прокладка из асбестокартона вместе с термопарой крепились к образцу двумя нихромовыми проволоками для четкой фиксации термопары. Термопары фиксировали таким образом: верхняя термопара располагалась в 20 мм от верхнего края патрубка, нижняя - 20 мм от нижнего края патрубка.

По результатам испытаний были построены первичные кривые ползучести в координатах ϵ – t (деформация – время), участок кривой с установившейся скоростью ползучести получен обработкой данных испытаний методом наименьших квадратов. Наклон линии регрессии определял значение скорости установившейся ползучести $\partial \epsilon / \partial t$.

2.2.2.5 Методика испытаний на длительную прочность и термическую ползучесть поперечных микрообразцов

Испытания микрообразцов от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм на ползучесть в поперечном направлении проводились на базе ИФМ УрО РАН.

Изготовление поперечных микрообразцов из оболочечных труб для испытаний на ползучесть включало разрезание труб на заготовки длиной 22 мм с последующим продольным разрезом заготовок электроискровым методом вдоль оси. Далее проводили их распрямление на токарном станке в пластины размером 22×22 мм (толщина пластин оставалась такой же, как и толщина стенки исходной трубы – 0,4-0,5 мм). При этом в процессе распрямления трубы максимальная поверхностная деформация достигала всего 6 %, что практически не влияло на свойства микрообразцов стали.

Из пластин методом шлифования готовили образцы (для испытания на ползучесть) в виде двойных лопаток с рабочей частью $7 \times 2 \times 0,4$ мм. Пластины, сложенные по 3-4 штуки, обрабатывали на шлифовальном станке с водяным охлаждением, что обеспечивало постоянство ширины рабочей части микрообразцов по всей длине с точностью 0,01 мм. После шлифовки к головкам образцов приваривали точечной сваркой пластины из стали Х18Н10. Затем на укрепленных головках образцов сверлили отверстия диаметром 6 мм под штифт так, что они располагались вдоль оси образца с отклонением от оси, не превышающим 0,02 мм. Лопатки вырезали поперек оси.

Испытания на ползучесть выполняли при прямом нагружении на стандартных машинах типа АИМА-5-2 в диапазоне температур 650-700 °С при постоянной нагрузке. Нагрузку определяли взвешиванием груза с погрешностью не более 0,1 %. Температуру в печи в процессе испытаний поддерживали с точностью ± 3 °С. Измерение удлинения образца в ходе испытаний регистрировали двумя индикаторами типа 1 МИГ с точностью до 0,001 мм.

2.2.3 Термический анализ

Исследование фазовых превращений, протекающих в сталях ЭК181 и ЧС139 при нагреве, а именно определение температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения проводили на цилиндрических образцах $\varnothing 6$ мм и высотой 1 мм, изготовленных из прутков $\varnothing 13$ мм.

Измерения проводили по методике № 320.32002.002-2013 МВИс на калориметре DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch) в интервале температур 20-1200 °С, скорость нагрева составила 10 °С/мин. Погрешность измерения согласно методике составляет 3 %.

Экспериментальные данные обрабатывались в программе Netzsch Proteus Thermal Analysis.

Глава 3. Исследование влияния различных технологий термической обработки на структуру и механические свойства оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139

3.1 Термическая обработка ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139. Разработка режимов термической обработки оболочечных труб на заключительной стадии производства

Заключительным этапом при производстве оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 является выбор оптимального режима термической обработки. Для обеспечения технических требований, предъявляемых к оболочкам твэлов, на трубах готового размера проводится термическая обработка, включающая в себя закалку с последующим отпуском.

Такая обработка позволяет получить стабильную структуру с высокими прочностными характеристиками при температурах эксплуатации. Упрочнение достигается за счет следующих факторов: твердорастворного упрочнения, дисперсионного твердения, дислокационного и субзеренного упрочнения.

Важным этапом является выбор параметров закалки. Основной задачей при закалке сталей является обеспечение максимального растворения в аустените карбидных фаз при сохранении относительно мелкозернистой структуры.

Полнота растворения карбидов при закалке влияет на процессы карбидообразования при отпуске. Нерастворившиеся при нагреве под закалку карбидные частицы служат центрами выделений частиц при отпуске. Такими центрами могут быть также области, обогащенные углеродом, хромом и легирующими элементами, которые остались на месте бывших до закалки специальных карбидов. Ввиду того, что для роста карбидов из готовых центров требуется меньшая энергия активации, стадия зарождения карбидов отсутствует и происходит только их рост. Перечисленные обстоятельства отрицательно сказываются на равномерности распределения и дисперсности образующихся при отпуске карбидных частиц, а, следовательно, на уровне жаропрочности сталей [114].

При традиционной термической обработке режим закалки контролируется двумя параметрами – температурой и выдержкой. Для сталей ЭК181 и ЧС139 оптимальной является закалка при температуре 1090-1100 °C [115-117], которая создает условия для обогащения твердого раствора карбидообразующими элементами W, Mo, V, а, следовательно, для участия этих компонентов в образовании комплексного карбида $M_{23}C_6$ при отпуске, что способствует большей термической стабильности сталей. Повышение температуры закалки более 1100 °C

повышает гомогенность структуры, меняет зеренную структуру, способствуя росту зерна, что отрицательно сказывается на пластичности.

При производстве труб в условиях АО «МСЗ» такой способ закалки реализуется в камерных печах «VSQ» (технология «VSQ») [26].

Нагрев труб в печи «VSQ» происходит в два этапа. Сначала садка разогревается до достижения заданной температуры, затем осуществляется выдержка необходимое время. При разогреве концы труб и внутренние трубы садки нагреваются медленнее, а вся садка в конце разогрева еще не достигает температуры выдержки. В процессе выдержки происходит «догревание» садки и выравнивание температуры внутри садки и по длине труб. После этого начинается установившийся режим. «Догревание» и выравнивание температуры по высоте и глубине садки занимает ~10 мин для действующей технологии. Поэтому реальная продолжительность выдержки не соответствует задаваемой.

В установившемся режиме неравномерность температуры садки труб по высоте и глубине зависит от температуры выдержки. Согласно технической характеристике печи «VSQ» неравномерность температуры в рабочем пространстве может достигать до 25 °С. Охлаждение труб производится в колпаке, заполняемом аргоном. Охлаждающий газ принудительно циркулирует, отбирая тепло от труб и передавая его теплообменнику.

Исследования оболочечных труб, изготовленных с применением технологии закалки в камерной печи «VSQ» (закалка 1090-1100 °С, 10 мин) показали, что для структуры труб в результате неравномерного нагрева под закалку характерна разнoзернистость (рисунки 3.1 а, б). Например, в стали ЧС139 размер зерна сорбита варьируется от 6 до 25 мкм, в некоторых участках трубы достигает 40 мкм.

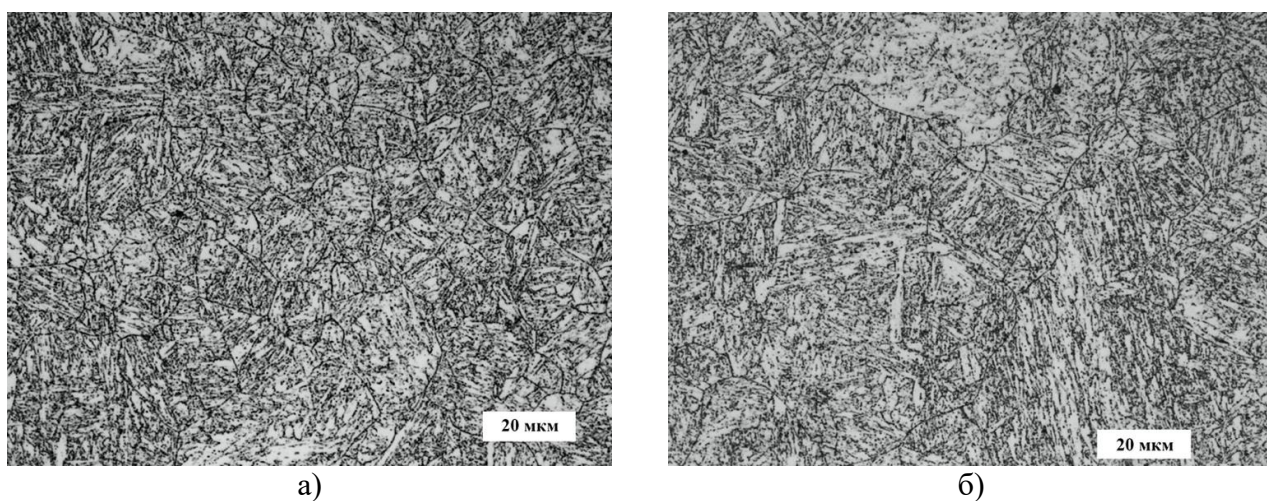


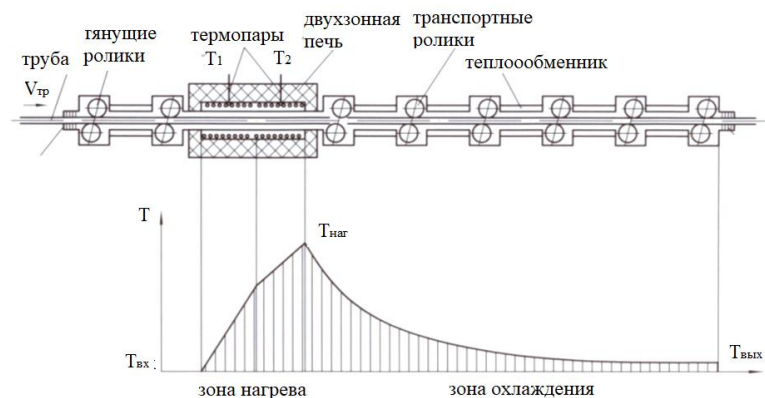
Рисунок 3.1 – Микроструктура образцов от различных участков трубы из стали ЧС139 после закалки и отпуска в печи «VSQ»

В результате, основной недостаток технологии с использованием печи «VSQ» заключается в том, что, в совокупности небольшого (порядка 10 минут) времени выдержки под закалку и пакетной обработки труб в этой печи, нагрев происходит неравномерно как по всей длине каждой трубы, так и от одной трубы к другой, что приводит к неоднородности структуры и свойств по всей длине изделия и их разброса от одной трубы к другой в партии.

Одним из этапов данной работы было опробование технологии скоростного нагрева и охлаждения при закалке оболочечных труб в совокупности с режимом отпуска 720 °С, 2 ч, и последующая оценка их структурного состояния. Согласно проведенным исследованиям [118, 119] отпуск по режиму 700-720 °С, 2 ч является оптимальным для сталей ЭК181 и ЧС139.

Использование технологии скоростной закалки на установке форсированного нагрева «Атон» (технология «Атон») было обусловлено обеспечением однородности структуры и свойств, а также возможностью повышения механических характеристик оболочечных труб в результате измельчения параметров структурных составляющих (размер зерна, мартенситных пакетов, ширина мартенситных реек и величина карбидов).

Скоростная закалка осуществлялась на установке форсированного нагрева «Атон» (рисунок 3.2) с защитной средой (аргон), где основными задаваемыми параметрами являются температура нагревателей двух зон T_1 , T_2 (°С) и время обработки одного погонного метра трубы $V_{тр}$ (с/м).



T_1 и T_2 – температуры нагревателей, °С

$V_{тр}$ – время обработки одного погонного метра трубы, с/м

Рисунок 3.2 – Схема установки форсированного нагрева «Атон» [109]

В отличие от камерных печей, особенностью установки «Атон» являются скоростные нагрев и последующее охлаждение, что при определенном времени протяжки трубы обеспечивает однородность структуры по всей ее длине. По данным исследований установка «Атон» обеспечивает равномерность нагрева по длине ~ 10 °С. При этом обработка каждой трубы происходит индивидуально.

При отработке режима закалки оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм на установке «Атон» варьировались время протяжки одного метра трубы и температура каждой зоны. На первом этапе были опробованы режимы закалки в температурном интервале от 1120 до 1210 °С и временем протяжки трубы от 76 до 120 с/м (режимы № 1-3 и № 10-12, таблица 3.1). На рисунке 3.3 показано типичное изменение температуры на внутренней поверхности трубы, фиксируемое термопарой, при нагреве и последующем охлаждении при закалке по режиму $T_1 = 1120$ °С, $T_2 = 1150$ °С, $V_{тр} = 100$ с/м. Средняя скорость нагрева и охлаждения трубы на прямолинейных участках кривой составила 29 и 17 °С/сек, соответственно.

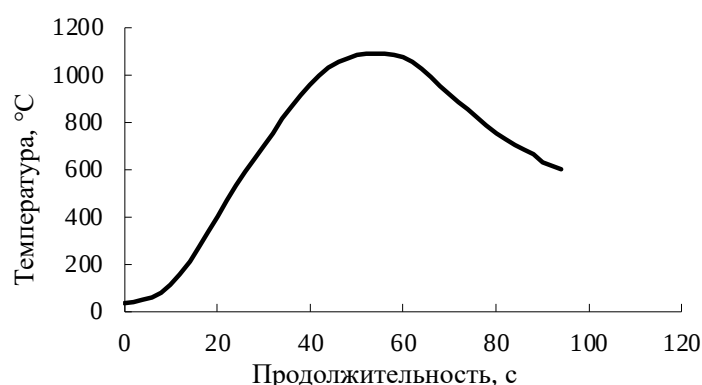


Рисунок 3.3 – Показания термопары в ходе нагрева и охлаждения трубы (режим закалки 1120 °С, 1150 °С, 100 с/м)

Из таблицы 3.1 видно, что максимальная температура на трубе ($T_{факт.мах.}$), фиксируемая термопарой, при времени протяжки от 76 до 120 с/м не совпадает с заданной температурой закалки. Таким образом, труба при режимах № 1-3 и № 10-12 не успевает прогреться до требуемой температуры.

Таблица 3.1 – Оценка параметров закалки оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 на установке форсированного нагрева «Атон»

№ режима	Марка стали	Параметры закалки		
		$T_1, T_2, ^\circ\text{C}$	$V_{тр}, \text{с/м}$	$T_{факт.мах.}, ^\circ\text{C}$
1	ЭК181	1160, 1190	76	1080
2		1180, 1210	76	1115
3		1180, 1210	100	1188
4		1170, 1200	120	1181
5		1160, 1190	140	1188
6		1140, 1170	140	1171
7		1130, 1160	160	1157
10	ЧС139	1140, 1170	100	1122
11		1120, 1150	100	1095
12		1170, 1200	120	1183
13		1160, 1190	140	1192
14		1140, 1170	140	1168
15		1130, 1160	160	1159

На втором этапе опробованы режимы с большим временем протяжки трубы 140 и 160 с/м и заданной температурой от 1130 до 1190 °С (режимы № 5-7 и № 13-15). При осуществлении данных режимов максимальная фактическая температура совпадала с заданной температурой.

Для экспресс-оценки структурного состояния сталей после различных режимов термической обработки определялась микротвердость образцов труб после закалки, а также последующего отпуска (таблица 3.2). Значительный рост микротвердости после закалки в сравнении с состоянием после деформации на готовый размер (270-295 HV0,05) указывает на прохождение мартенситного превращения для всех представленных режимов. Типичная структура труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после закалки представлена на рисунке 3.4.

Таблица 3.2 – Механические свойства и балл зерна оболочечных труб Ø 6,9×0,4 мм из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 после различных режимов закалки и отпуска 720 °С, 2 ч

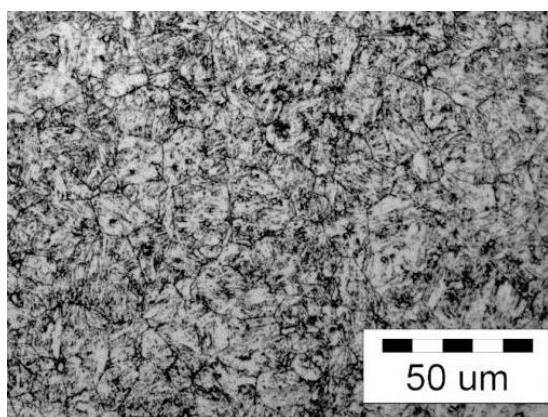
Марка стали	Режим закалки	Микротвердость, HV0,05		балл зерна	Механические свойства (закалка + отпуск 720 °С, 2 ч)					
	T ₁ , T ₂ , °С V _{тр} , с/м	закалка	отпуск 720 °С, 2 ч		σ _B , МПа		σ _{0,2} , МПа		δ _o , %	
					20 °С	700 °С	20 °С	700 °С	20 °С	700 °С
ЭК181	1160, 1190, 140	585±16	334±9	9, 8, 7	926±12	330±10	755±10	260±11	17±1	33±1
	1140, 1170, 140	585±15	328±9	8, 7, 9	926±15	299±10	764±9	245±8	17±1	31±2
	1130, 1160, 160	594±22	321±11	8, 9, 7	916±10	300±12	750±10	240±11	17±2	33±1
ЧС139	1160, 1190, 140	738±16	370±15	9, 10, 8	1098±17	387±13	882±12	331±12	18±2	28±3
	1140, 1170, 140	671±25	376±10	9, 10, 8	1078±11	368±8	867±12	310±9	16±1	27±3
	1130, 1160, 160	685±30	324±22	9, 8, 10	1073±14	385±10	867±10	326±11	16±1	29±3



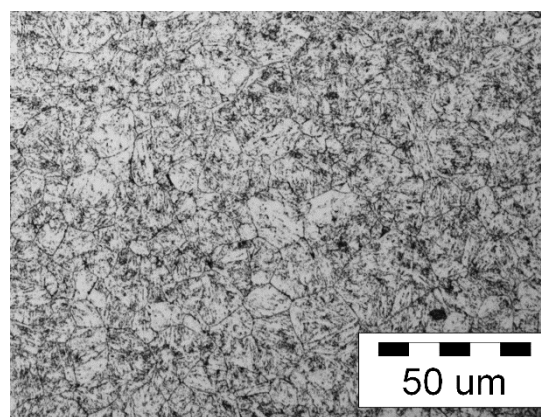
Рисунок 3.4 – Тонкая структура оболочечных труб Ø 6,9×0,4 мм из сталей ЭК181 и ЧС139 после скоростной закалки, ПЭМ

Металлографический анализ образцов труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после скоростной закалки по режимам № 5-7 и № 13-15 и отпуска при 720 °С показал, что микроструктура труб для всех режимов представляет собой сорбит (рисунки 3.5 а-в, 3.6 а-в). Для структуры стали ЭК181 характерно также наличие зерен δ -феррита, равномерно распределённых в объеме металла. Количество δ -феррита в стали ЭК181 после всех режимов обработки не превышает 6 %. В стали ЧС139 δ -феррит не обнаружен.

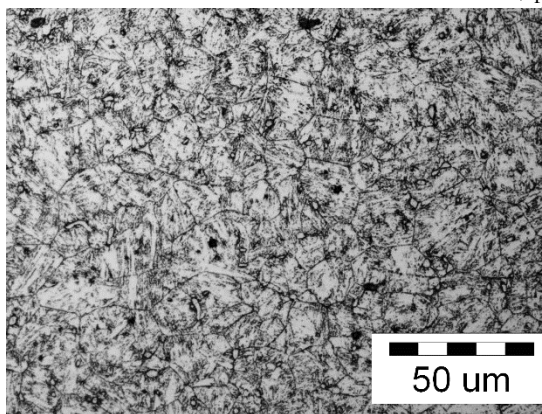
Решающим фактором, определяющим уровень механических свойств материала оболочек твэлов, является его структурное состояние, а одним из основных, адекватных и доступно контролируемых, параметров является размер зерна. Необходимо получать зерно такого размера, при котором в совокупности с остальными структурными составляющими, достигается оптимальное сочетание всех механических свойств. Контроль величины зерна обязателен при изготовлении труб в соответствии с техническими условиями и является неотъемлемым этапом приемочных испытаний оболочечных труб.



а) режим 5 – $T_1 = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1190\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $V_{\text{тр}} = 140\text{ с/м}$

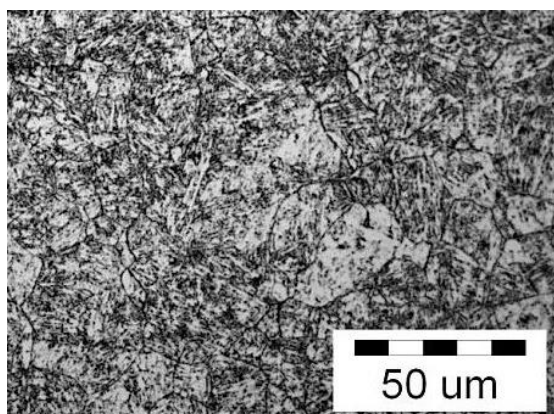


б) режим 6 - $T_1 = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1190\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $V_{\text{тр}} = 140\text{ с/м}$

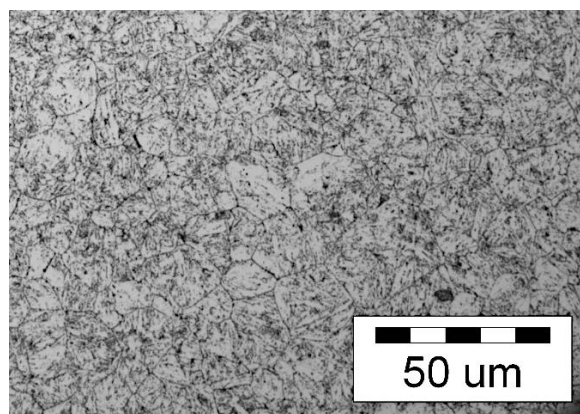


в) режим 7 – $T_1 = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{тр}} = 160\text{ с/м}$

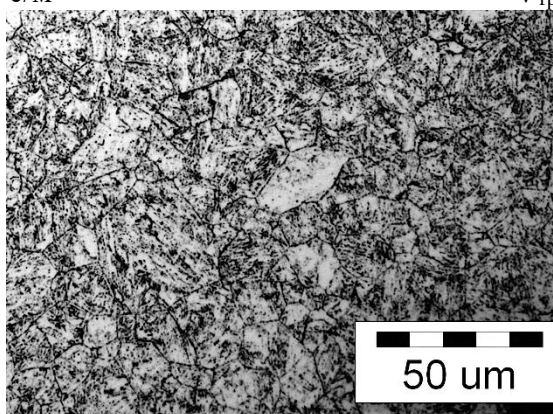
Рисунок 3.5 - Структура оболочечных труб из стали ЭК181 после различных режимов закалки и отпуска 720 °С, 2 ч, оптическая микроскопия



а) режим 13 – $T_1 = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1190\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $V_{\text{тр}} = 140\text{ с/м}$



б) режим 14 – $T_1 = 1140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1170\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $V_{\text{тр}} = 140\text{ с/м}$



в) режим 15 – $T_1 = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{тр}} = 160\text{ с/м}$

Рисунок 3.6 – Структура оболочечных труб из стали ЧС139 после различных режимов закалки и отпуска $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч, оптическая микроскопия

Согласно нормативной документации, величина зерна ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 должна соответствовать 7-11 баллу. Зерна формируются в процессе нагрева и выдержки при температуре закалки. Чем продолжительней выдержка, тем крупнее аустенитное зерно, внутри которого при охлаждении формируется мартенситная структура. Такое зерно наследственно сохраняет свои размеры в процессе отпуска стали.

Определение величины зерна сорбита сталей ЭК181 и ЧС139 по разработанной методике № 320.635.001М (Акт о практическом применении – Приложение А) показало, что балл зерна сорбита в структуре сталей, обработанных по режимам № 5-7 и № 13-15, соответствуют требованиям нормативной документации.

Значения характеристик механических свойств образцов труб после закалки и отпуска $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч при температуре испытаний 20 и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для режимов термической обработки № 5-7 и № 13-15, представленные в таблице 3.2, совпадают в пределах погрешности для каждой марки стали, и соответствуют требованиям нормативной документации.

Проведенные исследования дали возможность установить и рекомендовать режим термической обработки для получения необходимого структурного состояния оболочечных труб

готового размера $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139: закалка на установке «Атон» - $T_1, T_2 = 1130-1190$ °C, $V_{тр} = 140-160$ с/м + отпуск в печи «VSQ» - 720 °C, 2 ч.

3.2 Особенности структурно-фазового состояния и кратковременных механических свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий термической обработки

Исследования структурного состояния сталей ЭК181 и ЧС139 проводилось на образцах оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, изготовленных с применением различных технологий закалки по режимам:

- технология «VSQ» - закалка в камерной печи VSQ - $(1090-1100)$ °C, 10 мин + отпуск в печи VSQ - 720 °C, 2 ч;

- технология «Атон» - закалка на установке форсированного нагрева Атон - $T_1 = 1160$ °C, $T_2 = 1190$ °C, $V_{тр} = 140$ с/м + отпуск в печи «VSQ» 720 °C, 2 ч [26].

Сталь ЭК181

Исследования структурных параметров проводилось методами оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 3.7 а-г и 3.8 а-в представлены изображения исходной структуры труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЭК181, изготовленных по двум технологиям. После термической обработки оболочечных труб по схеме: закалка + отпуск, сталь ЭК181 имеет две структурные составляющие – отпущенный мартенсит (сорбит) и δ -феррит (рисунки 3.7 а, б и 3.8 а). Средний размер зерна сорбита для технологии «VSQ» составил – 23 ± 4 мкм, для технологии «Атон» – 12 ± 2 мкм.

Зерна δ -феррита в результате скоростной закалки обособлены друг от друга и имеют округлую форму со средним размером $2,0 \pm 0,3$ мкм (рисунок 3.8 а), они гомогенно распределены в объеме металла. При закалке в камерной печи «VSQ» δ -феррит имеет блочную форму, средний размер зерна 10 ± 3 мкм (рисунок 3.7 б). Количество δ -феррита, определенное методом случайных секущих в структуре труб, изготовленным по двум технологиям, составило $5,0 \pm 0,5$ %.

Сорбит имеет ориентацию бывших мартенситных реек (рисунки 3.7 в, 3.8 б). В сорбите оболочечных труб из стали ЭК181, изготовленных по технологии «VSQ», ширина мартенситных реек в пределах одного пакета примерно находится в диапазоне $0,25-0,9$ мкм (рисунок 3.7 в). Для структуры оболочечных труб, изготовленных по технологии «Атон», эта величина варьируется в пределах $0,15-0,5$ мкм (рисунок 3.8 б).

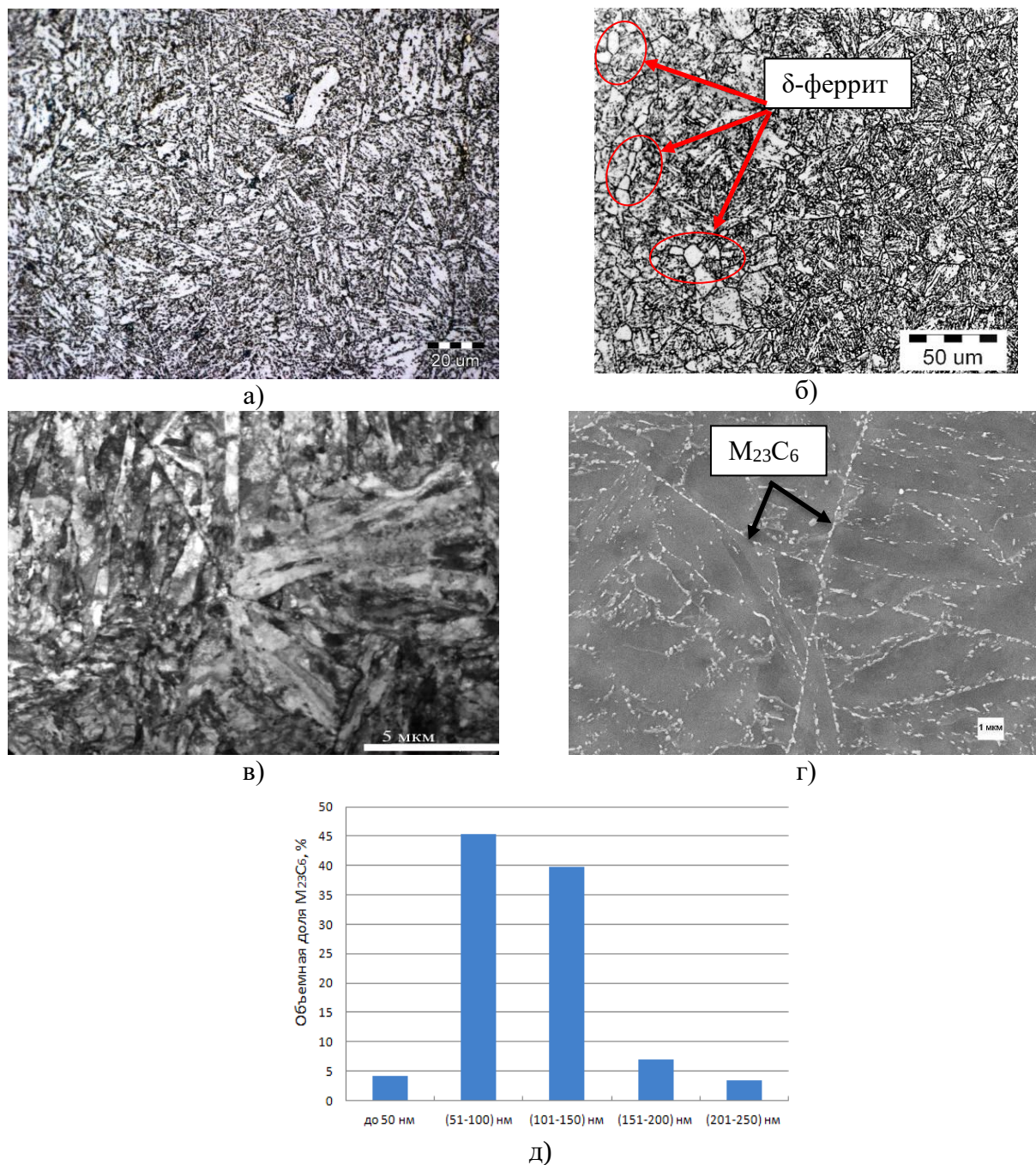


Рисунок 3.7 – Структура и распределение карбидов по размеру в образцах от оболочечных труб размером Ø 6,9×0,4 мм из стали ЭК181(технология «VSQ»):

(а) зеренная структура сорбита (оптическая микроскопия), (б) зерна δ-феррита в структуре (оптическая микроскопия), (в) отпускаемый мартенсит (ПЭМ), (г) выделения карбидов типа M₂₃C₆ (СЭМ), (д) распределение карбидов M₂₃C₆ по размерам [26]

Основным типом выделений в стали ЭК181 являются карбиды типа M₂₃C₆, имеющие дискообразную или округлую формы и выделяющиеся преимущественно по границам зерен и бывших мартенситных реек (рисунки 3.7 г, 3.8 в, 3.9). Размер этих частиц составляет от 40 до 250 нм. На рисунках 3.7 д и 3.8 г представлены гистограммы распределения карбидов типа M₂₃C₆ по размеру. Видно, что наибольшую долю в структуре стали составляют карбиды размером 50-100 нм, причем для труб, обработанных по технологии «Атон», доля карбидов этого размера

выше (~60 %). Средний размер карбидов для структуры труб, изготовленных по технологии «VSQ» составил 120 ± 9 нм, технологии «Атон» – 105 ± 5 нм.

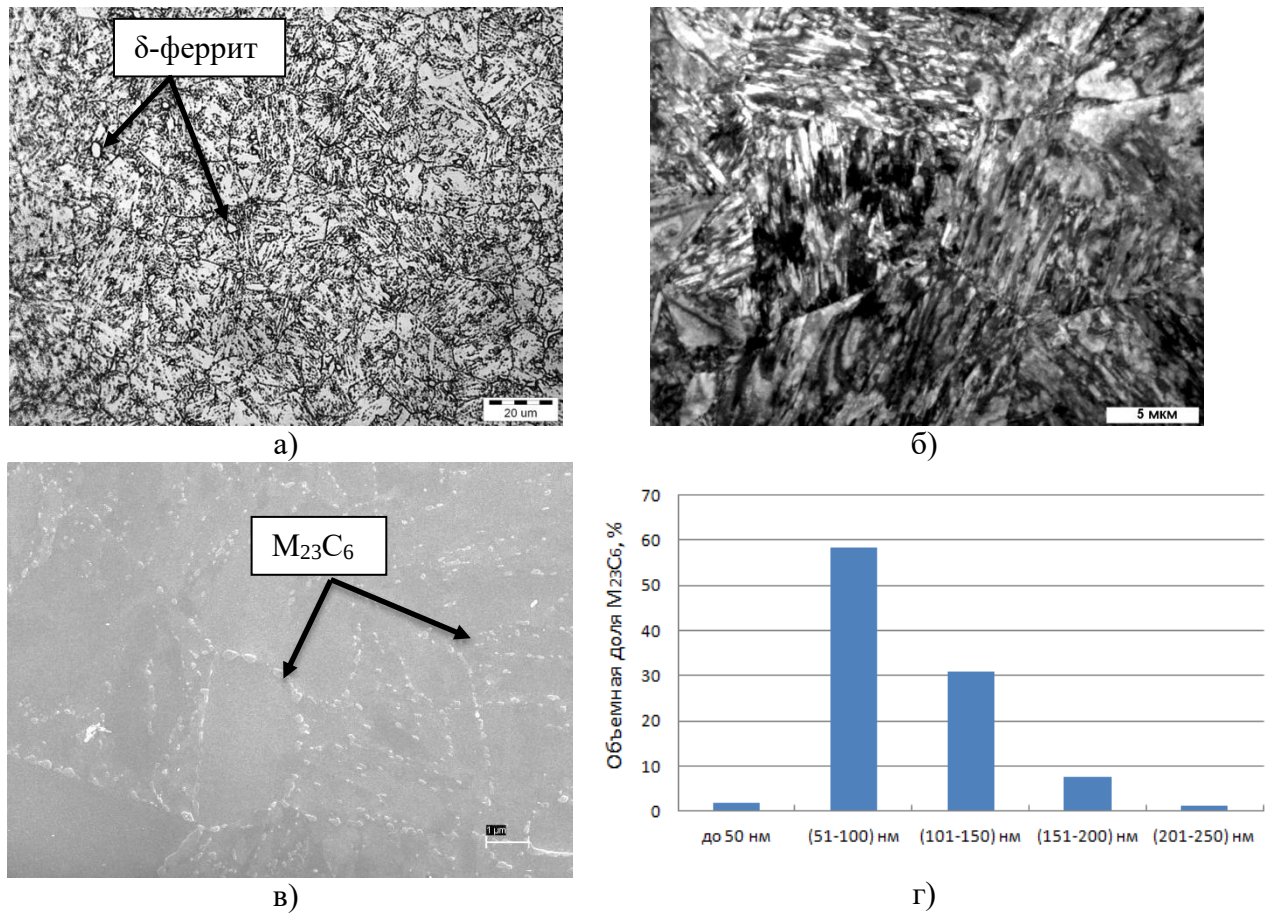


Рисунок 3.8 – Структура и распределение карбидов по размеру в образцах от оболочечных труб размером $\text{Ø}6,9 \times 0,4$ мм из стали ЭК181 (технология «Атон»):

(а) зеренная структура (оптическая микроскопия), (б) отпущенный мартенсит (ПЭМ), (в) выделения карбидов типа M_{23}C_6 (СЭМ), (г) распределение карбидов M_{23}C_6 по размерам [26]

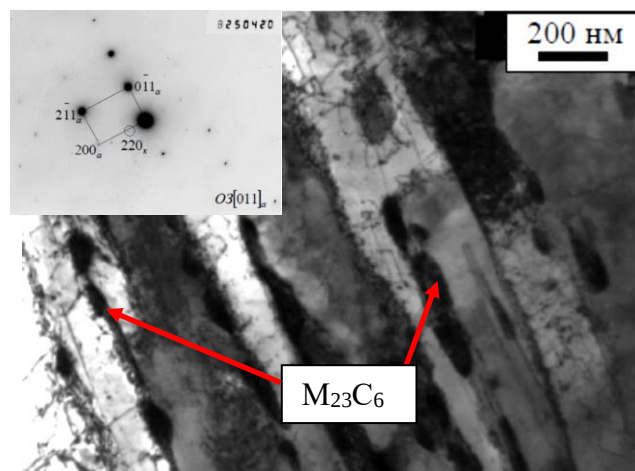


Рисунок 3.9 – Выделения карбидов типа M_{23}C_6 по границам бывших мартенситных реек в структуре оболочечных труб размером $\text{Ø} 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЭК181 (технология «Атон»), ПЭМ

Энергодисперсионные спектры и состав выделений карбидов типа $M_{23}C_6$ представлены на рисунках 3.10 а, б и в таблице 3.3, соответственно. Из таблицы 3.3 видно, что основным карбидообразующим элементом является Cr, кроме того в состав карбидов входят Fe, W и V.

