

УДК 530.145.6

М. Динейхан¹, В.В. Сумин², Д. Сангаа², А.М. Балагуров², Д.Т. Азнабаев¹,
Б. Мухаметулы^{1*}, Э.Б. Мырзабекова¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Лаборатория нейтронной физики им. М.И.Франка, ОИЯИ, Дубна, Россия

*E-mail: bagdaulet_m@mail.ru

Изучение стали ЭК-181. Зависимость параметров кристаллической решетки от температуры и фактора Дебая-Валлера

Аннотация. Образцы стали ЭК-181 исследованы методом дифракции тепловых нейтронов в интервале температур 15-973 К на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ). Из дифракционных спектров по методу Ритвельда были рассчитаны температурные зависимости параметра решетки, внутренних напряжений 3-го рода и фактора Дебая-Валлера этой стали. Обнаружено, что в области низких температур ход температурной зависимости параметра решетки в стали ЭК-181 (RUSFEREK-181) не соответствует таковому в чистом железе и бинарных железо-хромистых сплавах с 12 и 16% Cr. Наряду с этим замечено уширение рефлекса(200) в дифракционных спектрах стали ЭК-181 и сплава Fe-12Cr, ненаблюдаемое на спектрах Fe-16Cr и чистого железа.

Ключевые слова: реакторная сталь, кристаллическая решетка, фактор Дебая-Валлера.

Введение

Феррито-мартенситная 12%-я хромистая сталь с быстрым спадом активности ЭК-181 (Fe 12Cr-2W-V-Ta-B-0.16C) является перспективным конструкционным материалом для активных зон и внутри корпусных устройств энергетических ядерных реакторов деления (БН-600, БН-800 и др.) [1] и реакторов термоядерного синтеза (ДЕМО и др.) [2]. Сталь ЭК-181 обладает повышенной жаропрочностью (рабочие температуры 650-700) и технологичностью по сравнению с обычными активируемыми 12%-ми хромистыми сталями (типа ЭП-450, ЭП-900), в сочетании с уменьшенной склонностью к радиационному охрупчиванию при сохранении требований малой активируемости(быстрого спада наведенной активности) при реакторном высокодозном облучении.

Однако сталь ЭК-181 имеет существенные недостатки: низкую коррозионную стойкость, охрупчивание как в области низких температур (ниже 240 К), так и в области рабочих температур. Температура охрупчивания повышается при воздействии нейтронного облучения. Целью настоящей работы было определение тем-

пературной зависимости параметра решетки, внутренних напряжений 3-го рода и поведения фактора Дебая-Валера стали ЭК-181 в нейтронном дифракционном эксперименте. Эти данные могут быть полезными для дальнейшего анализа причин охрупчивания этого перспективного материала.

