



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0040690

(51)^{2020.01} C22C 38/58; C22C 38/50; C22C 38/52 (13) B

(21) 1-2020-07617

(22) 31/12/2019

(86) PCT/RU2019/001051 31/12/2019

(87) WO2020/214057 22/10/2020

(30) 2019111240 15/04/2019 RU

(45) 26/08/2024 437

(43) 25/04/2022 409

(73) 1. JOINT STOCK COMPANY "ROSENERGOATOM" (RU)

ul. Ferganskaya, d. 25 Moscow, 109507, Russian Federation

2. THE FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE "CENTRAL RESEARCH
INSTITUTE OF STRUCTURAL MATERIALS "PROMETHEY" NAMED BY I.V.
GORYNIN OF NATIONAL RESEARCH "KURCHATOV INSTITUTE" (RU)

ul. Shpalernaia, d. 49, Sankt-Peterburg, 191015, Russian Federation

3. JOINT STOCK COMPANY "EXPERIMENTAL AND DESIGN
ORGANIZATION "GIDROPRESS" AWARDED THE ORDER OF THE RED
BANNER OF LABOUR AND CZSR ORDER OF LABOUR (RU)

ul. Ordzhonikidze, d. 21, Podolsk, Moskovskaya oblast, 142103, Russian Federation

4. SCIENCE AND INNOVATIONS - NUCLEAR INDUSTRY SCIENTIFIC
DEVELOPMENT, PRIVATE ENTERPRISE (RU)

ul. B. Ordynka, d. 24, et. 8, kab. 820, Moscow, 119017, Russian Federation

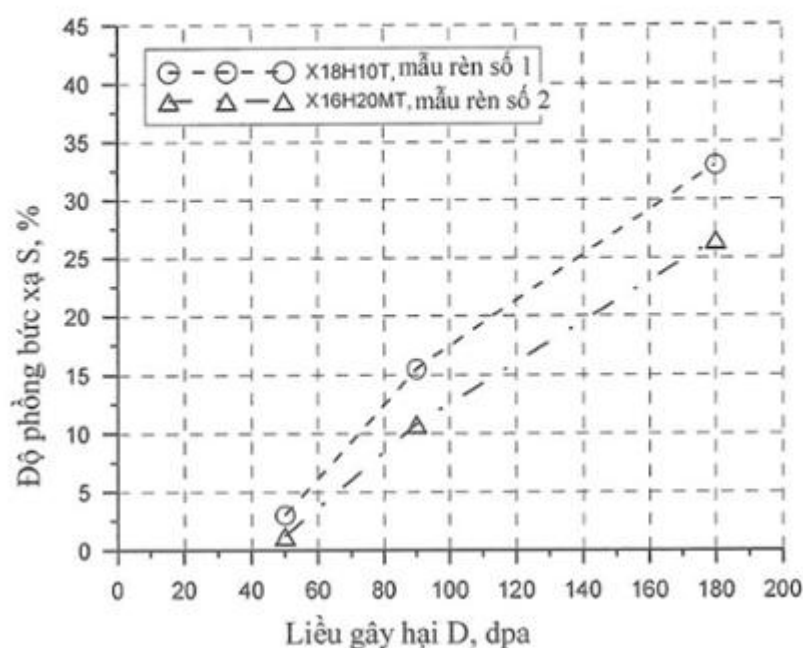
(72) MARGOLIN, Boris Zakharovich (RU); SOROKIN, Aleksandr Andreevich (RU);
GULENKO, Aleksandr Georgievich (RU); TEPLUKHINA, Irina Vladimirovna
(RU); ROMANOV, Oleg Nikolaevich (RU); PETROV, Sergei Nikolaevich (RU);
MIKHAILOV, Maksim Sergeevich (RU); VASIL'EVA, Evgeniya Andreevna (RU);
PIMINOV, Vladimir Aleksandrovich (RU).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) THÉP AUSTENIT CHỐNG BỨC XẠ DỪNG LÀM VÁCH NGẮN VỎ BÊN
TRONG LÒ PHẢN ỨNG NĂNG LƯỢNG NƯỚC ÁP LỰC

