

УДК 621.039.6

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ФОСФОРА В НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

*Николаева А.В. (ИБРАЭ РАН), Николаев Ю.А., Кеворкян Ю.Р.
(РНЦ «Курчатowski ин-т»)*

Влияние границ зерен на разрушение является одной из наиболее давних и сложных проблем металловедения. Границы могут препятствовать движению трещин, но обычно они способствуют их росту и распространению. Изменение механизма разрушения от внутризеренного к разрушению по границам зерен обычно сопровождается резким ухудшением механических свойств — ростом температуры вязкохрупкого перехода, уменьшением разрушающего напряжения и пластичности стали. При этом разрушение начинается до того момента, когда исчерпывается запас прочности и пластичности материала. Кроме того, чувствительность к межзеренному разрушению резко возрастает с увеличением прочности применяемых сплавов, например, при радиационно-индуцированном упрочнении стали.

Зернограничная сегрегация таких примесных элементов, как фосфор, мышьяк, сурьма и др., снижает зернограничную когезию, что может приводить к значительному повышению температуры вязкохрупкого перехода низколегированной конструкционной стали [1—3]. Наиболее опасной поверхностно-активной примесью для материалов корпусов ядерных реакторов является фосфор [4]. Содержание других поверхностно-активных примесных элементов в такой стали значительно ниже, энергия активации диффузии выше, чем фосфора, поэтому их влиянием на зернограничное охрупчивание можно пренебречь. Изменение когезивной прочности границ зерен в результате радиационно-стимулированной сегрегации фосфора считается одним из основных механизмов, определяющих радиационное охрупчивание материалов корпусов реакторов. Формирование зернограничной сегрегации фосфора может происходить в интервале 400—600 °С, например, в процессе медленного охлаждения с температуры высокого отпуска или при специальной изотермической обработке при соответствующей температуре. Происходящее в результате сегрегации фосфора снижение зернограничной когезии называют обратной отпускной хрупкостью, или отпускной хрупкостью II рода. Развитие обратной отпускной хрупкости сопровождается повышением температуры вязкохрупкого перехода и увеличением доли межзеренного разрушения в хрупкой составляющей излома. В предположении о том, что механизмы охрупчивания при развитии обратной отпускной хрупкости и радиационно-стимулированной зернограничной сегрегации фосфора совпадают, основные закономерности влияния последней на механические свойства стали могут быть определены при исследовании стали, обработанной в интервале 400—600 °С.

Кинетика зернограничной сегрегации фосфора. В общем случае кинетика зернограничной адсорбции фосфора определяется двумя факторами: равновесной концентрацией фосфора на границе зерна при заданной объемной концентрации и диффузионной подвижностью. Существенное влияние на оба этих фактора оказывают легирующие добавки, содержащиеся в стали. Так, молибден значительно повышает энергию активации диффузии фосфора [4—6], никель влияет на равновесную зернограничную концентрацию фосфора [4]. Концентрация фосфора и других элементов, определяющих кинетику и термодинамику процесса формирования зернограничной сегрегации фосфора, в стали, используемой для изготовления корпусов реакторов, как правило, невелика: концентрация фосфора не более 0,05%, никеля — 3%. Таким образом, для описания диффузионных процессов в изучаемых материалах оправдано использовать приближение разбавленных растворов.

Результаты электронно-микроскопических исследований [7] и атомного моделирования границ зерен в α -железе [8, 9] показали, что толщина области пространст-

венного несоответствия между зернами не превышает 1—1,5 нм. На практике диаметр зерна в 10—100 тыс. раз больше, поэтому сегрегация примеси может быть описана в приближении питающего границы линейного потока в полубесконечной среде. В этом случае для эволюции концентрации C_i примеси сорта i в объеме зерна справедливо одномерное уравнение диффузии

