ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ СПЛАВА ХН40МДТЮ-ИД, СОДЕРЖАЩЕГО ДО 250 аррт ³Не

И. Е. Бойцов, А. Ю. Баурин, С. К. Гришечкин, И. Л. Малков, Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

В докладе изложены результаты исследований влияния газообразного водорода (при давлении 80 МПа), радиогенного ³Не (при концентрации до 250 аррт) и их совместного воздействия на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД в интервале температур 20–600 °C.

Показано, что совместное воздействие на сплав внешнего и внутреннего водорода не оказало существенного влияния на прочностные характеристики сплава, но привело к его охрупчиванию в интервале температур от 200 до 500 °C с минимальными величинами характеристик пластичности при температуре 300 °C. Введение в сплав радиогенного ³Не методом «тритиевого трюка» ведет к существенному снижению пластичности сплава при всех температурах испытания, причем охрупчивание сплава усиливается с ростом концентрации ³Не и температуры. При температуре 600 °С и концентрации ³Не 250 аррт характеристики пластичности сплава практически равны нулю, а разрушение образцов происходило при напряжениях на $\approx 25-30$ % меньших величины условного предела текучести исходных образцов. Также установлено, что совместное воздействие ³Не и водорода может охрупчивать сплав сильнее, чем водород или ³Не по отдельности и не может быть представлено как простое сумммирование отдельно взятых водородного и гелиевого охрупчивания. Электронно-микроскопические исследования образцов, содержащих 140 аррт ³Не, показали присутствие в структуре большого количества дислокационных петель и плоских линзообразных кластеров атомов 3 He.

Введение

Служебные характеристики материалов конструкций, которые при эксплуатации в течение длительного времени подвергаются воздействию тритийсодержащих сред, могут ухудшаться. Такое ухудшение свойств конструкционных материалов может быть вызвано как хорошо известным явлением водородного охрупчивания, так и влиянием ³He, накапливающегося в металле при радиоактивном распаде растворенного трития. Кроме того, накопление ³He сопровождается образованием специфических дефектных структур, что может усилить степень водородного охрупчивания материалов. Для прогнозирования поведения материалов в тритийсодержащих средах в работе [1] был предложен метод моделирования влияния трития на их свойства совместным воздействием водорода и ³He. Этот подход применен и в данной работе. В настоящей работе представлены результаты исследований механических свойств, структуры и водородостойкости (при давлении водорода 80 МПа) жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава аустенитного класса ХН40МДТЮ-ИД, содержащего до 250 аррт ³Не, в интервале температур 20–600 °С.

Методика испытаний

Исследования проводились на стандартных цилиндрических образцах (тип IV, № 9, ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 3 мм и расчетной длиной 15 мм. Образцы изготавливались из аустенитного жаропрочного дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ХН40МДТЮ-ИД. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1

С	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Al	Мо	Cu	S	Р	Fe
≤ 0,04	\leq 0,5	≤0,8	14–17	39–42	2,5- 3,2	0,7– 1,2	4,5- 6,0	2,7– 3,3	\le 0,02	\leq 0,035	ост.

Химический состав сплава ХН40МДТЮ-ИД, %

Образцы вырезались из прутка \emptyset 60 мм в продольном направлении и, после термообработки по режиму – старение 600–630 °C в течение 5–8 ч, охлаждение на воздухе, имели следующие характеристики механических свойств: $\sigma_{\rm B} = 1370$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1060$ МПа, $\delta = 21$ %, $\psi = 44$ %.

Две партии образцов, содержащих ³Не в количестве 140 и 250 аррт (партии ЭП-1 и ЭП-2 соответственно), были получены методом «тритиевого трюка» [2] путем их выдержки в тритии при давлении ≈ 50 МПа и температуре ≈ 500 °C в течение 700 и 1400 ч соответственно. Перед испытаниями образцы были детритированы до радиационно-безопасного уровня последовательно методами высоковакуумной термодесорбции и изотопного замещения трития протием [3].