(57) Sáng chế thuộc lĩnh vực luyện kim các loại thép hợp kim và các hợp kim, cụ thể là đề cập đến loại thép dùng để chế tạo vách ngăn vỏ bên trong của lò phản ứng năng lượng nước áp lực (VVER) có chứa cacbon, silic, mangan, crom, niken, titan và sắt, được bổ sung thêm molybden, canxi và kim loại đất hiếm (REM) lantan, xeri với tỷ lệ % theo khối lượng của các nguyên tố như sau:

cacbon	0,06 - 0,10
silic	0,40 - 0,60
mangan	1,50 - 2,00
crom	15,0 - 16,0
niken	24,00 - 26,00
molybden	0,70-1,40
titan	$(5 \times \text{hàm lượng cacbon} + 0,10) - 0,80$
canxi	0,001-0,003
lantan và xeri	0,001 -0,005
phốt pho	$\leq 0,035$
lưu huỳnh	$\leq 0,008$
nitơ	$\leq 0,020$
coban	$\leq 0,025$
đồng	$\leq 0,3$
thiếc	$\leq 0,001$
antimon	$\leq 0,001$
asen	$\leq 0,001$
bitmut	$\leq 0,001$
chì	$\leq 0,001$
sắt	phần còn lại.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực luyện kim các loại thép hợp kim thấp và hợp kim với mục đích sử dụng trong ngành chế tạo máy điện hạt nhân để sản xuất thiết bị chính cho nhà máy điện hạt nhân, đáp ứng các yêu cầu vận hành an toàn điện hạt nhân, cụ thể đề cập đến loại thép dùng để sản xuất vách ngăn vỏ bên trong của lò phản ứng năng lượng nước áp lực (VVER) có tuổi thọ không ít hơn 60 năm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thép không gỉ loại 08X18H10T và 08X18H9 đã biết được sử dụng để sản xuất vách ngăn vỏ bên trong tại Nga [1-3] và trên thế giới [4].

Vách ngăn thân lò phản ứng VVER bị chiếu xạ neutron liều cao và vận hành trong môi trường nước của chất tải nhiệt vòng tuần hoàn sơ cấp, đây là môi trường có tính ăn mòn [5]. Việc chiếu xạ liều cao làm cho các lớp bên trong vách ngăn bị nóng lên do đó, chúng bị phồng bức xạ. Gradient nhiệt độ và độ phồng theo bề dày của vách ngăn dẫn đến xuất hiện ứng suất kéo cao trong các lớp bề mặt vách ngăn tiếp xúc với môi trường nước. Việc kim loại bị chiếu xạ liều cao tiếp xúc với môi trường có thể dẫn đến tình trạng ăn mòn ứng suất gây nứt vách ngăn. Ngoài ra, độ phồng bức xạ của thép 08X18H10T cao hơn 7% dẫn đến sự chuyển đổi $\gamma \rightarrow \alpha$ và xuất hiện vị trí khớp nối bị giòn - dễ gãy, làm giảm mạnh độ dẻo, tức là gây ra sự hóa giòn của thép.

Khi bị phồng quá 5%, độ chịu nứt của thép giảm xuống gần bằng 0.

Yếu tố ảnh hưởng tiêu cực chính của hiện tượng phồng bức xạ là sự biến dạng vách ngăn do phồng bức xạ gây ra, có thể dẫn đến việc bề mặt bên trong vách ngăn chạm vào các bó nhiên liệu (BNL) nằm ngoài rìa và do vậy, gây khó khăn khi tháo các bó nhiên liệu ra khỏi vùng hoạt.