Концентрация карбидов в структуре труб из стали ЭК181, изготовленных по технологии «Атон», составила $\sim 1,2 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

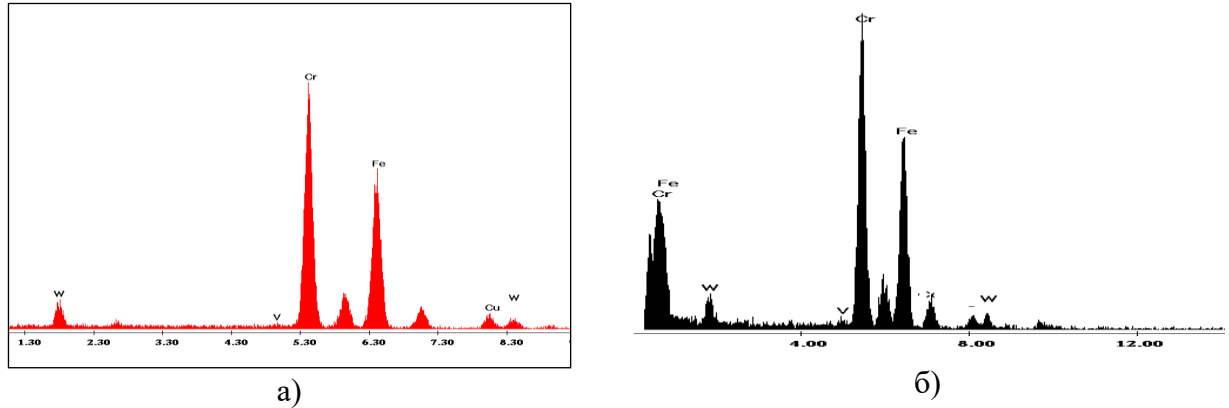


Рисунок 3.10 – ЭДС-спектр с карбида $M_{23}C_6$ в структуре оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЭК181: (а) технология «VSQ», (б) технология «Атон» [126]

Таблица 3.3 – Состав выделений карбида $M_{23}C_6$ в структуре оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЭК181 [26]

Элемент	Cr	Fe	W	V
Технология «VSQ»				
Масс. %	$50,8 \pm 0,2$	$36,1 \pm 0,3$	$12,4 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,01$
Технология «Атон»				
Масс. %	$49,3 \pm 0,2$	$30,8 \pm 0,2$	$19,3 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,01$

Вторая фаза, которая выделяется в структуре оболочечных труб из стали ЭК181, изготовленных по двум технологиям, – это дисперсные частицы карбонитридов типа $V(C, N)$ размером менее 5 нм, равномерно распределенные в структуре (рисунок 3.11).

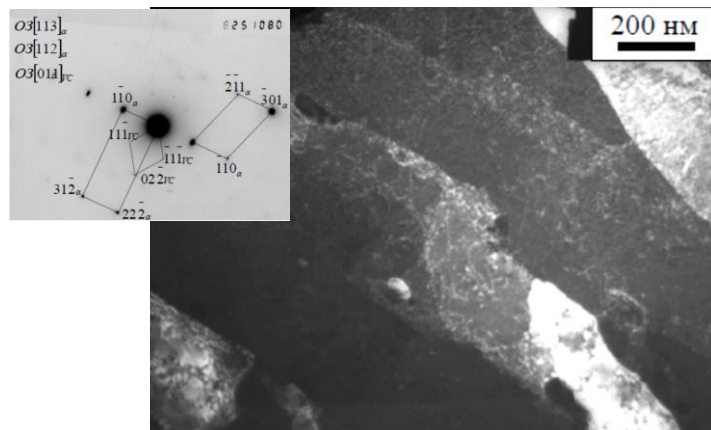


Рисунок 3.11 – Дисперсные карбонитриды $V(C, N)$ в структуре оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм (технология «Атон»), темнопольное изображение, ПЭМ

Сталь ЧС139

Аналогичные исследования были проведены на оболочечных трубах из стали ЧС139. Структура оболочечных труб после закалки с последующим отпуском представляет собой сорбит (рисунки 3.12 а, 3.13 а). В отличие от стали ЭК181, в структуре ЧС139 отсутствует δ -феррит. Средний размер бывшего аустенитного зерна для труб, обработанных по технологии «VSQ» – 17 ± 3 мкм, по технологии «Атон» – 14 ± 2 мкм. Сорбит унаследовал ориентацию бывших мартенситных реек (рисунки 3.12 б, 3.13 б).

Ширина мартенситных реек в пределах одного пакета в сорбите оболочечных труб, изготовленных по технологии «VSQ», находится в диапазоне 0,25-0,75 мкм (рисунок 3.12 б). Для структуры оболочечных труб, изготовленных по технологии «Атон», эта величина составила 0,15-0,5 мкм (рисунок 3.13 б).

Одно из структурных отличий труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных по разным технологиям, заключается в количестве мартенситных пакетов на единицу площади. В результате скоростной закалки образуется большее количество пакетов мартенсита, что и наблюдается в поле зрения шлифа.

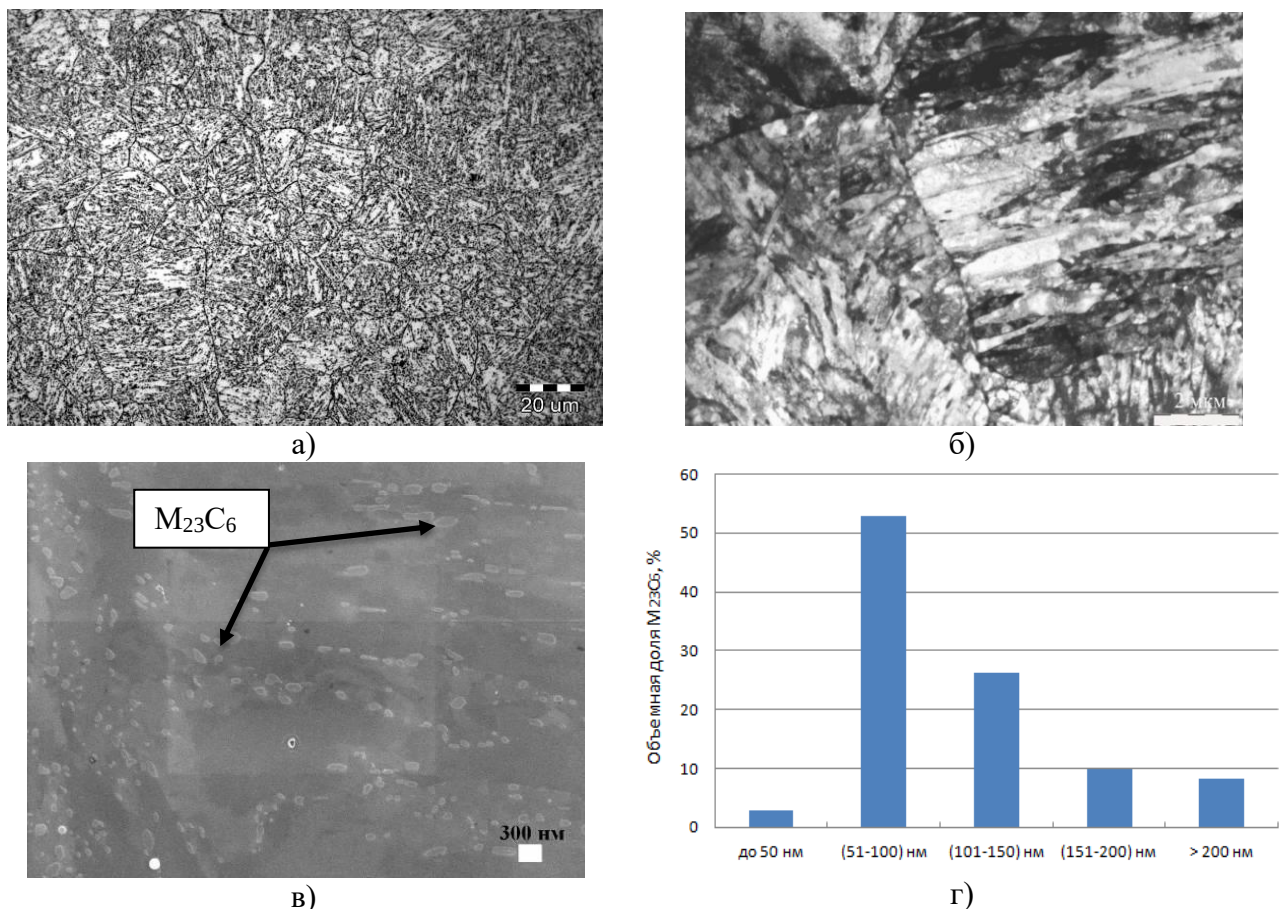


Рисунок 3.12 – Структура и распределение карбидов по размеру в образцах от оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 (технология «VSQ»):

(а) зеренная структура (оптическая микроскопия), (б) отпущенный мартенсит (ПЭМ), (в) выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ (СЭМ), (г) распределение карбидов $M_{23}C_6$ по размерам [26]

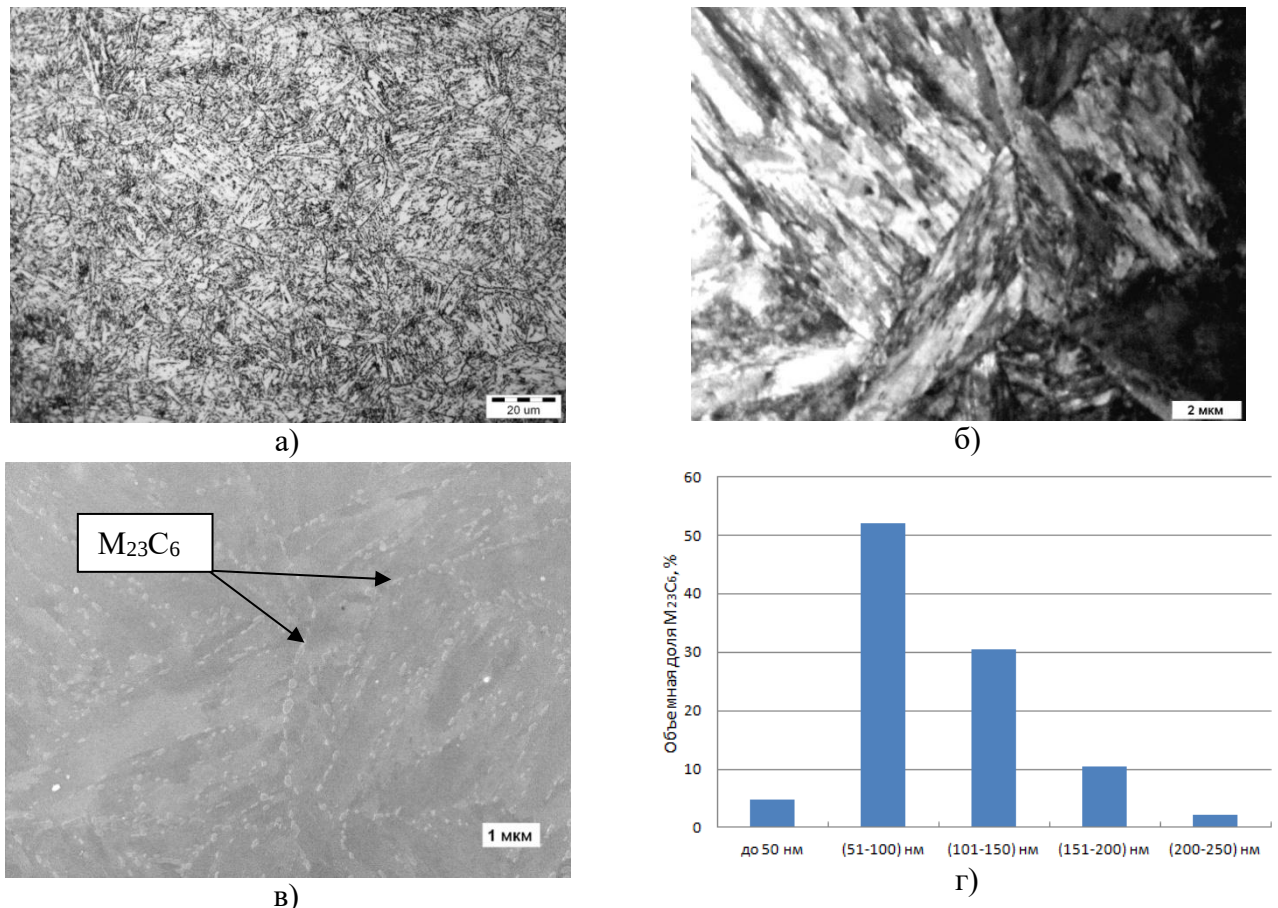


Рисунок 3.13 – Структура и распределение карбидов по размеру в образцах от оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 (технология «Атон»):

(а) зеренная структура (оптическая микроскопия), (б) отпущенный мартенсит (ПЭМ), (в) выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ (СЭМ), (г) распределение карбидов $M_{23}C_6$ по размерам [26]

Как и в стали ЭК181, основным типом выделений являются карбиды типа $M_{23}C_6$, выделяющиеся по границам зерен и бывших мартенситных реек (рисунки 3.12 в, 3.13 в, 3.14). Распределение карбидов по размерам не существенно зависит от технологии термической обработки труб (рисунках 3.12 г и 3.13 г). Большую часть занимают карбиды размером 50-100 нм. Средний размер карбидов для структуры труб, изготовленных по технологии «VSQ» составил 115 ± 9 нм, технологии «Атон» - 100 ± 7 нм.

Энергодисперсионные спектры и состав выделений карбидов типа $M_{23}C_6$ представлены на рисунках 3.15 а, б и в таблице 3.4, соответственно. Из таблицы 3.4 видно, что основные элементы, входящие в состав карбидов этого типа, – Cr, W, V, Fe и Mo.

Концентрация карбидов $M_{23}C_6$ в структуре труб из стали ЧС139, изготовленных по технологии «Атон», составила $\sim 1,2 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

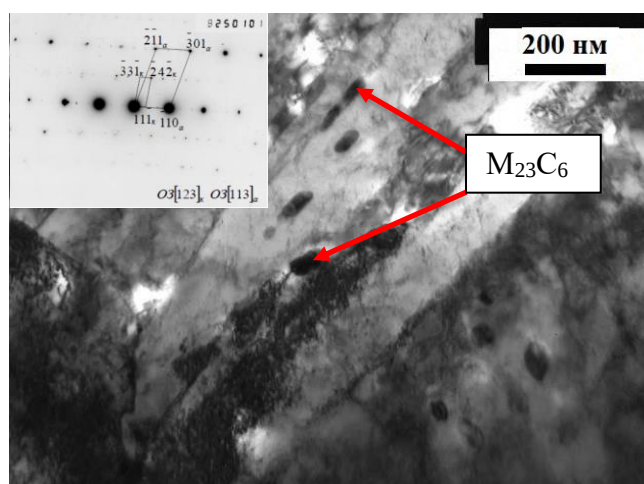


Рисунок 3.14 – Выделения карбидов $M_{23}C_6$ вдоль границ бывших мартенситных реек в структуре оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 (технология «Атон»), ПЭМ

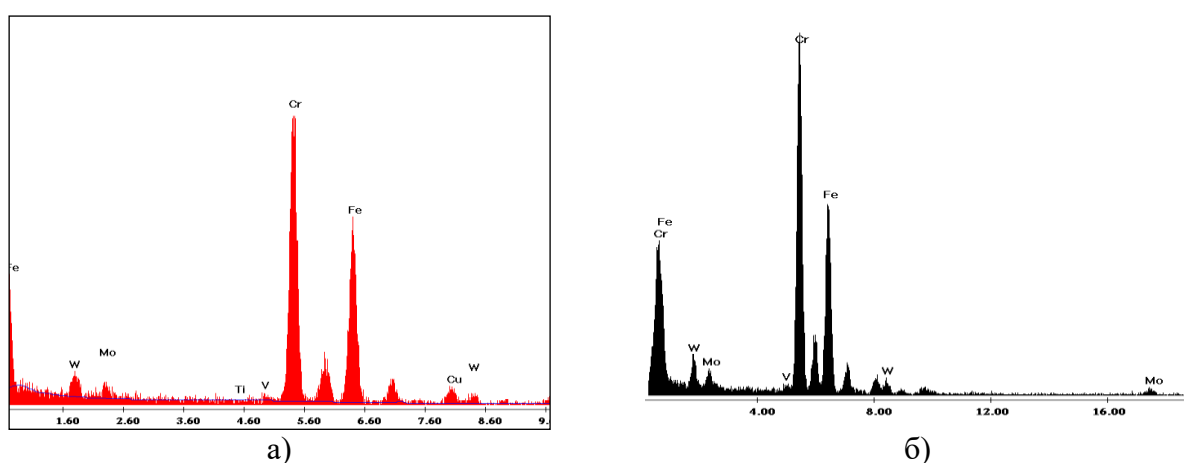


Рисунок 3.15 – ЭДС-спектр с включения карбида $M_{23}C_6$ в структуре оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139: (а) технология «VSQ», (б) технология «Атон» [26]

Таблица 3.4 – Состав выделений карбида $M_{23}C_6$ в структуре оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 [26]

Элемент	Fe	Cr	W	V	Mo
Технология «VSQ»					
Масс., %	33,2±0,2	52,6±0,2	11,0±0,1	0,9±0,01	2,4±0,1
Технология «Атон»					
Масс., %	28,6±0,2	47,0±0,2	18,5±0,2	0,7±0,01	5,3±0,2

Дисперсные частицы карбонитридов типа $V(C, N)$ равномерно выделяются по всей площади. Это хорошо видно на темнопольном изображении, снятом в одном из рефлексов $V(C, N)$ (рисунок 3.16).

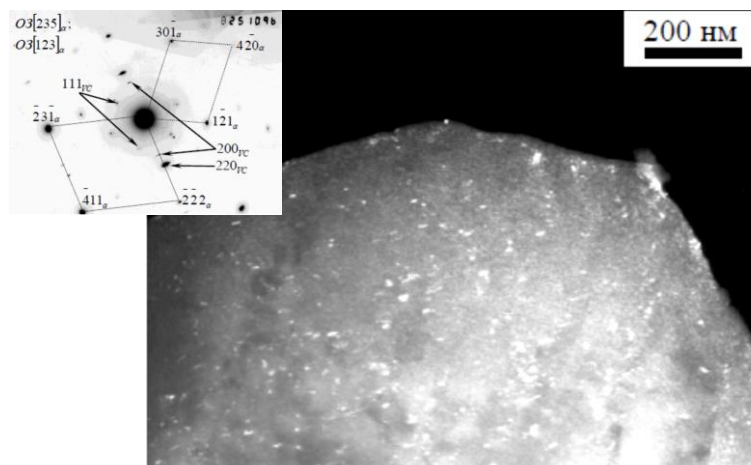


Рисунок 3.16 – Дисперсные карбонитриды типа $V(C,N)$ в структуре оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 (технология «Атон»), темнопольное изображение, ПЭМ

Таким образом, основное отличие структуры оболочечных труб, изготовленных по технологии «Атон», ее более дисперсное строение (размеры зерна, мартенситных реек, карбиды $M_{23}C_6$) по сравнению со структурой, сформированной в результате применения технологии «VSQ». В результате высокой температуры нагрева до 1190°C на установке «Атон» процесс скоростной закалки характеризуется резкой активизацией диффузионных процессов, при этом число зародышевых центров зерен увеличивается быстрее, чем линейная скорость их роста. При последующем охлаждении происходит мартенситное превращение – размер мартенситных пакетов ограничивается размером аустенитного зерна. В результате измельчения зерна при скоростной закалке увеличивается количество мартенситных пакетов на единицу площади, ширина мартенситных реек уменьшается по сравнению с технологией «VSQ».

Кратковременные механические свойства

Изменение структурного состояния сталей, в первую очередь, влияет на их эксплуатационные свойства, в том числе прочностные. Для исследования влияния различных технологий закалки на кратковременные механические свойства сталей были проведены испытания трубчатых образцов $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм при температурах 20 и 700°C [26].

Кроме того, одним из важных этапов контроля качества при производстве оболочечных труб является определение кратковременных механических свойств при этих температурах.

На основании результатов испытаний на растяжение образцов от оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 были построены диаграммы прочностных свойств (предел прочности и предел текучести) – рисунки 3.17 и 3.18.

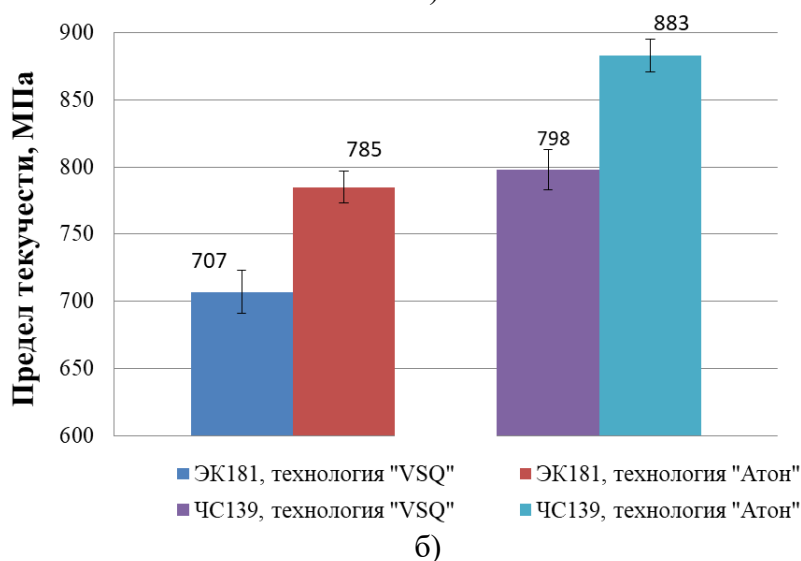
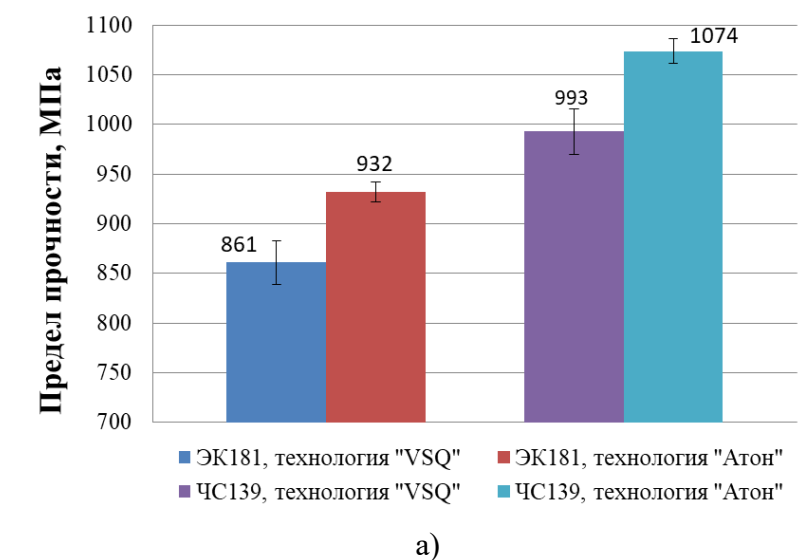
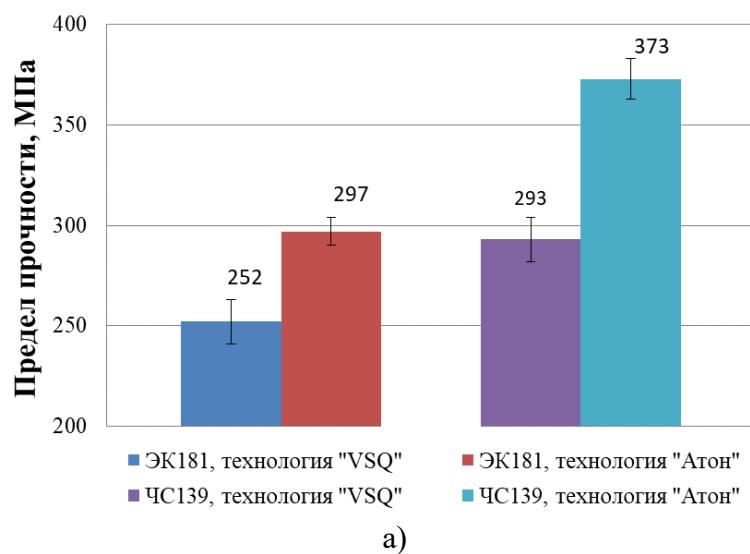
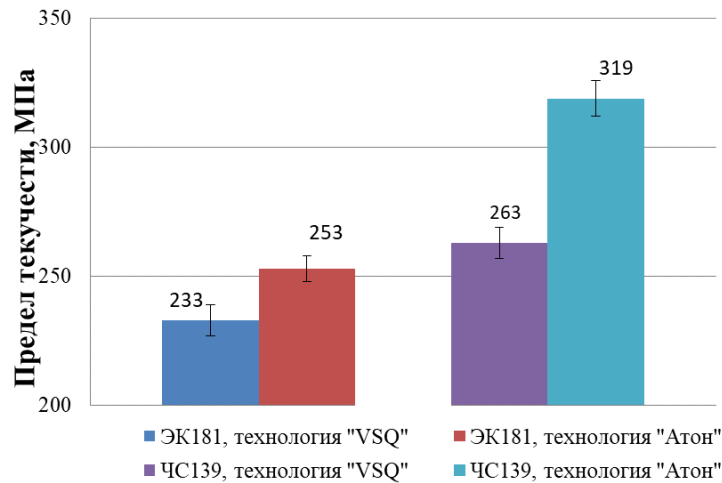


Рисунок 3.17 – Прочностные характеристики оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 при температуре испытания 20 °С: (а) предел прочности; (б) предел текучести [26]





б)

Рисунок 3.18 - Прочностные характеристики оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 при температуре испытания 700 °С: (а) предел прочности; (б) предел текучести [26]

Независимо от технологии термической обработки прочностные свойства оболочечных труб из стали ЧС139 выше, чем для стали ЭК181, что обусловлено отличием систем легирования двух марок стали.

Из диаграмм кратковременных механических свойств (рисунки 3.17 и 3.18) видно, что применение технологии «Атон» позволяет повысить характеристики прочности при обеих температурах испытаний. Так, например, при температуре 700 °С предел прочности оболочечных труб повышается на ~20 % для стали ЭК181, и на ~30 % для стали ЧС139. Увеличение прочностных характеристик связано с переходом к дисперсной структуре, которая формируется в результате скоростной закалки в совокупности с последующим отпуском. Кроме того, повышенная прочность труб, обработанных по технологии «Атон», связана с ростом содержания W и Mo в составе карбидов $M_{23}C_6$: в стали ЧС139 - W с 11,0 до 18,5 %, Mo с 2,4 до 5,3 %; в стали ЭК181 – W с 12,4 до 19,3 % (таблицы 3.3 и 3.4).

Пластичность сталей, характеризуемая значением относительного удлинения, при температуре 20 °С для всех режимов термообработки остается примерно одинаковой и составила 16-19 %, при температуре испытания 700 °С наблюдается тенденция к ее увеличению.

3.3 Исследования длительной прочности и термической ползучести оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий термической обработки

Материаловедческим критерием рациональности способа закалки оболочечных труб была выбрана характеристика, наиболее значимая при обосновании работоспособности

конструкционного материала, – длительная прочность, оцениваемая по скорости ползучести ($\dot{\epsilon}$, %/ч) и по уровню времени до разрушения (τ , ч) при заданных параметрах испытания: температура (T , °C) и напряжение (σ , МПа). Эти же величины используются для расчета напряженно-деформированного состояния твэла при оценке его работоспособности.

В процессе эксплуатации скорость процессов разупрочнения увеличивается в результате совокупности двух факторов – высокой температуры и напряжений, возникающих из-за накопления внутри твэла большого количества газовых осколков деления. Для реакторов на быстрых нейтронах максимальная температура на оболочках может достигать 670-700 °C.

Термическая обработка сталей ЭК181 и ЧС139 по схеме закалка + отпуск определяет уровень их жаропрочности при существующей системе легирования этих сталей. Закалка обеспечивает реализацию фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения по мартенситному механизму. В результате, при последующем отпуске образуются высокодисперсные и термически устойчивые фазы, выделяющиеся по дефектам кристаллической решётки, в том числе по субграницам, стабилизируя, тем самым, созданную в процессе мартенситного превращения субструктуру и препятствуя разупрочнению.

В таблицах 3.5 и 3.6 представлены результаты проведенных испытаний на длительную прочность и термическую ползучесть при одноосном осевом растяжении оболочечных труб размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий закалки [26].

Таблица 3.5 – Результаты испытания на длительную прочность и термическую ползучесть при одноосном осевом растяжении образцов от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением традиционной технологии закалки в печи «VSQ» (технология «VSQ»)

Сталь	Температура испытаний T , °C	Напряжение, σ , МПа	Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$, %/ч	Время до разрушения, ч
ЭК181	650	100	$2,58 \cdot 10^{-4}$	6235
	670	80	$3,41 \cdot 10^{-4}$	5209
		100	$1,26 \cdot 10^{-3}$	1419
		120	$6,37 \cdot 10^{-3}$	513
	700	60	$1,68 \cdot 10^{-3}$	1361
		70	$2,08 \cdot 10^{-3}$	1247
ЧС139	650	100	$8,56 \cdot 10^{-5}$	6562
	670	80	$1,55 \cdot 10^{-4}$	8154
		100	$7,80 \cdot 10^{-4}$	3445
		120	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2185
	700	50	$3,32 \cdot 10^{-4}$	7467
		60	$3,44 \cdot 10^{-4}$	4353
		70	$8,23 \cdot 10^{-4}$	3316

Таблица 3.6 – Результаты испытания на длительную прочность и термическую ползучесть при одноосном осевом растяжении образцов от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением технологии скоростной закалки на установке «Атон» (технология «Атон»)

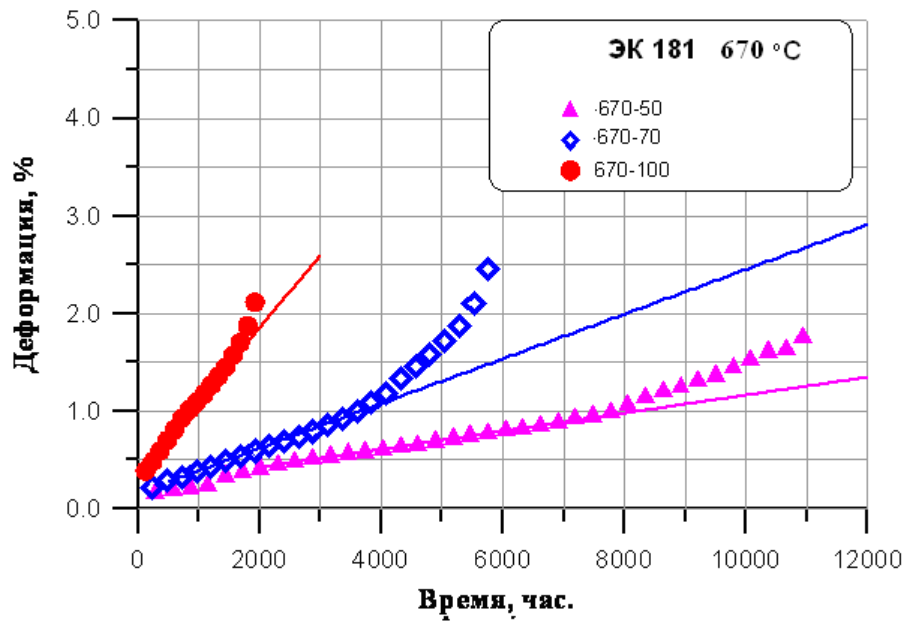
Материал	Температура испытаний $T, ^\circ\text{C}$	Напряжение σ , МПа	Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$, %/ч	Время до разрушения, ч
ЭК181	700	50	$5,82 \cdot 10^{-4}$	2486
		60	$8,89 \cdot 10^{-4}$	1607
	670	50	$9,23 \cdot 10^{-5}$	13036
		70	$2,05 \cdot 10^{-4}$	6046
		100	$7,23 \cdot 10^{-4}$	2107
ЧС139	700	60	$4,22 \cdot 10^{-4}$	6636
		70	$5,56 \cdot 10^{-4}$	4386
	670	50	$4,34 \cdot 10^{-5}$	18296
		100	$2,24 \cdot 10^{-4}$	6150
		120	$3,09 \cdot 10^{-4}$	4282

На рисунках 3.19 и 3.20 представлены первичные кривые ползучести исследуемых образцов труб, изготовленных по технологии «Атон». Видно, что кривые ползучести имеют типичный вид для высокотемпературной ползучести и состоят из трех стадий.