Влияние радиогенного ³Не на механические свойства сплава определялось сравнением результатов испытаний на растяжение в среде гелия при давлении 80 МПа исходных образцов и образцов, насыщенных ³Не.

Влияние водорода и совместного воздействия ³He + водород на механические свойства сплава оценивались по результатам испытаний на растяжение в среде водорода при давлении 80 МПа исходных образцов и образцов, содержащих ³He. Перед испытаниями в среде водорода образцы предварительно наводороживались при температуре 500 °C в течение трех часов до равновесной концентрации водорода, соответствующей условиям испытаний. Требуемое значение концентрации водорода в образцах обеспечивалось величиной давления водорода при наводороживании, определенной расчетным путем.

Образцы испытывались на растяжение в гелии и водороде при давлении 80 МПа и температурах 20, 300 и 600 °C. Растяжение образцов производилось с постоянной скоростью деформации $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Подробное описание установки для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления – ее устройство и технические характеристики приведены в [4].

71

Содержание водорода, остаточного трития и ³Не в образцах определялось с помощью модернизированного газоанализатора ОН900 фирмы «ELTRA» [5].

Для оценки влияния процессов тритирования и детритирования (прежде всего длительного воздействия высокой температуры) на характеристики механических свойств сплава ХН40МДТЮ-ИД проводились испытания на растяжение образцов-свидетелей, прошедших специальную подготовку, которая имитировала воздействие режимов тритирования и детритирования образцов партии ЭП-1. Для имитации режима тритирования образцы-свидетели помещались в специальный контейнер и выдерживались в течение 700 ч под давлением водорода 50 МПа при температуре 500 °C. Имитация режима детритирования осуществлялась при температуре 550 °C по следующей схеме: контейнер с образцами-свидетелями вакуумировался в течение четырех часов до остаточного давления ~ 1 Па; затем контейнер с образцами заполнялся водородом под давлением 11 МПа и выдерживался в течение 70 ч; вакуумирование контейнера в течение четырех часов; заполнение контейнера водородом под давлением 1 МПа, выдержка в течение 340 ч; окончательное вакуумирование контейнера в течение четырех часов.

Результаты испытаний

Результаты измерения в образцах концентраций ³Не, остаточного трития и водорода

Фактические значения концентраций в металле образцов ³Не, остаточного трития и водорода определялись непосредственно после испытаний на растяжение. Для этого от рабочей цилиндрической части обломков образцов отрезались пробы длиной около 8 мм и весом примерно 0,5 г.

Фактическая концентрация радиогенного ³Не в образцах партии ЭП-1, экспериментально определенная на пяти пробах, составила $C_{\text{He}}(\Im\Pi-1) = (138 \pm 6)$ аррт. Концентрация ³Не в образцах партии $\Im\Pi-2$, определенная на восьми пробах, составила $C_{\text{He}}(\Im\Pi-2) = (252 \pm 14)$ аррт.

Величина концентрации остаточного трития в металле образцов определялась только для партии ЭП-1. Концентрация остаточного трития, измеренная на восьми пробах, составила C_{T_2} (ЭП-1) = (2,2 ± 0,1) аррт.

Концентрация водорода в образцах, наводороженных для испытаний в среде водорода, определялась по трем пробам для каждой испытательной температуры и для каждого состояния материала. Средние значения измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состояние материала образцов	Температура испытания на растяжение, °С				
	20	300	600		
Образцы без ³ Не	865	4665	8435		
Образцы, содержащие 140 аррт ³ Не (партия ЭП-1)	655	4820	8740		
Образцы, содержащие 250 аррт ³ Не (партия ЭП-2)	750	4090	7860		

Концентрация водорода в наводороженных образцах* (аррт)

* - с учетом концентрации металлургического водорода (112 appm).