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где D_i — коэффициент диффузии примеси сорта i при температуре T ; ось x перпендикулярна плоскости границы зерна. Пусть поверхность раздела между областью зернограницного несоответствия и внутренней частью зерна соответствует $x = 0$, ось x направлена внутрь зерна, C_i^0 — объемная концентрация примеси в материале. В начальный момент времени $t = 0$ (после закалки с температуры высокого отпуска)

$$C_i(t, x) |_{t=0} = C_i^0. \quad (2)$$

Необходимо отметить, что функция $C_i(t, x)$ характеризует распределение фосфора внутри зерна, а не в зернограницной области. Из-за малого размера области зернограницного несоответствия по сравнению с объемом зерна количество адсорбированной границей примеси при $t \rightarrow \infty$ мало по сравнению с количеством примеси в объеме зерна, и изменением концентрации фосфора в зерне в результате образования зернограницных сегрегаций можно пренебречь. Следовательно, для концентрации примеси в стационарном состоянии справедливо соотношение

$$C_i(t, x) |_{t \rightarrow \infty} = C_i^0. \quad (3)$$

В приближении слабых растворов из условия равенства химических потенциалов примеси на поверхности раздела между границей и телом зерна следует

$$\frac{C_i^{GB}}{C_{i_{\infty}}^{GB}} = \frac{C_i |_{x=0}}{C_i^0}, \quad (4)$$

где C_i^{GB} — зернограницная концентрация примеси в произвольный момент времени; $C_{i_{\infty}}^{GB}$ — зернограницная концентрация примеси при $t \rightarrow \infty$. Учитывая, что поток на границу имеет стандартный вид

$$j = 2D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (5)$$

изменение зернограницной концентрации примеси

$$\frac{\partial C_i^{GB}}{\partial t} = \frac{2D_i}{h} \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (6)$$

где h — толщина адсорбционной зоны. Множитель 2 в уравнении (5) учитывает, что границу питают зерна с обеих сторон. Выбор параметра $h = 0,33$ нм в работе основывается на результатах атомного моделирования зернограницной сегрегации фосфора в α -железе [9, 10] и микроструктурных исследований сегрегации фосфора в рассматриваемой в работе стали [11].

Используя преобразование Лапласа, решение уравнения (1) с граничными условиями (2), (3) и учетом соотношений (4) и (6) можно получить в простой аналитической форме [12]. Зернограницная концентрация примеси сорта i после быстрого охлаждения с температуры высокого отпуска будет изменяться по следующему закону:

$$C_i^{GB}(t) = C_{i-}^{GB} - \left(C_{i-}^{GB} - C_{i0}^{GB} \right) \exp \left[\omega^2(t) \right] \operatorname{erfc} \left[\omega(t) \right], \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(\omega) &= 1 - \operatorname{erf}(\omega) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\omega}^{\infty} \exp(-x^2) dx; \\ \omega(t) &= 2\sqrt{D_i t} / \eta h; \\ \eta &= C_{i-}^{GB} / C_i^0. \end{aligned}$$

Здесь t — время выдержки при температуре T ; C_{i0}^{GB} — равновесная зернограничная концентрация примеси при температуре высокого отпуска.

Для случая диффузии фосфора в стали, используемой для изготовления корпусов реакторов, коэффициент диффузии фосфора D_p можно оценить как коэффициент диффузии фосфора в α -железе, легированном 0,5% молибдена [13], поскольку влияние других легирующих элементов (хрома и никеля) на диффузионную подвижность фосфора значительно слабее влияния молибдена и им в пределах марочного состава стали можно пренебречь. В этом случае по данным работы [6]

$$D_p = D_0^p \exp(-Q_p/RT),$$

где $D_0^p = 7,12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$; $Q_p = 258 \text{ кДж/моль}$; R — газовая постоянная. Обоснованность такого выбора коэффициента диффузии была показана в исследовании [1].

Выражение (7) описывает кинетику сегрегации примеси на внутренних поверхностях раздела в твердых телах. Для расчета входящей в уравнение (7) равновесной зернограничной концентрации примеси C_{i0}^{GB} и C_{i-}^{GB} в зависимости от ее концентрации в объеме и температуры в случае однокомпонентной сегрегации было предложено использовать соотношение, аналогичное изотерме Лангмюра [14, 15], описывающее мономолекулярную адсорбцию на свободной поверхности [12]:

$$C_{i-}^{GB} = C_i^0 \exp(\Delta G_i^0/kT) / \{1 + C_i^0 [\exp(\Delta G_i^0/kT) - 1]\},$$

где ΔG_i^0 — теплота адсорбции атомов примеси на границах зерен в отсутствие второго компонента, равная разнице свободной энергии примеси в объеме и границе зерна.