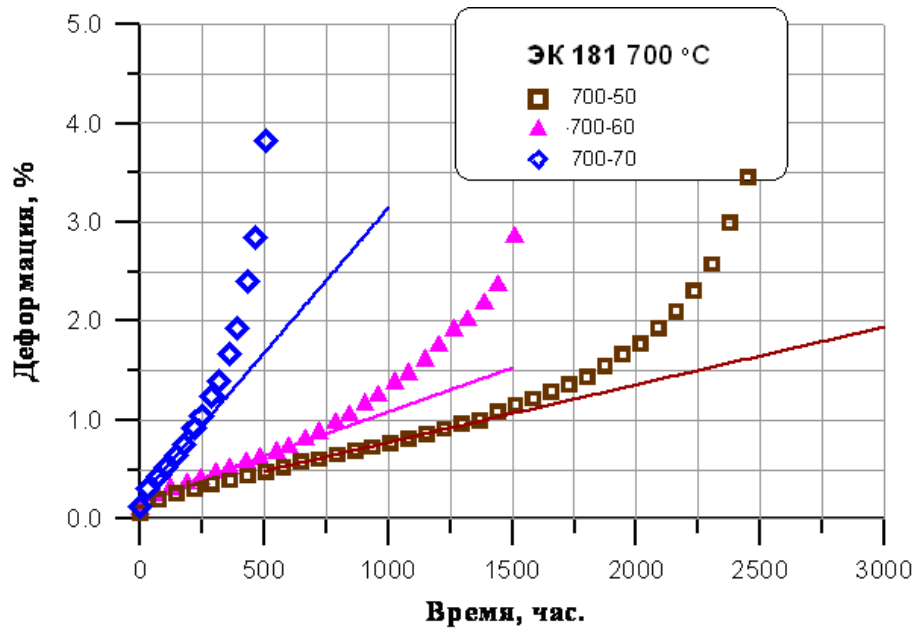
На первой стадии кривой активизируются процессы упрочнения за счет увеличения плотности дислокаций в результате приложенного напряжения. Далее следует установившаяся стадия, где процессы упрочнения и разупрочнения находятся в равновесии. На этой стадии определялась скорость установившейся ползучести для всех режимов испытаний. Третья стадия характеризуется разрушением образца. С повышением приложенных напряжений угол наклона кривой «деформация-время» увеличивается, что указывает на повышение скорости ползучести и стадия разрушения происходит быстрее.

Из полученных результатов видно, что при повышении температуры испытаний значение скорости ползучести при одинаковом напряжении возрастает на порядок. Таким образом, влияние температуры на процессы разупрочнения является определяющим.

Применение на заключительной стадии производства скоростной закалки труб (технология «Атон») позволяет получить более дисперсную структуру (размеры зерна, мартенситных реек, карбиды $M_{23}C_6$) с высокими прочностными характеристиками (п. 3.2 данной главы). Из таблиц 3.5 и 3.6 видно, что применение скоростной закалки благоприятно влияет на длительную прочность труб. Для стали ЧС139 при температуре 670 $^\circ\text{C}$ и напряжениях 100 и 120 МПа в результате применения скоростной закалки в совокупности с последующим отпуском длительная прочность возрастает в 2 раза. Для стали ЭК181 при температуре 670 $^\circ\text{C}$ и напряжении 100 МПа длительная прочность возрастает в 1,5 раза.



а) $T_{\text{исп}} = 670 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 50, 70$ и 100 МПа



б) $T_{\text{исп}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 50, 60$ и 70 и 100 МПа

Рисунок 3.19 – Первичные кривые ползучести для труб $\varnothing 6,9 \times 0,4 \text{ мм}$ из стали ЭК181 при температуре испытаний (а) $670 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и (б) $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, технология «Атон»

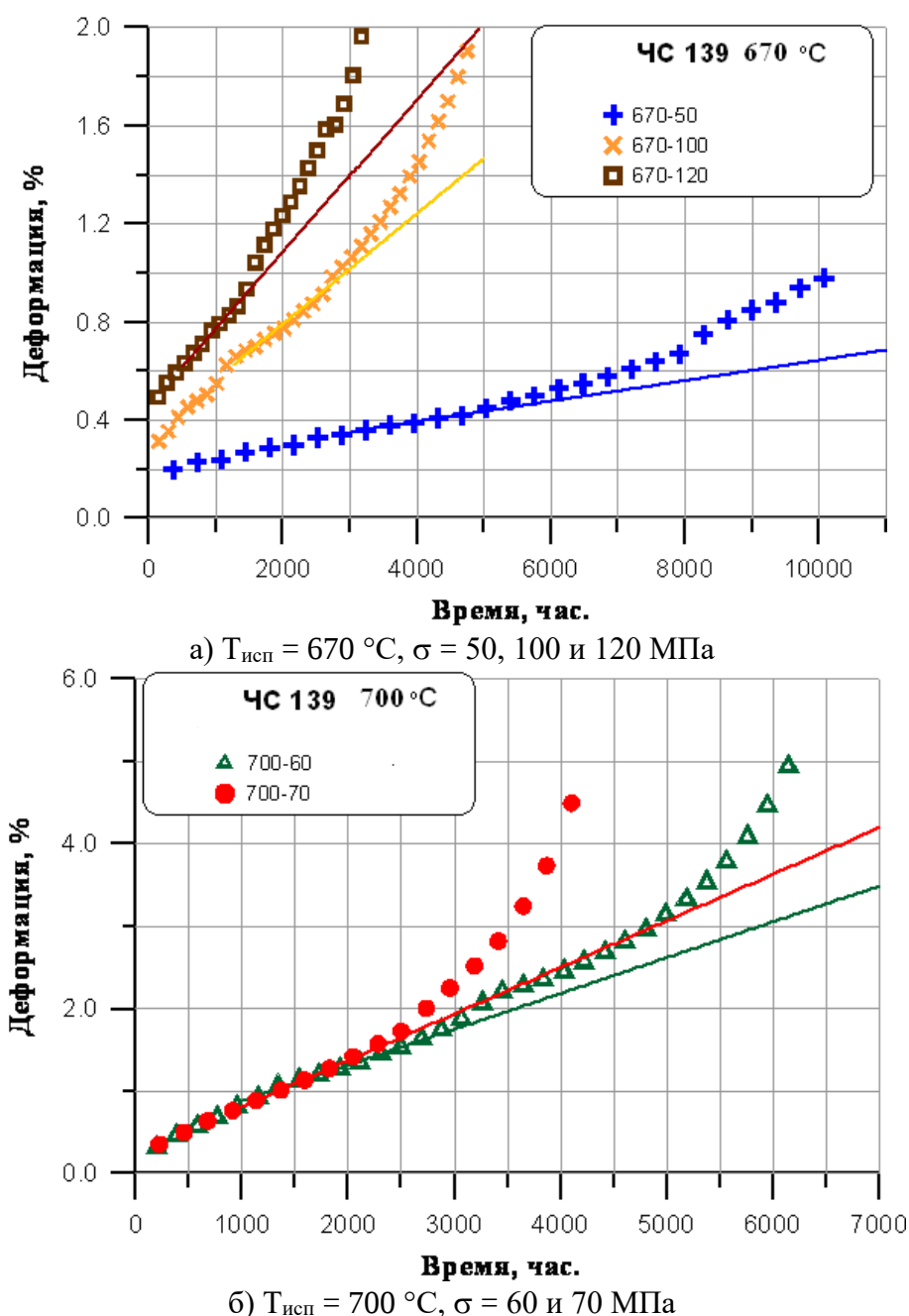


Рисунок 3.20 – Первичные кривые ползучести для труб $\varnothing 6,9 \times 0,4\text{ мм}$ из стали ЧС139 при температуре испытаний (а) $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ и (б) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, технология «Атон»

Анализ полученных результатов показал, что характеристики длительной прочности оболочечных труб из стали ЧС139 выше, чем для труб из стали ЭК181. На примере режимов $670\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 МПа и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 МПа видно, что скорость ползучести труб, изготовленных из стали ЭК181, выше в 3 и 2 раза, соответственно, по сравнению с трубами из стали ЧС139. Это связано с системой легирования стали ЧС139, а именно наибольшим содержанием в ней таких элементов как Mo, Nb и Ni, а также с структурными особенностями оболочечных труб, в том числе составом карбидных фаз. Отсутствие в структуре труб из стали ЧС139 такой фазы, как δ -феррит, положительно влияет, как и на кратковременные, так и на длительные механические свойства.

На рисунках 3.21 и 3.22 представлены результаты исследования тонкой структуры трубчатых образцов из сталей ЭК181 и ЧС139 после разрушения при испытании на длительную прочность. Исследования проводились на участке, расположенном на расстоянии 10 мм от места разрушения.

На рисунках 3.21 а-в представлены изображения структуры трубчатых образцов из стали ЭК181 после испытания в течение 6046 ч по режиму 670 °С, 70 МПа. Для структуры стали характерна высокая плотность дислокаций, образующихся в результате деформации в процессе испытания (рисунок 3.21 б). Отмечено начало процессов полигонизации внутри бывших мартенситных реек. При этом сохраняется ориентация структуры по бывшим мартенситным рейкам. При температуре 670 °С происходит активный рост карбидов типа $M_{23}C_6$, в большей степени по границам ферритных зерен (рисунок 3.21 в) из-за перераспределения легирующих элементов, в частности Сг, в процессе температурного воздействия. Размер таких карбидов достигает до 1 мкм.

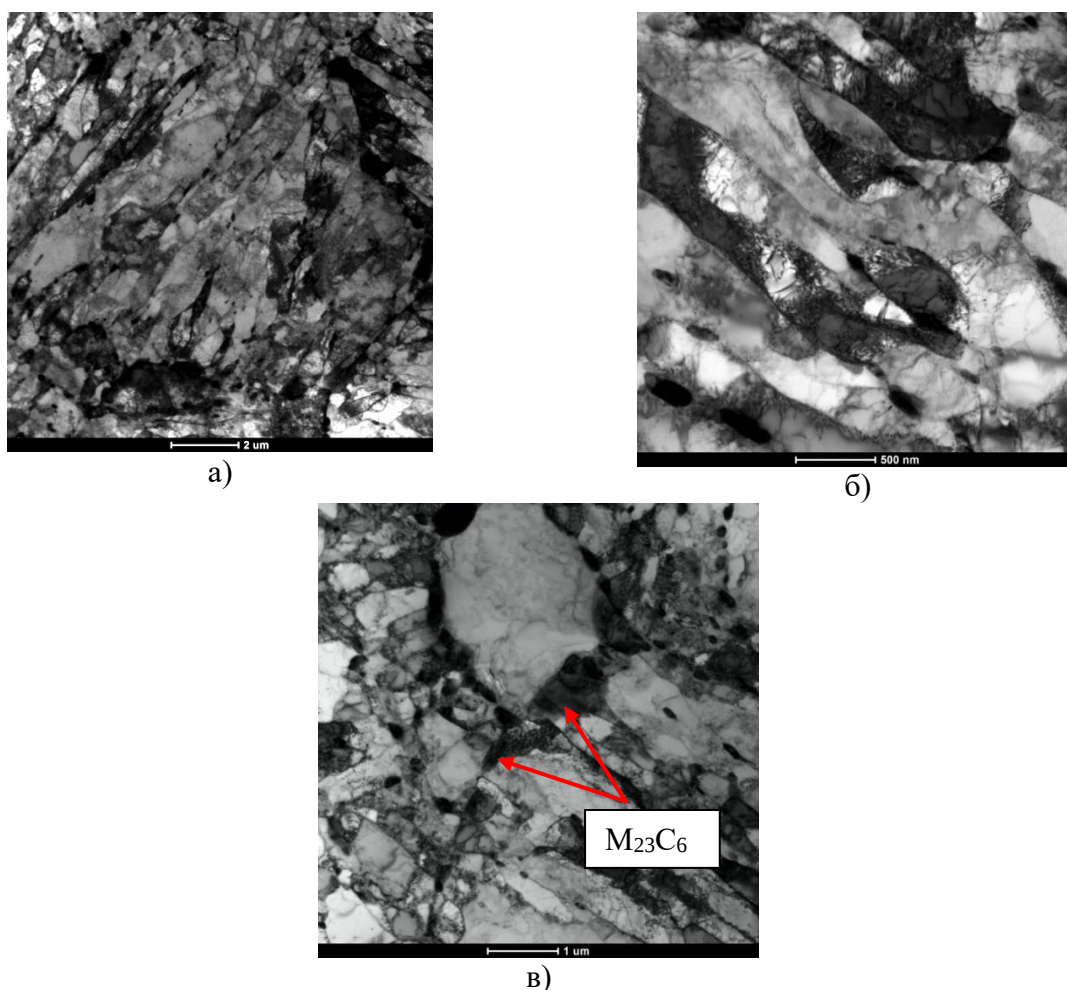


Рисунок 3.21 – Тонкая структура образца от оболочечной трубы размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЭК181 (технология «Атон») после испытания на длительную прочность по режиму 670 °С, 70 МПа, время до разрушения 6046 ч:
 (а) общий вид, (б) реечность структуры, (в) выделения карбидов типа $M_{23}C_6$, ПЭМ

Исследование образцов из стали ЧС139 после испытания на длительную прочность в течение 4386 ч по режиму 700 °С, 70 МПа показало, что в результате приложенного напряжения и воздействия температуры в структуре стали интенсивно протекают процессы перепозания дислокаций – образуется полигонизованная структура (рисунок 3.22 а). Для данного структурного состояния характерно наличие широких до 100 нм субграниц (рисунок 3.22 б), высокая плотность дислокаций и существенная коагуляция карбидных фаз. Наблюдаются единичные карбиды типа $M_{23}C_6$ размером до 900 нм (рисунок 3.22 в).

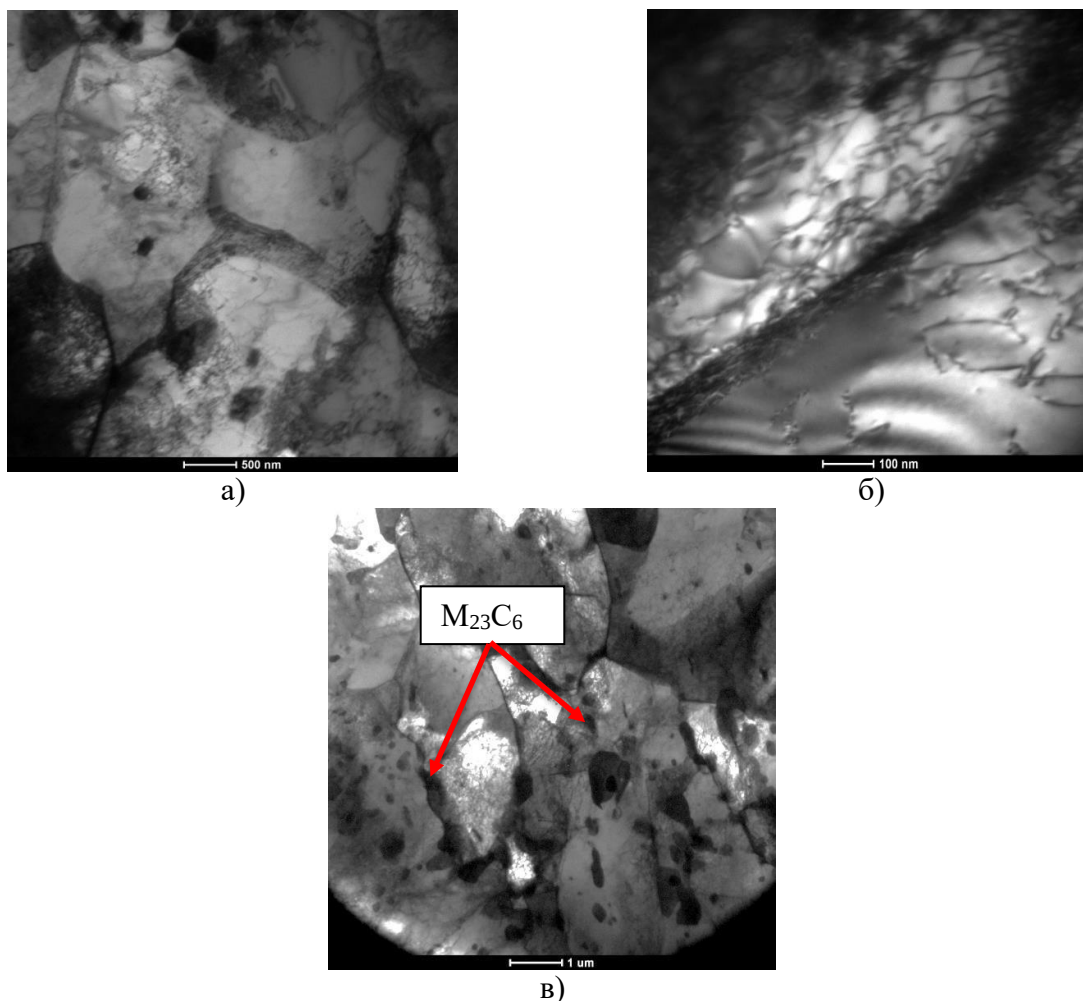


Рисунок 3.22 – Тонкая структура образца от оболочечной трубы размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 (технология «Атон») после испытания на длительную прочность по режиму 700 °С, 70 МПа, время до разрушения 4386 ч:

(а) полигонизованная структура, (б) формирование субзеренной границы, (в) карбиды типа $M_{23}C_6$, ПЭМ

В качестве оценочных испытаний, были проведены испытания на длительную прочность поперечных микрообразцов труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139, изготовленных с применением технологий «VSQ» и «Атон», при температурах 670 и 700 °С и напряжениях 50-100 МПа. Результаты испытаний представлены в таблицах 3.7 и 3.8. Полученные данные, как и в случае с

испытаниями трубчатых образцов показали, что применение скоростной закалки позволяет повысить время до разрушения образцов от труб.

Таблица 3.7 – Результаты испытания на длительную прочность поперечных микрообразцов от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ из стали ЧС139, изготовленных с применением технологии «VSQ»

Сталь/ термообработка	Температура испытаний, °C	Напряжение, МПа	Время до разрушения, ч
ЧС139 технология «VSQ»	670	80	5615
		100	1736
	700	50	2486
		80	1215
		100	179

Таблица 3.8 – Результаты испытания на длительную прочность поперечных микрообразцов от оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ из стали ЧС139, изготовленных с применением технологии «Атон»

Сталь/ термообработка	Температура испытаний, °C	Напряжение, МПа	Скорость установившейся ползучести, %/ч	Время до разрушения, ч
ЧС139 технология «Атон»	670	60	$4,4 \times 10^{-4}$	8216
		80	$6,76 \times 10^{-4}$	7141
		100	$1,10 \times 10^{-3}$	3869
	700	80	$2,35 \times 10^{-3}$	3100
		100	$2,9 \times 10^{-3}$	2055

На рисунке 3.23 показана структура образцов от оболочечных труб из стали ЧС139 после испытаний на ползучесть по режиму 700 °C, 80 МПа (время до разрушения 3100 ч). Из рисунка видно, что в структуре образца присутствуют участки, как с развитой субзеренной структурой, где в результате миграции границ бывших мартенситных реек исчезла реечность и образовались субзерна с низкой плотностью дислокаций, так и участки с полигонизованной мартенситоподобной реечной структурой, границы которой закреплены карбидными частицами.

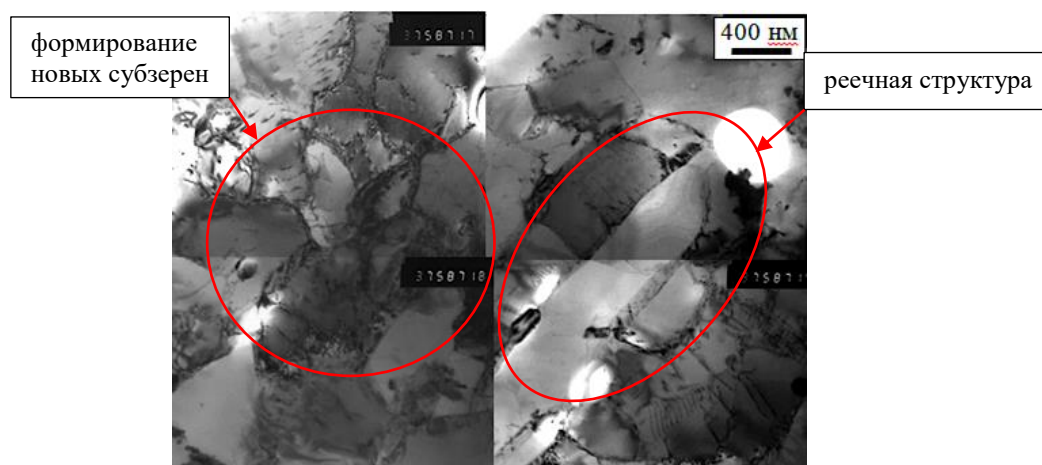


Рисунок 3.23 – Структура микрообразца от оболочечной трубы размером $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из стали ЧС139 (технология «Атон») после испытания на длительную прочность по режиму $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 80 МПа, время до разрушения 3100 ч, ПЭМ

Таким образом, совокупность результатов исследования структурного состояния, кратковременных и длительных механических свойств показывает, что применение технологии «Атон» является наиболее предпочтительным при производстве оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139.

3.4 Структурно-фазовое состояние и кратковременные механические свойства оболочечных труб из сталей марок ЭК181 и ЧС139 после длительного термического воздействия

Одним из важных параметров, характеризующих конструкционный материал для оболочек твэлов, является стабильность структуры при воздействии на него длительных выдержек при рабочих температурах. Структурная стабильность материала обеспечивает сохранение его основных функциональных характеристик в процессе эксплуатации.

Исследования влияния длительного термического старения на структуру и свойства оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий термической обработки, проводились в интервале рабочих температур $450\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 3.9) [120].

Проведенные исследования показали, что кинетика структурных превращений, протекающих при старении, не зависит от технологии закалки. Наибольшая временная база до 19000-22000 ч при старении была достигнута на образцах труб, изготовленных по технологии «VSQ». Поэтому в данном разделе принято целесообразным представить исследования структуры и кратковременных механических свойств оболочечных труб, изготовленных с применением технологии «VSQ», после старения при температурах $450\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 3.9 – Режимы старения оболочечных труб Ø 6,9×0,4 мм из сталей ЭК181 и ЧС139

Технология	Режим старения	
	Температура старения	Максимальное время старения
Технология «VSQ»	450	19000
	550	
	650	22000
	700	19000
Технология «Атон»	450	13500
	550	
	650	
	700	

В качестве критериев оценки термической стабильности оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после старения приняты следующие изменения характеристик структурно-фазового состояния и механических свойств:

- распределение карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам;
- средняя величина размеров карбидов типа $M_{23}C_6$;
- субструктурные, связанные с плотностью и перераспределением дислокаций - протекание процессов полигонизации, образование субзерен;
- временное сопротивление (предел прочности).

Кроме перечисленных характеристик существенное влияние на термическую стабильность ферритно-мартенситных сталей оказывают выделения дисперсных карбонитридов типа MX , в частности, для сталей ЭК181 и ЧС139 – это карбонитриды $V(C,N)$.

Исследования структуры сталей ЭК181 и ЧС139 после старения в течение 13500 ч [121] показали, что карбонитриды типа $V(C,N)$ обладают высокой термической стабильностью. Размер и объемная доля $V(C,N)$ практически не изменяются при температуре старения 450 °С по сравнению с этими параметрами в исходном состоянии. С повышением температуры старения до 620 °С происходит коагуляция карбонитридов, и их размер увеличивается с 10 до 25 нм, что на фоне интенсивной коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$ до 0,7 мкм является незначительным. Поэтому в данной работе наибольшее внимание было уделено исследованию изменений карбидной фазы $M_{23}C_6$ в процессе длительного термического старения.

Структурно-фазовое состояние

Отличительная особенность тонкой структуры исследуемых труб из сталей ЭК181 и ЧС139, характеризующая ее стабильность, после проведенных режимов старения при температурах 450 и 550 °С – это сохранении ориентации сорбита по бывшим мартенситным рейкам во всем временном интервале старения (рисунки 3.24 а-г). Изменения величины ширины мартенситных реек не зафиксировано.

На рисунках 3.25 и 3.26 представлены результаты исследования распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам после старения в течение 19000 ч и изменения среднего размера карбидов в зависимости от времени выдержки, соответственно. Размер карбидов определялся методом случайных секущих по СЭМ-изображениям структуры. Из рисунков видно, что при температуре 450 °С характер распределения карбидов и их средний размер остается неизменным во всем временном интервале старения и остается на уровне исходного состояния 110-120 нм.

При температуре старения 550 °С в течение 13500-19000 ч зафиксирована начальная стадия процессов коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$, что в сравнении с исходным состоянием приводит к увеличению доли карбидов размером 100-150 нм до ~ 7 и 5 % в структуре сталей ЭК181 и ЧС139, соответственно (рисунки 3.25 а, б), при этом средний размер карбидов меняется незначительно.

Сохранение ориентации сорбита по бывшим мартенситным рейкам, анализ распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам, а также расчет значений среднего размера карбидов в структуре образцов после старения при температурах 450 и 550 °С в течение 1000-19000 ч свидетельствуют о структурной стабильности сталей ЭК181 и ЧС139 при данных температурах.

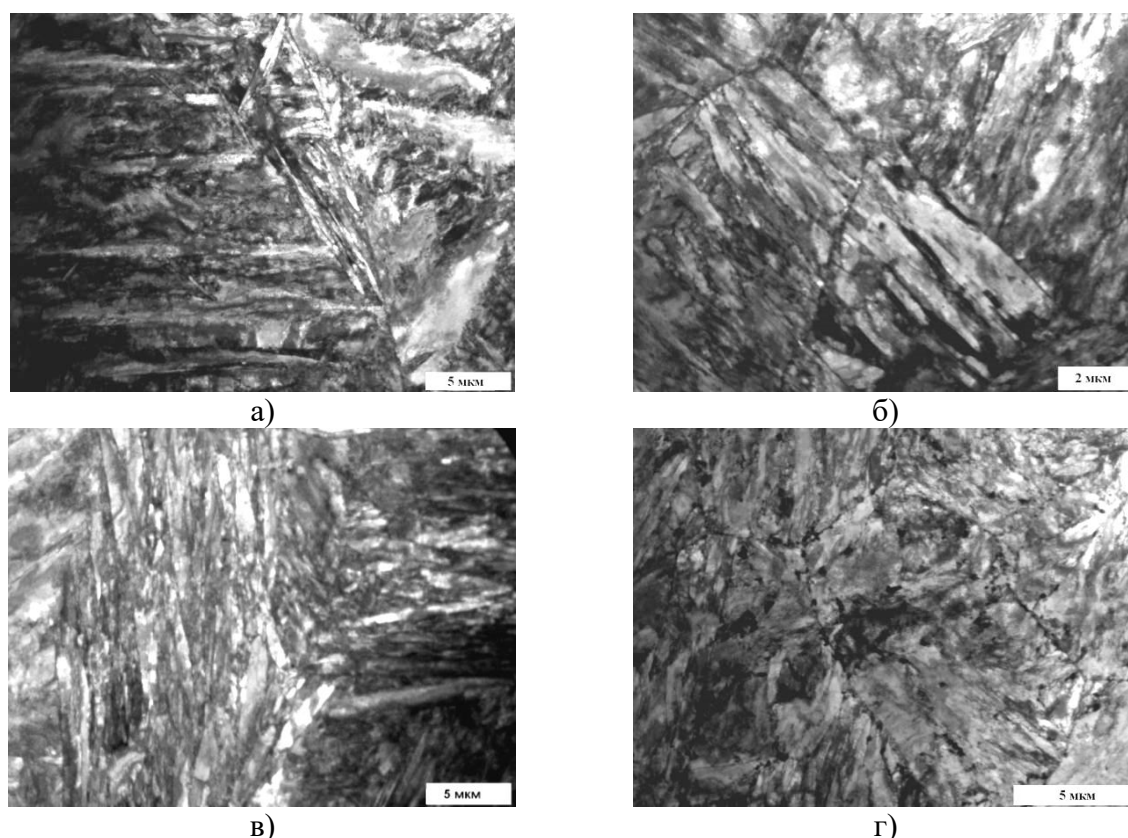
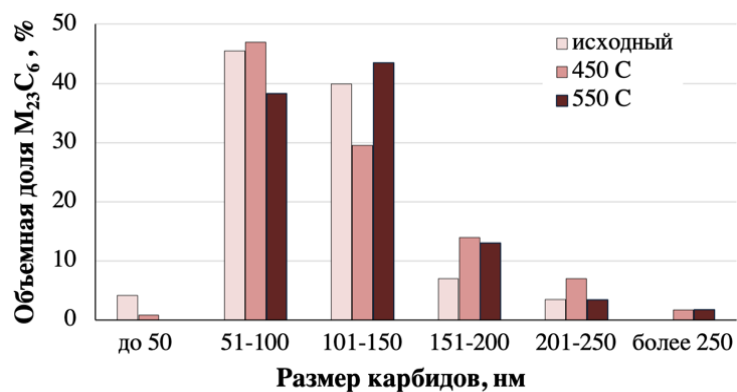
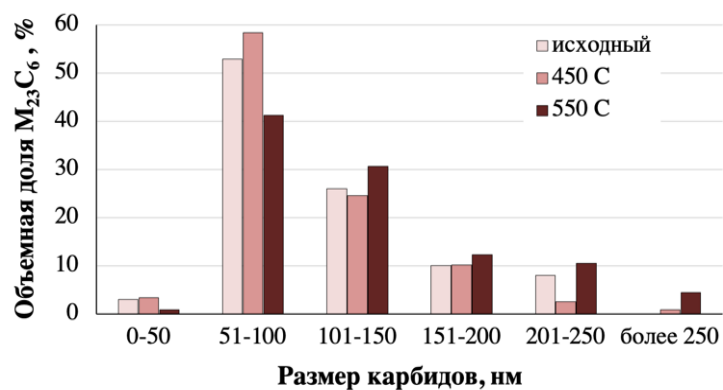


Рисунок 3.24 – Изображения тонкой структуры образцов от оболочечных труб из сталей ЭК181 (а, б) и ЧС139 (в, г) после термического старения при 450 °С (а, б) и 550 °С (в, г) в течение 19000 ч, ПЭМ

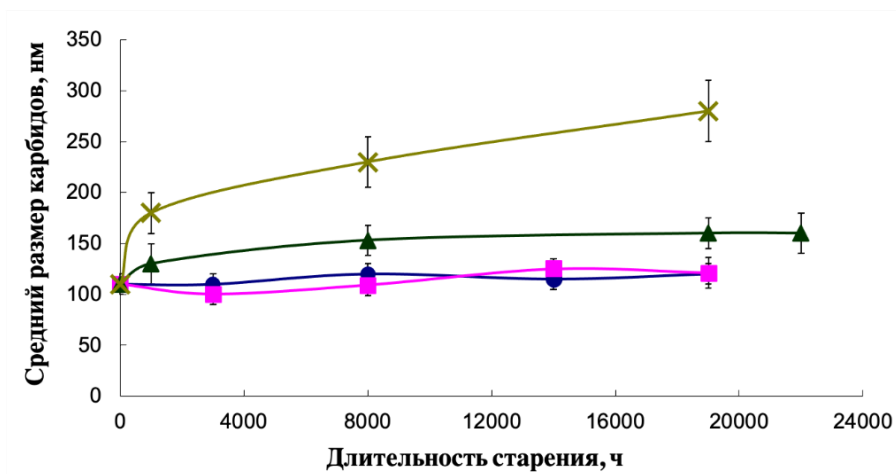


а)

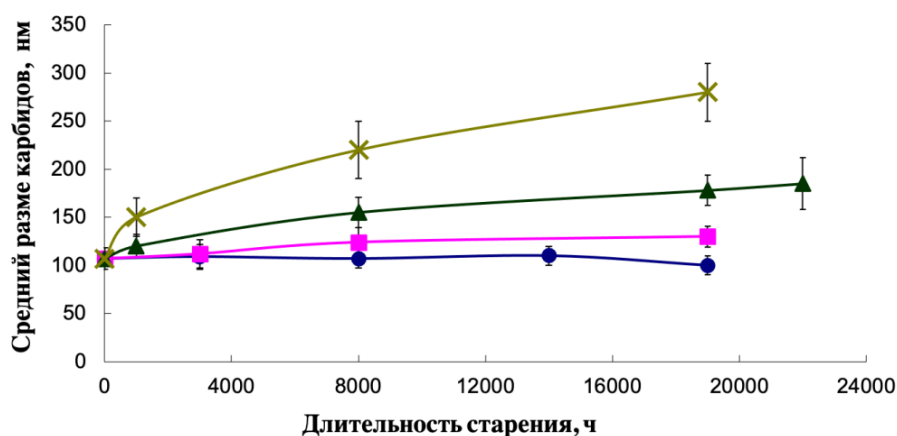


б)

Рисунок 3.25 – Распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 450 и 550 °C в течение 19000 ч [120]



а)



б)

Рисунок 3.26 – Зависимости среднего размера карбидов типа $M_{23}C_6$ от длительности старения в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после различных температурных режимов старения:

● - 450 °C, ■ - 550 °C, ▲ - 650 °C, × - 700 °C [120]

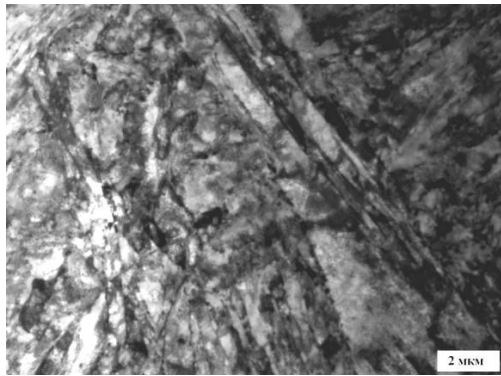
При температурах старения выше 550-600 °C в ферритно-мартенситных сталях активно протекают процессы распада сорбитной структуры, которые связаны с формированием новых субзерен в результате перераспределения дислокаций внутри бывших мартенситных реек, а также коагуляцией карбидов и карбонитридов.