Результаты испытаний на растяжение образцов-свидетелей

Результаты испытаний образцов-свидетелей в среде гелия показали, что длительные воздействия на сплав ХН40МДТЮ-ИД высоких температур и водорода, имитирующие процесс тритирования-детритироавния образцов, не оказали существенного влияния на характеристики механических свойств сплава, что позволило в дальнейшем не учитывать эти факторы.

Влияние водорода на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД

В табл. 3 приведены величины относительного снижения характеристик механических свойств образцов, вызванного воздействием внешнего и внутреннего (растворенного) водорода, определенные по формуле:

$$\Delta X = \frac{X(\text{He}) - X(\text{H}_2)}{X(\text{He})} \cdot 100 \%, ,$$

где X(He) – характеристика исходных образцов, испытанных в среде гелия; $X(\text{H}_2)$ – аналогичная характеристика наводороженных образцов, испытанных в водороде.

Таблица 3

Относительное снижение характеристик механических свойств сплава, вызванное совместным воздействием внешнего и внутреннего водорода

Температура,	Относительное снижение характеристик Δ, %:						
$T_{$ исп, °C	$\Delta\sigma_{\rm B}$	$\Delta \sigma_{0,2}$	$\Delta\delta_5$	$\Delta \psi$			
20	2,9	5,7	22,8	48,0			
300	14,5	5,0	75,7	84,8			
600	0,8	-3,3*	11,5	33,3			

* - знак «-» означает увеличение характеристики.

Из табл. 3 видно, что водород не оказывает существенного влияния на условный предел текучести образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД при всех испытательных температурах. Временное сопротивление разрыву также нечувствительно к воздействию водорода при температурах 20 и 600 °C и лишь при температуре 300 °C наблюдается вызванное водородным охрупчиванием снижение $\sigma_{\rm B}$ на 14,5 %.

В отличие от прочностных характеристик характеристики пластичности под воздействием водорода существенно снижаются во всем диапазоне температур. При этом максимальное водородное охрупчивание сплава ($\Delta\delta_5 \approx 75$ %, $\Delta\psi \approx 85$ %) наблюдается при 300 °C. Самой чувствительной к водороду характеристикой является относительное сужение.

Интересно оценить вклад в наблюдаемое водородное охрупчивание сплава отдельно внешнего и отдельно внутреннего водорода. Для того чтобы провести такую оценку хотя бы качественно, можно сравнить полученные в данной работе результаты с результатами испытаний не наводороженных образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД на растяжение в среде водорода, проведенных в работе [6]. На рис. 1 представлено относительное удлинение, полученное в настоящей работе и взятое из работы [6].



Рис. 1. Относительное удлинение после разрыва сплава ХН40МДТЮ-ИД в водороде и гелии: светлые маркеры – испытания в гелии при давлении 80 МПа; темные маркеры – испытания в водороде при давлении 80 МПа наводороженных образцов; × – испытания в водороде при давлении 80 МПа исходных (не наводороженных) образцов. ○, ● – результаты данной работы; △, ▲ – результаты работы [6]

Для более точной аппроксимации температурной зависимости δ_5 , были проведены дополнительные испытания в водороде (при 80 МПа) исходных (не наводороженных) образцов при температурах 100, 200, 400 и 500 °C.

Как видно из рис. 1, результаты настоящей работы и данные, взятые из работы [6], достаточно хорошо согласуются как качественно, так и количественно, несмотря на то, что материал образцов в этих работах отличался разным сортаментом и плавками. Сравнение результатов этих двух работ показывает, что влияние воздействия внутреннего водорода на пластичность сплава заметно лишь при комнатной температуре и практически не проявляется при 300 и 600 °C. Это позволяет сделать вывод, что основной

вклад в совместное водородное охрупчивание сплава внешним и растворенным водородом, которое наблюдалось в данных исследованиях, вносит внешний водород.

Результаты испытаний образцов, содержащих 140 и 250 аррт ³Не

Результаты исследования механических свойств и водородостойкости (при давлении водорода 80 МПа) сплава ХН40МДТЮ-ИД, как без ³Не, так и содержащего 140 аррт и 250 аррт ³Не, при температурах 20, 300 и 600 °C обобщены на рис. 2 и 3.