В исследованиях [16, 17] для описания равновесной сегрегации примеси было предложено использовать линеаризованный аналог изотермы БЭТ, получившей название по имени ее авторов: Брунауэра, Эммета и Теллера [15]. При рассмотрении адсорбции на внешней поверхности из газовой фазы полимолекулярная «бесконечная» адсорбция физически означает конденсацию, образование пленки. При использовании аналогичного подхода для случая внутрикристаллитной адсорбции соответствующим явлением будет образование новой фазы, или ее «предвыделение». Для описания адсорбции фосфора на внутренних поверхностях раздела в α -железе недостаточно физически обоснованным представляется использование не только подходов, связанных с бесконечной адсорбцией типа БЭТ, но и вариантов изотерм полимолекулярной адсорбции с ограниченным числом слоев [15]. Это связано прежде всего с тем, что согласно данным [9, 10] фосфор сегрегирует на границы зерен монослойно, занимая позиции внедрения в центрах зернограничных полиэдров. Причем энергия атомов фосфора в позициях замещения на границах зерен хотя и меньше, чем в объеме, но значительно больше, чем в центрах соответствующих зернограничных пор. Если адсорбат j изменяет адсорбционную емкость границ для адсорбата i и, следовательно, теплота адсорбции атомов i на границах зерен является функцией зернограничной концентрации элемента j , процесс совместной зернограничной адсорбции N взаимодействующих элементов может быть описан твердотельным аналогом изотермы Фаулера [18]:

$$C_{i_{\infty}}^{GB} = C_i^0 \exp(\Delta G_i/kT) / \left\{ 1 + \sum_j^N C_j^0 [\exp(\Delta G_j/kT) - 1] \right\}, \quad (8)$$

где ΔG_i — теплота адсорбции атомов сорта i на границах зерен в случае, когда свободная энергия атомов i на границе зерна изменяется при наличии зернограницной сегрегации атомов сорта j . В работах [19, 20] была подтверждена концепция синергетического взаимодействия между фосфором и никелем в процессе зернограницной адсорбции. Из уравнения (8) в предположении об отсутствии конкуренции междокристаллитной адсорбции между никелем и фосфором (вследствие разных адсорбционных позиций для атомов фосфора и никеля на границе зерна) получим выражение для равновесной зернограницной концентрации фосфора и никеля

$$C_{i_{\infty}}^{GB} = C_i^0 \exp(\Delta G_i/kT) / \{1 - C_i^0 + C_i^0 \exp(\Delta G_i/kT)\}, \quad (9)$$

где $i = P$ или Ni , ΔG_P и ΔG_{Ni} определяются как [21]

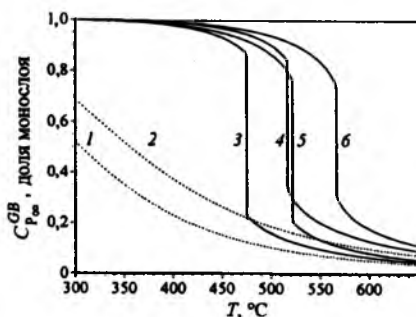
$$\Delta G_P = \Delta G_P^0 + \beta_{Ni-P} C_{Ni_{\infty}}^{GB}; \quad (10)$$