На рисунках 3.27, 3.28 и 3.29 представлены изображения структуры и гистограммы распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам в сталях ЭК181 и ЧС139 после старения при температуре 650 °C и выдержек 1000, 8000, 19000 и 22000 ч.

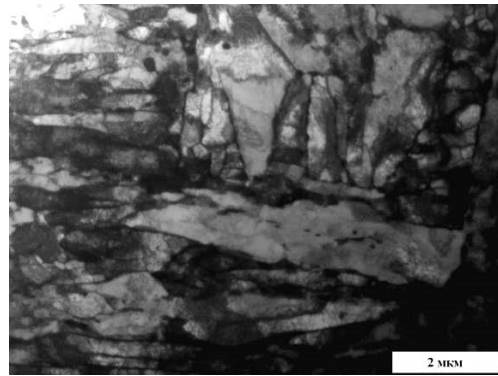
После старения в течение 1000 ч отмечено начало процессов коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$ (рисунки 3.29 а, б), в большей степени в стали ЧС139. При этом существенных изменений тонкой структуры сталей не наблюдается (рисунки 3.27 а, 3.28 а).

С увеличением времени старения до 8000 ч в сталях активизируются процессы снижения плотности и перераспределения дислокаций, отмечено начало процессов полигонизации (рисунки 3.27 б и 3.28 б). Карбиды наименьшего размера коагулируют, увеличивается доля карбидов размером свыше 100 нм (рисунки 3.29 а, б). Происходит смещение максимума распределения карбидов в сторону больших размеров.

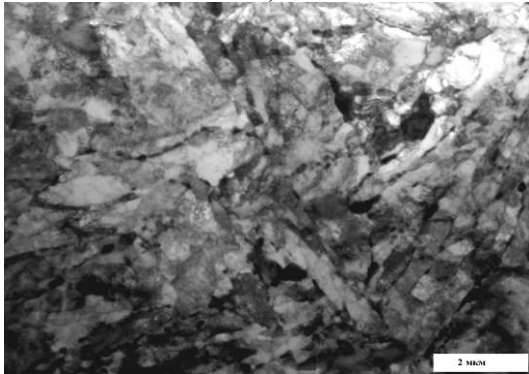
С увеличением времени выдержки до 19000 ч тонкая структура сталей сохраняет свою ориентацию по бывшим мартенситным рейкам (рисунки 3.27 в и 3.28 в), в пределах которых наблюдается образование новых субзерен, продолжают процессы коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$, в результате которых растет доля карбидов размером более 150 нм (рисунки 3.29 а, б).



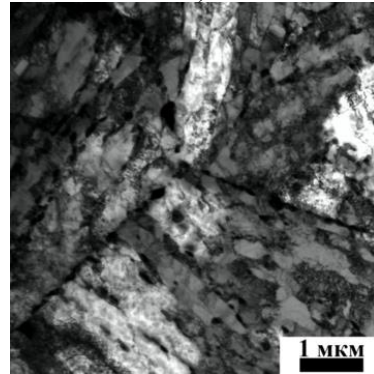
а)



б)

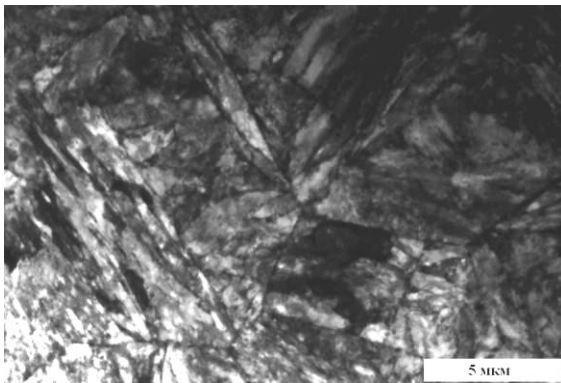


в)

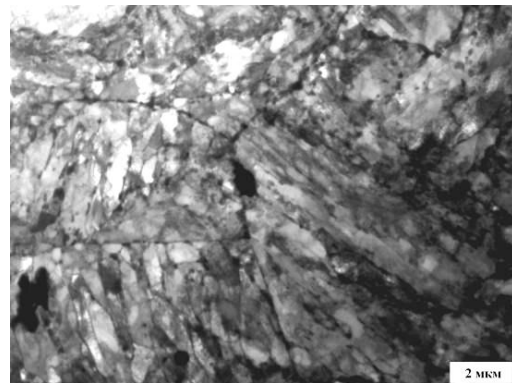


г)

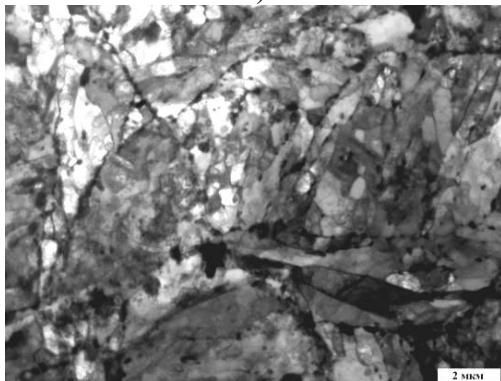
Рисунок 3.27 – Изображения тонкой структуры образцов от оболочечных труб из стали ЭК181 после термического старения при 650 °С в течение 1000 ч (а), 8000 ч (б), 19000 ч (в) и 22000 ч (г), ПЭМ



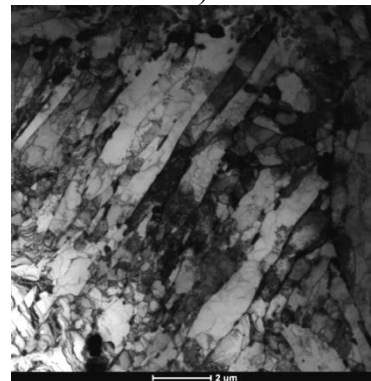
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.28 – Изображения тонкой структуры образцов от оболочечных труб из стали ЧС139 после термического старения при 650 °С в течение 1000 ч (а), 8000 ч (б), 19000 ч (в) и 22000 ч (г), ПЭМ

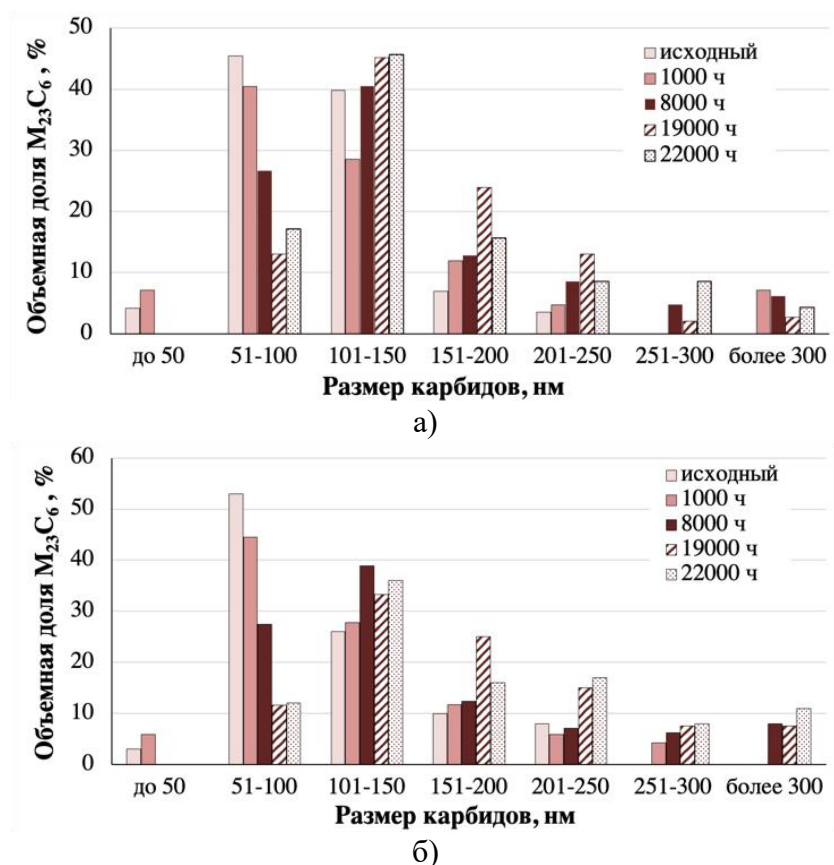
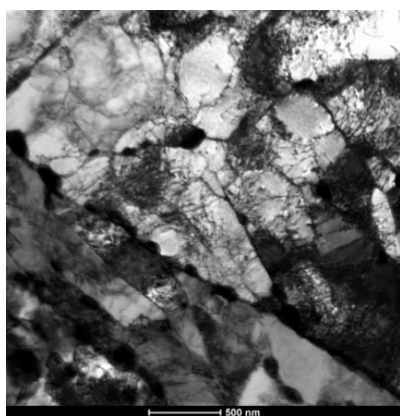
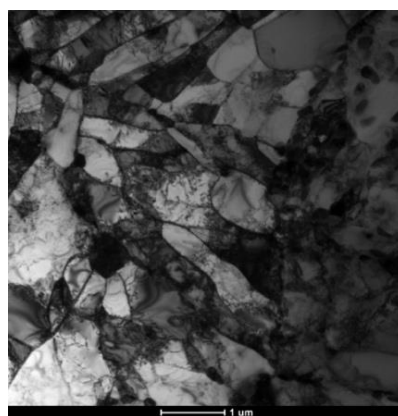


Рисунок 3.29 – Распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 650 °С в течение 1000, 8000, 19000 и 22000 ч [120]

В результате выдержки до 22000 ч в обеих сталях наблюдается как наличие областей с развитой субзеренной структурой с размером субзерен от 300 нм до 1 мкм, так и участки с сохранившейся речной структурой бывшего мартенсита (рисунки 3.27 г, 3.28 г и 3.30 а, б).



а)



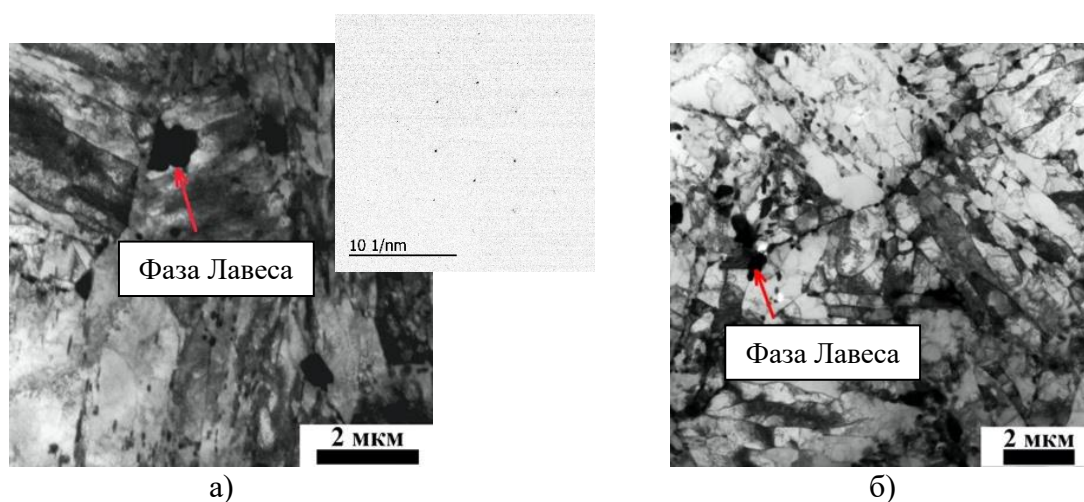
б)

Рисунок 3.30 – Формирование субзерен в структуре образцов от оболочечных труб из сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 650 °С в течение 22000 ч, ПЭМ

Из рисунка 3.26 а видно, что в стали ЭК181 средний размер карбидов увеличивается в течение 1000-8000 ч старения при 650 °С до 155 ± 17 нм, далее процессы коагуляции замедляются и в интервале 19000-22000 ч характер распределения карбидов не изменяется (рисунки 3.29 а). Наибольших размеров до $\sim 1,5$ мкм достигают карбиды, расположенные на стыке бывших аустенитных зерен.

В стали ЧС139 при 650 °С в интервале 1000-22000 ч происходит плавное увеличение среднего размера карбидов до 185 ± 25 нм (рисунок 3.26 б). Анализ гистограмм распределения карбидов по размеру (рисунки 3.29 б) показал, что в интервале 8000-22000 ч старения наиболее интенсивно происходит увеличение доли карбидов размером более 150 нм (~ 20 %).

В Главе 1 данной работы отмечено, что в структуре ферритно-мартенситных сталей в интервале температур старения 500-650 °С возможно выделение частиц фазы Лавеса. Ее дисперсность определяется температурой и временем выдержки. Интервал выделения мелкодисперсной фазы Лавеса в сталях ЭК181 и ЧС139 не был идентифицирован. Частицы этой фазы размером 0,5-1 мкм, выделившиеся как внутри, так и по границам бывших аустенитных зерен, были обнаружены в структуре стали ЧС139 после старения при температуре 650 °С в течение 3000 ч (рисунок 3.31 а). Частицы такого размера не оказывают упрочняющего действия, а скорее являются структурным компонентом, который приводит к снижению упрочнения. Спектр, снятый с частиц этого типа (рисунок 3.31 в), показал, что в их составе содержится Fe, Mo, W. При увеличении времени выдержки ее размеры не изменяются до 22000 ч (рисунок 3.31 б). В отличие от стали ЧС139, при старении стали ЭК181 фаза Лавеса не была обнаружена.



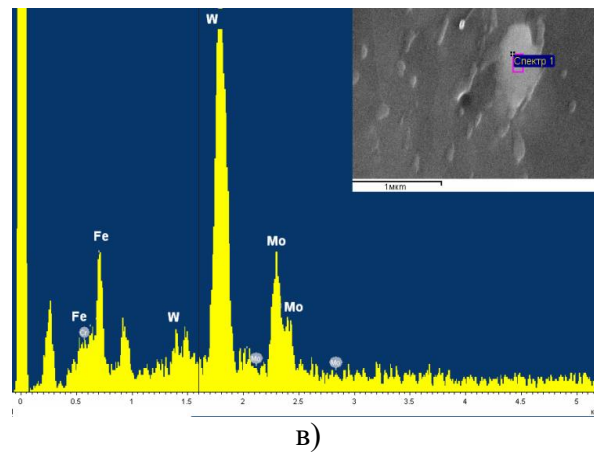


Рисунок 3.31 – Частицы фазы Лавеса после термического старения при 650 °С в течение 3000 ч (а) и 22000 ч (б) в структуре образцов труб из стали ЧС139 и спектр, снятый с частицы этого типа (в) [120]

Наибольшее влияние на структуру и свойства оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 оказывает старение при температуре 700 °С. Начиная с 1000 ч старения, в структуре образцов из этих сталей активно протекают процессы, приводящие к разупрочнению, такие, как уменьшение плотности дислокаций, формирование субзеренной структуры и интенсивная коагуляция карбидов типа $M_{23}C_6$. После 1000 ч старения размер образовавшихся субзерен ограничивается шириной бывших мартенситных реек (рисунки 3.32 а и 3.33 а). При этом для структуры характерно сохранение ориентации сорбита по бывшим мартенситным рейкам.

С увеличением времени выдержки до 8000 ч в структуре труб исследуемых сталей наблюдаются области с частичной миграцией субзеренных границ (рисунки 3.32 б, 3.33 б), размеры образовавшихся субзерен варьируются в следующих интервалах: в стали ЭК181 – 0,5-1,2 мкм, в стали ЧС139 – 0,3-1,0 мкм. В интервале старения 8000-19000 ч продолжается формирование субзеренной структуры с появлением равноосных субзерен с областями свободными от дислокаций (рисунки 3.32 в, 3.33 в). Размер таких субзерен в стали ЭК181 ~1,5 мкм, в стали ЧС139 ~1,2 мкм.

Увеличение значения среднего размера карбидов типа $M_{23}C_6$ в структуре сталей характерен для всего исследуемого временного интервала старения. Из графиков на рисунках 3.26 а, б видно, что при 700°С максимальная скорость коагуляции наблюдается в течение первых 1000 ч старения, что характеризуется наибольшим углом наклона кривой зависимости «длительность старения-средний размер карбидов» на данном участке. В результате, средний размер карбидов после 1000 ч старения в стали ЭК181 составляет 180 ± 25 нм, в стали ЧС139 – 150 ± 18 нм. Старение в интервале 1000-19000 ч приводит к росту этой величины более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

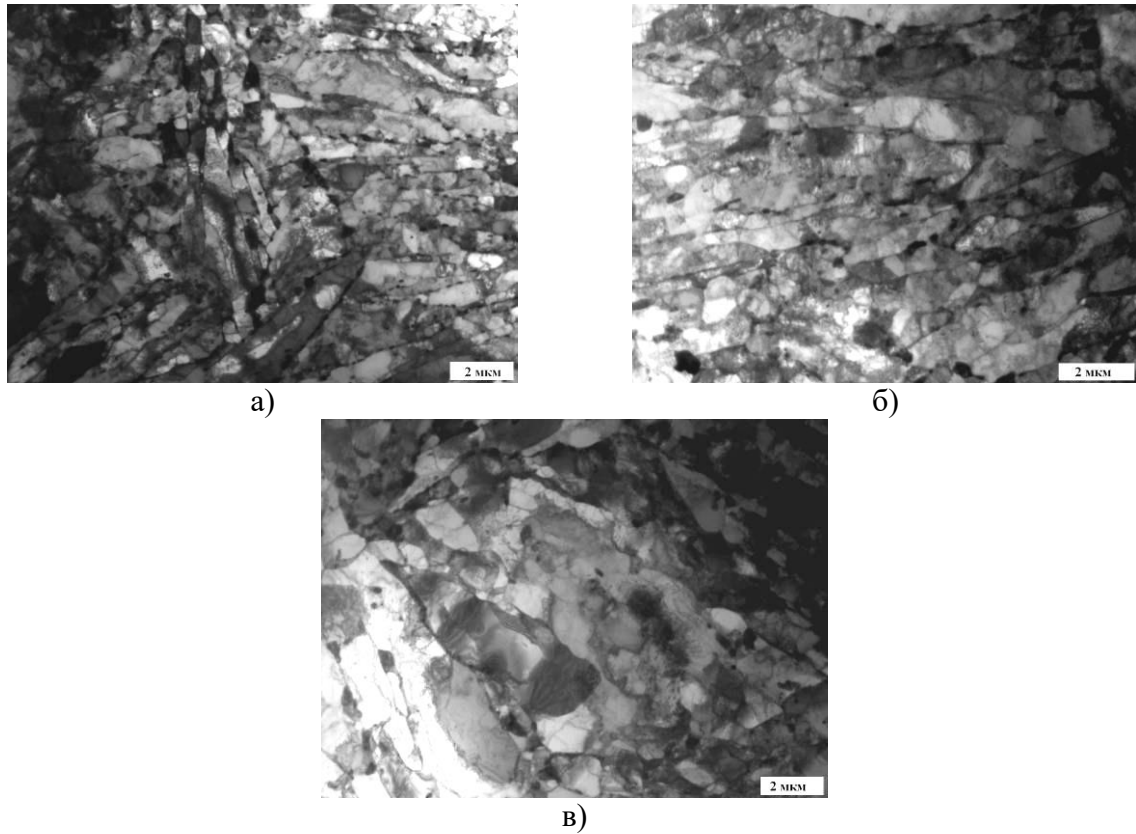


Рисунок 3.32 - Изображения тонкой структуры образцов от оболочечных труб из стали ЭК181 после термического старения при 700 °С в течение 1000 ч (а), 8000 ч (б), 19000 ч (в), ПЭМ

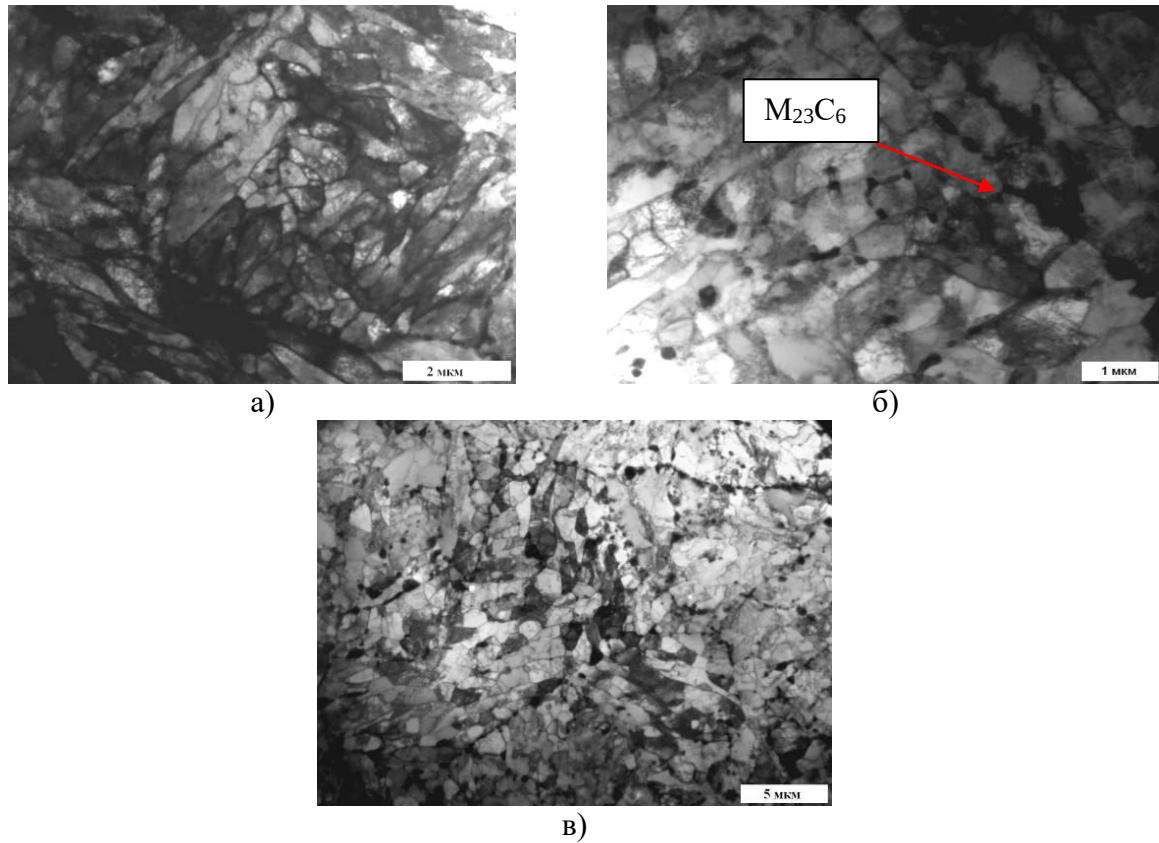
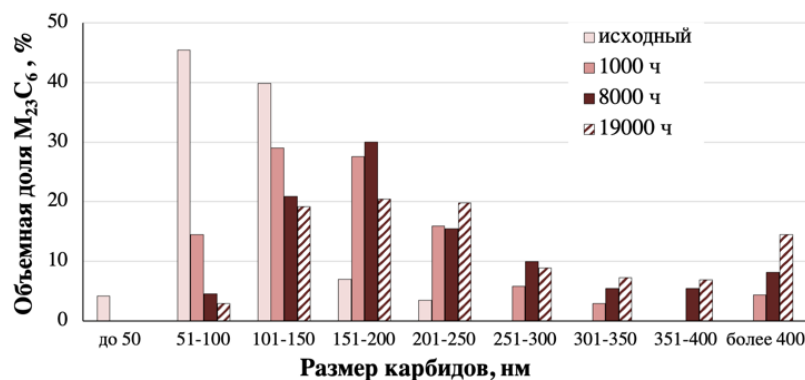


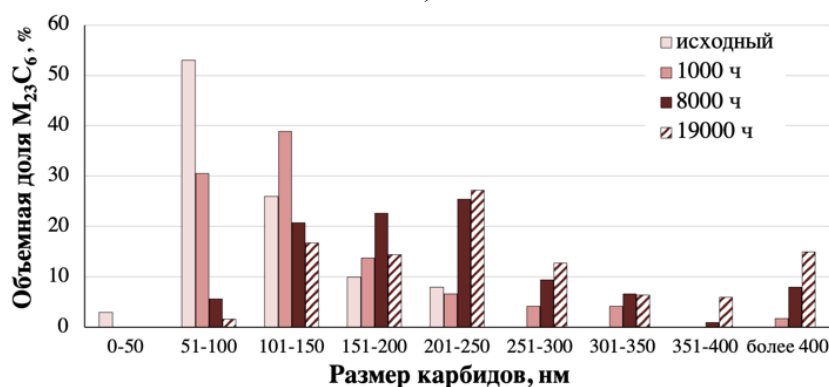
Рисунок 3.33 - Изображения тонкой структуры образцов от оболочечных труб из стали ЧС139 после термического старения при 700 °С в течение 1000 ч (а), 8000 ч (б), 19000 ч (в), ПЭМ

Полученные данные согласуются с результатами анализа гистограмм распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам (рисунки 3.34 а, б) – в процессе старения обеих сталей происходит смещение максимума распределения в сторону больших размеров: после 1000 ч старения максимум наблюдается для карбидов размером 101-150 нм, после 8000 ч – для карбидов 151-200 нм. С увеличением времени выдержки до 19000 ч в стали ЭК181 наблюдается три максимума в распределении карбидов по размерам.

Для структуры обеих сталей в интервале 1000-19000 ч старения характерен интенсивный рост доли карбидов размером свыше 300 нм – с 7 до 30 %, что приводит к росту величины среднего размера карбидов типа $M_{23}C_6$ после 19000 ч старения более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. При выдержках более 8000 ч часть карбидов размером более 300 нм имеют неправильную форму, а выделения вдоль границ зерен, объединяясь в строчки, достигают размеров до 1 мкм.



а)



б)

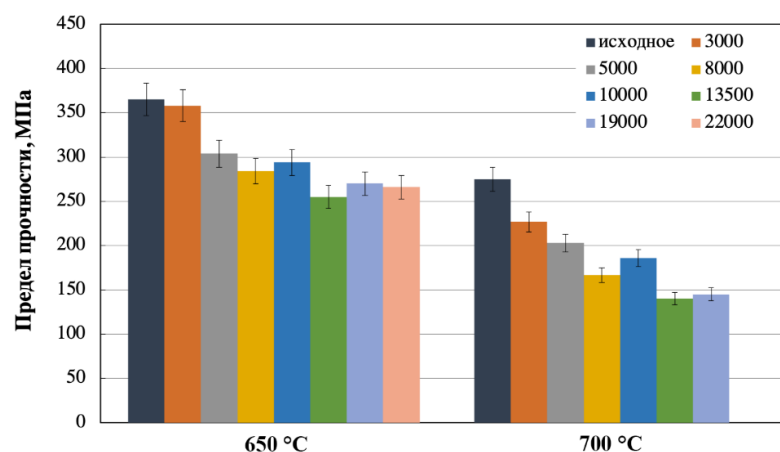
Рисунок 3.34 - Распределения карбидов типа $M_{23}C_6$ по размерам в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 700 °С в течение 1000, 8000 и 19000 ч [120]

Кратковременные механические свойства

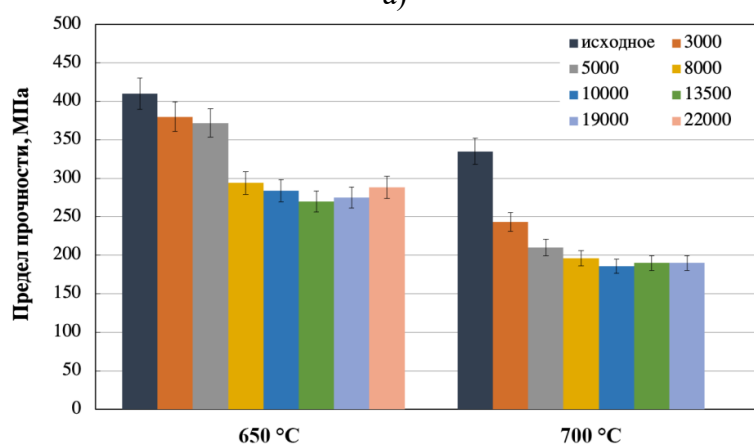
Исследование структуры образцов от оболочечных труб после старения показало, что наиболее значимые структурно-фазовые изменения сталей ЭК181 и ЧС139 происходят при

температурах 650 и 700 °С. Для данных температурных режимов старения были проведены испытания на растяжения для определения механических свойств, в частности временного сопротивления (предела прочности).

На рисунках 3.35 а, б представлены значения предела прочности кольцевых образцов от труб из сталей ЭК181 и ЧС139 в исходном состоянии и после старения при 650 и 700 °С до 19000-22000 ч. Температура испытаний была равна температуре старения.



а)



б)

Рисунок 3.35 – Значения предела прочности кольцевых образцов от оболочечных труб из сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при температурах 650 и 700 °С при различных временах выдержки, $T_{\text{испытания}} = T_{\text{старения}}$

При температуре старения 650 °С, начиная с выдержки 3000 ч, происходит снижение прочностных характеристик образцов сталей. После 8000 ч значения пределов прочности уменьшаются на ~30 % для стали ЧС139 и ~25% для стали ЭК181 и достигают одного уровня 294 и 284 МПа, соответственно. Наибольшее снижение прочности в стали ЧС139 связано с выделением фазы Лавеса после 1000 ч старения, которая вносит вклад в разупрочнение материала, а также с наибольшей интенсивностью коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$. В результате перераспределения легирующих элементов при длительных выдержках происходит обеднение

твердого раствора стали, главным образом, молибденом Мо, являющимся наиболее эффективным упрочнителем. Под действием диффузионных процессов Мо, упрочняющий твердый раствор, переходит в карбидную фазу и фазу Лавеса.

В интервале старения 8000-22000 ч при 650 °С прочностные свойства сталей изменяются незначительно, что свидетельствует о стабилизации их структурного состояния.

Наиболее интенсивно процессы разупрочнения протекают при температуре 700 °С, что и демонстрируют полученные значения предела прочности сталей. Наибольшая скорость разупрочнения при 700 °С наблюдается в течение 3000 ч старения. В результате, предел прочности образцов обеих сталей уменьшается на 20-30 % по сравнению с исходным состоянием и составляет для стали ЭК181 – 227 МПа, для стали ЧС139 – 243 МПа. Такие изменения, в большей степени, связаны с наиболее интенсивной коагуляцией карбидов типа $M_{23}C_6$ и изменением дислокационной структуры в данном температурно-временном интервале старения. После 3000 ч старения для стали ЭК181 характерно постепенное снижение предела прочности, в результате после 19000 ч старения его значение на 50 % меньше по сравнению с исходным состоянием. Для стали ЧС139, начиная с выдержки 8000 ч значения предела прочности изменяются незначительно. В результате после 19000 ч старения его значение уменьшается на 45 % по сравнению с исходным состоянием.

Таким образом, несмотря на структурно-фазовые превращения, интенсивно протекающие в процессе старения сталей ЭК181 и ЧС139 при температурах 650-700 °С, сохраняется упрочнение даже после выдержки до 19000-22000 ч, которое определяется, в большей степени, наличием дисперсных частиц карбонитридов в структуре сталей.

На основании результатов исследований кратковременных механических свойств труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после термического старения методом наименьших квадратов был получен полином третьей степени для расчета временного сопротивления σ_B (предел прочности) по заданным температуре (от 450 до 700 °С) и времени испытаний (от 0 до 22000 ч):

1) для оболочечных труб из стали ЭК181:

$$\sigma_B = -5241 + 31,6 \cdot T + 2,268 \cdot 10^{-3} \cdot \tau - 5,466 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 7,203 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \tau - 2,246 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2 + 2,964 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 1,189 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \cdot \tau + 2,069 \cdot 10^{-9} \cdot T \cdot \tau^2 + 3,807 \cdot 10^{-11} \cdot \tau^3, \quad (3.1)$$

2) для оболочечных труб из стали ЧС139:

$$\sigma_B = -6028 + 37,02 \cdot T + 3,227 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 6,527 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 3,041 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \tau - 2,235 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2 + 3,626 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 5,922 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \cdot \tau + 3,673 \cdot 10^{-9} \cdot T \cdot \tau^2 + 1,08 \cdot 10^{-11} \cdot \tau^3, \quad (3.2)$$

где T – температура, °С;

τ – время испытания, ч.

Полученные формулы могут быть использованы для расчета предела прочности оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после термического старения без облучения в

интервале температур 450-700 °С, соответствующих температурам эксплуатации оболочек твэлов в реакторе типа БН. Расчетные значения предела прочности могут быть использованы для сравнения с результатами определения кратковременных механических свойств после облучения, и последующей оценки вклада структурно-фазовых превращений при воздействии облучения в изменение прочностных свойств.

Микротвердость оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением различных технологий закалки, после старения в интервале температур 450-700 °С

Одним из параметров для оценки структурно-фазового состояния образцов труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после старения является микротвердость. В дополнение к полученным данным по структурной стабильности были проведены сравнительные исследования значений микротвердости труб, изготовленных с применением различных технологий закалки, после старения при 450-700 °С в течение 1000-13500 ч.

На рисунках 3.36 а-г и 3.37 а-г представлены гистограммы сравнения значений микротвердости HV0,05 образцов от оболочечных труб, изготовленных с применением различных технологий закалки, и состаренных в интервале температурах 450-700 °С в течение 1000-13500 ч.