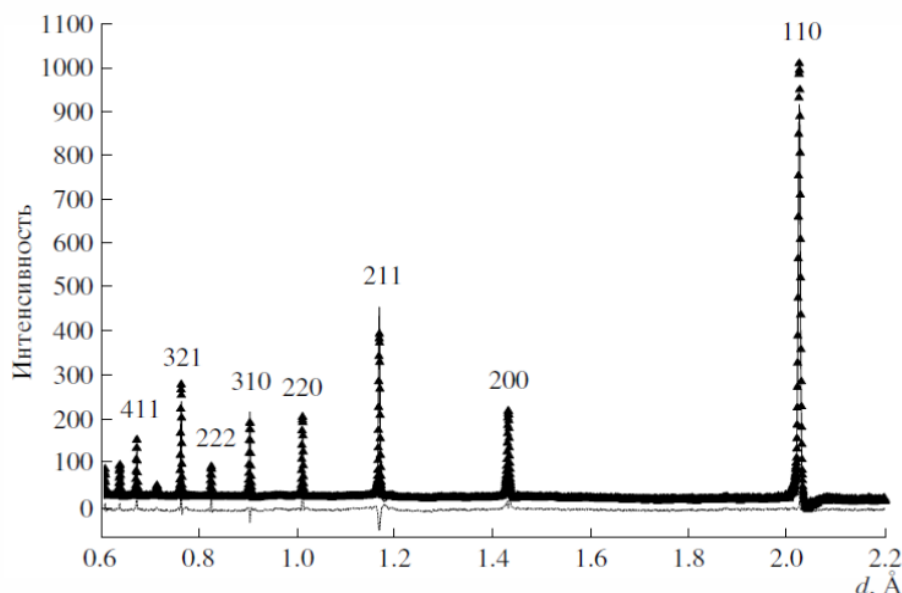
Эксперимент

Образцы стали ЭК-181, прошедшие стандартную термообработку [1] были предоставлены ВНИИНМ им. А.А.Бочвара. Бинарные образцы с 12 и 16% Cr были выплавлены методом направленной кристаллизации и отожжены при температуре 1000 в течение часа. Дифрактограммы образцов были измерены на нейтронных дифрактометрах ФДВР (фурье-стресс дифрактометр) на импульсном реакторе ИБР-2 в интервале температур от 15 до 273 К в гелиевом рефрижераторе и от комнатной температуры до 973 К в печи.

Экспериментальные данные обрабатывались по программе "МРИЯ", в которой реализован метод Ритвельда. Параметр решетки, фактор Дебая-Валера и микро стрессы уточнялись в ходе обработки. Типичный пример описания дифракцион-

ного спектра приведен на рис. 1. Из него видно, что изучаемый образец имеет слабую текстуру (расчетные интенсивности ряда рефлексов не сильно, но отличаются от экспериментально изме-

ренных). Кроме того, наблюдалось анизотропное уширение некоторых пиков, в частности, ширина рефлекса (200) оказалась больше ширины пиков со смешанными индексами.



▲ – экспериментальные данные, сплошная кривая – расчет по методу Ритвельда, прерывистая кривая – разность между экспериментальными и расчетными интенсивностями рефлексов, виден вклад текстуры на разностном спектре.

Рисунок 1 – Характерный вид дифракционного спектра стали ЭК-181 (установка ФДВР)

Обсуждение результатов

1. Температурная зависимость параметров решетки стали ЭК-181, железа и сплавов Fe-Cr

При комнатной температуре параметр решетки феррита стали ЭК-181 составляет 0.28717 ± 0.00005 нм. Других рефлексов, кроме как характерных для ОЦК-решетки феррита, на нейтронограммах нет, следовательно, цементит и другие карбидные фазы присутствуют в стали в количествах, не достаточных для их обнаружения методом нейтронографии.

Температурная зависимость параметра решетки (ТЗПР) $a(T)$ выше 250 К имеет линейный вид (рис. 2). Коэффициент линейного расширения α в области 250-900 К в первом приближении постоянен и равен $13.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ниже 250 К коэффициент линейного расширения начинает уменьшаться и в окрестности 100 К достигает

нуля с последующим переходом в область отрицательных значений (рис. 2 и 3), что нетипично для данного класса материалов.

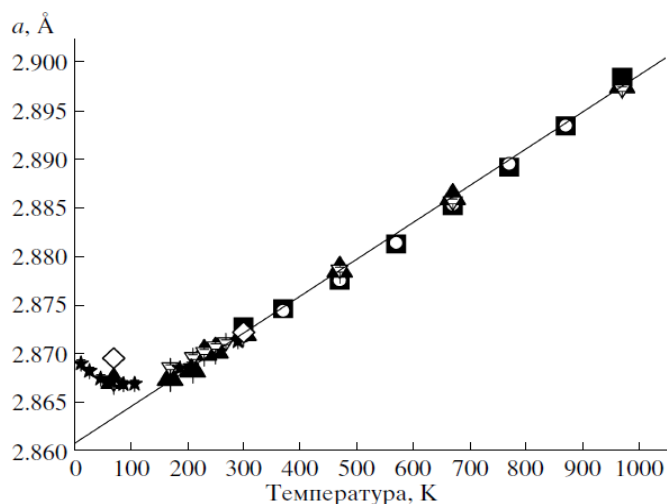
Для выяснения роли легирования хромом на ТЗПР изучаемой стали был исследован ряд модельных сплавов железо-хром (Fe-12Cr, Fe-16Cr и армко-железо), ТЗПР хромистых сплавов и армко-железа выхолаживаются и в непосредственной близости от нуля температур выходят на горизонтальное плато, в отличие от ТЗПР ЭК-181 (рис.4).