$$\Delta G_{Ni} = \Delta G_{Ni}^0 + \beta_{Ni-P} C_{P_{\infty}}^{GB},$$

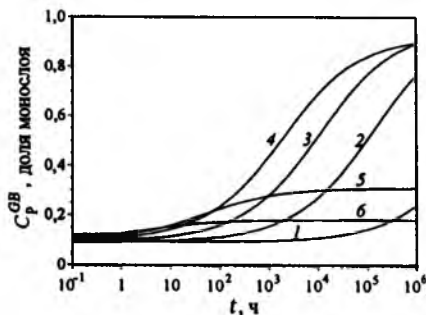
где β_{Ni-P} — коэффициент взаимодействия между фосфором и никелем в процессе сегрегации. В термодинамических расчетах равновесной концентрации элементов на границах зерен использовали следующие параметры: $\Delta G_P^0 = 0,43$ эВ, $\Delta G_{Ni}^0 = 0,12$ эВ и $\beta_{Ni-P} = 0,31$ эВ, определенные в исследованиях [22—24] для рассматриваемой и аналогичной стали. Обоснованность такого выбора параметров была показана в работах [1, 25].

Описанная методика позволяет получить как зависимость термодинамически равновесной концентрации фосфора на межзеренных границах от температуры (рис. 1), так и термокинетические диаграммы обогащения границ зерен фосфором (рис. 2).

Охрупчивание стали при отпуске. Химический состав исследуемых материалов приведен в табл. 1. Термическая обработка состояла в выдержке при 890 °C в течение 2—8 ч, охлаждении в специально контролируемых условиях со скоростью ~ 600 °C/ч и отпуске при 650 °C в течение 30 ч. Охлаждение после отпуска проводили со скоростью более 1000 °C/ч во избежание развития отпускной хрупкости II рода. Охрупчивание стали при отпуске оценивали по изменению критической температуры хрупкости ($T_{кр}$), определяемой по результатам испытаний стандартных образцов Шарпи (10×10×55 мм) с V-образным



Р и с. 1. Зависимость равновесной зернограницной концентрации фосфора от температуры для стали, не содержащей никеля и содержащей 0,01 % P (1), 0,02 % P (2), содержащей 1 % Ni и 0,01 % P (3), 0,02 % P (4), 2 % Ni и 0,01 % P (5), 0,02 % P (6)



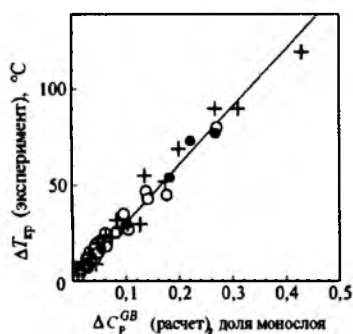
Р и с. 2. Диаграмма изотермического обогащения фосфором границ зерен стали, содержащей 1,5% Ni, 0,02% P при 350 (1), 420 (2), 460 (3), 490 (4), 520 (5), 560 °C (6)

надрезом на ударный изгиб в соответствии с нормами [26]. Испытания проводили до и после обработки стали на состояние отпускной хрупкости (сталь в «вязком» и охрупченном состоянии соответственно).

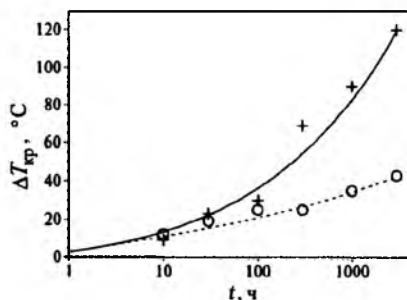
Т а б л и ц а 1. Химический состав исследуемых материалов, % по массе

Номер плавки	C	Si	Cr	Ni	Mo	V	Mn	Cu	P	S
OX1	0,16	0,34	1,62	1,22	0,57	0,07	0,47	0,16	0,014	0,009
OX2	0,17	0,26	1,74	1,35	0,57	0,10	0,45	0,12	0,010	0,011
OX3	0,19	0,33	1,70	3,40	0,46	0,14	0,46	0,14	0,010	0,006
OX4	0,18	0,28	1,90	1,08	0,52	0,09	0,42	0,15	0,008	0,014
OX5	0,16	0,22	2,05	1,48	0,65	0,08	0,75	0,06	0,010	0,005

Продолжительность выдержки материала плавок ОХ1—ОХ3 в аустенитной области при 890 °С была выбрана таким образом, чтобы диаметр аустенитного зерна составлял ~ 40 мкм. Обработка на состояние отпускной хрупкости состояла в отпуске стали при 420—510 °С в течение 10—3000 ч. Данные испытаний для этих плавок как в вязком ($T_{кр}^a$), так и в охрупченном состоянии ($T_{кр}^o$) были опубликованы в работе [27].