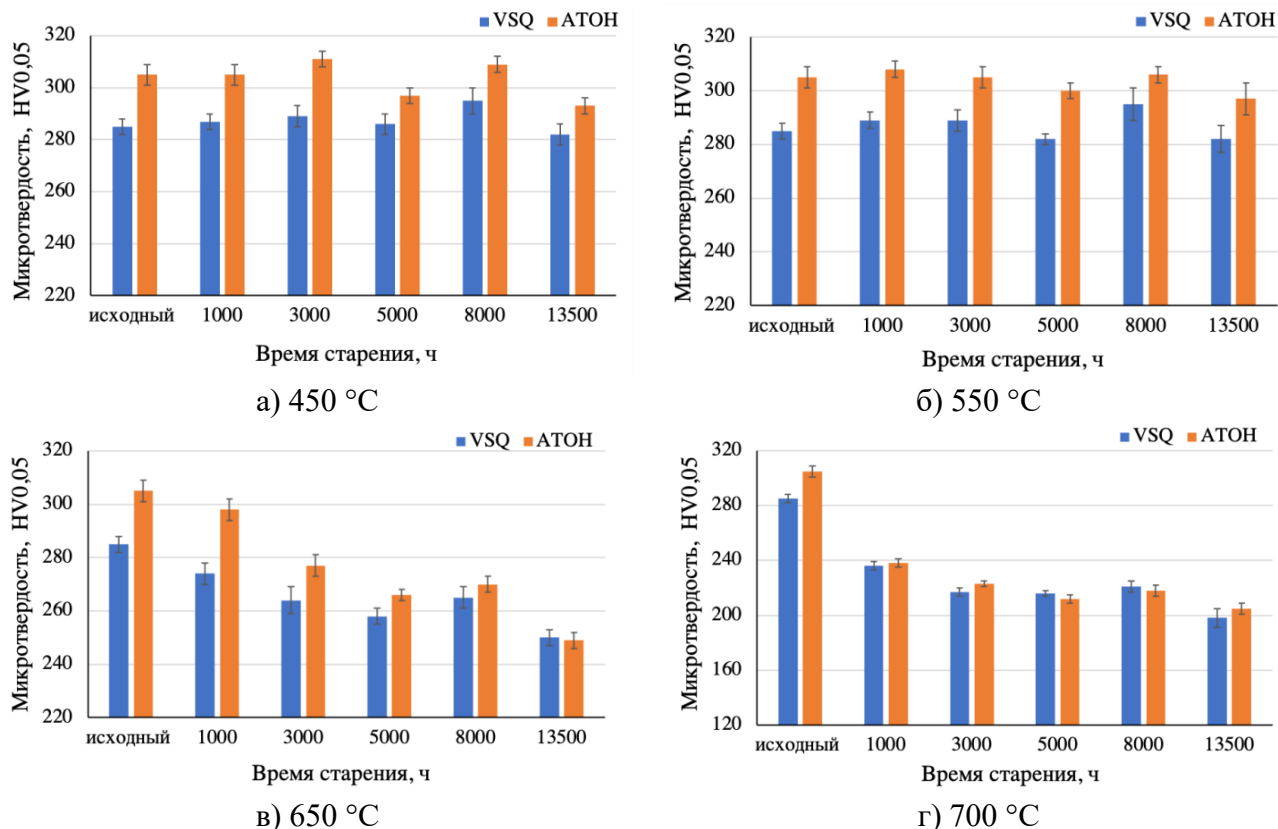


Рисунок 3.36 – Сравнительные исследования микротвердости образцов от труб из стали ЭК181, изготовленных с помощью различных технологий, после старения при 450-700 °С в течение 1000-13500 ч

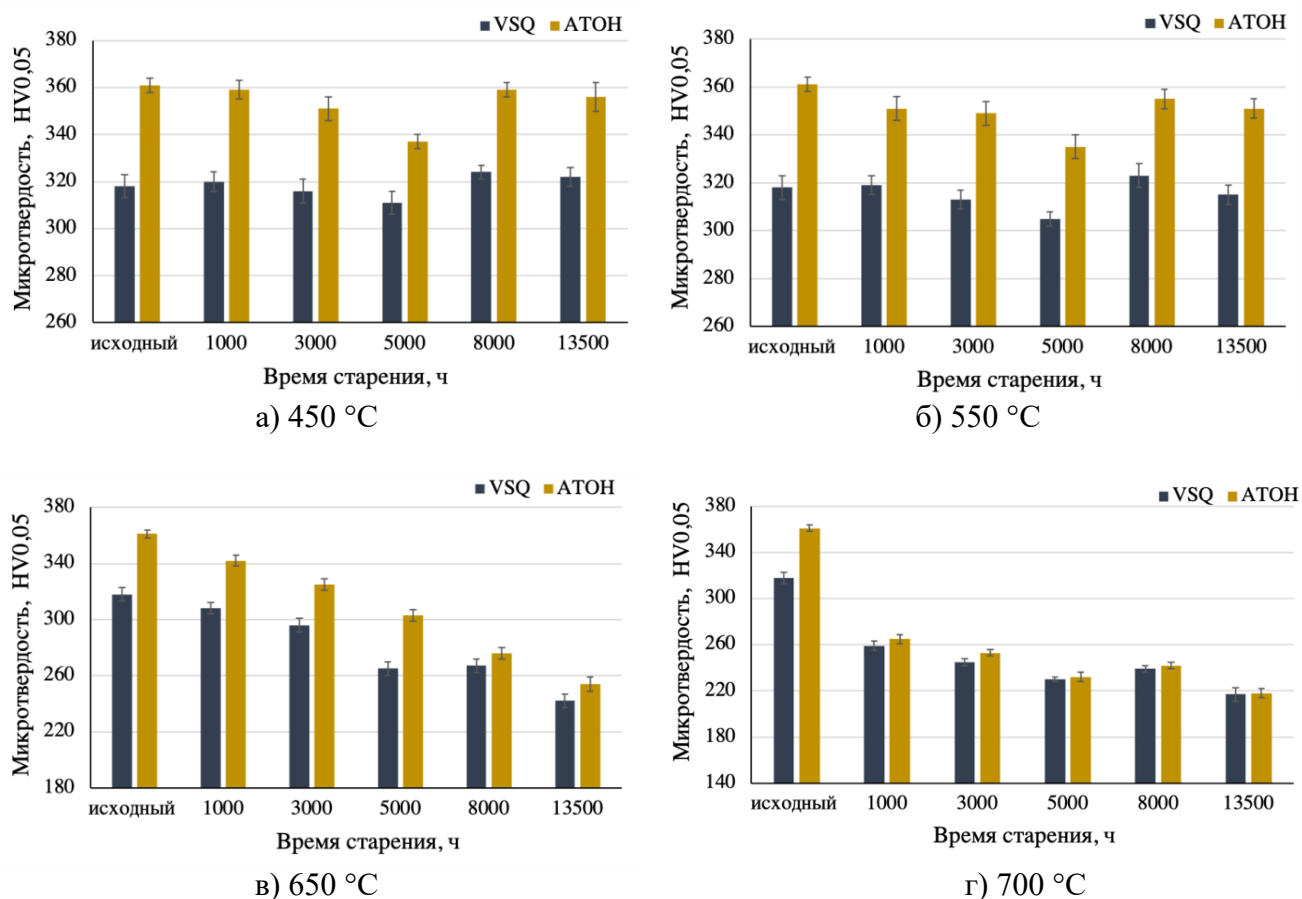


Рисунок 3.37 – Сравнительные исследования микротвердости образцов от труб из стали ЧС139, изготовленных с помощью различных технологий, после старения при 450-700 °C в течение 1000-13500 ч

Структурные исследования образцов труб из сталей ЭК181 и ЧС139, обработанных с применением технологии «VSQ», после старения при температурах 450 и 550 °C и выдержкой до 19000 ч показали, что структурное состояние сталей при данных режимах старения характеризуется малой скоростью распада пересыщенного твердого раствора и сохранением структурных параметров стали, в частности размеров карбидов, на исходном уровне. Высокую стабильность сталей при данных температурах подтверждают результаты измерения микротвердости - рисунки 3.36 а, б и 3.37 а, б.

Из диаграмм, представленных на рисунках 3.36 а, б и 3.37 а, б видно, что для обеих сталей при температурах старения 450 и 550 °C прочностное преимущество труб, изготовленных с применением технологии скоростной заковки, сохраняется на протяжении всего исследуемого интервала старения до 13500 ч. Изменение микротвердости относительно исходного состояния для обеих технологий практически не происходит.

При повышении температуры старения до 650 °C происходит деградация структуры сталей ЭК181 и ЧС139, в частности, коагуляция карбидов типа $M_{23}C_6$, в результате происходит

снижение прочностных свойств. Из гистограмм, представленных на рисунках 3.36 в и 3.37 в видно, что в течение 5000 ч старения при температуре 650 °С значения микротвердости уменьшаются на ~20 % для стали ЧС139 и ~10 % для стали ЭК181 по сравнению с исходным состоянием, независимо от технологии производства. Это связано с выделением фазы Лавеса в стали ЧС139 при старении, которая вносит вклад в разупрочнение материала. При этом для труб, изготовленных с применением стандартной технологии, после 5000 ч старения значения микротвердости обеих сталей достигают одного уровня (258-265)HV0,05. Для труб, изготовленных с применением технологии скоростной закалки, прочностное преимущество стали ЧС139 составляет ~30 HV0,05 по сравнению с ЭК181.

Преобразование субзеренной структуры в интервале 8000-13500 ч старения приводит к дальнейшему снижению микротвердости обеих сталей. После 13500 ч при 650 °С старения микротвердость труб обеих сталей находится на одном уровне, независимо от технологии их изготовления и составляет ~250 HV0,05.

Из гистограмм значений микротвердости, представленных на рисунках 3.36 г и 3.37 г, видно, что наиболее интенсивное преобразование исходного структурного состояния при температуре старения 700 °С характерно для труб, изготовленных с применением технологии «Атон». После 1000 ч старения значения микротвердости труб, изготовленных с помощью различных технологий, достигает одного уровня: для стали ЭК181 – (236-238)HV0,05, для стали ЧС139 – (259-265)HV0,05.

В интервале 3000-13500 ч при 700 °С старения происходит стабилизация прочностных свойств и значения микротвердости изменяются незначительно.

Таким образом, проведенные исследования термической стабильности оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, обработанных с применением стандартной и скоростной закалки, показали, что дисперсность структурных составляющих оказывает положительное влияние на прочностные характеристики, в частности микротвердость, при температурах старения 450 и 550 °С. С повышением температуры старения до 650-700 °С в результате активного протекания диффузионных процессов происходит перераспределение легирующих элементов, рост и коагуляция карбидов, изменение дислокационной структуры стали, и происходит разупрочнение сталей, независимо от технологии термической обработки.

В разделе 3.3 выявлено преимущество применения скоростной закалки в части повышения характеристик длительной прочности при температурах 670-700 °С. Результаты, представленные в данном разделе, демонстрируют то, что применение технологии скоростной закалки существенно не влияет на термическую стабильность сталей ЭК181 и ЧС139 при температурах 650-700 °С в течение 13500 ч.

Объяснением этого может служить существенное отличие экспериментов по длительному термическому воздействию (старению) от длительного совместного воздействия нагрузки и температуры. В процессе испытаний на длительную прочность происходит взаимное влияние двух конкурирующих процессов: динамического возврата и деформационного упрочнения, определяющие кинетику структурных изменений, отличную от кинетики, характеризующей изменения структуры в результате термического старения.

Выводы к главе 3

В настоящем разделе рассмотрено влияние различных технологий закалки на структуру, кратковременные и длительные механические свойства оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139, а также представлены особенности структурного состояния сталей после длительного термического старения в интервале температур 450-700 °С и выдержкой до 19000-22000 ч.

1. Установлены структурные характеристики и особенности оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 после заключительной термической обработки, включающей закалку (технологии «VSQ» и «Атон») и последующий отпуск:

- структура труб независимо от технологии заключительной термической обработки представляет собой сорбит, имеющий ориентацию бывших мартенситных реек. В пределах одного зерна наблюдается несколько мартенситных пакетов различной ориентации.

Структурные параметры оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением технологии «VSQ»: размер зерна для стали ЭК181 – 23 ± 4 мкм, для стали ЧС139 – 17 ± 3 мкм, ширина мартенситных реек для стали ЭК181 – 0,25-0,90 мкм, для стали ЧС139 – 0,25-0,75 мкм.

Особенностью структуры труб, обработанных с применением скоростной закалки по технологии «Атон», является дисперсность структурных составляющих: размер зерна, ширина мартенситных реек, и увеличение количества мартенситных пакетов на единицу площади. Размер зерна сорбита для стали ЭК181 составил 12 ± 2 мкм, для стали ЧС139 – 14 ± 2 мкм. Ширина мартенситных реек для стали ЭК181 и ЧС139 составила 0,15-0,5 мкм;

- в структуре стали ЭК181 содержится δ -феррит, объемная доля которого $5,0 \pm 0,5$ %, в структуре стали ЧС139 δ -феррит не зафиксирован.

В результате скоростной закалки по технологии «Атон» в структуре оболочечных труб из стали ЭК181 зерна δ -феррита обособлены друг от друга, имеют округлую форму со средним размером $2,0 \pm 0,3$ мкм и равномерно распределены в объеме металла, в то время как при закалке в камерной печи «VSQ» δ -феррит имеет блочную форму размером зерна 10 ± 3 мкм;

- основные типы выделений в структуре обеих сталей: карбиды типа $M_{23}C_6$, имеющие дискообразную или округлую формы и выделяющиеся преимущественно по границам бывших аустенитных зерен и мартенситных реек, и дисперсные карбонитриды типа $V(C,N)$ размером менее 5 нм, которые равномерно распределены в структуре металла. Основными легирующими элементами в составе карбидов $M_{23}C_6$ являются Cr, Fe, W и V, для стали ЧС139 отмечено легирование Mo.

Средний размер карбидов типа $M_{23}C_6$ в структуре труб из сталей ЭК181 и ЧС139, обработанных по технологии «VSQ», составил 115-120 нм. Для карбидов этого типа в структуре труб, обработанных по технологии «Атон», характерно увеличение содержания W и Mo по сравнению с технологией «VSQ»: для стали ЧС139 - W с 11,0 до 18,5 %, Mo с 2,4 до 5,3 %; для стали ЭК181 – W с 12,4 до 19,3 %. Средний размер таких карбидов составил 100-105 нм.

2. Установлено, что дисперсность структуры способствует повышению прочностных кратковременных и длительных механических свойств оболочечных труб при максимальных рабочих температурах 670 и 700 °С:

- при температуре 700 °С предел прочности оболочечных труб повышается на ~20 % для стали ЭК181, и на ~30 % для стали ЧС139;

- для стали ЧС139 при температуре 670 °С и напряжениях 100 и 120 МПа длительная прочность, оцениваемая по параметру – время до разрушения, возрастает в 2 раза. Для стали ЭК181 при температуре 670 °С и напряжении 100 МПа время до разрушения возрастает в 1,5 раза.

Характеристики термической ползучести и длительной прочности оболочечных труб из стали ЧС139 выше, чем из стали ЭК181. Максимальное время до разрушения при одноосном растяжении образцов из оболочечных труб получено при параметрах испытания 670 °С, 50 МПа и составило: для стали ЭК181 – 13036 ч, для стали ЧС139 – 18296 ч.

3. Показано, что длительное термическое старение до 19000 ч при температурах 450 и 550 °С характеризуется малой скоростью распада пересыщенного твердого раствора и сохранением структурных параметров сталей ЭК181 и ЧС139, в частности размера карбидов, на исходном уровне.

4. Установлено, что процессы разупрочнения, сопровождаемые формированием субзеренной структуры и коагуляцией карбидов типа $M_{23}C_6$, наиболее интенсивно протекают при температурах старения при 650 и 700 °С и наблюдаются, начиная с выдержки 1000 ч:

- при температуре старения 650 °С в структуре стали ЭК181 средний размер карбидов типа $M_{23}C_6$ увеличивается в течение 1000-8000 ч старения до 155 ± 17 нм, далее процессы коагуляции замедляются и в интервале 19000-22000 ч характер распределения карбидов не изменяется. Для стали ЧС139 активная коагуляция карбидов продолжается на всем интервале старения от 1000 до 22000 ч – происходит плавное увеличение среднего размера карбидов до 185 ± 25 нм;

- при температуре старения 650 °С в результате максимальной выдержки до 22000 ч в обеих сталях наблюдается как наличие областей с развитой субзеренной структурой с размером субзерен от 300 нм до 1 мкм, так и участки с сохранившейся речной структурой мартенситного рельефа;

- в структуре стали ЧС139 зафиксированы выделения фазы Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{W})$ размером 0,5-1 мкм при температуре 650 °С после 3000 ч старения. При увеличении времени выдержки до 22000 ч ее размер не изменяется. В структуре стали ЭК181 фаза Лавеса не выявлена;

- при температуре старения 700 °С и выдержке 1000 ч зафиксировано, что в сталях ЭК181 и ЧС139 размер образовавшихся субзерен ограничивается шириной бывших мартенситных реек. С повышением времени выдержки происходит миграция субзеренных границ, после 19000 ч отмечено появление равноосных субзерен с областями свободными от дислокаций. Размер таких субзерен для стали ЭК181 ~1,5 мкм, для стали ЧС139 ~1,2 мкм.

- определено, что максимальная скорость коагуляции карбидов типа M_{23}C_6 при 700 °С наблюдается после старения в течение 1000 ч. В результате, средний размер карбидов после данной выдержки для стали ЭК181 составляет 180 ± 25 нм, для стали ЧС139 – 150 ± 18 нм. Старение в интервале 1000-19000 ч приводит к росту этой величины более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

5. Характерные зависимости механических свойств от температуры и времени старения являются следствием структурных превращений, приводящих к разупрочнению исследуемых сталей при температурах испытания 650 и 700 °С.

Максимальное снижение прочностных характеристик образцов оболочечных труб наблюдается при этих температурах в интервале 1000-8000 ч. С увеличением времени выдержки до 19000-22000 ч прочностные свойства изменяются в пределах погрешности измерения. Максимальное снижение величины предела прочности после старения по сравнению с исходным состоянием составило: при 650 °С - 25-30 %; при 700 °С - 45-50 %.

6. Проведенные исследования термической стабильности оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139, обработанных с применением стандартной и скоростной закалки, показали, что дисперсность структурных составляющих оказывает положительное влияние на прочностные характеристики, в частности микротвердость сталей, при температурах старения 450 и 550 °С. С повышением температуры старения до 650-700 °С в результате активного протекания диффузионных процессов происходит перераспределение легирующих элементов, рост и коагуляция карбидов, изменение дислокационной структуры стали, и, в результате, разупрочнение сталей, независимо от технологии термической обработки.

7. На основании результатов структурного анализа, кратковременных механических свойств, а также длительной прочности рекомендован режим термической обработки оболочечных труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 на заключительном этапе производства:

- закалка на установке форсированного нагрева «Атон» - 1130-1190 °С, $V_{тр} = 140-160$ с/м + отпуск в печи «VSQ» 700-720 °С, 2 ч.

Глава 4. Особенности технологии производства оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139. Изготовление опытных партий оболочечных труб

4.1 Технологическая схема и особенности процесса изготовления особотонкостенных оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139

Одним из важных этапов при внедрении ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в качестве оболочек твэлов является освоение производства и изготовление опытных партий особотонкостенных оболочечных труб. Результаты проведенных исследований (Глава 3) показали целесообразность применения на заключительной стадии производства оболочечных труб технологии скоростной закалки на установке форсированного нагрева «Атон».

Оболочечные трубы из сталей ЭК181 и ЧС139 изготавливались на АО «МСЗ» из трубных заготовок $\varnothing 63$ мм. При изготовлении труб размерами $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм и $\varnothing 10,5 \times 0,5$ мм максимальная степень деформации до 54-64 % осуществляется на передельных трубах, на трубах готового размера она составила 41-50 %. Типичная технологическая схема изготовления труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технологическая схема изготовления труб $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 [26]

Маршрут изготовления	Деформация, %	Примечание
$\varnothing 63$ мм	–	Исходная заготовка
$\varnothing 59 \times 9$ мм	–	Глубокое сверление
$\varnothing 42 \times 5,7$ мм	54	Отжиг 800-810 °С, 1 ч
$\varnothing 28 \times 3,25$ мм	61	Отжиг 800-810 °С, 1 ч
$\varnothing 18,5 \times 1,85$ мм	61	Отжиг 800-810 °С, 1 ч
$\varnothing 12,3 \times 1,05$ мм	61	Отжиг 800-810 °С, 1 ч
$\varnothing 8,2 \times 0,6$ мм	61	Отжиг 800-810 °С, 1 ч
$\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм	42	Закалка, отпуск

Исходную гильзу получают методом глубокого сверления и механической обработки трубной заготовки. Такой способ позволяет сохранить металл трубной заготовки в состоянии заводской поставки, которое является оптимальным для последующей холодной деформации. Используемая технология глубокого сверления на высокопроизводительных специальных станках с применением современных конструкций технологического режущего инструмента обеспечивает получение гильз с высокими показателями качества наружной и внутренней поверхностей и геометрических размеров.

Получение готовой трубы из гильзы достигается путем проведения необходимого числа прокаток. Технологическая схема включает в основном чередование этапов холодной деформации и термической обработки по режиму отжига. Прокатка на промежуточные и готовый размеры осуществлялась на станах холодной прокатки труб валкового типа, а также на станах роликового типа. Использование станов валкового и роликового типов позволяет получить тонкостенные трубы с высокой точностью заданных размеров и высоким качеством наружной и внутренней поверхностей труб на соответствие техническим условиям 8009.00.043ТУ.

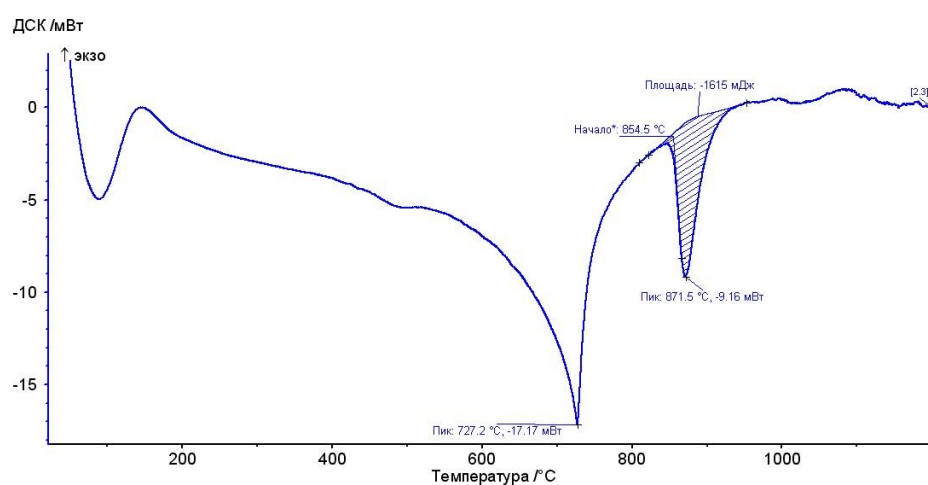
Использование оптимальных катающих диаметров на валковых станах устраняет самопроизвольное увеличение обжатий и перегрузок при благоприятном изменении давления металла на инструмент по длине очага деформации. Падающий режим деформации при переходе с предготового на готовый размер и оптимальная кривизна профиля инструмента обеспечивают минимальную работу деформации, уменьшают неравномерность деформации, являющейся причиной значительных растягивающих напряжений, позволяют снизить удельное давление металла на прокатный инструмент. Повышение дробности деформации и использование при прокатке валковых длинноходовых станов типа KPW позволяют значительно увеличить пластичность сталей.

При производстве оболочечных труб в процессе холодной прокатки (пластической деформации) гильзы и передельных труб происходит изменение зеренной структуры сталей. Хаотически ориентированные кристаллические решетки зерен стремятся принять определенную пространственную ориентировку относительно внешних деформирующих усилий. В результате, возникает текстура деформации. Текстура холодной прокатки вносит вклад в анизотропию механических свойств труб из ферритно-мартенситных сталей. При холодной прокатке труб из ОЦК-сталей формируется послойная неоднородность текстуры [122]. Послойная неоднородность объясняется различием в схеме деформирования разных слоев трубы и влиянием текстурной неоднородности, сформированной при предварительной высокотемпературной обработке трубных заготовок.

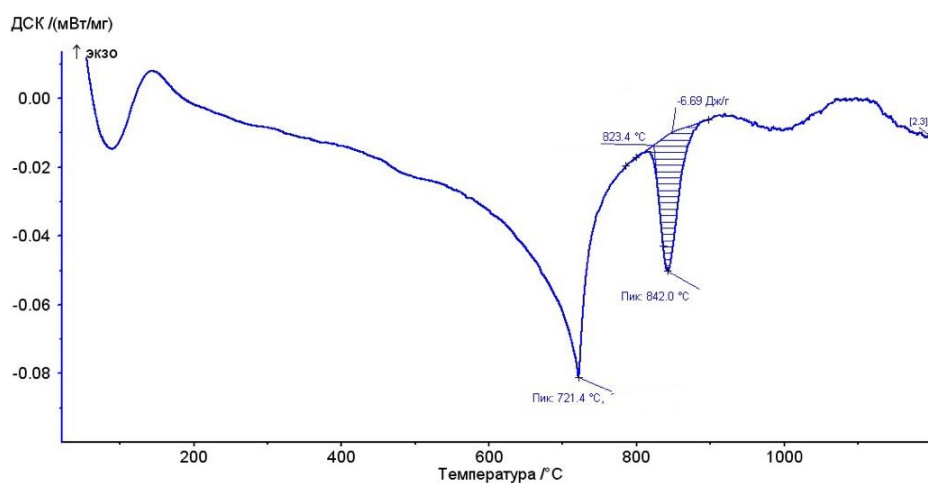
При исследовании текстурной неоднородности на образцах предельных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 выявлено, что наиболее сильная анизотропия пластичности наблюдается во внутренних слоях труб после их холодной деформации. Существенное отличие кристаллографической текстуры разных слоев деформированных стальных труб приводит к значительной разнице в коэффициенте анизотропии пластичности, а также в значениях коэффициента Лэнкфорда $R(\alpha)$ [123], которые характеризуют способность материала к пластической деформации. Различие в значении $\langle R \rangle$ во внешних и внутренних слоях для труб после холодной деформации достигает 26-34%.

Так как в технологическом цикле прокатка труб из сталей ЭК181 и ЧС139 на готовый размер проводится в несколько этапов, необходимо восстанавливать деформационную способность стали после каждого этапа деформации путем проведения рекристаллизационного отжига [26], в процессе которого происходит формирование и рост новых зерен с более совершенной структурой.

Анализ ДСК-кривых показал, что температура $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения для стали ЭК181 составила 855-872 °С, для стали ЧС139 – 823-842 °С (рисунки 4.1 а, б). Анализ полученных результатов показал, что технологически целесообразно проводить отжиг передельных труб из обеих сталей при температуре 800-810 °С.



а)



б)

Рисунок 4.1 – ДСК-кривые нагрева образцов из стали ЭК181 (а) и ЧС139 (б)

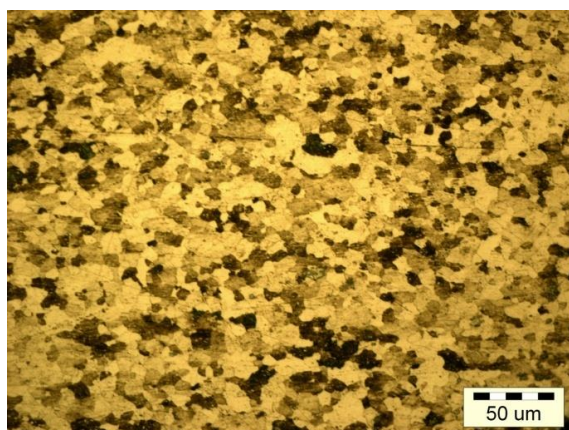
Значения микротвердости труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после прокатки и последующего отжига в печи «VSQ» по режиму 800 °С, 1 ч (таблица 4.2), данные микроструктурного анализа

(рисунки 4.2 а, б) показали, что данный режим отжига является оптимальным для получения рекристаллизованного состояния.

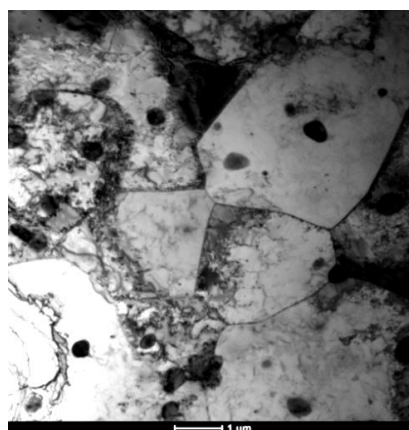
Вследствие этой термической обработки структура сталей состоит из равноосных зерен феррита размером 5-10 мкм и хаотично расположенных карбидов с размером 500-700 нм (рисунок 4.2 а, б).

Таблица 4.2 – Микротвердость HV0,05 передельных труб $\varnothing 42 \times 5,7$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 после деформации и отжига 800 °С, 1 ч

Марка стали	Микротвердость HV0,05	
	прокатка	отжиг
ЭК181	270±10	223±10
ЧС139	295±15	238±9



а)



б)

Рисунок 4.2 – Типичная структура передельных труб из ферритно-мартенситных сталей после рекристаллизационного отжига по режиму 800-810 °С, 1 ч: (а) оптическая микроскопия, (б) ПЭМ

На рисунках 4.3 а-г показана разница в значениях функции распределения ориентаций (ФРО) внешних и внутренних слоев труб из сталей ЧС139 и ЭК181 после отжига и холодной прокатки [122]. На сечениях ФРО видно, что изменения текстуры при отжиге интенсивнее всего протекают во внутренних слоях труб. Можно наблюдать, что во внутренних слоях восстановление структуры и отжиг дефектов происходят интенсивнее, нежели во внешних слоях. Это связано с тем, что исходная текстура с более интенсивными максимумами во внутренних слоях приводит к более ранней активации процессов восстановления структурного состояния и перестройке структуры, влекущей за собой изменения кристаллографической текстуры.

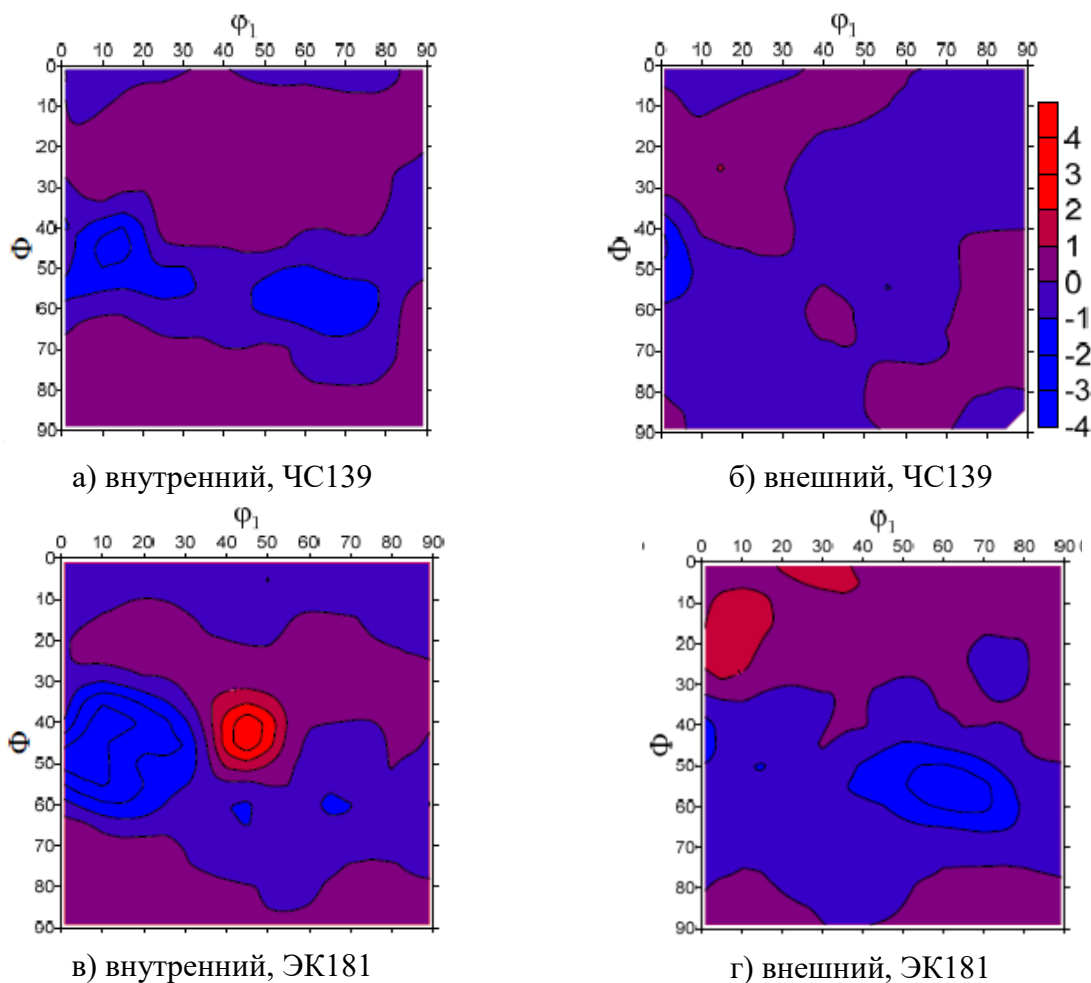


Рисунок 4.3 – Изменение ФРО внутренних (а, в) и внешних (б, г) слоев труб из сталей ЧС139 (а, б) и ЭК181 (в, г) после отжига при температуре 800-810 °С и холодной прокатки [122]

Определяющим этапом технологии изготовления является проведение заключительной термической обработки, которая обеспечивает оптимальное структурно-фазовое состояние и необходимый уровень механических свойств оболочечных труб.

По результатам проведенной работы по разработке оптимальной технологии закалки были рекомендованы и реализованы режимы заключительной термической обработки оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 типоразмеров $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм и $\varnothing 10,5 \times 0,5$ мм (таблица 4.3, акт о практическом применении – Приложение Б).

Таблица 4.3 – Заключительная термическая обработка оболочечных труб различных типоразмеров из сталей ЭК181 и ЧС139

Марка стали	Плавка	Размер трубы	Термическая обработка
ЭК181	044	$\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм	1130-1190 °С, 140-195 с/м + 700-720 °С, 2 ч
ЧС139	868		
	906		
ЭК181	044	$\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм	
ЧС139	868	$\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм	
	906	$\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм	
	906	$\varnothing 10,5 \times 0,5$ мм	

При приемочных испытаниях особотонкостенных оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей на АО «МСЗ» в соответствии с требованиями технических условий 8009.00.043ТУ проводится контроль качества полученных изделий по следующим основным параметрам:

- контроль величины зерна;
- контроль механических свойств;
- контроль шероховатости Ra;
- контроль несплошности металла и наличия дефектов на наружной и внутренней поверхностях;
- контроль толщины стенки, а также наружного и внутреннего диаметров труб.

Анализ полученных результатов контроля качества оболочечных труб различных типоразмеров из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленных с применением оптимизированных режимов термической обработки показал, что все опытные партии труб соответствуют требованиям технических условий 8009.00.043ТУ.