Обращение в нуль коэффициента линейного α и объемного расширения β в области низких температур, которое наблюдалось для модельных сплавов, – явление, типичное для кристаллических тел. Коэффициент объемного расширения β -кристаллического тела связан с удельной теплоемкостью C_V отнесенной к единице объема V , и изотермической сжимаемостью X формулой Грюнайзена [3,4]:

$$\beta = \gamma X \frac{C_v}{v}, \quad (1)$$

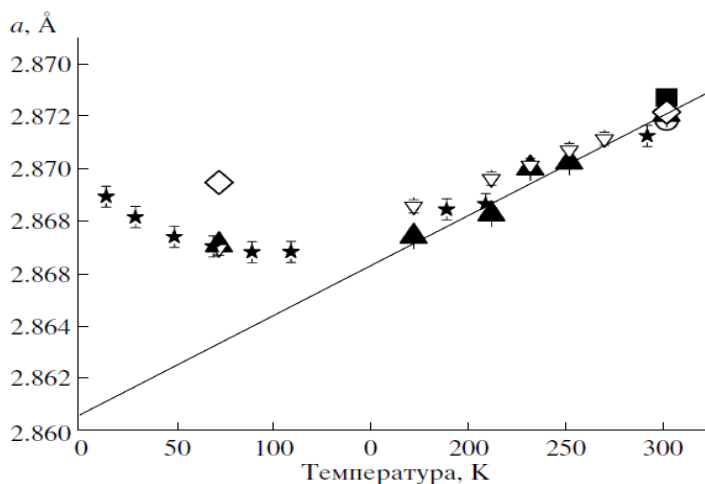
где γ – коэффициент Грюнайзена, в первом приближении постоянный для данного вещества. Так как изотермическая сжимаемость также мало зависит от температуры, можно перейти к заключению, что коэффициент объемного расширения β пропорционален удельной теплоем-

кости C_v . Следовательно, судя по температурной зависимости теплоемкости, построенной в согласии с приближенной теорией Дебая, коэффициент β постоянен в области высоких температур, но начинает падать при температурах ниже Θ_D , и резко уменьшается при температурах $0.4-0.5\Theta_D$ [5], что соответствует поведению ТЗПР в модельных сплавах. Труднее объяснить поведение ТЗПР в стали ЭК-181.



■ – образец 1 (ФСД); ○ – образец 2 (ФСД); ▲ – образец 1 (ФДВР); ▽ – образец 2 (ФДВР); ★ – образец 1 (ФДВР); ◇ – стружка, образец 1 (ФДВР); прямая – линейная аппроксимация температурной зависимости в интервале температуре 500-1000 К.

Рисунок 2 – Температурная зависимость параметра решетки стали ЭК-181 из нескольких измерений на установках ФСД и ФДВР



■ – образец 1 (ФСД); ○ – образец 2 (ФСД); ▲ – образец 1 (ФДВР); ▽ – образец 2 (ФДВР); ★ – образец 1 (ФДВР); ◇ – стружка, образец 1 (ФДВР); прямая – линейная аппроксимация температурной зависимости в интервале температуре 0-300 К.