Р и с. 3. Зависимость сдвига критической температуры хрупкости от изменения зернограницной концентрации фосфора при отпуске для низколегированной хромоникельмолибденовой стали с размером аустенитного зерна ~ 40 мкм: ●, ○, + — ОХ1, ОХ2, ОХ3 соответственно



Р и с. 4. Зависимость сдвига критической температуры хрупкости стали плавки ОХ2 — 1,35% Ni и 0,01% Р (○) и ОХ3 — 3,4% Ni и 0,01% Р (+) от продолжительности отпуска при 510 °С

Обработка материала плавок ОХ1—ОХ3 в диапазоне температуры развития обратимой отпускной хрупкости привела к появлению межкристаллитного разрушения образцов. Зернограничную концентрацию фосфора для всех температурно-временных режимов отпуска определяли по уравнениям (7), (9) и (10). Зависимость экспериментально определенного сдвига критической температуры хрупкости ($\Delta T_{кр} = T_{кр}^o - T_{кр}^a$) от изменения зернограницной концентрации фосфора ($\Delta C_P^{GB} = \Delta C_P^{GB} - C_{P0}^{GB}$), полученной расчетным путем, для стали плавок ОХ1— ОХ3 приведена на рис. 3. Как видно, зависимость $\Delta T_{кр}$ от ΔC_P^{GB} близка к линейной. Методом наименьших квадратов получим

$$\Delta T_{кр} = 304 \Delta C_P^{GB} \quad (\sigma = 4,8^\circ\text{C}, R = 0,987), \quad (11)$$

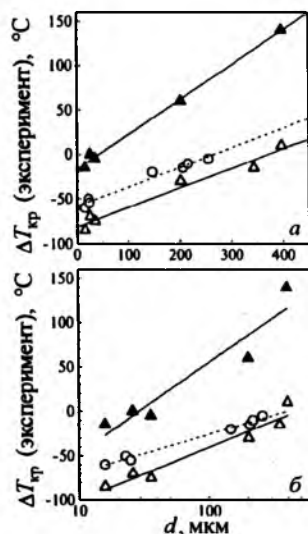
где σ — среднеквадратичное отклонение; R — коэффициент линейной корреляции. Малое значение σ и близость R к 1 свидетельствуют о том, что применение модели (11) для описания охрупчивания стали при отпуске обоснованно, и уравнения (7), (9) и (10) в полной мере учитывают наблюдающееся сильное влияние никеля на чувствительность стали к охрупчиванию при отпуске (рис. 4). Ограниченность модели (11) заключается в том, что она не учитывает влияния на склонность стали к отпускной хрупкости такого структурного фактора, как размер аустенитного зерна.

Чувствительность $\Delta T_{кр}$ к размеру аустенитного зерна при отпуске была показана в исследованиях [28—31]. Таким образом, зависимость (11), полученная на основе анализа экспериментальных данных для материала с размером аустенитного зерна ~ 40 мкм, не может быть использована для оценки склонности к отпускной хрупкости ни промышленных плавок основного металла корпусов реакторов, ни металла сварных швов, для которых характерный размер аустенитных зерен значительно больше. Влияние размера аустенитного зерна на критическую температуру хрупкости было исследовано на материалах плавок ОХ4 и ОХ5, причем материал плавки ОХ5 исследовался как в вязком, так и в охрупченном состоянии (охрупчивающая обработка состояла в охлаждении материала от 600 °С со скоростью $\sim 2,5$ °С/ч). Как видно из рис. 5, а и табл. 2, зависимость критической температуры хрупкости от диаметра наследственного аустенитного зерна (d) близка к линейной:

$$T_{кр} = \gamma(d/d_0) - \theta \quad (d_0 = 1 \text{ мкм}). \quad (12)$$

Здесь γ , θ — параметры модели. В работах [1, 28, 32, 33] для анализа зависимости критической температуры хрупкости от диаметра наследственного аустенитного зерна использовалась логарифмическая зависимость (рис. 5, б)

$$T_{кр} = \gamma \ln(d/d_0) - \theta \quad (d_0 = 1 \text{ мкм}). \quad (13)$$



Р и с. 5. Зависимость критической температуры хрупкости от размера аустенитного зерна стали плавки ОХ5 в вязком (Δ) и охрупченном состоянии ($\blacktriangle$), стали плавки ОХ4 в вязком состоянии ($\circ$), рассчитанная по моделям (12) (а) и (13) (б)

Т а б л и ц а 2. Результаты регрессионного анализа зависимостей критической температуры хрупкости от размера аустенитного зерна

Модель	Плавка	Состояние	γ , °С	θ , °С	σ , °С	R
(12)	ОХ4	Вязкое	0,221	58,9	4,26	0,986
	ОХ5	То же	0,220	81,6	7,73	0,983
	ОХ5	Охрупченное	0,394	17,3	4,93	0,998
(13)	ОХ4	Вязкое	18,9	112,5	2,93	0,993
	ОХ5	То же	26,2	160,8	10,3	0,971
	ОХ5	Охрупченное	44,7	150,7	23,1	0,951

Из табл. 2 следует, что модель (13) описывает зависимость $T_{кр}(d)$ для материала плавки ОХ4 лучше, чем модель (12), для материала плавки ОХ5 в вязком и охрупченном состояниях лучше модель (12). Как для модели (12), так и для модели (13) угловой коэффициент для материала плавки ОХ5 в охрупченном состоянии больше, чем в вязком. Поскольку было показано, что сдвиг критической температуры хрупкости при обработке материала на отпускную хрупкость пропорционален изменению зернограницной концентрации фосфора, определяемой выражениями (7), (9) и (10), из табл. 2 следует

$$\Delta T_{кр} = [270 + 0,73(d/d_0)] \Delta C_P^{GB}; \quad (14)$$

$$\Delta T_{кр} = [42 + 78 \ln(d/d_0)] \Delta C_P^{GB}. \quad (15)$$

Разница между критической температурой хрупкости стали плавки ОХ5 в охрупченном и вязком состояниях для диаметра зерна 40 мкм согласно соотношению (11)

должна составить $72,5^{\circ}\text{C}$, в соответствии с уравнениями (14) и (15) — $71,4$ и $78,7^{\circ}\text{C}$. Таким образом, в целом как модель (14), так и (15) удовлетворительно описывает зависимость сдвига критической температуры хрупкости от размера аустенитного зерна и зернограницной сегрегации фосфора. С практической точки зрения разработанная методика оценки сдвига критической температуры хрупкости стали в зависимости от температурно-временных параметров отпуска, размера аустенитного зерна и содержания в стали фосфора и никеля (модели (14) и (15)) дает возможность прогнозировать степень охрупчивания как промышленных плавок основного металла, так металла сварных швов низколегированной хромоникельмолибденовой и хромомолибденовой стали после обработки в интервале температуры развития обратимой отпускной хрупкости. Модель (14) лучше описывает охрупчивание при отпуске материала плавки ОХ5, однако с учетом результатов работ [1, 28, 32, 33] логарифмический вид зависимости критической температуры хрупкости от размера зерна представляется более обоснованным. Следовательно, зависимость (15) может быть рекомендована для оценки изменения температуры вязкохрупкого перехода низколегированной стали при развитии обратимой отпускной хрупкости. Отметим, что область применения зависимостей (14) и (15) ограничивается концентрацией фосфора $\sim 0,6\text{--}0,7$ монослоя, что связано с изменением структуры границ при более высокой концентрации вследствие взаимодействия атомов примеси [10].