4.2 Исследование однородности структуры и свойств оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139

Однородность структуры и стабильность свойств труб в партии определяется технологией производства. В большей степени, на однородность влияет закалка труб, так как в процессе закалики происходит формирование зеренной структуры и пересыщенного твердого раствора с растворением избыточных фаз.

При закалке на установке форсированного нагрева «Атон» каждая труба в партии обрабатывается индивидуально. Такая особенность установки обеспечивает равномерный нагрев по всей длине трубы, а также каждой трубы внутри партии.

Особенности обработки труб на данной установке, а также ее технологические параметры, должны минимизировать неоднородность структуры и механических свойств труб внутри одной партии.

Исследования проводились на трубах размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 (технология «Атон»).

Получение данных по микроструктуре труб, а также кратковременным механическим свойствам позволили дать количественную оценку используемой технологии в части получения стабильной (равномерной) структуры и свойств.

Схема отбора образцов (маркировка «1К», «2К», «С») от одной трубы представлена на рисунке 4.4. Также были отобраны образцы из произвольных частей других труб партий (маркировка «2»).

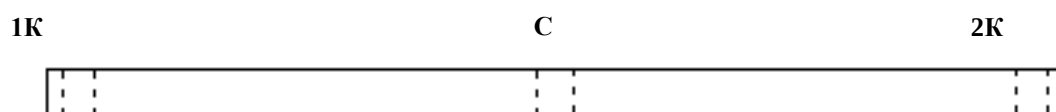
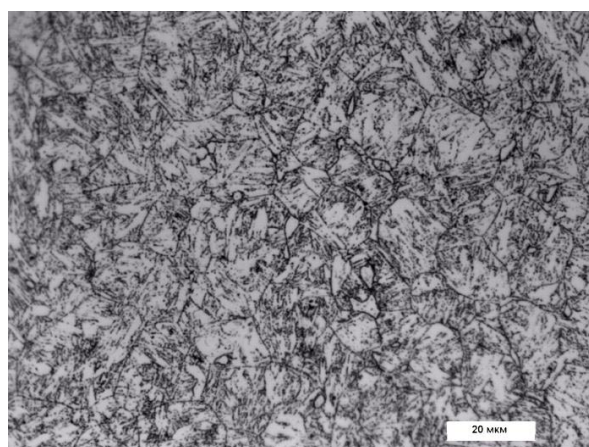
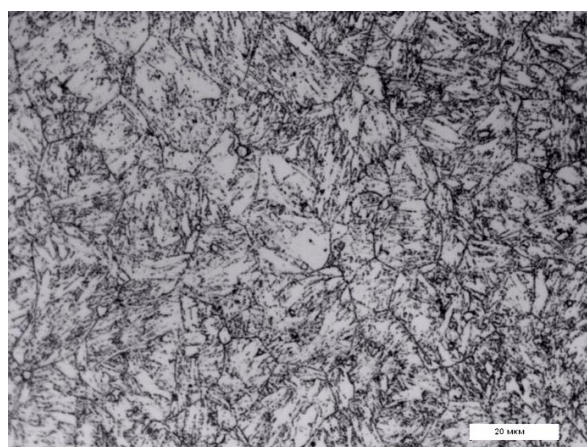


Рисунок 4.4 - Схема отбора образцов от трубы размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139: 1К, 2К – концы трубы, С – середина.

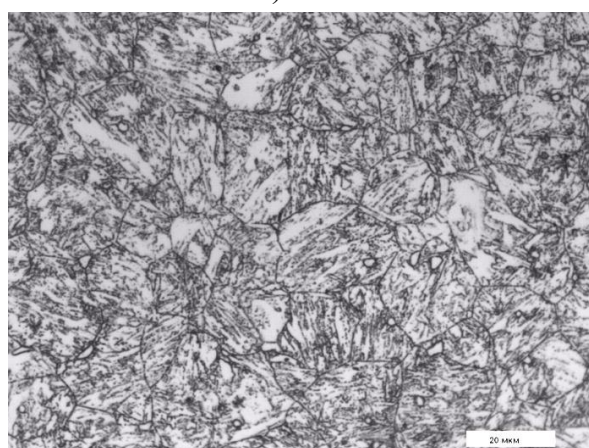
В результате проведенных структурных исследований образцов оболочечных труб (рисунки 4.5, 4.6) было определено, что средний размер зерна сорбита в исследуемых образцах стали ЭК181 варьируется от 14 до 18 мкм (9-10 балл), стали ЧС139 - от 11 до 15 мкм (10, 11 балл).



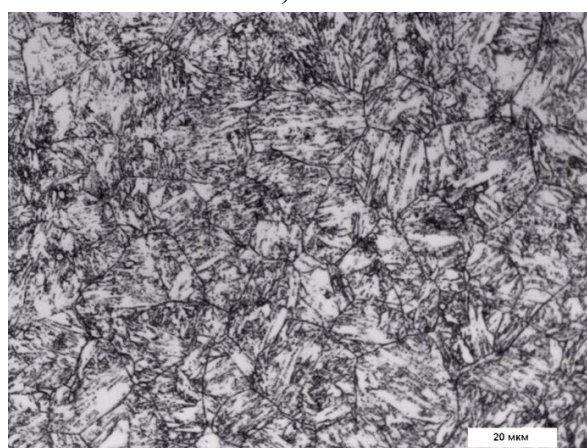
а) 1К1



б) 1С



в) 1К2



г) 2

Рисунок 4.5 - Структура различных участков оболочечных труб размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из стали ЭК181: 1К, 2К, С – участки трубы № 1; 2 – участок трубы № 2

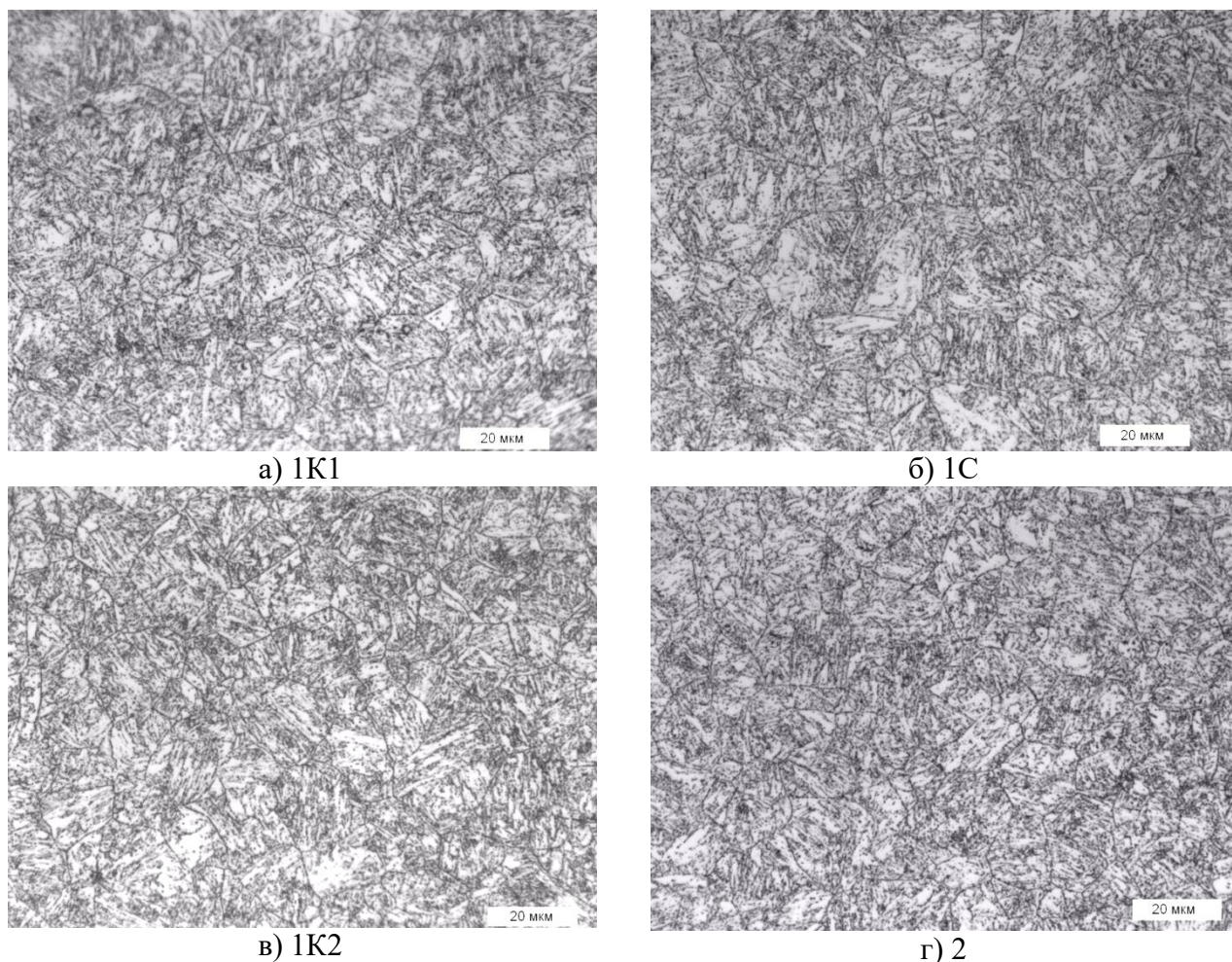


Рисунок 4.6 - Структура различных участков оболочечных труб размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из стали ЧС139: 1К, 2К, С – участки трубы № 1; 2 - участок трубы № 2

В таблицах 4.4, 4.5 представлены результаты измерения микротвердости образцов от различных участков оболочечных труб размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139. Полученные результаты свидетельствуют о равномерности структуры по всей длине трубы и от одной трубы в партии к другой.

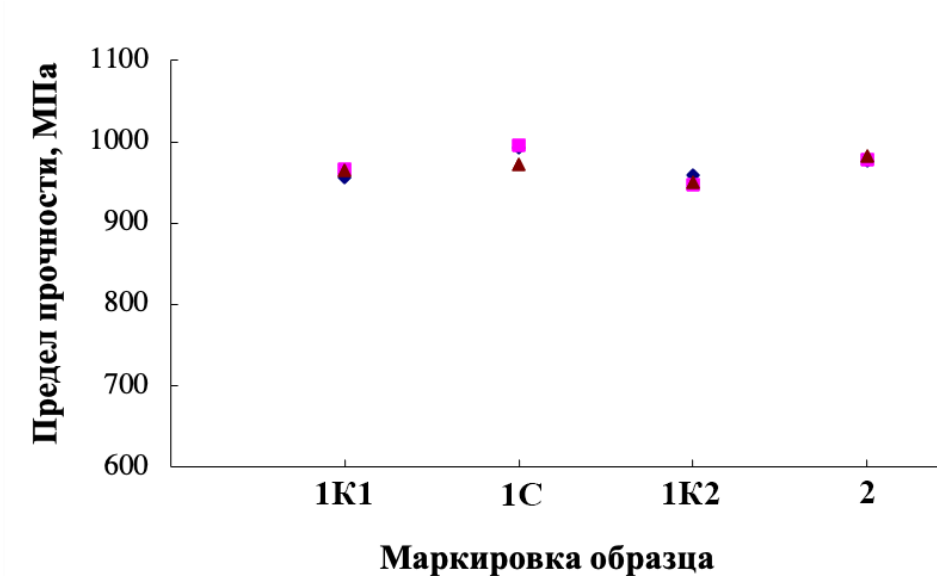
Таблица 4.4 – Значения микротвердости образцов от оболочечных труб размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из стали ЭК181

Маркировка образца	1K1	1C	1K2	2
Микротвердость, HV0,05	316 $\pm$ 2	318 $\pm$ 2	312 $\pm$ 2	314 $\pm$ 3

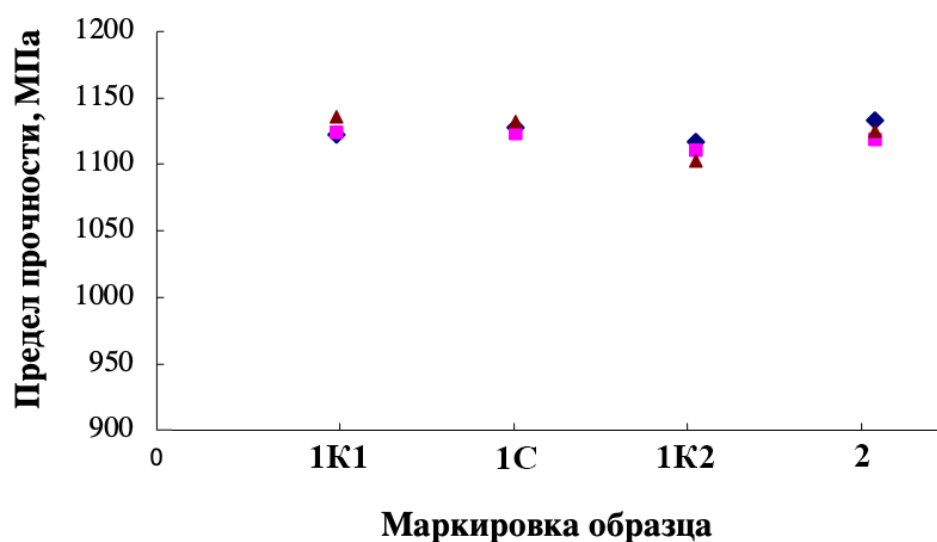
Таблица 4.5– Значения микротвердости образцов от оболочечных труб размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из стали ЧС139

Маркировка образца	1K1	1C	1K2	2
Микротвердость, HV0,05	351 $\pm$ 3	355 $\pm$ 3	353 $\pm$ 3	353 $\pm$ 2

Как наиболее достоверная характеристика при испытании образцов кольцевого типа в качестве основного показателя для сравнения был выбран предел прочности. Это связано с особенностью испытаний кольцевых образцов, в том числе со схемой нагружения при растяжении. На рисунках 4.7 а, б представлен разброс значений предела прочности образцов от различных участков оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 при температуре испытания 20 °С. Из графиков видно, что для стали ЭК181 значения предела прочности варьируются от 948 до 996 МПа; для стали ЧС139 – от 1103 МПа до 1136 МПа. Таким образом, значения предела прочности обеих сталей изменяется в пределах погрешности измерения (5 %).



а)



б)

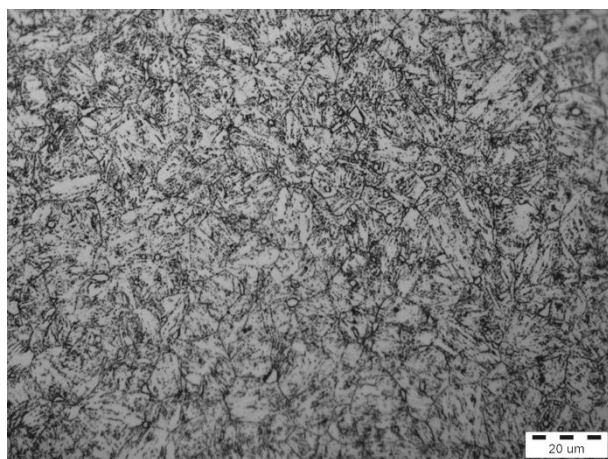
Рисунок 4.7 – Кратковременные механические свойства кольцевых образцов от оболочечных труб размером $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б), температура испытания 20 °С

Проведенные исследования показали, что индивидуальная обработка каждой трубы при закалке на установке форсированного нагрева «Атон» обеспечивает равномерный нагрев каждой трубы в партии, и в совокупности с последующим отпуском в печи «VSQ» позволяет достичь оптимального структурного состояния для обеспечения стабильности структуры и свойств готовых изделий во всей партии.

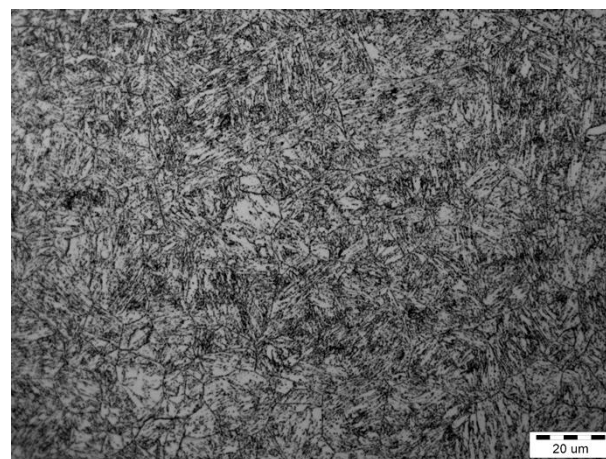
4.3 Исследование структуры и свойств изготовленных оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139

Дополнительно проведены исследования структурного состояния, измерения микротвердости, испытания на кратковременные и длительные механические свойства оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 от изготовленных партий.

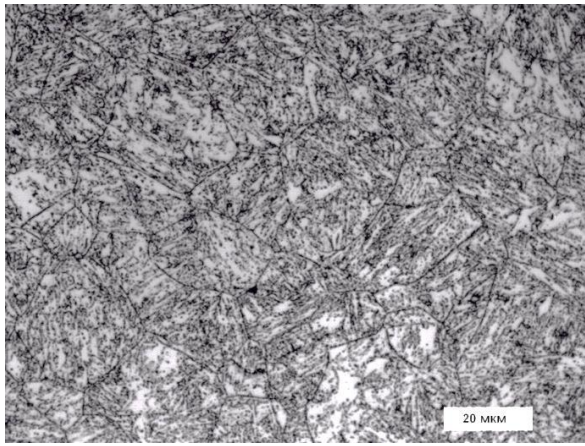
На рисунках 4.8 а-ж представлена типичная структура оболочечных труб различных партий из сталей ЭК181 и ЧС139. Структурные исследования показали, что для труб всех типоразмеров, независимо от схемы деформации, после термической обработки (закалка на установке «Атон» и отпуск в печи «VSQ») структура представляет собой сорбит, со средним размером зерна от 10 до 18 мкм (таблица 4.6). В структуре стали ЭК181 отмечено содержание δ -феррита, объемная доля которого менее 5 %. Полученные значения микротвердости HV0,05 находятся на одном уровне для всех типоразмеров труб каждой марки стали (таблица 4.6).



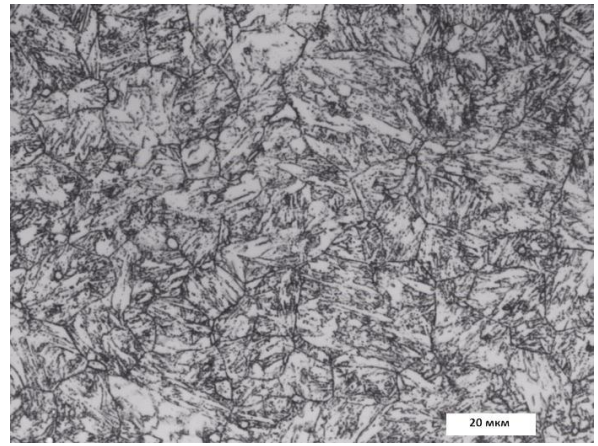
а) ЭК181, Ø 6,9×0,4 мм, плавка 044



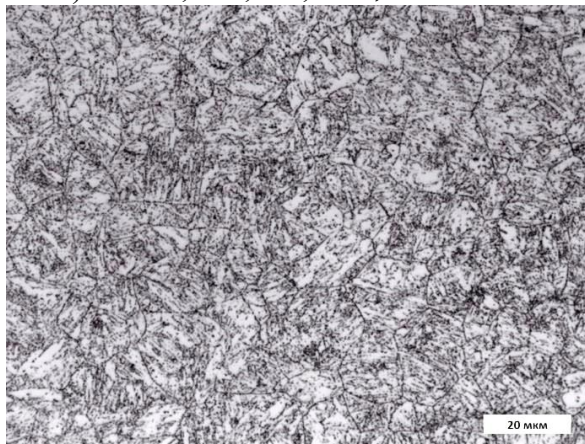
б) ЧС139, Ø 6,9×0,4 мм, плавка 868



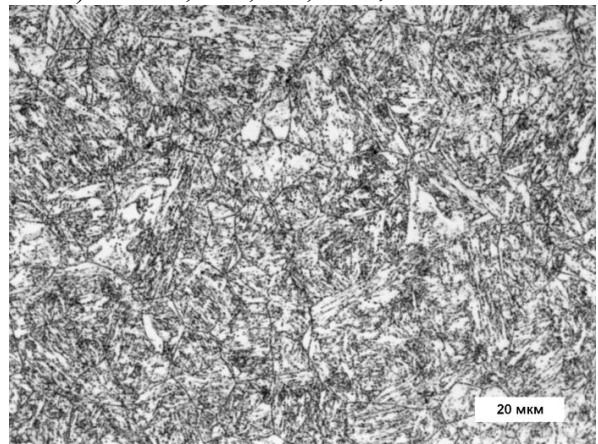
в) ЧС139, Ø 6,9×0,4 мм, плавка 906



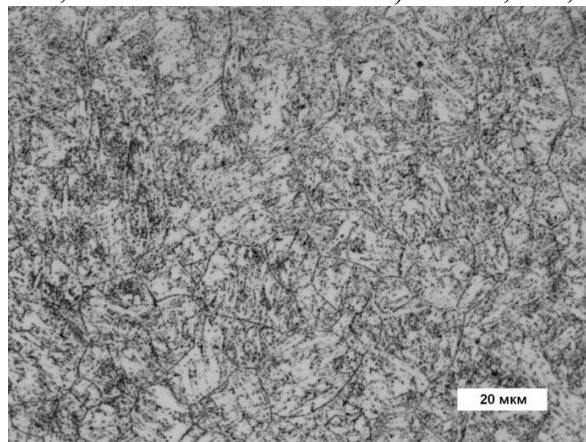
г) ЭК181, Ø 9,3×0,6 мм, плавка 044



д) ЧС139, Ø 9,3×0,6 мм, плавка 868



е) ЧС139, Ø 9,3×0,5 мм, плавка 906



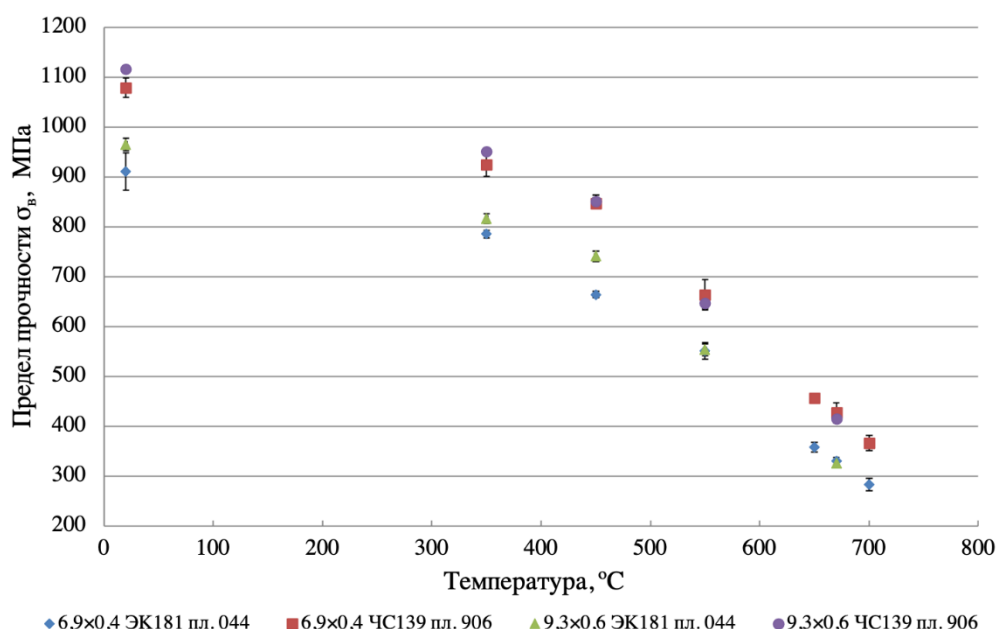
ж) ЧС139, Ø 10,5×0,5 мм, плавка 906

Рисунок 4.8 – Микроструктура оболочечных труб различных партий из сталей ЭК181 (а, г) и ЧС139 (б, в, д, е, ж) (производство АО «МСЗ»), оптическая микроскопия

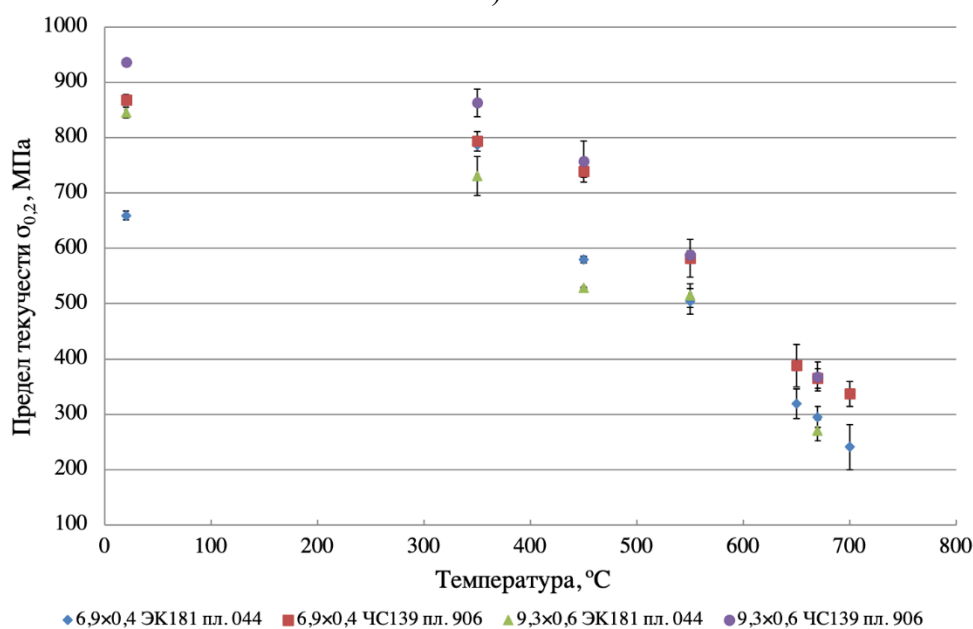
Таблица 4.6 – Размер зерна и микротвердость оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139

Марка стали	Размер трубы, мм	№ плавки	HV0,05	Размер зерна
ЭК181	6,9×0,4	044	305 ± 4	13 ± 2
ЧС139		868	361 ± 3	14 ± 3
		906	355 ± 3	18± 3
ЭК181	9,3×0,6	044	315 ± 2	16 ± 2
ЧС139		868	355 ± 3	13 ± 2
	9,3×0,5	906	340 ± 5	13 ± 2
	10,5×0,5	906	343 ± 6	12 ± 2

На рисунках 4.9 а, б представлены результаты испытаний трубчатых образцов оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 на кратковременные механические свойства. Для обеих сталей независимо от типоразмера труб прочностные свойства монотонно снижаются, при этом их значения для стали ЧС139 лежат выше, чем для стали ЭК181 во всем интервале температур испытания, что обусловлено, отличием систем легирования двух марок стали.



а)



б)

Рисунок 4.9 – Результаты испытаний на растяжение трубчатых образцов от оболочечных труб различных партий из сталей ЭК181 и ЧС139

Из рисунков 4.9 а, б видно, что температурные зависимости прочностных свойств труб различных типоразмеров имеют однотипные закономерности независимо от деформационных схем их изготовления.

В таблице 4.7 представлено сравнение скоростей ползучести образцов от оболочечных труб размерами $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм и $\varnothing 10,5 \times 0,5$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 при различных режимах испытания. Видно, что при длительных испытаниях определяющим фактором является температура. Так, например, скорость ползучести возрастает с увеличением температуры испытания от 670 до 700 °С, несмотря на снижение прикладываемых напряжений.

Таблица 4.7 – Скорость ползучести трубчатых образцов от оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139

Марка стали	Размер трубы, мм	№ плавки	Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$, %/ч			
			700 °С – 60 МПа	670 °С - 80 МПа	670 °С - 100 МПа	670 °С – 120 МПа
ЭК181	6,9×0,4	044	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$7,23 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-4}$
ЧС139		868	$4,22 \cdot 10^{-4}$	$6,61 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$
		906	-	-	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$
ЭК181	9,3×0,6	044	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	-
ЧС139		868	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$
	10,5×0,5	906	$3,33 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
	9,3×0,5	906	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-5}$	-	-

Полученные данные по механическим свойствам труб из сталей ЭК181, ЧС139 использованы для обоснования работоспособности твэлов типа БН-1200М со СНУП топливом с оболочками из этих сталей, в частности для определения:

- максимальных напряжений и деформаций в различных сечениях твэлов;
- целостности твэлов (время до разрушения).

Выводы к главе 4

1. Установлено, что при холодной прокатке передельных труб (степень деформации до 64 %) из ферритно-мартенситных сталей формируется послойная неоднородность кристаллографической текстуры. Наиболее выраженная анизотропия наблюдается во внутренних слоях труб. Для оптимизации кристаллографической текстуры, восстановления зеренной структуры и повышения технологической пластичности холоднодеформированных

труб экспериментальным путем установлен режим промежуточного отжига в печи «VSQ» 800-810 °С, 1 ч.

2. В результате проведенных комплексных исследований оптимизировано структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситных сталей, что является, в том числе, следствием способа скоростной закалки труб готового размера. Обоснованы и реализованы режимы термической обработки в термомодеформационных циклах изготовления опытных партий оболочечных труб четырех типоразмеров ($\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм, $\varnothing 9,3 \times 0,5$ мм и $\varnothing 10,5 \times 0,5$ мм) из сталей ЭК181 и ЧС139 на базе АО «МСЗ».

3. На примере производства труб $\varnothing 9,3 \times 0,6$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 показано, что технология термической обработки, в частности индивидуальная обработка каждой трубы в партии при скоростной закалке на установке «Атон», стабильно обеспечивает равномерность структуры и свойств по всей длине трубы и от одной трубы в партии к другой. Это является одним из достоинств использования такой технологии в термомодеформационном цикле производства труб.

4. Технология изготовления особотонкостенных оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 обеспечивает соответствие всех изготовленных партий труб требованиям технических условий 8009.00.043ТУ.

5. Структурные исследования образцов от изготовленных оболочечных труб различных партий показали, что для труб всех типоразмеров, независимо от схемы деформации, после термической обработки (закалка на установке «Атон» и отпуск в печи «VSQ») структура представляет собой сорбит, со средним размером зерна от 10 до 18 мкм. В структуре стали ЭК181 отмечено содержание δ -феррита, объемная доля которого менее 5 %.

6. Данные по механическим свойствам оболочечных труб из сталей ЭК181, ЧС139 использованы в расчетных исследованиях по обоснованию работоспособности твэлов с оболочками из этих сталей при разработке технического проекта на твэл типа БН-1200М со СНУП топливом.

Глава 5. Реакторные испытания ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139

Одним из основных этапов при обосновании использования ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в качестве оболочек твэлов является оценка их радиационной стойкости.

С этой целью проводились эксперименты по облучению экспериментальных сборок с оболочками из ферритно-мартенситных сталей с нитридным уран-плутониевым топливом в реакторе БОР-60 и материаловедческих сборок с образцами из ферритно-мартенситных сталей в реакторе БН-600.

Оболочечные трубы $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм, изготовленные с применением на заключительной стадии производства скоростной закалки, из сталей ЭК181 и ЧС139 были облучены:

- в качестве оболочек экспериментальных твэлов с нитридным уран-плутониевым топливом в составе облучательного устройства ОУ-10 в реакторе БОР-60 (Акт о практическом применении – Приложение В);
- в составе образцов материаловедческой сборки МС-2 в активной зоне промышленного реактора БН-600.

5.1 Испытания твэлов с оболочками из сталей ЭК181 и ЧС139 в реакторе БОР-60

Трубы $\varnothing 6,9 \times 0,4$ мм из сталей ЭК181 и ЧС139 были использованы в качестве оболочек экспериментальных твэлов со СНУП топливом, облученных в составе сборно-разборного облучательного устройства в реакторе БОР-60. Основные параметры испытаний, достигнутые на первом этапе облучения твэлов в БОР-60 составили: повреждающая доза – 26,6 сна, максимальное выгорание топлива – 6,09 % т.а. Время облучения составило 585 суток (~14000 ч).

Образцы от оболочечных труб для испытаний на растяжение с целью определения кратковременных механических свойств были отобраны на различном расстоянии от низа твэла.

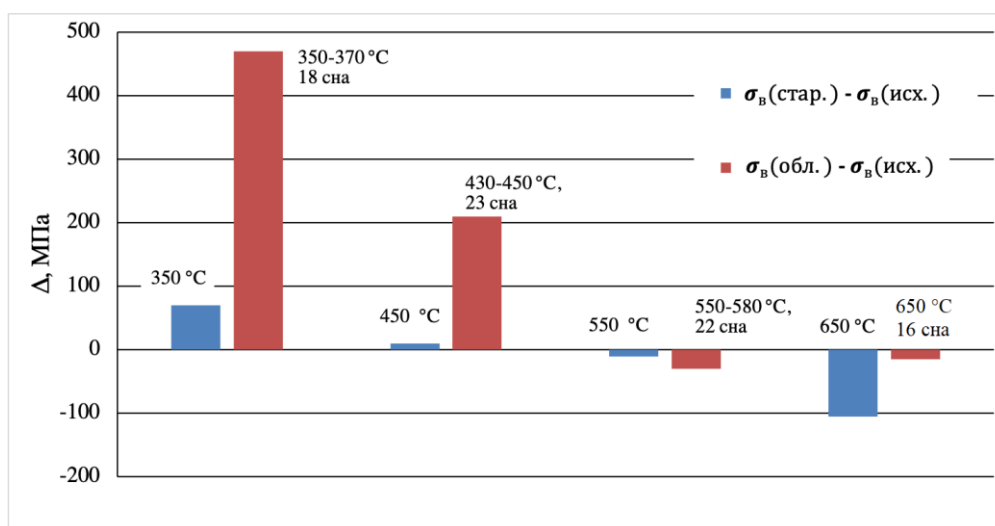
На рисунках 5.1 а, б представлены диаграммы изменения значений предела прочности труб в интервале 350-650 °С после облучения и после термического старения в течение ~14000 ч относительно исходного состояния. Старение проводилось на трубах тех же партий, из которых были изготовлены оболочки твэлов. Из рисунков видно, что наибольшее увеличение прочностных характеристик наблюдается при облучении в интервале 350-460 °С, что в большей степени связано накоплением радиационных дефектов, в частности дисперсных дислокационных петель, а также радиационно-индуцированных нанокластеров [124]. Кроме того, повышенные значения характеристик прочности могут быть связаны с науглероживанием материалов оболочек с внутренней стороны, что происходит в результате их взаимодействия с компонентами

и примесями СНУП топлива [125]. При этом оболочки твэлов из сталей ЭК181 и ЧС139 показали наличие запаса пластичности после облучения в низкотемпературном интервале.