На рисунках не приведены температурные зависимости для условного предела текучести, так как водород, ³Не и совместное воздействие ³Не + водород практически не оказали влияния на условный предел текучести сплава для концентрации ³Не 140 аррт при всех температурах, а при концентрации ³Не 250 аррт – при температурах 20 и 300 °C. Лишь при температуре 600 °C и концентрации ³Не 250 аррт из-за охрупчивания, вызванного ³Не, разрушение образцов произошло на упругом участке нагружения при напряжениях на $\approx 25-30$ % меньших величины условного предела текучести исходных образцов.



Рис. 2. Температурная зависимость временного сопротивления разрыву: светлые маркеры – испытания в гелии при давлении 80 МПа; темные маркеры – испытания в водороде при давлении 80 МПа наводороженных образцов. ○, ● – исходные образцы (без ³He); △, ▲ – образцы, содержащие 140 аррт ³He; □, ■ – образцы, содержащие 250 аррт ³He



Рис. 3. Температурные зависимости характеристик пластичности сплава ХН40МДТЮ-ИД:
 а – относительное удлинение после разрыва, δ₅; б – относительное сужение после разрыва, ψ; светлые маркеры – испытания в гелии при давлении 80 МПа; темные маркеры – испытания в водороде при давлении 80 МПа наводороженных образцов;

 испытания в водороде при давлении 80 МПа исходных (не наводороженных) образцов. ○, ● – образцы без ³Не; △, ▲ – образцы, содержащие 140 аррт ³Не;
 □, ■ – образцы, содержащие 250 аррт ³Не

Насыщение сплава радиогенным ³Не привело к сильному охрупчиванию образцов во всем интервале температур, которое в наибольшей степени проявилось при температуре 600 °С. С ростом концентрации ³Не его отрицательное влияние усиливается. При концентрации 140 аррт минимальное влияние ³Не на характеристики пластичности наблюдается при 300 °С (δ_5 снижается на ≈ 65 %, а ψ на ≈ 75 %), а максимальное при температуре 600 °С (примерно на 90 и 85 % соответственно). При концентрации ³Не 250 аррт характеристики пластичности падают на $\approx 90-97$ % при температурах 20 и 300 °С и практически равны нулю при температуре 600 °С. Воздействие водорода усиливает охрупчивание, вызванное ³Не.

Качественно зависимость временного сопротивления разрыву образцов, содержащих ³He, от температуры коррелирует с температурными зависимостями характеристик пластичности (прежде всего с параметром δ_5 , что вполне закономерно). Радиогенный ³He, введенный в сплав методом «тритиевого трюка», также ведет к снижению временного сопротивления разрыву во всем интервале температур. При температуре 600 °C падение σ_B максимально и достигает $\approx 8 \%$ для концентрации 140 аррт и 43–46 % для концентрации 250 аррт ³He. Воздействие водорода усиливает отрицательное влияние ³He на σ_B . Также следует отметить, что характеристики пластичности сплава гораздо чувствительнее к воздействию радиогенного гелия и совместному воздействию водород + ³He, чем σ_B .

Анализируя рис. 3, также можно обратить внимание на разный вид температурных зависимостей характеристик пластичности. Они имеют «седлообразный» характер с минимумом при температуре 300 °С для наводороженных и испытанных в водороде образцов без ³He, и близкий к линейному для образцов, содержащих 140 аррт ³He и испытанных как в водороде, так и в инертной среде. Это говорит о том, что совместное воздействие ³He и водорода не может быть представлено как простое суммирование отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания. Соответственно, если воздействие трития на механические свойства материала рассматривать тождественным одновременному совместному воздействию ³He и водорода, то не корректно прогнозировать такое воздействие простым суммированием отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания.