Theo đánh giá trong các nghiên cứu [6, 7], trong trường hợp chế tạo vách ngăn lò phản ứng VVER TOI từ thép 08X18H10T, loại hiện đang được sử dụng, với đánh giá thận trọng về độ phồng bức xạ của loại thép này thì có thể không đảm bảo được thời hạn sử dụng theo thiết kế của vách ngăn là 60 năm. Trong trường hợp này sẽ xảy ra các cơ chế hóa giòn như nêu ở trên và việc vách ngăn bị biến dạng sẽ dẫn đến vách ngăn tiếp xúc với bó nhiên liệu. Các nghiên cứu khoa học vật liệu đã được tiến hành [6] cho thấy để đảm bảo khả năng hoạt động của vách ngăn lò phản ứng VVER TOI theo đúng thời hạn sử dụng thiết kế là 60 năm thì độ phồng của vật liệu vách ngăn cần giảm xuống 2,4 lần so với thép 08X18H10T.

Độ phòng của thép 08X18H9, trong cùng điều kiện, cao hơn so với thép 08X18H10T [8], do vậy, vách ngăn làm từ thép 08X18H9 sẽ có hạn sử dụng ngắn hơn so với vách ngăn từ thép 08X18H10T.

Gần giống nhất theo mục đích sử dụng, điều kiện vận hành và đặc tính cơ học với loại thép theo sáng chế trong sáng chế này là thép loại 08X18H10T-U theo tiêu chuẩn GOST 5632-72 [1], loại thép này hiện được sử dụng để sản xuất vách ngăn vỏ bên trong lò phản ứng VVER và có hàm lượng các chất theo khối lượng như sau, %:

cacbon	$\leq 0,08$
silic	$\leq 0,8$
mangan	$\leq 2,00$
crom	17,00 – 19,00
niken	9,00 – 11,00
titan	$5 \cdot C - 0,70$
lưu huỳnh	$\leq 0,02$
phốt pho	$\leq 0,035$
coban	$\leq 0,025$
đồng	$\leq 0,3$
sắt	phần còn lại.

Loại thép này có đặc điểm là chúng không đủ khả năng chống lại sự phòng bức xạ theo tiêu chí độ biến dạng và sự hóa giòn ở liều gây hại đặc trưng cho vách ngăn vỏ bên trong lò phản ứng VVER thế hệ III+.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, sáng chế đề xuất tạo loại thép có thể tăng thời hạn sử dụng để chế tạo các bộ phận bên trong vỏ (vách ngăn) của lò VVER TOI đến 60 năm.

Kết quả kỹ thuật của sáng chế là việc tạo ra thép austenit crom-niken có khả năng chống phòng cao hơn khi tiếp xúc với thông lượng neutron ở liều lên đến 150 dpa (displacements per atom), giúp giảm sự biến dạng của vách ngăn vỏ bên trong trong quá trình vận hành, cũng như mang lại độ dẻo và độ chịu nứt cao hơn ở điều kiện bị chiếu xạ neutron trong khi vẫn duy trì được khả năng chống ăn mòn ứng suất gây nứt (so với thép 08X18H10T).

Tổ hợp các đặc điểm như vậy của loại thép mới giúp duy trì khả năng hoạt động của vách ngăn vỏ bên trong lò phản ứng VVER TOI trong thời hạn sử dụng theo thiết kế ít nhất là 60 năm.

Kết quả kỹ thuật đạt được là nhờ trong thành phần thép đã biết có chứa cacbon, silic, mangan, crom, niken, titan và sắt, được bổ sung thêm molypden, canxi và kim loại đất hiếm (REM) lantan, xeri theo tỷ lệ khối lượng nguyên tố như sau, %:

cacbon	0,06 – 0,10
silic	0,40 – 0,60
mangan	1,50 – 2,00
crom	15,0 – 16,0
niken	24,00 – 26,00
molypden	0,70 – 1,40
titan	$(5 \cdot \text{hàm lượng cacbon} + 0,10) - 0,80$
canxi	0,001-0,003
lantan và xeri	0,001-0,005
phốt pho	$\leq 0,035$
lưu huỳnh	$\leq 0,008$
nito	$\leq 0,020$
coban	$\leq 0,025$
đồng	$\leq 0,3$
thiếc	$\leq 0,001$
antimon	$\leq 0,001$
asen	$\leq 0,001$
bitmut	$\leq 0,001$
chì	$\leq 0,001$
sắt	phần còn lại.