Рисунок 3 – Температурная зависимость параметра решетки стали ЭК-181 из нескольких измерений на установках ФСД и ФДВР

Считается [3-5], что тепловое расширение является сочетанием трех различных процессов, а именно, в нем можно выделить решеточный β_l , электронный β_e и магнитный β_m вклады: $\beta = \beta_l + \beta_e + \beta_m$. При температурах выше $0.1\Theta_D$ основную роль в тепловом расширении играет решеточный вклад. При температуре ниже 0.1Θ для металлов электронный вклад становится сравнимым с решеточным, а при $T \rightarrow 0$ К – преобладающим. Для магнитных веществ магнитный вклад может быть сравнимым как с решеточным, так и с электронным и даже быть определяющим при соответствующих температурах, что видно на примере сплавов типа инвара. При температурах ниже 20 К (для инваров ниже 50 К) у некоторых сталей обнаруживается отрицательный коэффициент термического расширения (КТР), обусловленный изменением магнитной составляющей в той области, где ре-

шеточная и электронная компоненты малы [5], например, у сплавов 36НХ, 35Х14Г16Н10ФР (инвары) и стали 08Х15Н24В4Т [3, 4]. В исследованной нами стали ЭК-181 КТР переходит в отрицательную область, начиная уже с 80 К, принимая значения порядка $-20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, против обычно упоминаемого в литературе минимального значения $-2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [3]. Как показал анализ интенсивностей рефлексов, магнитных превращений, подобных тем, что происходят в инварах или других магнитных материалах, по нейтронографическим данным, в ЭК-181 не происходит. Поэтому объяснение необычного КТР в изучаемой стали весьма затруднительно. Одним из объяснений такого поведения коэффициента линейного расширения в стали ЭК-181 может быть высокий уровень имеющихся в ней микронапряжений. Этот вопрос был рассмотрен отдельно.

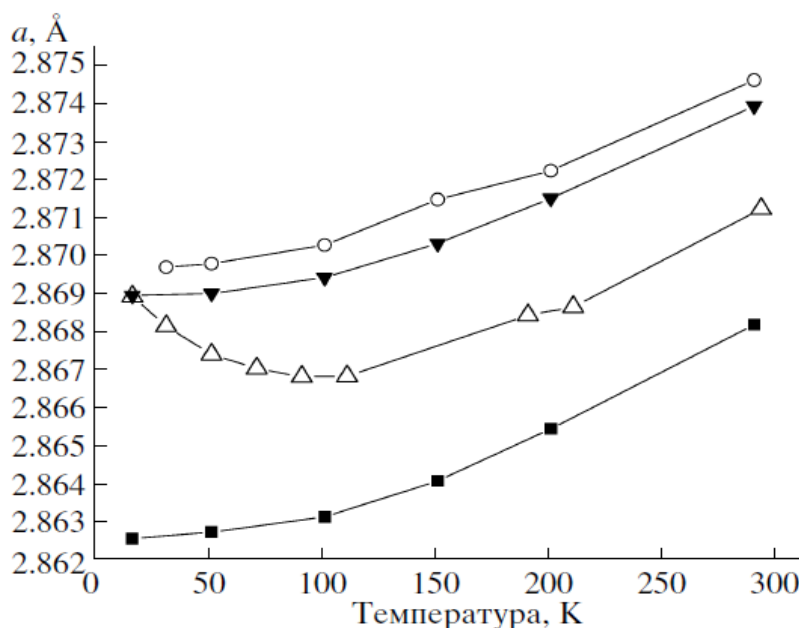


Рисунок 4 – Температурные зависимости параметра решетки:
 Δ – сталь ЭК-181. ■ – армко-железо; ▼ – сплав Fe-12Cr; ○ – сплав Fe-16Cr

2. Остаточные напряжения третьего рода в стали ЭК-181 и сплавах Fe-Cr

Наличие в материале микронапряжений проявляется в зависимости ширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния. Из угла наклона такой зависимости можно определить значение внутренних напряжений третьего

рода, имеющихся в исследуемом материале.