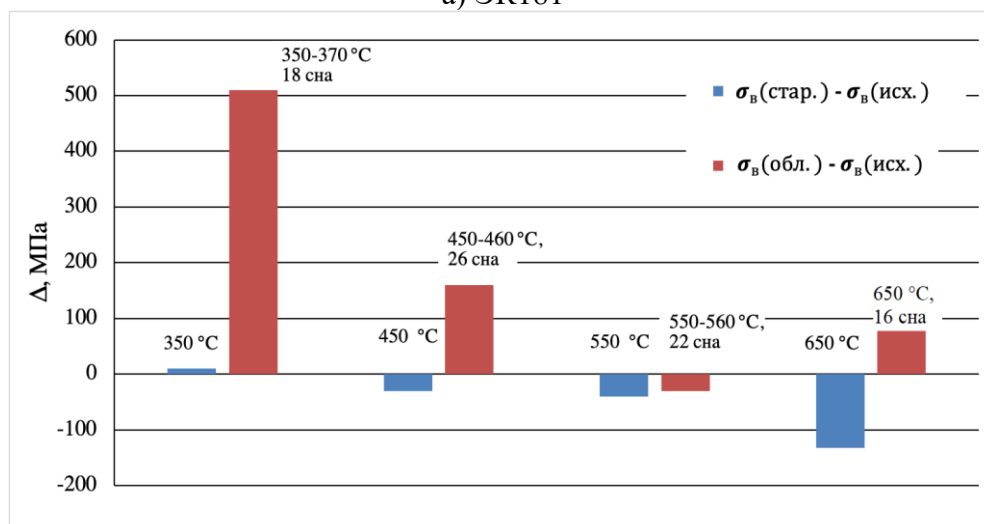
Для оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 при температурах 550-580 °С предел прочности после старения и облучения находятся на уровне исходного состояния.

При температуре 650 °С для состояния после термического старения характерно снижение прочностных свойств относительно исходного состояния, в основном, в результате перестройки субзеренной структуры и коагуляции карбидов (Глава 3).

Прочностные свойства после облучения при 650 °С для стали ЭК181 находятся на уровне исходного состояния, для стали ЧС139 наблюдается упрочнение, что может быть связано с интенсивным образованием радиационно-индуцированных фаз при данной температуре.



а) ЭК181



б) ЧС139

Рисунок 5.1 –Изменение прочности образцов оболочечных труб из сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после старения и после облучения относительно исходного состояния при температурах 350-650 °С

Полученные результаты механических характеристик позволили обосновать продление испытаний твэлов с оболочками их сталей ЭК181 и ЧС139 в реакторе БОР-60. Достигнуто максимальное выгорание топлива 7,7 % т.а. и максимальная повреждающая доза 34,6 сна.

5.2 Испытания образцов из стали ЧС139 в составе материаловедческой сборки реактора БН-600

В материаловедческой сборке МС-2 в активной зоне реактора БН-600 в течение семи микрокампаний (1021 эфф.суток/~24500 ч) были облучены образцы из ферритно-мартенситных сталей, в частности из стали ЧС139, до максимальной повреждающей дозы ~135 сна. Эксперимент по облучению образцов в материаловедческой сборке позволяет получить данные по набуханию, физическим свойствам, механическим свойствам сталей, а также поведению под облучением сварных соединений образцов. Полученные данные могут быть использованы для обоснования работоспособности новых конструкционных материалов ферритно-мартенситного класса в качестве материалов оболочек твэлов перспективных быстрых реакторов.

Одной из основных характеристик конструкционного материала для оболочек твэлов является его склонность к набуханию. Оценка набухания проводилась на цилиндрических образцах с помощью определения их плотности методом гидростатического взвешивания. По результатам определения плотности рассчитывалось радиационное набухание S по формуле:

$$S = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho}, \quad (5.1)$$

где ρ_0 – плотность необлученного образца, г/см³; ρ – плотность облученного образца, г/см³.

Показано, что в области максимальной повреждающей дозы ~135 сна при температурах 450-460 °С плотность составила $7,83 \pm 0,01$ г/см³, что практически совпадает с плотностью необлученных исходных образцов стали (7,81 г/см³). Таким образом, набухание стали ЧС139 после облучения в диапазоне температур максимального набухания по данным гидростатических измерений не превышает 0,1 % [126].

Для определения герметичности облученных образцов под давлением было проведено измерение внутреннего давления аргона методом прокола на расстоянии 5 мм от сварного шва. Исследования показали, что все образцы сохранили герметичность. Это также подтверждают результаты металлографических исследований сварных швов образцов под давлением. Все исследованные сварные соединения продемонстрировали отсутствие недопустимых дефектов сварки. Таким образом, сварные соединения сохранили герметичность независимо от внутреннего давления при облучении.

Результаты измерения диаметра трубчатых образцов под давлением показали, что диаметр рабочей части облученных образцов изменяется в диапазоне 6,88–6,92 мм, при значениях в исходном состоянии 6,88–6,91 мм. Таким образом, образцы под давлением из стали ЧС139 сохранили исходные размерные параметры, их рабочая часть не претерпела изменений.

Исследование структуры образцов от оболочечных труб из стали ЧС139 после облучения

Структурные исследования проводились на облученных образцах из стали ЧС139, вырезанных из рабочей части трубчатых образцов под давлением (с окружными напряжениями 30 и 50 МПа), после облучения при температуре 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна.

На рисунках 5.2 а, б представлены изображения тонкой структуры стали ЧС139 после облучения. Из рисунков видно, что структура стали после облучения также, как и в исходном состоянии (раздел 3), представляет собой сорбит. Границы бывших аустенитных зерен и мартенситных реек декорированы, в основном, выделениями карбидов типа $M_{23}C_6$, содержащих в своем составе Cr-W-V-Mo (рисунок 5.3). Размер карбидов этого типа варьируется от 50 до 300 нм, и незначительно изменяется по сравнению с исходным состоянием. В структуре стали, как и в исходном состоянии, присутствуют дисперсные карбонитриды на основе V, Mo, W, равномерно распределенные в объеме металла (рисунок 5.4)

Изображения структуры демонстрируют, что несмотря на длительность испытаний под облучением (~24500 ч) тонкая структура стали сохраняет свою ориентацию по бывшим мартенситным рейкам (рисунок 5.2 б).

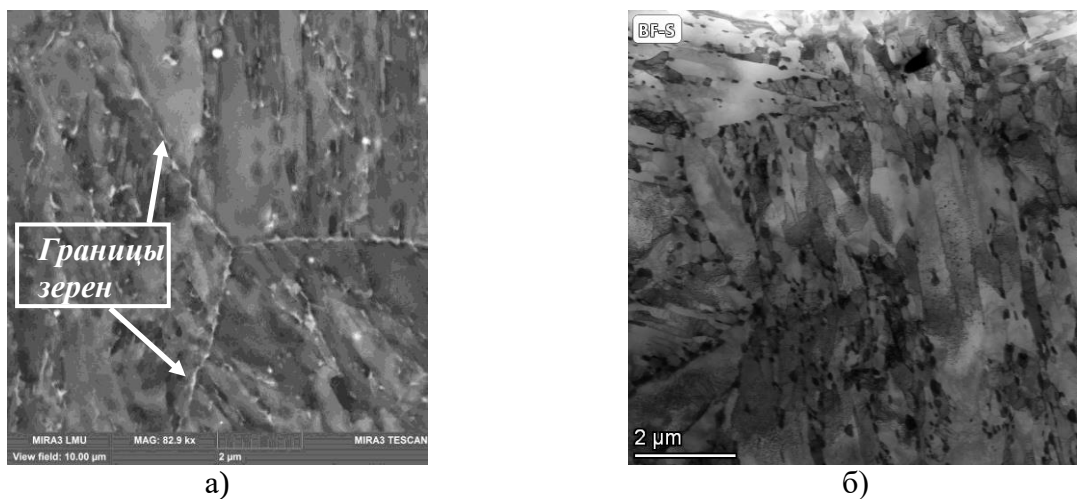


Рисунок 5.2 – Типичная структура стали ЧС139 после облучения при температуре 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна: (а) общий вид, СЭМ, (б) реечная структура, ПЭМ

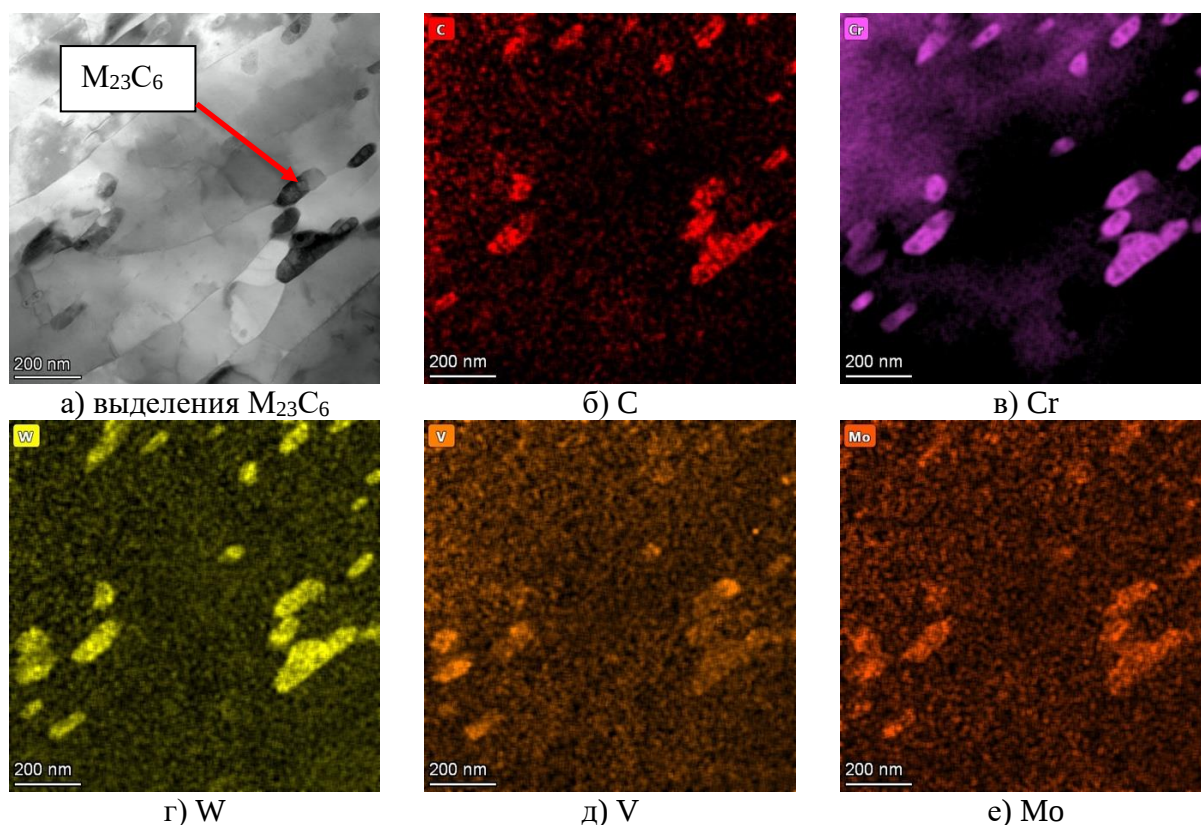


Рисунок 5.3 - Светлопольное STEM-изображение с выделениями карбидов типа $M_{23}C_6$ по границам бывших мартенситных реек (а) и карты распределения легирующих элементов С, Cr, W, V, Mo (б-е) в структуре стали ЧС139 после облучения при температуре 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна, ПЭМ

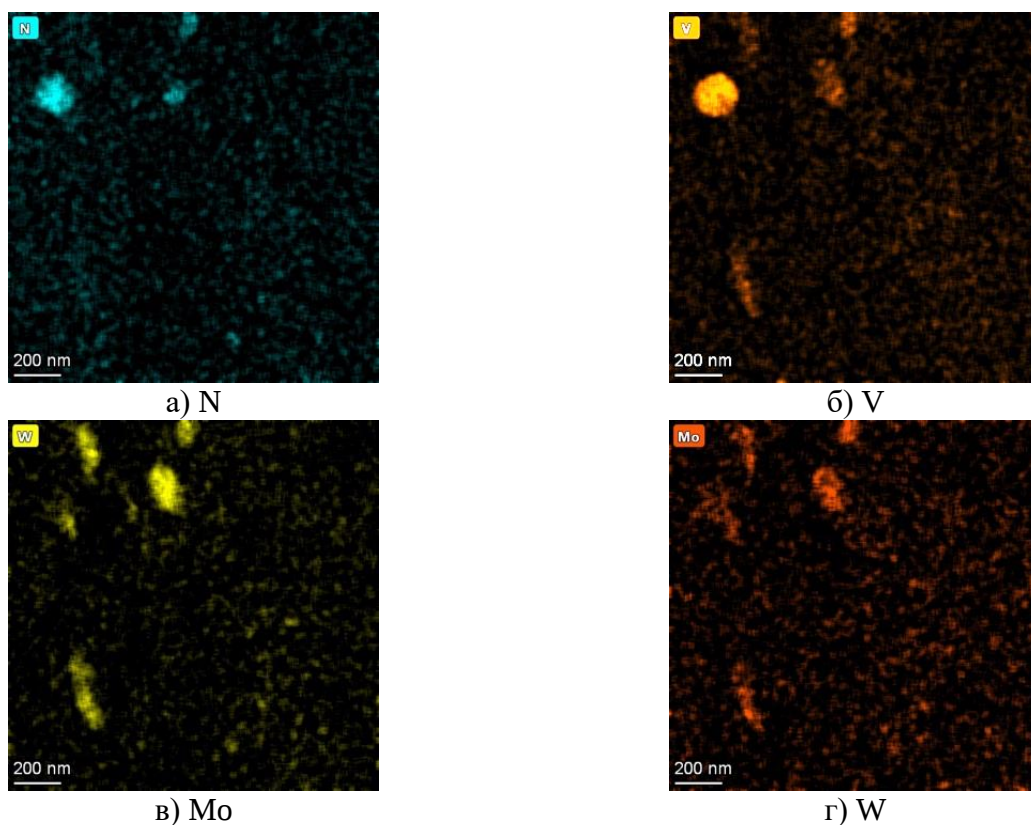
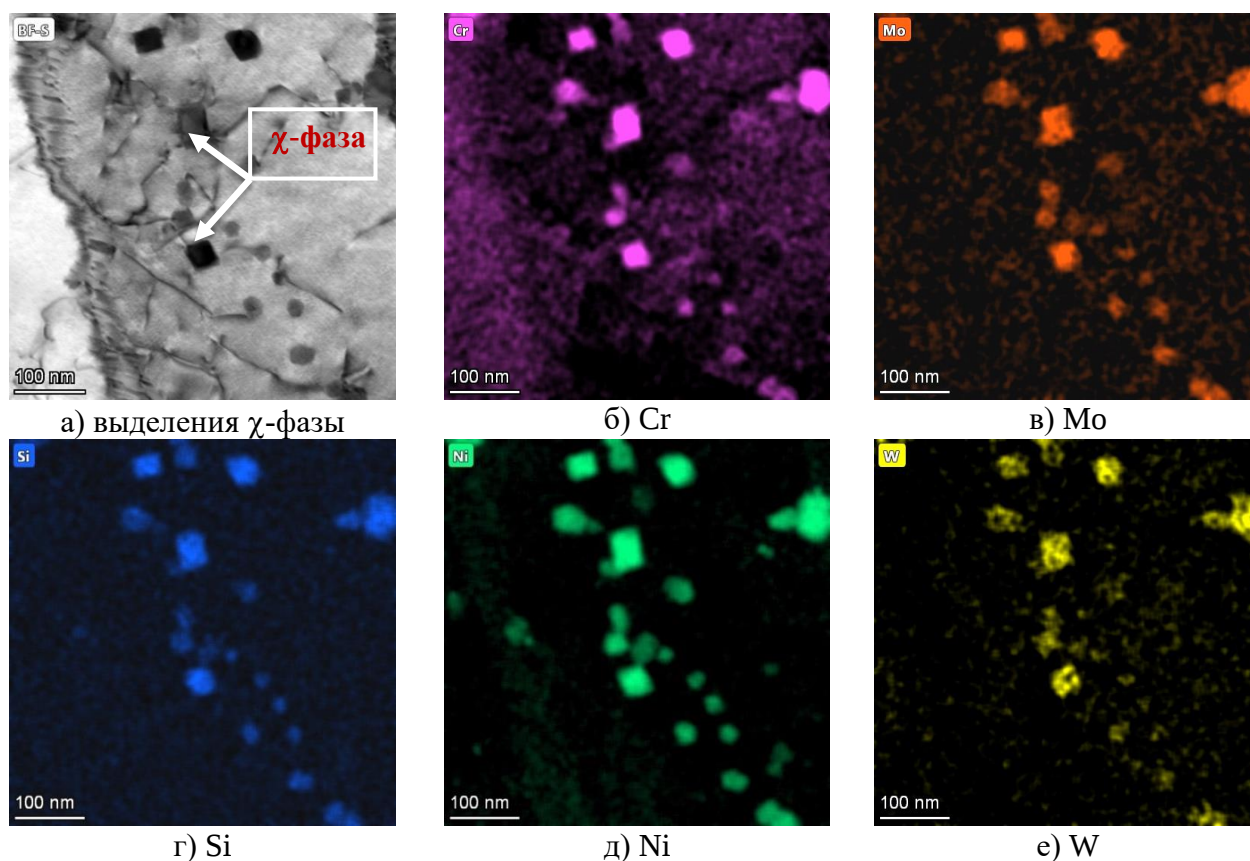
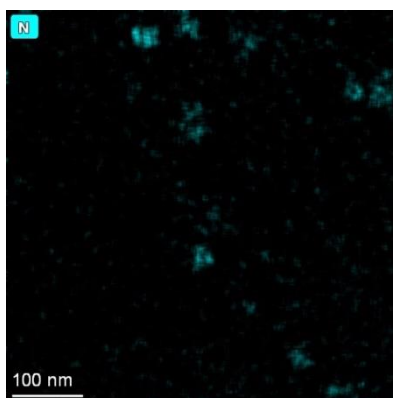


Рисунок 5.4 - Карты распределения легирующих элементов N, V, Mo, W, входящих в состав карбонитридов, в структуре стали ЧС139 после облучения при температуре 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна, ПЭМ

Основные структурные преобразования в процессе облучения стали ЧС139 затрагивают субструктуру: происходит перестройка дислокационной структуры, миграция малоугловых границ с образованием новых субзерен. В пределах одного мартенситного пакета размер бывших реек увеличивается по сравнению с исходным состоянием (0,15-0,5 мкм) и варьируется от 0,2 до 0,8 мкм. В некоторых участках структуры внутри бывших мартенситных реек наблюдается образование субзерен (рисунок 5.2 б), их размеры 130-300 нм.

Фазовые преобразования, в том числе формирование радиационно-индуцированных фаз иллюстрируют карты распределения элементов, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Из рисунка 5.5 видно, что кроме карбидов типа $M_{23}C_6$ и карбонитридов $M(C,N)$, в структуре стали по границам и внутри бывших мартенситных реек выделяется радиационно-индуцированная интерметаллидная фаза типа χ размером около 50 нм, имеющая переменный состав (Cr-Mo-Ni-Si-W-N).

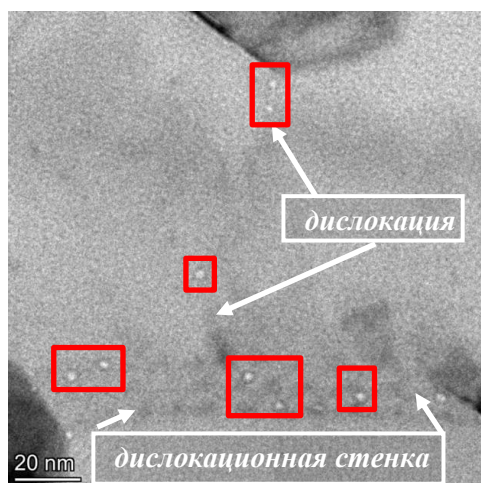




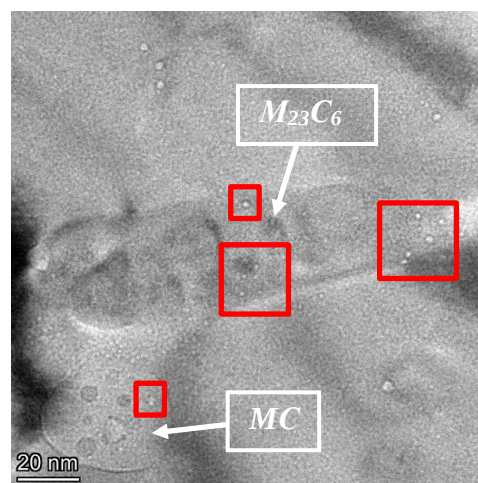
ж) N

Рисунок 5.5 – Светлопольное STEM-изображение с выделениями χ -фазы внутри бывших мартенситных реек (а) и карты распределения легирующих элементов Cr, Mo, Si, Ni, W, N (б-ж) в структуре стали ЧС139 после облучения при 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна, ПЭМ

Радиационно-индуцированная пористость материала оболочек наблюдалась в виде пор размером 1-3 нм (рисунки 5.6 а, б), концентрация пор $\sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Поры локализованы преимущественно на дефектах кристаллической структуры и образуют различного типа скопления, например, линейного на свободных дислокациях или двумерные на дислокационных стенках и границах зерен, объемные на межфазных границах. Из рисунка 5.6 б видно, что крупные карбиды являются подложкой для выделения более дисперсных фаз.



а)



б)

Рисунок 5.6 – Мелкие радиационно-индуцированные поры (выделенные области) на дислокациях (а) и межфазных границах (б) в структуре стали ЧС139 после облучения при 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна, ПЭМ

Результаты испытаний на растяжение кольцевых образцов

Кратковременные механические свойства при одноосном растяжении определяли на кольцевых образцах высотой 2,5 мм и 2,1 мм, вырезанных из рабочей части трубчатых образцов

под давлением аргона 0-50 МПа и патрубка из стали ЧС139, соответственно, при комнатной температуре и температурах облучения.

Отметим, что в структуре стали под облучением одновременно протекают несколько взаимосвязанных процессов, обусловленных влиянием высокотемпературного облучения быстрыми нейтронами на зарождение вакансий, межузельных атомов, формирование дислокационных петель и сеток, а также на выделение радиационно-индуцированных фаз и карбидные превращения. Упрощенная результирующая схема такого комплексного влияния в технико-практическом аспекте может быть представлена двумя обобщениями, как итогами структурных преобразований:

- структурно-фазовые превращения при длительном термическом воздействии (до 1021 эфф.суток), которые вносят вклад в разупрочнение материала;
- структурно-фазовые превращения при воздействии облучения до высоких повреждающих доз (до ~ 130 сна), способствующие упрочнению материала.

Облучение при 600 °С до высоких повреждающих доз, в частности до ~ 130 сна, принципиально и существенно воздействует на изменения дислокационной структуры и фазового состава стали. В процессе облучения происходит упрочнение материала за счет выделения радиационно-индуцированной χ -фазы размером около 50 нм, формирования дислокационных стенок и образования радиационно-индуцированных пор размером 1-3 нм.

В результате таких преобразований, значения предела прочности стали после облучения меняются незначительно по сравнению с исходным состоянием (рисунок 5.7), как при комнатной температуре испытания, так и при температуре испытания равной температуре облучения $T_{\text{исп}}=T_{\text{обл}}$ (рисунок 5.8). Отмечено, что при комнатной температуре испытания пластичность стали после облучения, оцененная величиной относительного удлинения, снижается по сравнению с исходным состоянием с 13 до 6 %. При $T_{\text{исп}}=T_{\text{обл}}$ наблюдается увеличение относительного удлинения стали до 9 %.

Исследования механических свойств показали, что значения прочностных характеристик исследуемых образцов из стали ЧС139 (патрубки и трубчатые образцы под давлением 0-50 МПа), облученных при 600 °С до повреждающей дозы ~ 130 сна, совпадают в пределах погрешности определения величин. Таким образом, совокупность результатов измерения кратковременных механических свойств, а также данных об измерении диаметра образцов под давлением (образцы сохранили исходные размерные параметры, их рабочая часть не претерпела изменений) указывают на то, что в данных условиях облучения напряжения до 50 МПа не оказывают существенного влияния на скорость ползучести труб из стали ЧС139.

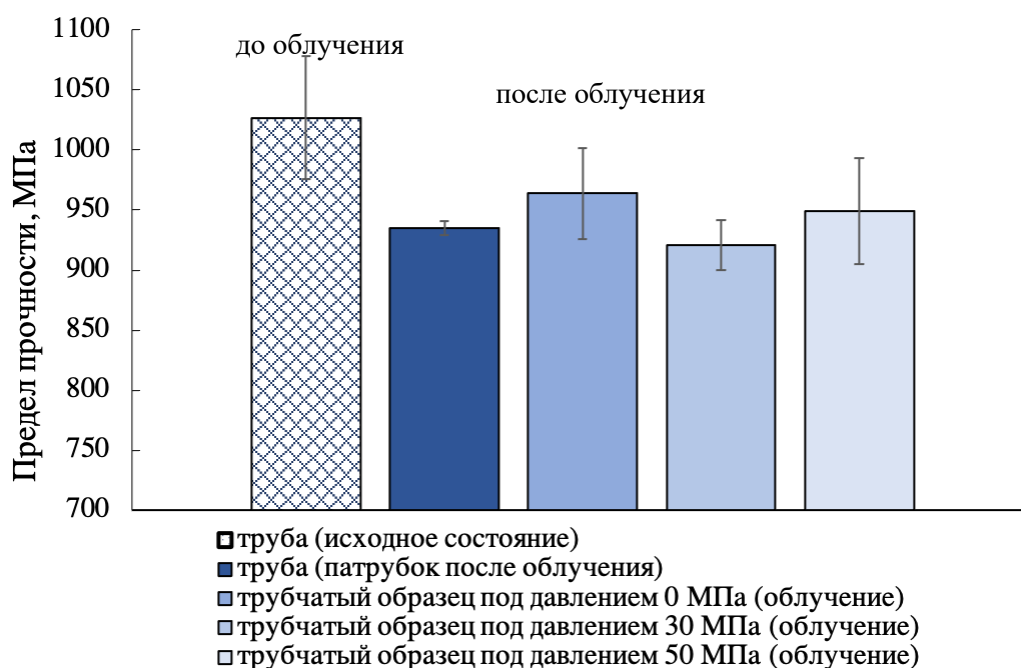


Рисунок 5.7 – Значения предела прочности при комнатной температуре испытания кольцевых образцов от оболочечных труб из стали ЧС139 в исходном состоянии и после облучения при 600 °С, ~130 сн

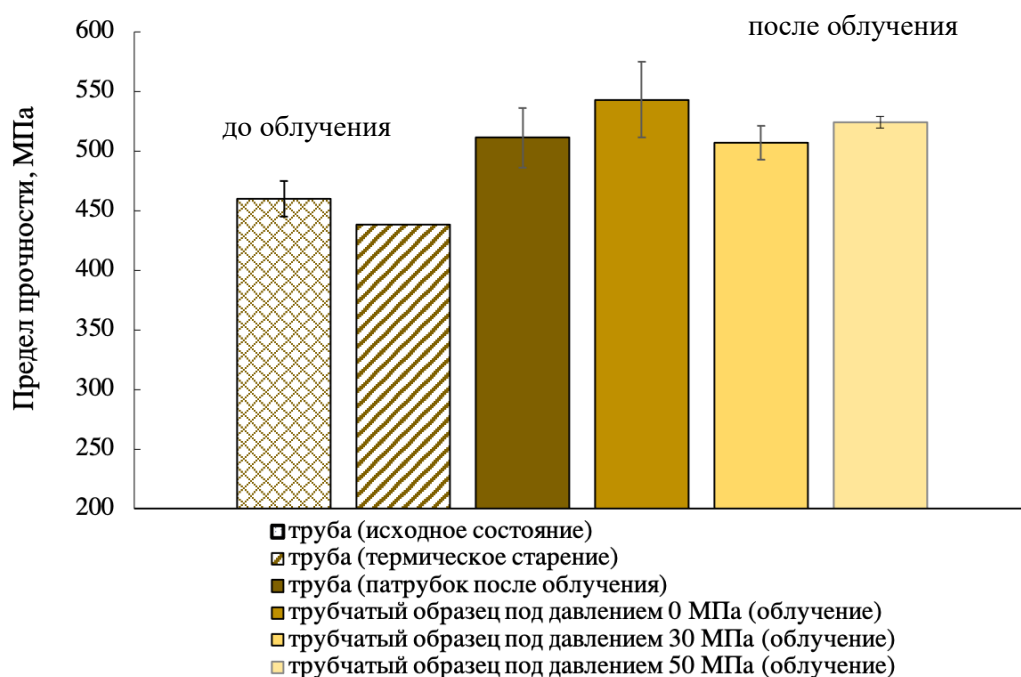


Рисунок 5.8 - Значения предела прочности при температуре испытаний 600 °С кольцевых образцов от оболочечных труб из стали ЧС139 в исходном состоянии (экспериментальное значение), после старения при 600 °С, 22000 ч (расчетное значение) и облучения при 600 °С, ~130 сн (экспериментальные значения)

Расчетный предел прочности труб (формула 3.2) при температуре испытания 600 °С после старения при 600 °С в течение 22000 ч равен 438 МПа. Из рисунка 5.8 видно, что в результате облучения при 600 °С среднее значение предела прочности труб варьируется от 507 до 543 МПа.

Таким образом, значения предела прочности после облучения выше на ~20 % по сравнению с расчетным значением предела прочности после старения, что связано с упрочнением, возникающим в процессе облучения.

Таким образом, особенности структурно-фазового состояния стали ЧС139 обеспечивают сохранение высокого уровня механических свойств после облучения при исследованных дозо-температурных параметрах (600 °С, ~130 сна).

Выводы к главе 5

1. Трубы Ø 6,9×0,4 мм из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленные с применением технологии скоростной закалки, использованы в качестве оболочек экспериментальных твэлов с нитридным уран-плутониевым топливом облучательного устройства ОУ-10 и облучены в реакторе БОР-60 при температурах 350-650 °С до максимального выгорания топлива 7,7 % т.а. и максимальной повреждающей дозы 34,6 сна.

2. Результаты испытаний на растяжение образцов от оболочек экспериментальных твэлов из сталей ЭК181 и ЧС139 после первого этапа облучения в реакторе БОР-60 (повреждающая доза 26,6 сна, выгорание топлива 6,09 % т.а.) показали:

- при температуре 350-460 °С происходит упрочнение материала оболочек твэлов. При этом оболочки твэлов из сталей ЭК181 и ЧС139 показали наличие запаса пластичности в низкотемпературном интервале;

- при температуре 550-580 °С предел прочности труб из сталей ЭК181 и ЧС139 после старения и облучения находятся на уровне исходного состояния;

- при температуре 650 °С значение прочностных свойств стали ЭК181 после облучения находится на уровне исходного состояния, и увеличивается для стали ЧС139.

3. Образцы из стали ЧС139 облучены в составе материаловедческой сборки в реакторе БН-600 до повреждающих доз 130-135 сна. Получены данные по их распуханию, изменению структурно-фазового состояния и механических свойств:

- оценка распухания образцов с помощью определения их плотности методом гидростатического взвешивания показала, что в области максимальной повреждающей дозы ~135 сна при температурах 450-460 °С, распухание стали ЧС139 не превышает 0,1 %;

- радиационно-индуцированная пористость стали после облучения при 600 °С до повреждающей дозы ~130 сна характеризуется наличием пор размером 1-3 нм и их концентрацией $\sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Поры локализованы преимущественно на дефектах кристаллической структуры: свободных дислокациях, дислокационных стенках, границах зерен и межфазных границах;

- облучение при температуре 600°C до ~130 сна принципиально и существенно воздействует на изменения дислокационной структуры и фазового состава стали. По границам и внутри бывших мартенситных реек выделяется радиационно-индуцированная интерметаллидная фаза типа χ размером около 50 нм, имеющая переменный состав (Cr-Mo-Ni-Si-W-N).

Происходит перестройка дислокационной структуры, образование дислокационных стенок и миграция малоугловых границ с образованием новых субзерен. В структуре стали после облучения в пределах одного мартенситного пакета размер бывших реек увеличивается по сравнению с исходным состоянием с 0,15-0,5 до 0,2-0,8 мкм. В некоторых участках структуры внутри бывших мартенситных реек наблюдается образование субзерен, их размеры 130-300 нм.

Размер карбидов типа $M_{23}C_6$, варьируется от 50 до 300 нм и незначительно изменяется по сравнению с исходным состоянием. В структуре стали, как и в исходном состоянии, присутствуют дисперсные карбонитриды на основе V;

- особенности структурно-фазового состояния стали ЧС139 обеспечивают сохранение высокого уровня механических свойств после облучения при исследованных дозо-температурных параметрах. При комнатной температуре испытания предел прочности стали после облучения при 600°C до ~130 сна снижется на 10 % по сравнению с исходным состоянием.

Общие выводы

1. Установлены структурные характеристики и особенности оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 после заключительной термической обработки, включающей различную технологию закалки (технологии «VSQ» и «Атон») и последующего отпуска.

2. Показано, что структура сталей независимо от технологии заключительной термической обработки представляет собой сорбит, имеющий ориентацию бывших мартенситных реек. В пределах одного зерна наблюдается несколько мартенситных пакетов различной ориентации. В структуре стали ЭК181 содержится δ -феррит, объемная доля которого $5,0 \pm 0,5$ %, в структуре стали ЧС139 δ -феррит не зафиксирован.

Основные типы выделений в структуре обеих сталей: карбиды типа $M_{23}C_6$, имеющие дискообразную или округлую формы и выделяющиеся преимущественно по границам бывших аустенитных зерен и мартенситных реек, и дисперсные карбонитриды типа $V(C,N)$, которые равномерно распределены в структуре металла. Основными легирующими элементами в составе карбидов $M_{23}C_6$ являются Cr, Fe, W и V, для стали ЧС139 отмечено легирование Mo.