Theo đó, để hiệu quả kỹ thuật đạt được tốt nhất, các tỷ lệ sau phải đồng thời được đáp ứng.

Đương lượng crom tính theo công thức:

$$C_{Cr}^{eq} = C_{Cr} + C_{Mo} + 1,5 \cdot C_{Si} + 0,5 \cdot C_{Ti},$$

không được vượt quá giá trị $C_{Cr}^{eq} \leq 18,0$;

trong đó C_{Cr} là hàm lượng crom theo khối lượng, %; C_{Mo} là hàm lượng molypden theo khối lượng, %; C_{Si} - hàm lượng silic theo khối lượng, %; C_{Ti} - hàm lượng titan theo khối lượng, %.

Đương lượng niken tính theo công thức:

$$C_{Ni}^{eq} = C_{Ni} + 30 \cdot C_C + 0,5 \cdot C_{Mn} + 30 \cdot C_N,$$

không được thấp hơn $C_{Ni}^{eq} \geq 27,5$,

trong đó C_{Ni} là hàm lượng niken theo khối lượng, %; C_C là hàm lượng cacbon theo khối lượng, %; C_{Mn} - hàm lượng mangan theo khối lượng, %; C_N - hàm lượng nitơ theo khối lượng, %.

Khoảng lựa chọn cho hàm lượng các nguyên tố hợp kim thấp dựa vào khả năng đúc luyện kim thành các thỏi lớn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế được giải thích bằng các hình vẽ sau đây.

Hình 1 mô tả sự tương quan giữa độ phòng bức xạ với liều gây hại cho nguyên mẫu (mẫu rèn số 1) và thép theo sáng chế có 20% niken (mẫu rèn số 2).

Hình 2 mô tả sự tương quan giữa độ phòng bức xạ với liều gây hại cho nguyên mẫu (mẫu rèn số 1) và mẫu rèn số 3, số 4.

Hình 3 mô tả biểu đồ so sánh độ biến dạng của mẫu rèn số 3 (không chứa REM, canxi) và mẫu rèn số 4 (có chứa REM, canxi) ở các nhiệt độ rèn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đáp ứng các tỷ lệ này giúp duy trì cấu trúc austenit cho toàn bộ thời gian sử dụng của vách ngăn vỏ phía trong (không có sự chuyển đổi $\gamma \rightarrow \alpha$), duy trì khả năng chống nứt do ăn mòn ứng suất giữa các hạt tinh thể và mức độ phòng bức xạ tối đa của vật liệu vách ngăn không quá 6% vào cuối thời gian sử dụng lò phản ứng.

Tỷ lệ các nguyên tố đã ghi, bao gồm cả các nguyên tố hợp kim thấp và giới hạn cho phép của tổng hàm lượng một số nguyên tố trong số chúng được chọn sao cho thép đáp ứng mức độ cần thiết về đặc tính cơ học và độ phòng bức xạ (không quá 6%) sau khi chiếu xạ với liều đến 150 dpa ở nhiệt độ chiếu xạ tối đa $T_{\text{chiếu xạ}} = 370^\circ\text{C}$.