В соответствии с программой эксперимента был выполнен расчет напряжений третьего рода по выражению (2):

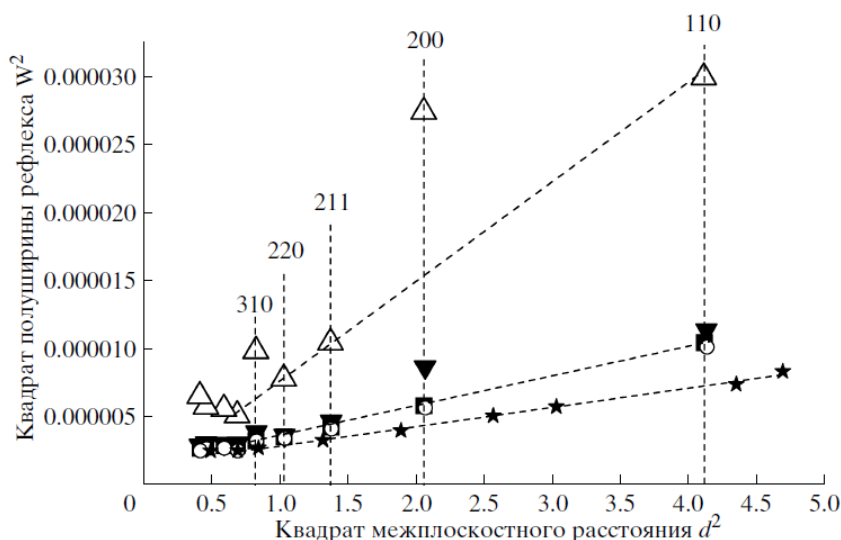
$$W^2 = C_1 + C_2 C^2 + C_3 d^2, \quad (2)$$

где коэффициенты C_1 и C_2 определяются параметрами дифрактометра и могут быть определены из измерений эталонного образца, не содержащего микронапряжений (в нашем случае это была специальная керамика из Al_2O_3 (рис. 5, нижняя прямая). Параметр $C_3 = (\Delta a/a)^2$ определяет квадрат микродеформаций в измеряемом образце. Для Al_2O_3 $C_1 = 1.62 \times 10^{-6}$, $C_2 = 1.37 \times 10^{-6}$, $C_3 = 0$.

Уровень внутренних напряжений третьего рода в образцах стали ЭК-181 оказался гораздо выше уровня напряжений в рассматривавшийся параллельной железо-хромистых сплавах. Для образца №1 (запасного) были получены значения $C_1 = 3 \times 10^{-6}$, $C_3 = 10 \times 10^{-6}$; для об-

разца №2 получены значения $C_1 = 2 \times 10^{-6}$, $C_3 = 6 \times 10^{-6}$. Отсюда значения для двух образцов соответственно. Для чистого железа значение микродеформаций составило 8×10^{-4} , для сплава с 12% Cr 1.04×10^{-3} , для 16% Cr 7.2×10^{-4} .

Напряжения 3-го рода в обоих образцах не показали зависимости от температуры в пределах от 15 до 973 К. сравнение данных для стали ЭК-181 и сплавов Fe-Cr указывает на высокий уровень микродеформаций и микронапряжений в стали, который в 3-4 раза больше чем в бинарных сплавах и чистом железе. Поэтому возможно, что аномальное поведение ТЗПР в ЭК-181 связано с внутренними напряжениями.



Δ – ЭК-181(303 К); ■ – армко-железо (290 К); ▼ – Fe-12Cr(290 К); ○ – Fe-16Cr(290 К); ★ – $Al_2O_3Al_2O_3$ (293 К).