В завершение следует отметить, что полученные результаты не позволяют сделать однозначного вывода о применимости сплава ХН40МДТЮ-ИД для конструкций, работающих в тритийсодержащих средах, из-за отсутствия общепринятого критерия, ограничивающего его применение. Результаты исследований позволяют сделать лишь единственный однозначный вывод, что недопустимо применять сплав, содержащий 250 аррт ³He, свыше температуры 300 °С, из-за опасности хрупкого непредсказуемого разрушения конструкций. Если же в качестве границы хрупкости сплава использовать значения $\delta_5 = 3 \%$ и $\psi = 6 \%$, принятые в работе [7], то можно предложить следующие рекомендации по применению сплава ХН40МДТЮ-ИД, содержащего ³He:

1. при содержании в сплаве до 140 аррт ³Не рекомендуется его использование в инертной среде в интервале температур 20–600 °C, а в среде изотопов водорода при температурах не более 300 °C; 2. не рекомендуется применять сплав, содержащий более 250 аррт ³Не, в интервале температур 20–600 °С и в любой среде, из-за опасности хрупкого непредсказуемого разрушения конструкций.

Результаты исследований структуры образцов, содержащих ³Не

Структура образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД после их испытаний на растяжение исследовалась сотрудником ИФХ РАН им. А. Н. Фрумкина (г. Москва) С. Л. Канашенко. Структурный анализ проводился с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа Philips EM 400T с рабочим ускоряющим напряжением 120 кВ на специально приготовленных образцах.

Исследованиям подвергались обломки образцов после испытаний на растяжение. Образцы для структурного анализа вырезались из деформированной (рабочий цилиндрический участок) части и не деформированной (галтель) части обломков перпендикулярно их осевому направлению. Исследовалась структура исходных образцов и образцов, содержащих 140 аррт ³He. В настоящей работе приведены результаты исследований трех типов образцов, испытанных при температуре 600 °C: исходный образец, испытанный в гелии; образец, содержащий 140 аррт ³He, испытанный в гелии и образец, содержащий 140 аррт ³He, испытанный в водороде.

Исходная структура сплава приведена на рис. 4. На микрофотографии видно, что недеформированная область исходного образца имеет крупные (до 5 мкм) зерна. Тройные границы зерен составляют равновесные углы ≈ 120°. В исходной структуре присутствуют границы зерен двух типов – содержащие и не содержащие интерметаллиды. Структура и состав выпавших из раствора выделений не изучались. Деформация образца проявилась в образовании полос скольжения, которые хорошо видны на рис. 5.



Рис. 4. Структура исходного образца (недеформированная область)



200 нм

Рис. 5. Деформированная область исходного образца

На рис. 6 приведены микрофотографии структуры недеформированной области образцов, содержащих 140 аррт ³Не. На микрофотографиях сразу обращает на себя внимание большое скопление дислокационных петель Франка, которые располагаются в центре зерна, и отсутствие этих петель у границ зерен.



Рис. 6. Структура недеформированной области образцов, содержащих 140 аррт ³Не (дислокационные петли Франка)

Так же следует отметить, что на рис. 6 не наблюдается пузырьков или скопления ³Не другого типа размерами более 1 нм. Однако при большем увеличении (рис. 7, а) в структуре образцов были обнаружены «темные точки», которые были идентифицированы как плоские линзообразные гелиевые кластеры (рис. 7, б) или «плейтлеты». Характерно, что плейтлеты встречаются в местах с пониженной плотностью дислокаций.

а) б

Рис. 7. Гелиевые кластеры (плейтлеты) в образцах, содержащих 140 аррт ³Не

Заключение

1. Длительное воздействие водорода и повышенной температуры на образцы, имитирующее процесс тритирования и детритирования образцов при наработке в них ³Не методом «тритиевого трюка», не оказало существенного влияния на их механические свойства.