Thép theo sáng chế, giống như nguyên mẫu, được hợp kim thấp bằng cacbon và titan. Trong thép theo sáng chế, giới hạn dưới của hàm lượng cacbon theo khuyến cáo là 0,06% và giới hạn trên của hàm lượng cacbon được tăng lên đến 0,1%. Quá trình tạo hợp kim thấp với titan được tính toán sao cho đảm bảo giữ được hàm lượng các cacbua titan trong ma trận, điều này ảnh hưởng đến độ phòng bức xạ theo hướng giảm độ phòng này. Trên bề mặt cắt của ma trận cacbua chịu lực, do tính nhất quán của chúng và do sự không phù hợp thể tích dương đáng kể của các thông số mạng tinh thể (+0,7 [9]) sẽ tạo ra khu vực biến dạng đàn hồi, khu vực này đóng vai trò như những rãnh trống. Ngoài ra, cacbua TiC bẫy các bong bóng heli và khiến chúng khó chuyển hóa thành các lỗ rỗng. Như mô tả trong nghiên cứu [10], việc chỉ đưa ~ 0,1% titan vào thép X16H15M3 cũng đã làm giảm độ

phòng từ 15 xuống 2% sau một liều gây hại 70 dpa ($T_{\text{chiếu xạ}} = 500^{\circ}\text{C}$). Hàm lượng cacbon ở mức $C=(0,06-0,10)\%$ trong loại thép theo sáng chế kết hợp với hợp kim hóa titan ở mức $((5C+0,1)-0,8)\%$ giúp ngăn cản sự tạo thành cacbua Cr_{23}C_6 ở rìa của các hạt, dẫn đến làm nghèo crom ở khu vực tiếp giáp và làm tăng khuynh hướng ăn mòn ứng suất gây nứt giữa các hạt tinh thể. Titan và cacbon còn lại trong dung dịch rắn đóng vai trò đáng kể trong việc ngăn chặn sự phòng lên do tác dụng tích cực của các cacbua TiC cảm ứng bức xạ và do ảnh hưởng của các nguyên tử titan riêng lẻ trong dung dịch rắn. Bán kính nguyên tử titan là $R_{\text{Ti}} = 0,145 \text{ nm}$ (nguyên tố quá khổ) giúp hình thành tổ hợp trống nguyên tử titan của sắt (với năng lượng liên kết 0,3 eV [11]) và do vậy, hình thành các trung tâm tái tổ hợp bổ sung cho các nguyên tử xen kẽ.

Khi hàm lượng titan vượt quá 0,8-1,0%, trong thép dưới tác động của bức xạ sẽ xuất hiện nồng độ cao các hạt phân tán Ni_3Ti (pha γ'). Pha γ' thoát ra ảnh hưởng gấp đôi lên hiện tượng phòng bức xạ. Pha γ' phân tán mịn giúp ngăn chặn sự phòng lên theo cơ chế tương tự như tác dụng của cacbua TiC [10]. Mặt khác, pha γ' làm thoát một lượng niken đáng kể ra khỏi dung dịch rắn gây kích thích quá trình chuyển đổi $\gamma \rightarrow \alpha$ và tăng độ phòng.

Sự chuyển pha $\gamma \rightarrow \alpha$ trong quá trình chiếu xạ thép austenit xảy ra do sự nghèo đi đáng kể các nguyên tố tạo austenit trong ma trận, chủ yếu là niken. Theo đó, niken trong ma trận austenit bị nghèo đi sẽ dẫn đến tăng độ phòng. Tác động tích cực của việc tăng nồng độ niken lên khả năng ngăn chặn sự tăng độ phòng đã được ghi nhận đối với cả trường hợp hợp kim ba thành phần đơn giản của hệ Fe-Cr-Ni, cũng như trong đối với các sản phẩm công nghiệp có thành phần hợp kim thấp phức tạp, theo đó quan sát thấy độ phòng tối thiểu ở hàm lượng niken trong khoảng từ 35-45%. Đánh giá định lượng về mức độ nghèo niken trong ma trận austenit cho thấy ở giá trị độ phòng 8% thì độ nghèo niken trong ma trận khoảng 6% [12].

Nguyên tố chính giúp thép có khả năng chống ăn mòn cao là crom. Vai trò của crom nằm ở chỗ nguyên tố này duy trì khả năng thụ động hóa của thép. Lớp màng bảo vệ thụ động chỉ được hình thành khi hàm lượng crom trong thép lớn hơn 12,5%. Để đảm bảo vẫn tạo cấu trúc vi mô một pha austenit cho thép, có tính đến việc niken bị nghèo đi trong ma trận dưới tác dụng của chiếu xạ, hàm lượng crom trong loại thép theo sáng chế này nằm trong khoảng 15 - 16%.