Рисунок 5 – Зависимость квадратов полуширин W^2 рефлексов от квадратов межплоскостных расстояний d^2 для $Al_2O_3Al_2O_3$, стали ЭК-181; армко-железа и сплавов Fe-12Cr и Fe-16Cr

3. Аномальное поведение ширины рефлекса (200) в стали ЭК-181 и сплаве Fe-12%Cr

При более подробном рассмотрении нейтрограмм было замечено не вполне удовлетворительное описание профиля рефлекса (200) при всех исследованных температурах. Рефлекс (200) уширен относительно остальных пиков, т. е. не ложится на линейную функцию зависимости квадрата полуширины рефлекса от квадрата межплоскостного расстояния (см. ниже). Как показали расчеты, ни расщеплением пиков, связан-

ном со слабой тетрагональностью решетки, ни присутствием малого количества второй фазы уширения не меняется с температурой, следовательно, наблюдаемый эффект не является следствием каких-либо структурных превращений, в частности, мартенситного. Интересно отметить, что в модельном сплаве Fe-12%Cr небольшое аномальное уширение рефлекса (200) также имеет место, в то время как в чистом железе и модельном сплаве Fe-16%Cr такая аномалия не наблюдается (см. рис. 5). Возможное объяснение

данной аномалии состоит в усилении полей деформации в направлении $[100]$, как это происходит в сплавах внедрения с ОЦК – решеткой (см. например, [6]). Объяснение этой аномалии требует более широкого подхода в изучении физических свойств сталей с 12% хрома.

4. Определение фактора Дебая-Валлера в стали ЭК-181 в широком интервале температур

Экспериментальное определение фактора Дебая-Валлера осуществлялось по программе «МРИЯ». Определение фактора Дебая-Валлера оказалось невозможным при работе с дифракционными спектрами, измеренными на установке ФДВР, имеющей вдвое лучшее разрешение по сравнению с ФСД. По-видимому, это связано с влиянием обнаруженного эффекта уширения рефлекса (200) . Соответственно, спектры, измеренные с большим разрешением (на ФДВР), оказались более чувствительными к данному эффекту.

Температурная зависимость фактора Дебая-Валлера $V(T)$, рассчитанная из спектров, измеренных на ФСД с меньшим разрешением, показала ход, соответствующий теоретическим представлениям, пролегая чуть выше рассчитанной по функции $\phi(x)$ зависимости для чистого же-

леза. Обнаружить какие-либо аномалии в ходе кривой температурной зависимости фактора Дебая-Валлера не представляется возможным из-за большой погрешности измерений. В первом приближении зависимость имеет линейный вид.

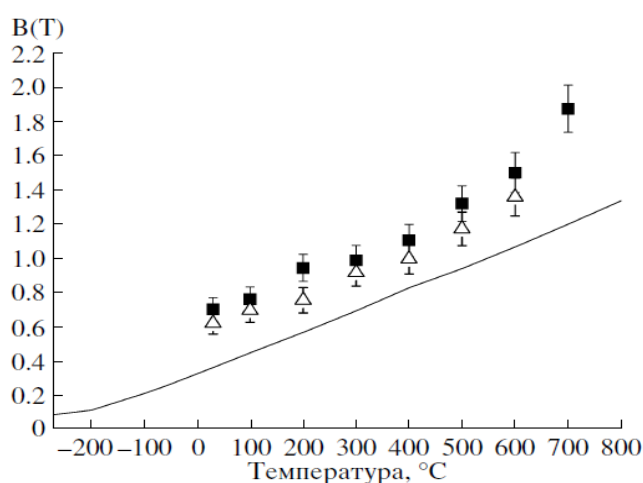
Фактор Дебая-Валлера был определен для спектров, измеренных на установке ФСД в интервале температур 300-973 К (см. рис. 6), его значения в пределах погрешности практически не отличаются для двух разных образцов ЭК-181. Расчетный фактор Дебая-Валлера для чистого железа определялся по формуле:

$$V(T) = 8\pi^2 \frac{C}{3} Q(x), \quad (3)$$

где $Q(x) = \frac{1}{x} \Phi(x) + 0.25$ и $C = \frac{9\hbar^2}{m_a K \Theta_D}$.