Таким образом, отпуск в диапазоне $420\text{--}510^{\circ}\text{C}$ усиливает склонность стали к хрупкому разрушению. Это проявляется в повышении температуры вязкохрупкого перехода стали и появлении межкристаллитного характера разрушения. Изменение критической температуры хрупкости при отпуске в указанном температурном диапазоне пропорционально изменению зернограницной концентрации фосфора. Никель значительно усиливает склонность стали к обратимой отпускной хрупкости. Критическая температура хрупкости возрастает с размером аустенитного зерна. Увеличение размера зерна повышает склонность стали к охрупчиванию при отпуске. Разработанная зависимость позволяет определить изменение температуры вязкохрупкого перехода низколегированной стали в результате развития отпускной хрупкости. Она учитывает температурно-временной режим отпуска, размер аустенитного зерна, концентрацию фосфора и никеля и присутствие в стали $\sim 0,5\%$ молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikolaeva A.V., Nikolaev Yu.A., Kryukov A.M. Grain boundary embrittlement due to reactor pressure vessel annealing. — *J. Nucl. Mater.*, 1994, v. 211, p. 236—243.
2. Nikolaev Yu.A., Nikolaeva A.V. Embrittlement of low-alloyed steels due to impurity segregation at intergranular boundaries. — *Material Sci. Forum*, 1996, v. 207—209, p. 653—656.
3. Николаев Ю.А., Николаева А.В., Забусов О.О. и др. Радиационно- и термически индуцированная адсорбция фосфора на границах зерен в низколегированной стали. — *Физика металлов и материаловедение*, 1996, т. 81, с. 120—128.
4. Утевский Л.М., Гликман Е.Э., Карк Г.С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа. М.: Металлургия, 1987. 222 с.
5. Грузин П.Л., Мураль В.В. Механизм влияния молибдена на процессы обратимой отпускной хрупкости стали. — *Металловедение и термообработка металлов*, 1969, № 3, с. 70—72.
6. Грузин П.Л., Мураль В.В. Влияние легирования на диффузию фосфора в феррите. — *Физика металлов и материаловедение*, 1964, т. 17, с. 384—389.
7. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия. 1987. 214 с.
8. Vitek V., Smith D., Pond R. Structure of boundaries in b.c.c. metals. — *Phil. Mag. A*, 1980, v. 41, № 5, p. 649—663.
9. Hashimoto M., Ishida Y., Yamamoto R., Doyama M. Atomic studies of grain boundary segregation in Fe—P and Fe—B alloy. — *Acta Met.*, 1984, v. 32, № 1, p. 1—11.
10. Hashimoto M., Ishida Y., Yamamoto R. e.a. Transformation of the grain boundary structure in iron by phosphorus segregation. — *Scripta Metallurgica*, 1982, v. 16, № 3, p. 267—270.
11. Miller M.K., Jayaram R., Russell K.F. Characterization of phosphorus segregation in neutron-irradiated Russian pressure vessel steel weld. — *J. Nucl. Mater.*, 1995, v. 225, p. 215—224.
12. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат. 1960. 322 с.