Đánh giá mức độ khuynh hướng của các loại thép khác nhau theo chuyển pha $\gamma \rightarrow \alpha$ bằng cách áp dụng sơ đồ Scheffler cho thấy để hoàn toàn không có sự chuyển đổi $\gamma \rightarrow \alpha$ trong thép austenit có chứa (16-19)% đương lượng crom $C_{\text{Cr}^{\text{eq}}}$, có tính đến sự suy giảm niken trong ma trận thép trong quá trình chiếu xạ trong 60 năm, hàm lượng niken trong thép phải tăng so với nguyên mẫu từ (9,00 - 11,00)% lên ít nhất 20%. Tăng lượng niken như vậy sẽ bù đắp cho sự suy giảm niken trong ma trận vật liệu do phòng bức xạ, sự hình thành các pha cảm ứng bức xạ và sự phân tách, đảm bảo cung cấp cấu trúc austenit có độ phòng tối đa chỉ đến 8%. Tăng hàm lượng niken so với nguyên mẫu cũng giúp giảm độ

phòng bức xạ trong quá trình chiếu xạ neutron [12]. Tuy nhiên, hàm lượng niken 20% có thể không đủ để giảm độ phòng bức xạ cần thiết so với nguyên mẫu. Có tính đến kết quả nghiên cứu [13], theo đó không thấy giảm độ phòng khi tăng hàm lượng niken đến 20% cùng hàm lượng crom 16%, do vậy, trong quá trình lựa chọn thành phần hóa học đã xem xét 02 phương án hàm lượng niken sau: 20% và 25%.

Ngoài ra, việc tăng hàm lượng niken đến 25% đảm bảo không có sự biến đổi $\gamma \rightarrow \alpha$ ngay cả khi có thể làm giàu ma trận bằng crom tương ứng với sự giảm đi của niken.

Molypden là nguyên tố làm giảm độ chuyển động khuếch tán của các nguyên tố khác nhau và giúp tăng khả năng chống lại hiện tượng rão. Ngoài ra, chế tạo hợp kim thấp với molypden còn giúp giảm mức độ phân tách các nguyên tố hợp kim thấp và tạp chất có trong ma trận khi vận hành, cũng như làm tăng nhiệt độ tái kết tinh, điều này rất quan trọng để hình thành điểm hạt cần thiết cho phôi trong quá trình rèn. Giảm độ chuyển động khuếch tán của các nguyên tố góp phần làm giảm độ phòng, tăng khả năng chống rão từ đó tạo ra khả năng chống nứt do ăn mòn ứng suất cao hơn.

Đồng thời, hợp kim thấp với titan và molypden dẫn đến sự hình thành cacbua loại (Ti, Mo)C lớn trong thép, chúng có thể làm giảm độ chịu nứt và độ bền khi va đập. Theo các nghiên cứu được thực hiện trong tài liệu tham khảo [14], sự hình thành các cacbua lớn (Ti, Mo)C xảy ra ngay cả khi hàm lượng molypden giảm xuống còn 1,5%. Do vậy, hàm lượng Mo trong loại thép mới này nằm trong ngưỡng từ 0,7 - 1,4%.