Температура Дебая Θ_D принималась равной 400 К (как для чистого железа), $x = \Theta_D/T$, значения $\Phi(x)$ табулированы, m_a – масса атома, K – константа Больцмана. Расчет приведен на рис. 6 сплошной кривой внизу.

Таким образом, фактор Дебая-Валлера не удалось измерить для низких температур и по нему сделать выводы относительно химических связей в исследованных материалах. Для этих целей также необходимо привлекать другие физические методы.



△ – образец 2; ■ – образец 1. Сплошная кривая – теоретический расчет для чистого железа по формуле (3).

Рисунок 6 – Температурная зависимость фактора Дебая-Валлера $V(T)$.
Экспериментальные данные

Литература

1 Леонтьева-Смирнова М.В., Иолтуховский А.Г., Чернов В.М. Структурные особенности жаропрочных 12% хромистых сталей с быстрым спадом активности / Тр. Российской научной конференции «Материалы ядерной техники. Радиационная повреждаемость и свойства – теория, моделирование, эксперимент». – Т. 2. – М.: ФГУП ВНИИНМ, 2004. – С.142-155.

2 Chernov V.M., leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M. Structural materials for fusion power reactors- the RF R&D activities // Nuclear

Fusion. 2007. V. 47. Issue 8.– P. 839-848.

3 Солнцев Ю.П., Степанов Г.А. Конструкционные стали и сплавы для низких температур. М.: Металлургия, 1985. – 271 с.

4 Вигли Д.А. Механические свойства материалов при низких температурах. – М.: Мир, 1974. – 373 с.

5 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М., 1980. – 781 с.

6 Сумин В.В. Изучение кластеризации дефектов в переходных металлах с помощью метода неупругого рассеяния нейтронов: Автореф. докт. дисс. – 2005. – 51 с.

М. Динейхан, В.В. Сумин, Д. Сангаа, А.М. Балагуров, Д.Т. Азнабаев,
Б. Мухаметулы, Э.Б. Мырзабекова

ЭК-181 болатының кристал тор параметрінің температураға тәуелділігін зерттеу және Дебай-Валлер факторын табу

Үлгілер ЭК-181 (Оия) ИБР-2 реакторында 15-973-ші температуралардың интервалындағы жылулық нейтрондардың дифракциясының әдісімен зерттеген. Ритвельдтің әдісі бойынша дифракция спектрлерінен керегенің параметрінің температуралық тәуелділіктері, Дебай-Валлераның 3-ші текті факторының ішкі кернеулілігі есептелінді. Кернеудің параметрінің температуралық тәуелділігі жүрісінің төменгі температуралардың төңіректеріндегі ЭК- (RUSFER EK-181) 181 таза темірге және бинарлық темірлерге сәйкес келмейді, хромды балқымалар 12 және 16.

Түйін сөздер: реакторлық болат, кристалдық тор, Дебай-Валлер факторы.

M. Dineykhan, V.V. Sumin, D. Sangaa, A.M. Balagurov, D.T. Aznabaev, B. Mukhametuly
Study of steel EC-181. Dependence of lattice parameter on temperature and Debye-Waller factor

The samples were investigated by the EC-181 thermal neutron diffraction in the temperature range 15-973 K on the IBR-2 reactor (JINR). From the diffraction spectra by the Rietveld method, we calculated the temperature dependence of the lattice parameter, the internal stresses third kind, and Debye-Waller factor of the steel. It was found that at low temperatures the temperature dependence of the lattice parameter in the steel EK-181 (RUSFER EK-181) does not correspond to that in pure iron and binary iron-chromium alloys with 12 and 16% Cr. In addition, the observed broadening of the reflection (200) diffraction spectra were EC-181 and alloy Fe-12Cr, is not observed in the spectra of Fe-16Cr and pure iron.

Keywords: reactor steel, lattice, Debye-Waller factor.