2. Совместное воздействие на сплав внешнего и внутреннего водорода не оказало заметного влияния на его условный предел текучести во всем интервале температур и вызвало незначительное (на 14,5 %) снижение предела прочности образцов при 300 °C. Водород сильно охрупчивает сплав в интервале температур от 200 до 500 °C – температурные зависимости характеристик пластичности имеют «седлообразный» характер с минимумом при температуре 300 °C (δ_5 упало в ≈ 5 раз, а ψ – в $\approx 6,6$ раза). Основной вклад в охрупчивание вносит воздействие внешнего водорода.

3. ³Не и совместное воздействие ³Не + водород практически не оказали влияния на условный предел текучести сплава ХН40МДТЮ-ИД для концентрации ³Не 140 аррт во всем интервале температур испытаний и при 250 аррт ³Не – при температурах 20 и 300 °C.

Введение в сплав радиогенного ³Не ведет к снижению временного сопротивления разрыву во всем интервале температур. При температуре 600 °C падение $\sigma_{\rm B}$ максимально и достигает ≈ 8 % для концентрации 140 аррт и примерно 43–46 % для концентрации 250 аррт ³Не. При 600 °C из-за катастрофического охрупчивания, вызванного ³Не, образцы, содержащие 250 аррт ³Не и испытанные как в гелии, так и в водороде разрушились на упругом участке нагружения при напряжениях примерно на 25–30 % меньших величины условного предела текучести исходных образцов. Воздействие водорода усиливает отрицательное влияние ³Не на $\sigma_{\rm B}$.

Воздействие ³Не привело к сильному охрупчиванию образцов во всем интервале температур, которое в наибольшей степени проявилось при температуре 600 °C (при 140 аррт ³Не δ_5 снижается на \approx 90 %, а ψ на \approx 85 %). С ростом

концентрации ³Не его отрицательное влияние усиливается. При 250 аррт ³Не характеристики пластичности падают примерно на 90–97 % при температурах 20 и 300 °C и практически равны нулю при температуре 600 °C. Воздействие водорода усиливает охрупчивание, вызванное ³Не.

4. Различный вид температурных зависимостей характеристик пластичности при воздействии на образцы водорода и 140 аррт ³Не показал, что совместное воздействие ³Не и водорода не может быть представлено как простое суммирование отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания. Соответственно не корректно прогнозировать воздействие трития на механические свойства материала простым суммированием отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания.

5. По результатам электронно-микроскопических исследований образцов, содержащих 140 аррт ³He, обнаружено присутствие в структуре большого количества дислокационных петель и плоских линзообразных кластеров атомов ³He.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИФХ РАН им. А. Н. Фрумкина (г. Москва) С. Л. Канашенко за проведение исследований структуры образцов.

Список литературы

1. Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Zlatoustovskiy S. V., Yukhimchuk A. A. «Modeling of the Tritium Impact on Mechanical Properties of Structural Materials by Radiogenic Helium and Hydrogen Synergetic Effect Technique.» Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48, N 1. P. 609–612.

2. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «тритиевого трюка» для ускоренного накопления ³Не в конструкционных материалах. Материаловедение. 2002, № 5. С. 34–37.

3. Малков И. Л., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В., Лебедев Б. С., Юхимчук А. А. Получение образцов, содержащих ³Не, для исследования физико-механических свойств конструкционных материалов // ВАНТ. 2008. Вып. 2. С. 72–79.

4. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K. et al. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media, containing hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Society. 1999. Vol. 9, N 3. P. 237–243.

5. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце. Патент РФ на полезную модель № 49273. Бюллетень изобретений и полезных моделей. № 31 от 10.11.2005.

6. Малков И. Л., Бойцов И. Е., Максимкин И. П., Туманова Н. Ю. и др. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромоникелевого сплава ХН40МДТЮ // Сборник тезисов докладов на 4-ой Международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM-10 и Международной школе молодых ученых и специалистов IHISM-10 JUNIOR. Воронеж, 05–10 июля 2010 года.

7. Металловедение. Сталь. Т. 1. Кн. 1. Под ред. М. Л. Берштейна. М.: Металлургия, 1995.