Trong thép theo sáng chế, silic được sử dụng như một trong những chất khử oxy. Silic có độ chuyển động khuếch tán cao hơn vài bậc so với niken và các nguyên tố hợp kim thấp cơ bản khác trong thép austenit. Việc tăng tốc độ khuếch tán trong thép có hợp kim silic làm giảm sự lấp đầy các chỗ trống và nhờ vậy làm giảm tốc độ tạo lỗ rỗng. Một cơ chế ảnh hưởng khác của silic là nguyên tố này có kích thước nhỏ tương tự như niken - silic tạo phức bền với các nguyên tử xen kẽ và do đó làm tăng mức độ tái kết hợp của chúng với các chỗ trống. Tuy nhiên, trong quá trình hình thành pha γ' Ni_3Si cũng diễn ra quá trình loại silic khỏi dung dịch rắn cùng với niken, niken là chất ngăn chặn hiệu quả nhất hiện tượng phòng và ổn định pha γ . Trong nguyên mẫu 08X18H10T, giới hạn trên của hàm lượng silic là 0,8%. Có tính đến cả tác động tích cực và tiêu cực của silic, hàm lượng silic trong loại thép theo sáng chế được giới hạn trong khoảng từ 0,4 - 0,6%.

Mangan được sử dụng để loại bỏ oxy và lưu huỳnh khỏi thép. Mangan có xu hướng phân tách ít hơn tất cả các nguyên tố hợp kim thấp khác. Mangan có ảnh hưởng tích cực đến chất lượng rèn ở mọi hàm lượng cacbon trong giới hạn, ngoại trừ thép có hàm lượng cacbon rất thấp, cũng như giúp giảm nguy cơ giòn nóng. Mangan ảnh hưởng có lợi lên tính dễ rèn và khả năng hàn của thép. Mangan thúc đẩy sự hình thành austenit và nhờ vậy mở rộng vùng austenit trên giản đồ pha. Hàm lượng mangan cao (hơn 2%) làm tăng khuynh hướng bị nứt và cong vênh trong quá trình tôi thép. Trong loại thép theo sáng chế, hàm lượng mangan nằm trong ngưỡng từ 1,5 - 2,0%.

Hàm lượng nitơ trong thép theo sáng chế này được xem như tạp chất, vì nitơ dẫn đến sự hình thành các nitrua và cacbonitrit titan, dẫn đến tạo các lỗ biến dạng trên chúng [15]. Ngoài ra, nitơ làm giảm năng lượng lỗi xếp chồng (SFE), gây ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng chống nứt do ăn mòn ứng suất của thép. Dựa trên những điều kể trên, có tính đến năng lực sản xuất trong ngành luyện kim hiện đại, hàm lượng nitơ không được vượt quá 0,02%, tức là $C_N \leq 0,02\%$.

Loại thép đề xuất theo sáng chế được tạo hợp kim thấp với canxi có hàm lượng 0,001-0,003%, canxi được hấp phụ trên bề mặt của các tinh thể đang phát triển trong quá trình hóa rắn, làm giảm tốc độ phát triển các mặt tinh thể kim loại và do đó góp phần hình thành cấu trúc phân tán hơn. Canxi liên kết với lưu huỳnh thành các hợp chất chịu lửa, làm giảm mạnh khả năng hình thành các sunfua dễ nóng chảy TiS và NiS ở hàm lượng lưu huỳnh siêu cân bằng.

Việc đưa thêm phụ gia là các kim loại đất hiếm (REM) xeri và lantan vào kim loại với tổng lượng 0,001-0,005% giúp nghiền nhỏ hạt; làm sạch thép khỏi oxy, lưu huỳnh và vô hiệu hóa tác hại của tạp chất kim loại màu; cải thiện khả năng hàn của thép đồng thời tăng khả năng chống hình thành các "vết nứt nóng" do liên kết của lưu huỳnh và oxy với các hợp chất chịu lửa [16]. Kim loại đất hiếm làm giảm khả năng chống biến dạng trong quá trình rèn bằng cách tăng đặc tính kỹ thuật của thép khi chế tạo các thanh thép cỡ lớn. Ngoài ra, các kim loại này cũng làm giảm độ phồng bức xạ [9].

Phốt pho có độ chuyển động khuếch tán cao và tăng cường tốc độ khuếch tán của các nguyên tố chính trong thép. Photphua Fe_2P thoát ra giúp tăng cường tái kết hợp các khuyết tật do cảm ứng bức xạ điểm gây ra trên bề mặt phân cách ma trận tách do độ không phù hợp cao [9, 17]. Do vậy, trong loại thép theo sáng chế này phốt pho không được coi là tạp chất. Hàm lượng phốt pho tối ưu giúp giảm độ phồng từ 0,020% đến 0,035% [12, 17].