13. Bischler P., Wild R. A microstructural study of phosphorus segregation and intergranular fracture in neutron irradiated submerged-Arc welds. — In: Effects of Radiation on Materials. ASTM STP 1270, 1996, p. 260—273.
14. Langmuir I. — J. Amer. Chem. Soc., 1918, v. 40, p. 136.
15. Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. Эффект внутренней адсорбции в твердых телах: Препринт ИФТТ АН СССР. Черноголовка, 1978. 25 с.
16. Hondros E., Sesh M. Segregation to interfaces. — Intern. Met. Rev., 1977, № 12, p. 261—303.
17. Seah M., Hondros E. Grain boundary segregation. — Proc. Roy. Soc. Lond., 1973, v. 535A, № 1601, p. 191—212.
18. Fowler R., Guggenheim E. Statistical thermodynamics. Cambridge, Interscience Publishers. 1960. 346 p.
19. Ucisik A., McMahon C., Feng H. The influence of intercritical heat treatment on the temper embrittlement of rotor steels. — Met. Trans., 1978, v. 9A, № 3, p. 321—329.
20. Spink G. Reversible temper embrittlement of rotor steels. — Ibid., 1977, v. 8A, № 1, p. 135—143.
21. Guttman M. The role of residuals and alloying elements in temper embrittlement. — Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 1980, v. 295, p. 169—196.
22. Seah M. Grain boundary segregation and the T-t dependence of temper brittleness. — Acta Met., 1977, v. 25, № 3, p. 345—357.
23. Карк Г.С. Влияние концентрации фосфора в перлитной стали на зернограницный примесный максимум внутреннего трения. — Труды ЦНИИТмаша, 1983, № 178, с. 23—34.
24. Guttman M. The link between equilibrium segregation and precipitation in ternary solutions exhibiting temper embrittlement. — Metal Sci., 1976, № 10, p. 337—341.
25. Nikolaeva A.V., Nikolaev Yu.A., Kryukov A.M. The contribution of grain boundary effects to low-alloy steel irradiation embrittlement. — J. Nucl. Mater., 1994, v. 218, p. 85—93.
26. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок ПНАЭ Г-7-002-86. М.: Энергоатомиздат, 1989. 525 с.
27. Карк Г.С., Астафьев А.А. Отпускная хрупкость низколегированных Cr—Ni—Mo сталей. — Труды ЦНИИТмаша, 1983, № 177, с. 43—66.
28. Николаева А.В., Николаев Ю.А., Шур Д.М., Чернобаева А.А. Прогнозирование склонности Cr—Ni—Mo стали к отпускной хрупкости. — Физика металлов и материаловедение, 1993, т. 76, с. 163—170.
29. Nikolaeva A.V., Nikolaev Yu.A., Kryukov A.M. Estimation of grain boundary embrittlement due to reactor pressure vessel annealing: Preprint NSI-3-93, Nuclear Safety Institute, Moscow, Russia, 1993. 9 p.
30. Takayama S., Ogura T., Shin-Cheng Fu, McMahon C. The calculation of transition temperature changes in steels due to temper embrittlement. — Met. Trans., 1980, v. 11A, № 9, p. 1513—1530.
31. Polit A., D'Anna R., Buzzichelli J. Effect of austenite grain size and thermal history on low-temperature of Ni—Cr—Mo—V rotor steel. — Met. Sci., 1981, v. 15, № 6, p. 278—280.
32. Мельников Н.П., Гладштейн Л.И., Гавриленко Л.Г. и др. Сталь с карбонитридным упрочнением электрошлакового переплава для крупногабаритных сосудов давления. — Сталь, 1985, № 12, с. 65—69.
33. McMahon C., Gentner D., Ucisik A. Исследование влияния размера зерна и твердости на порог хладноломкости стали 2,25 Cr — 1 Mo, подвергнутой отпускному охрупчиванию. — Теорет. основы, 1984, т. 106, № 1, с. 66—70.

Поступила 26.01.2000

В окончательной редакции 24.11.2000

УДК 666.764.2+666.97.4.2:621.039.58

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА С ДИОКСИДЦИРКОНИЕВЫМИ ОГНЕУПОРАМИ ВНЕШНЕЙ ЛОВУШКИ

*Минеев В.Н., Акопов Ф.А., Онуфриев С.В., Акопан А.А., Барыкин Б.М.,
Боровкова Л.Б., Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Власов А.С., Лукин Е.С.,
Фунтиков А.И., Чернышов Г.П. (ИТЭС ОИВТ РАН), Бельмаз Н.С.
(Белгородская гос. техн. академия строительных материалов),
Трактувев О.М. (ИЯР РНЦ «Курчатовский ин-т»)*

Настоящая работа является продолжением исследований [1], посвященных анализу взаимодействия расплава материалов активной зоны реактора с диоксидциркониевым огнеупором внешней ловушки. Основная цель этой части работы состояла в изучении характера взаимодействия диоксидциркониевого огнеупора с металлическим расплавом. Подобные процессы, как уже отмечалось, могут иметь место, например, в тигельном отсеке и отсеке растекания двухсекционной ловушки EPR [2].