3. Установлено, что применение скоростных режимов закалки на установке «Атон» приводит к измельчению матричной структуры за счет формирования при нагреве мелкого зерна аустенита размером 12-14 мкм, при охлаждении реализация мартенситного превращения в объеме этих зерен ограничивает размер пакетов мартенсита; скоростной режим провоцирует также повышение дисперсности карбидов типа $M_{23}C_6$ и изменения их состава при последующем отпуске. Скоростная закалка положительно влияет на образование δ -феррита в структуре стали ЭК181. В результате зерна δ -феррита обособлены друг от друга, имеют округлую форму и равномерно распределены в объеме металла, в то время как при закалке в камерной печи «VSQ» δ -феррит имеет блочную форму.

4. Установлено, что дисперсность структуры в результате скоростной закалки по технологии «Атон» и последующего отпуска позволяет повысить кратковременные и длительные механические свойства оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 при максимальных рабочих температурах 670 и 700 °С:

- при температуре 700 °С предел прочности оболочечных труб повышается на ~20 % для стали ЭК181, и на ~30 % для стали ЧС139.

- для стали ЧС139 при температуре 670 °С и напряжениях 100 и 120 МПа длительная прочность, оцениваемая по параметру – время до разрушения, возрастает в 2 раза. Для стали ЭК181 при температуре 670 °С и напряжении 100 МПа время до разрушения возрастает в 1,5 раза.

Показано, что длительная прочность оболочечных труб из стали ЧС139 выше, чем из стали ЭК181. Максимальное время до разрушения образцов оболочечных труб было получено при режиме испытания 670 °С, 50 МПа и составило: для стали ЭК181 – 13036 ч, для стали ЧС139 – 18296 ч.

5. Проведена оценка термической стабильности оболочечных труб из сталей ЭК181 и ЧС139 в интервале температур 450-700 °С с выдержкой до 19000-22000 ч.

Установлено, что длительное термическое старение при температуре 450-550 °С не оказывает существенного влияния на преобразования тонкой структуры и карбидной фазы обеих сталей по сравнению с исходным состоянием.

Показано, что процессы разупрочнения, сопровождаемые формированием субзеренной структуры и коагуляцией карбидов типа $M_{23}C_6$, наиболее интенсивно протекают при температурах старения 650 и 700 °С и наблюдаются, начиная с выдержки 1000 ч:

- при температуре 650 °С и максимальной выдержке до 22000 ч в обеих сталях наблюдается как наличие областей с развитой субзеренной структурой, так и участки с сохранившейся речной структурой мартенситного рельефа;

- при температуре 650 °С в структуре стали ЭК181 средний размер карбидов типа $M_{23}C_6$ увеличивается в течение первых 8000 ч старения, в интервале 8000-22000 ч процессы коагуляции замедляются. Для стали ЧС139 активная коагуляция карбидов продолжается во всем интервале старения от 1000 до 22000 ч;

- при температуре 650 °С и выдержке 3000 ч в структуре стали ЧС139 зафиксированы выделения фазы Лавеса $Fe_2(Mo, W)$ размером 0,5-1 мкм. При увеличении времени выдержки до 22000 ч ее размер не изменяется. В структуре стали ЭК181 фаза Лавеса не выявлена;

- при температуре 700 °С в сталях ЭК181 и ЧС139 в течение 1000 ч старения зафиксирована максимальная скорость коагуляции карбидов типа $M_{23}C_6$; после 19000 ч старения коагуляция карбидов приводит к росту их среднего размера более, чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием;

- при температуре 700 °С и выдержке 1000 ч размер образовавшихся субзерен ограничивается шириной бывших мартенситных рек; в процессе выдержки до 8000 ч происходит миграция субзеренных границ, после 19000 ч отмечено появление равноосных субзерен с областями свободными от дислокаций.

6. Установлено, что характерные зависимости механических свойств от температуры и времени старения являются следствием структурных превращений, приводящих к разупрочнению исследуемых сталей при температурах испытания 650 и 700 °С.

Максимальное снижение прочностных характеристик образцов оболочечных труб наблюдается при этих температурах в интервале 1000-8000 ч. С увеличением времени выдержки

до 19000-22000 ч прочностные свойства изменяются в пределах погрешности измерения. Максимальное снижение величины предела прочности после старения по сравнению с исходным состоянием составило: при 650 °С - 25-30 %; при 700 °С - 45-50 %.

7. Обоснованы и реализованы режимы термической обработки (режим промежуточного отжига, способ и режим закалки, режим отпуска) в термомеханических циклах изготовления опытных партий оболочечных труб четырех типоразмеров из сталей ЭК181 и ЧС139 на базе АО «МСЗ».

Показано, что технология термической обработки с применением скоростной закалки на установке «Атон» с индивидуальной обработкой каждой трубы в партии, стабильно обеспечивает равномерность структуры и свойств по всей длине трубы и от одной трубы в партии к другой. Это является одним из достоинств использования такой технологии при производстве труб.

8. Технология изготовления особотонкостенных оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 в оптимизированном структурно-фазовом состоянии обеспечивает соответствие всех изготовленных партий труб требованиям технических условий 8009.00.043ТУ (АО «МСЗ»).

9. Полученные данные по механическим свойствам оболочечных труб из сталей ЭК181, ЧС139 использованы в расчетных исследованиях по обоснованию работоспособности ТВЭЛов с оболочками из этих сталей при разработке технического проекта на ТВЭЛ типа БН-1200М со СНУП топливом.

10. Трубы Ø 6,9×0,4 мм из сталей ЭК181 и ЧС139, изготовленные с применением технологии скоростной закалки на установке «Атон», использованы в качестве оболочек экспериментальных ТВЭЛов с нитридным уран-плутониевым топливом облучательного устройства ОУ-10 и облучены в реакторе БОР-60 при температурах 350-650 °С до максимального выгорания топлива 7,7 % т.а. и максимальной повреждающей дозы 34,6 сна.

11. Послерadiационные исследования образцов из стали ЧС139, облученных в составе материаловедческой сборки в активной зоне реактора БН-600 показали:

- при температурах 450-460 °С в области максимальной повреждающей дозы ~135 сна радиационное распухание стали ЧС139 не превышает 0,1 %;

- при температуре 600 °С и дозе ~130 сна наблюдается существенное изменение дислокационной структуры и фазового состава образцов от оболочечных труб. Отмечается выделение радиационно-индуцированной χ -фазы размером около 50 нм, формирование радиационно-индуцированных пор размером 1-3 нм на дислокациях, границах зерен и межфазных границах. Происходит перестройка дислокационной структуры, образование дислокационных стенок и миграция малоугловых границ с образованием новых субзерен;

- после облучения сохраняется высокий уровень прочностных характеристик материала за счет дисперсных карбонитридных фаз, образования в структуре дислокационных стенок, радиационно-индуцированных пор нанометрического размера и выделения радиационно-индуцированной χ -фазы.

Список сокращений и условных наименований

БН – быстрый натриевый реактор;
НТД – научно-техническая документация;
НТРО – низкотемпературное радиационное охрупчивание;
ОЦК – объемно-центрированная кубическая;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
Сна – смещение на атом;
СНУП – смешанное нитридное уран-плутониевое (топливо);
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТВС – тепловыделяющая сборка;
Т.а. – тяжелый атом;
ТМО – термомеханическая обработка ;
Т/о – термическая обработка;
ФРО – функции распределения ориентаций;
AR – austenitization heat treatment;
HAT – higher austenitization temperature;
SPCT – small punch creep test;
TMT – thermomechanical treatment.

Список использованных источников

- 1 Ф.Г. Решетников, Ф.М. Митенков, М.Ф. Троянов. Состояние и перспективы разработки радиационно-стойких конструкционных материалов для активных зон быстрых реакторов в СССР // Труды Международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта. 1990. Т.1. С. 15-23.
- 2 М.В. Леонтьева-Смирнова [и др]. Разработка конструкционных материалов для активных зон реакторов на быстрых нейтронах // Тезисы докладов Научно-технической конференции «Ядерное топливо нового поколения для АЭС», Москва. 2012. С. 53
- 3 П.С. Долматов, В.В. Попов, М.Я. Хмелевский. О возможности использования при повышенных температурах сталей ферритно-мартенситного класса в качестве оболочек твэлов в реакторах на быстрых нейтронах // Труды Международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта. 1990. Т.7. С. 174-180.
- 4 Иолтуховский А.Г., Бибилашвили Ю.К., Решетников Ф.Г. Конструкционные материалы ТВЭЛов и ТВС // Машиностроение (энциклопедия), том IV-25, Машиностроение ядерной техники, книга 1. 2005. С. 455.
- 5 R.Odette, S. Zinkle. Structural Alloys for Nuclear Energy Applications // Elsevier. 2019. P. 673
- 6 F. Garner. Irradiation performance of cladding and structural steels in liquid metal reactors // Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. VCH Publishers. 1994. V. 10A. Pp. 419-543.
- 7 Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов // Наукова Думка. 2006. С. 376
- 8 V. Karthik [et al.]. Austenitic Stainless Steels for Fast Reactors - Irradiation Experiments, Property Evaluation and Microstructural Studies // Energy Procedia. 2011. V. 7. Pp. 257-263
- 9 Митрофанова Н.М. [и др]. Конструкционные материалы оболочек твэлов и чехлов ТВС реактора БН-600 // Известия ВУЗов. Ядерная энергетика. 2011. 1. С. 211-223.
- 10 I. Yamagata, N. Akasaka. Swelling Behaviors in a Fuel Assembly for the Wrapping Wire and Duct Made of Modified 316 Austenitic Stainless Steel // Journal of Nuclear Science and Technology. 2010. V. 47(10). Pp. 898-907
- 11 Н.М. Митрофанова, Т.А. Чурюмова. Сталь ЭК164 – конструкционный материал оболочек твэлов реакторов БН // Вопросы атомной науки и техники, серия Материаловедение и новые материалов. 2019. № 2 (98). С. 100-109
- 12 R.L. Klueh, A.T. Nelson. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // Journal of Nuclear Materials. 2007. V. 371. Pp. 37–52

- 13 J. Van den Bosch [et al.]. Production and preliminary characterization of ferritic–martensitic steel T91 cladding tubes for LBE or Pb cooled nuclear systems // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. V. 415. Pp. 276-283
- 14 C. Cabet [et al.]. Ferritic-martensitic steels for fission and fusion applications // *Journal of Nuclear Materials*. 2019. V. 523. Pp. 510-537
- 15 R. L. Klueh and D. R. Harries. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications // *ASTM*. 2001. P. 220
- 16 S. N. Rosenwasser [et al.]. The application of martensitic stainless steels in long lifetime fusion first wall/blankets // *Journal of Nuclear Materials*. 1979. V. (85-86). Pp. 177-182
- 17 R. L. Klueh, K. Ehrlich, F. Abe. Ferritic/martensitic steels: promises and problems // *Journal of Nuclear Materials*. 1992. V. (191-194). Pp. 116-124
- 18 P. Dubuisson [et al.]. Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor Phénix // *Journal of Nuclear Materials*. 1993. V. 205. Pp. 178-189
- 19 E. Bloom [et al.]. Low Activation Materials for Fusion Applications // *Journal of Nuclear Materials*. 1984. V. 122 (1-3). Pp. 17-26
- 20 G. J. Butterworth, O. N. Jarvis. Comparison of transmutation and activation effects in five ferritic alloys and aisi 316 stainless steel in a fusion neutron spectrum // *Journal of Nuclear Materials*. 1984. V. (982-988). Pp. 122-123
- 21 J. Yu, Q. Huang, F. Wan. Research and development on the China low activation martensitic steel (CLAM) // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. V. (367–370). Pp. 97–101
- 22 Y. Yano [et al.]. Tensile properties and hardness of two types of 11Cr-ferritic/martensitic steel after aging up to 45000 h // *Nuclear Materials and Energy*. 2016. V. 9. Pp. 324–330
- 23 Патент РФ № 2211878 «Малоактивируемая жаропрочная радиационностойкая сталь»
- 24 Патент РФ № 2218445 «Жаропрочная радиационно-стойкая сталь»
- 25 М.В. Леонтьева-Смирнова [и др.]. Свариваемость жаропрочных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139 // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Термоядерный синтез*. 2011. № 4. С. 14-20
- 26 Н.С. Николаева [и др.]. Оптимизация технологии термической обработки оболочечных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181, ЧС139 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы*. 2013. Выпуск 2 (75). С. 45-58
- 27 A. G. Ioltukhovskiy [et al.]. Metallurgical aspects of possibility of 9–12% chromium steel application as a structural material for first wall and blanket of fusion reactors // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. V. (233-237). Pp. 299-304.

28 A. G. Ioltukhovskiy [et al.]. Influence of operation conditions on structure and properties of 12% Cr steels as candidate structural materials for fusion reactor // Journal of Nuclear Materials. 1998. V. (258-263). Pp. 1312-1318.

29 В.П. Тарасиков [и др.]. Влияние нейтронного облучения на физико-механические свойства сталей и сплавов отечественных ядерных реакторов // Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2020. С. 624

30 Николаева Н.С. [и др.], Особенности формирования структурного состояния сварных соединений ферритно-мартенситной стали ЭП823 в термическом цикле аргонодуговой сварки // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2022. 1 (112). С. 27-39

31 Гуляев А.П. Металловедение // Москва: Металлургия. 1986. С. 544

32 С.З. Бокштейн. Строение и свойства металлических сплавов // Москва: Металлургия. 1971. С. 496

33 К.А. Ланская. Высокохромистые жаропрочные стали // Москва: Металлургия. 1976. С. 216

34 X. Zhou [et al.]. Phase Transformation Behavior and Microstructural Control of High-Cr Martensitic/Ferritic Heat-resistant Steels for Power and Nuclear Plants: A Review // Journal of Materials Science & Technology, 2015. V. 31. Pp. 235-242

35 P. Wang [et al.]. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel // Materials Science and Engineering: A. 2010. V. 527. Pp. 3210-3216

36 J. Qiu [et al.]. Effect of direct and reheated quenching on microstructure and mechanical properties of CLAM steels // Journal of Nuclear Materials. 2010. V. 407. Pp. 189-194

37 Xiaosheng Zhou [et al.]. Effects of cooling rates on δ -ferrite/ γ -austenite formation and martensitic transformation in modified ferritic heat resistant steel // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 125. Pp. 354-360

38 L.Tan, Y.Yang, J.T.Busby. Effects of alloying elements and thermomechanical treatment on 9Cr Reduced Activation Ferritic-Martensitic (RAFM) steels // Journal of Nuclear Materials. 2013. V. 442. Pp.13-17

39 J.Hoffmann [et al.]. Improvement of reduced activation 9 % Cr steels by ausforming // Nuclear Materials and Energy. 2016. V. 6. Pp. 12-17

40 C. Cristalli [et al.]. Development of innovative steels and thermo-mechanical treatments for DEMO high operating temperature blanket options // Nuclear Materials and Energy. 2018. V. 16. Pp. 175-180

41 J.Vivas [et al.]. Importance of austenitization temperature and ausforming on creep strength in 9Cr ferritic/martensitic steel // Scripta Materialia. 2018. V. 153. Pp. 14-18

42 D. Rojas [et al.]. Effect of processing parameters on the evolution of dislocation density and subgrain size of a 12% Cr heat resistant steel during creep at 650 °C // *Materials Science and Engineering A*. 2011. V. 528. Pp. 1372–1381

43 P. Prakash [et al.]. Effect of thermo-mechanical treatment on tensile properties of reduced activation ferritic-martensitic steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. V. 724. Pp. 171-180

44 X. Hu [et al.]. Evolution of microstructure and changes of mechanical properties of CLAM steel after long-term aging // *Materials Science & Engineering A*. 2013. V. 586. Pp. 253–258

45 X. Xiao [et al.]. Microstructure Stability of V and Ta Microalloyed 12%Cr Reduced Activation Ferrite/Martensite Steel during Long-term Aging at 650 °C // *Journal of Materials Science & Technology*. 2015. V. 31. Pp. 311-319

46 H. Ghassemi-Armaki [et al.]. Static recovery of tempered lath martensite microstructures during long-term aging in 9–12% Cr heat resistant steels // *Materials Letters*. 2009. V. 63. Pp. 2423–2425

47 Yuantao Xu [et al.]. The effect of microstructure evolution on the mechanical properties of martensite ferritic steel during long-term aging // *Acta Materialia*. 2017. V. 131. Pp. 110-122

48 K. Shiba [et al.]. Long-term properties of reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion reactor blanket system // *Fusion Engineering and Design*. 2011. V. 86. Pp. 2895-2899

49 A.Schneider, G.Inden. Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels // *Acta Materialia*. (2005). V. 53. Pp. 519-531

50 O.Prat [et al.]. Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations // *Acta Materialia*. 2010. V. 58. Pp. 6142-6153

51 H. Cui [et al.]. Precipitation behavior of Laves phase in 10 % Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure // *Materials Science and Engineering: A*. V. 527 (29-30). Pp. 7505-7509

52 O. Prat [et al.]. The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9 % Cr heat resistant steels // *Intermetallics*. 2013. V. 32. Pp. 362-372

53 H. Tanigawa [et al.]. Status and key issues of reduced activation ferritic/martensitic steels as the structural material for a DEMO blanket // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. V. 417. Pp. 9-15

54 R.L. Klueh, K. Shiba, M.A. Sokolov. Embrittlement of irradiated ferritic/martensitic steels in the absence of irradiation hardening // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. V. 377. Pp. 427-437

55 P. Fernández [et al.]. Grain boundary microchemistry and metallurgical characterization of Eurofer'97 after simulated service conditions // *Journal of Nuclear Materials*. 2004. V. (329–333). Pp. 273-277

56 Кайбышев Р.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // Физика металлов и металловедение. 2010. Том 109 (2). С. 200-215.

57 Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография // Москва: МИСИС. 1994. С. 480

58 Kaibyshev R., Kazakulov I. Deformation behavior of Fe- 3Si steel // Materials Science and Technology. 2004. V. 20. Pp. 221-228.

59 А.Г. Иолтуховский [и др.]. Зернограницные диффузионно-контролируемые процессы и ползучесть материалов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками // Сборник трудов МАЯТ-ТЕМЭК. 2004. Выпуск 2 (63). С. 156-162

60 R.L. Klueh. Reduced-activation steels: Future development for improved creep strength // Journal of Nuclear Materials. 2008. V. 378. Pp. 159–166

61 J. Vivas [et al.]. Effect of ausforming temperature on creep strength of G91 investigated by means of Small Punch Creep Tests // Materials Science & Engineering A. 2018. V. 728. Pp. 259–265

62 Y. Tsuchida, K. Okamoto, Y. Tokunaga. Improvement of Creep Rupture Strength of High Cr Ferritic Steel by Addition of W // ISIJ International. 1995. V. 35 (3). Pp. 317-323

63 F. Masuyama. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels // 2001. V. 41 (6). Pp. 612-625

64 P. Hu [et al.]. Microstructure Evolution of a 10Cr Heat-Resistant Steel during High Temperature Creep // Journal of Materials Science & Technology. 2011. V. 27(4). Pp. 344-351

65 Takashi Onizawa [et al.]. Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steel // Nuclear Engineering and Design. 2008. V. 238. Pp. 408-416

66 F. Abe. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // Science and Technology of Advanced Materials. 2008. (9). 013002.

67 R.L. Klueh, N. Hashimoto, P.J. Maziasz. Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels // Scripta Materialia. 2005. V. 53. Pp. 275–280

68 S. Hollner [et al.]. High-temperature mechanical properties improvement on modified 9Cr–1Mo martensitic steel through thermomechanical treatments // Journal of Nuclear Materials. 2010. V. 405. Pp. 101-108

69 R.L. Klueh, N. Hashimoto, P.J. Maziasz. New nano-particle-strengthened ferritic/martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment // Journal of Nuclear Materials. 2007. V. (367–370). Pp. 48-53

70 J. Vivas [et al.]. Nano-precipitation strengthened G91 by thermo-mechanical treatment optimization // Metall. Mater. Trans. A. 2016. V. 47 (11). Pp. 1-8

71 L. Tan, L.L. Snead, Y. Katoh. Development of new generation reduced activation ferritic-martensitic steels for advanced fusion reactors // *Journal of Nuclear Materials*. 2016. V. 478. Pp. 42-49

72 L. Tan, Y. Katoh, L.L. Snead. Development of castable nanostructured alloys as a new generation RAFM steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. V. 511. Pp. 598-604

73 A.M. Dvoriashin [et al.]. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic-martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors // *Journal of Nuclear Materials*. 2004. V. (329-333). Pp. 319-323

74 E. Gaganidze, C. Petersen, E. Materna-Morris [et al.]. Mechanical properties and TEM examination of RAFM steels irradiated up to 70 dpa in BOR-60 // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. V. 417. Pp. 93-98

75 C. Dethloff, E. Gaganidze, J. Aktaa. Review and critical assessment of dislocation loop analyses on EUROFER 97 // *Nucl. Mat. Energ.* 2018. V. 15. Pp. 23-26

76 R. L. Klueh [et al.]. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 1995. V. 225. Pp. 175-186

77 D. S. Gelles. Microstructural development in reduced activation ferritic alloys irradiated to 200 dpa at 420°C // *Journal of Nuclear Materials*. 1994. V. (212-215). Pp. 714-719

78 S. Yamashita [et al.]. Effect of high dose/high temperature irradiation on the microstructure of heat resistant 11Cr ferritic/martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. V. (386-388). Pp. 135-139

79 V. S. Khabarov, A. M. Dvoriashin, S. I. Porollo. Microstructure, irradiation hardening and embrittlement of 13Cr12MoNbVB ferritic-martensitic steel after neutron irradiation at low temperatures // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. V. (233-237). Pp. 236-238

80 R. L. Klueh. Heat treatment behavior and tensile properties of Cr-W steels // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1989. V. 20. Pp. 463-469

81 J.J.Kai, R.L.Klueh. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. V. 230 (2). Pp. 116-123

82 D.S. Gelles. Microstructural examination of commercial ferritic alloys at 200 dpa // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. V. (233-237), Part 1. Pp. 293-298

83 Ce Zheng [et al.]. Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation: Effect of temperature // *Journal of Nuclear Materials*. 2020. V. 528. 151845

84 Jia-Hong Ke [et al.]. Cluster dynamics modeling of Mn-Ni-Si precipitates in ferritic-martensitic steel under irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. V. 498. Pp. 83-88

- 85 J. Van den Bosch [et al.]. SANS and TEM of ferritic–martensitic steel T91 irradiated in FFTF up to 184 dpa at 413 °C // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. V. 440. Pp. 91–97
- 86 P. J. Maziasz, V. K. Sikka. Alloy Development for Irradiation Performance Semiannual Progress Report for Period Ending September // U.S. Department of Energy Report DOE/ER-0045/15, Office of Fusion Energy, Washington, D.C. 1985. Pp. 102-116
- 87 E.A.Little. Microstructural evolution in irradiated ferritic-martensitic steels: transitions to high dose behaviour // *Journal of Nuclear Materials*. 1993. V. 206. Pp. 324-334
- 88 S.I. Porollo [et al.]. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // *Journal of Nuclear Materials*. 2004. V. (329–333). Pp. 314–318
- 89 Ce Zheng [et al.]. Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation: effect of dose // *Journal of Nuclear Materials*. 2019. V. 523. Pp. 421-431
- 90 L. Tan [et al.]. Microstructural evolution of neutron-irradiated T91 and NF616 to ~4.3 dpa at 469 °C // *Journal of Nuclear Materials*. 2017. V. 493. Pp. 12-20
- 91 W.R. Corwin [et al.]. Updated Generation IV Reactors Integrated Materials Technology // Program Plan Revision 2, ORNL/TM-2003/244/R2, December 31, 2005.
- 92 S. Ukai [et al.]. In-reactor creep rupture properties of 20 % CW modified 316 stainless steel // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 278. Pp. 320–327
- 93 Uehira A. Irradiation creep of 11Cr-0.5Mo-2W,V,Nb ferritic-martensitic, modified 316, and 15Cr-20Ni austenitic S.S. irradiated in FFTF to 103— 206 dpa // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 283-287 (1). Pp. 396-399.
- 94 Rudy J.M. Konings, Roger E. Stoller. *Comprehensive Nuclear Materials* 2nd edition // Elsevier Ltd. 2020. V. 3. Pp. 226-254
- 95 Pascal Yvon, *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors* // Woodhead Publishing. 2017. P. 684
- 96 M.B. Toloczko, F.A. Garner. Effects of Radiation on Materials 18th international symposium // ASTM STP 1325. 1999. Pp. 765–779.
- 97 A. J. Puigh, F.A. Garner. Irradiation Creep Behavior of the Fusion Heats of HT9 and Modified 9Cr-1 Mo Steels // ASTM STP 1046. 1990. Pp. 527–536.
- 98 M.B. Toloczko, F.A. Garner. Irradiation creep and void swelling of two LMR heats of HT9 at ~ 400°C and 165 dpa // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. V. (233–237). Pp. 289–292
- 99 A. Kohyama [et al.]. Irradiation creep of low-activation ferritic steels in FFTF/MOTA // *Journal of Nuclear Materials*. 1994. V. (212–215). Pp. 751–754
- 100 M. Ando [et al.]. Creep behaviour of reduced activation ferritic/martensitic steels irradiated at 573 and 773 K up to 5 dpa // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. V. (367–370). Pp. 122–126

101 Y. Yano [et al.]. Effects of Fast Reactor Irradiation Conditions on Tensile and Transient Burst Properties of Ferritic/Martensitic Steel Claddings // Journal of Nuclear Science and Technology. 2007. V. 44. Pp. 1535–1542.

102 Y. Yano [et al.]. Tensile and transient burst properties of advanced ferritic/martensitic steel claddings after neutron irradiation // Journal of Nuclear Science and Technology. 2007. V. (367–370). Pp. 127–131.

103 Y. Yano [et al.]. Mechanical properties and microstructural stability of 11Cr-ferritic/martensitic steel cladding under irradiation // Journal of Nuclear Science and Technology. 2010. V. 398. Pp. 59-63

104 H. Tanigawa [et al.]. Development of benchmark reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications // Nucl. Fusion. 2017. V. 57. Pp. 1-13

105 A. Alamo [et al.]. Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa// Journal of Nuclear Materials. 2007. V. (367–370). Part A. Pp. 54-59

106 Ioltukhovskiy A.G. [et al.]. Material science and manufacturing of heat-resistant reduced-activation ferritic-martensitic steel for fusion // Journal of Nuclear Materials. 2000. V. (283-287). Pp. 652-656

107 Konobeev Y.V. Irradiation Creep and Swelling of Russian Ferritic-Martensitic Steels Irradiated to Very High Exposures in the BN-350 Fast Reactor at 305–335°C // Effects of Radiation on Materials: 21st International Symposium. ASTM STP 1447. 2004. Pp. 468-476

108 Поролло С.И. [и др.]. Распухание и радиационная ползучесть ферритно-мартенситной стали, облученной в БН-350 в широком диапазоне температуры и повреждающей дозы // Атомная энергия. Том 120, выпуск 3. С. 148-155

109 ГОСТ5639-82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна, М.: Издательство стандартов, 2003.

110 ГОСТ9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников, М.: Издательство стандартов, 1993.

111 ГОСТ 10006-80 Трубы металлические. Метод испытания на растяжение, М: Стандартиформ, 2010.

112 ГОСТ 19040-81 Трубы металлические. Метод испытания на растяжение при повышенных температурах, М: Стандартиформ, 2010.

113 ГОСТ 28845-90 Машины для испытания материалов на ползучесть, длительную прочность и релаксацию. Общие технические требования, М.: Издательство стандартов, 2004.

114 Устиновщиков Ю.И. Вторичное твердение конструкционных легированных сталей // М.: Металлургия. 1982. С. 128

115 M.V. Leonteva-Smirnova [et al.]. Investigation of heat treatment conditions on the structure of 12% chromium reduced activation steels // Journal of Nuclear Materials. 2002. V. (307–311). Pp. 466–470

116 А.Н. Тюменцев [и др.]. Особенности микроструктуры ферритно-мартенситной (12% Cr) стали ЭК181 после термообработок по разным режимам // Журнал технической физики. 2012. Том 82, вып. 1 С. 52-58

117 М.В. Леонтьева-Смирнова [и др.]. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181) // Перспективные материалы. 2006. 6. С. 40-52

118 Н.А. Полехина [и др.]. Влияние температуры отпуска на фазовые превращения в ферритно-мартенситной 12 %-хромистой стали ЭК181 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2014. 1 (37). С. 34-40

119 М.В. Леонтьева-Смирнова [и др.]. Структурные особенности жаропрочных 12 % хромистых сталей с быстрым спадом активности // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2004. 2 (63). С. 142-155

120 Н.С. Николаева, М.В. Леонтьева-Смирнова, Е.М. Можанов. Влияние термического старения длительностью до 22000 часов на структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 // Физика металлов и материаловедение. 2022. Том 123, № 5. С. 522-532

121 В.М. Чернов [и др.]. Термическая стабильность микроструктуры 12 % -ных хромистых ферритно-мартенситных сталей в процессе длительного старения при высоких температурах // Журнал технической физики. 2016. Том 86, вып. 2. С. 53-58

122 Перлович Ю.А. [и др.]. Закономерности формирования текстуры в оболочечных трубах из ферритно-мартенситных сталей на разных этапах их изготовления // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2017. 4 (91). С. 74-83

123 Bunge H.J. Program System: Physical Properties of Textured Materials // Göttingen, Cuvillier Verlag, 1993. P. 150

124 С.В. Рогожкин [и др.]. Исследование микроскопических причин радиационного упрочнения сталей ЭК-181 и ЧС-139 с помощью имитационного облучения ионами // Перспективные материалы. 2019. 12. С. 39-51

125 Соколовский Д.А. [и др.]. Сравнение различных методов испытания образцов из оболочек твэлов, изготовленных из стали ЭК164-ИД Х.Д., для определения характеристик механических свойств // Тезисы докладов Молодежной научно-практической конференции «Материалы и технологии в атомной энергетике», Москва. 2021. С. 51

126 Николаева Н.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Панченко В.Л. Структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситной стали ЧС139 после облучения в реакторе БН-600 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2023. 1 (117). С. 34-43

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт об использовании на предприятии АО «МСЗ»

**Методики определения величины зерна сорбита термообработанных
холоднодеформированных труб из ферритно-мартенситных сталей**

Акционерное общество
«Машиностроительный завод»
(АО «МСЗ»)

А К Т

18.03.2022

№

18/34-08-635

г. Электросталь

о внедрении

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

И.В. Петров

20 22 г.



А К Т

Об использовании на предприятии АО «МСЗ»
Методики определения величины зерна сорбита термообработанных
холоднодеформированных труб из ферритно-мартенситных сталей

В рамках диссертационной работы сотрудника АО «ВНИИНМ» Николаевой Н. С. «Оптимизация структурно-фазового состояния ферритно-мартенситных сталей в процессе термической обработки в технологическом цикле производства оболочечных труб» разработана Методика № 320.635.001М определения величины зерна сорбита термообработанных холоднодеформированных труб из ферритно-мартенситных сталей, которая внедрена в процесс контроля качества изготавливаемой на АО «МСЗ» продукции, в частности 8009.00.043 ТУ.

Начальник ЦЗЛ

Н.В. Ухоботова

Начальник участка контроля
трубного производства

Н.А. Россихина

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Акт о практическом применении полученных результатов
диссертационных исследований
(АО «МСЗ»)**

Акционерное общество
«Машиностроительный завод»
(АО «МСЗ»)

А К Т

11.03.22 № 18/42-17-гм/542

г. Электросталь

о внедрении

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

И.В. Петров

«11» _____ 20 22 г.



АКТ

о практическом применении полученных результатов диссертационных исследований Николаевой Н.С. на тему
«Оптимизация структурно-фазового состояния ферритно-мартенситных сталей в процессе термической обработки в технологическом цикле производства оболочечных труб»

Результаты диссертационной работы сотрудника АО «ВНИИНМ» Николаевой Н.С. внедрены на АО «МСЗ» в технологический цикл производства особотонкостенных труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181, ЧС139 для оболочек твэлов перспективных реакторных установок на быстрых нейтронах.

Оптимизированные режимы заключительной термической обработки с применением скоростной закалки на установке форсированного нагрева «АТОН» использованы при изготовлении партий труб размерами 6,9×вн.6,1 мм, 9,3×вн.8,1 мм, 9,2×вн.8,1 мм из стали ЭК181, и 6,9×вн.6,1 мм, 9,3×вн.8,1 мм, 9,3×вн.8,3 мм, 10,5×вн.9,5 мм, 9,2×вн.8,1 мм из стали ЧС139.

Оболочечные трубы из сталей ЭК181 и ЧС139, полученные по режимам и параметрам, представленным в работе, соответствуют всем требованиям нормативной документации, в частности 8009.00.043ТУ.

Начальник цеха № 42

Начальник УТПП цеха № 42

М.В. Егоров

А.В. Митрошенков

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Акт о практическом применении полученных результатов
диссертационных исследований
(АО «ВНИИНМ»)

**Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)**

А К Т

06.07.2011

Москва

№ А-40/320

Утверждаю

Заместитель генерального
директора



Скупов М.В. /

о практическом применении полученных результатов диссертационных
исследований Николаевой Н.С. на тему
«Оптимизация структурно-фазового состояния ферритно-мартенситных сталей
в процессе термической обработки в технологическом цикле производства
оболочечных труб»

В рамках государственного контракта № Н.4х.44.9Б.15.1020 от 24.04.2015 г. на выполнение НИОКР «Разработка, изготовление и испытания экспериментальных твэлов со смешанным нитридным топливом в исследовательских реакторах для получения недостающих данных для лицензирования и обоснования работоспособности топлива БН-1200 и БРЕСТ» для изготовления экспериментальных твэлов со смешанным уран-плутониевым нитридным топливом в качестве оболочек были использованы трубы из сталей ЭК181 и ЧС139. Оболочечные трубы изготовлены с применением оптимизированных режимов термдеформационных циклов, разработанных в рамках диссертационной работы сотрудника АО «ВНИИНМ» Николаевой Н.С.

Твэлы 311.372.000 с оболочками из сталей ЭК181 и ЧС139 облучены в составе сборно-разборного облучательного устройства ОУ-10 в реакторе БОР-60 до максимального выгорания СНУП-топлива 7,7 % т.а. и максимальной повреждающей дозы в оболочках 34,6 с.н.а. Реакторные испытания ОУ-10 продолжаются.

Начальник отдела П-311

Главный специалист П-311

А.Ю. Иванов

А.П. Липатов