Đồng thời, cần lưu ý phốt pho có thể gây ra sự phân tách giữa các hạt và làm giảm khả năng chống ăn mòn của thép [18].

Có tính đến việc trong ngành luyện kim hiện đại không có các yêu cầu đặc biệt về độ tinh khiết của thép austenit crom-niken theo hàm lượng phốt pho, trong một mẻ lò hàm lượng phốt pho khoảng từ 0,01% đến 0,035%, hàm lượng phốt pho có thể được giới hạn ở mức 0,035% như trong nguyên mẫu.

Hàm lượng lưu huỳnh trong loại thép theo sáng chế này được giới hạn ở mức 0,008%, theo đó có tính đến quá trình vi hợp kim với canxi, gần như hoàn toàn không có sự hình thành eutectics dễ nóng chảy trong quá trình hóa rắn thôi và do đó, đảm bảo độ bền công nghệ của thép. Ngoài ra, hàm lượng lưu huỳnh thấp giúp lượng thể tích sunfua thấp và nhờ vậy đạt độ chịu nứt và độ bền cao [19].

Hàm lượng đồng đóng vai trò như tạp chất, như trong nguyên mẫu thép, được giới hạn ở mức 0,3% theo GOST 5632-72 [1] đối với thép không hợp kim với đồng.

Các nguyên tố thiếc, antimon, asen, bitmut và chì là tạp chất và hàm lượng của chúng trong thép đề xuất không được vượt quá 0,001%. Hàm lượng tạp chất vượt quá mức kể trên ảnh hưởng tiêu cực đến các đặc tính sử dụng của thép - tạp chất ở nhiệt độ vận hành và bị bức xạ sẽ làm tăng khuếch tán, phân tách tại ranh giới các hạt và làm suy yếu độ bền kết dính của chúng.

Coban tạo thành khi chiếu xạ đồng vị tồn tại lâu, do đó hàm lượng coban trong thép được giới hạn ở mức tối thiểu, có thể có trong thép theo sáng chế trong quá trình nấu chảy - không quá 0,025%.

Ở bước đầu tiên, theo nguyên tắc tiết kiệm hợp kim hóa thép với niken, dựa trên kết quả các nghiên cứu thực nghiệm đã chọn ra được thành phần loại thép theo sáng chế, với hàm lượng các nguyên tố hợp kim thấp và tạp chất trong giới hạn thành phần đề xuất theo sáng chế ngoại trừ niken, hàm lượng niken là 20% và không thêm kim loại đất hiếm và canxi. Đã sản xuất 2 khối rèn thử nghiệm nặng 500 kg - khối rèn nguyên mẫu số 1 (thép loại 08X18H10T) và khối rèn số 2 của loại thép theo sáng chế.

Kim loại được nấu chảy trong lò cảm ứng chân không. Quá trình đúc thành thỏi được thực hiện trong chân không. Kim loại thu được rèn bằng áp lực nóng trên thiết bị rèn nén công nghiệp.

Thành phần hóa học của vật liệu được thể hiện trong Bảng 1. Bảng 1 mô tả dữ liệu thành phần hóa học của vật liệu rèn số 2 cho loại thép theo sáng chế và vật liệu rèn số 1 của nguyên mẫu.

Để so sánh xu hướng phòng phóng xạ ở liều chiếu xạ cao, thép theo sáng chế với 20% niken và nguyên mẫu đã được chiếu xạ bằng các ion nặng trong máy gia tốc ion. Quá trình chiếu xạ được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau và ở ngưỡng heli trước khi bơm vào khác nhau, mô phỏng sự phát sinh heli trong vật liệu do các phản ứng hạt nhân dưới sự chiếu xạ bởi neutron.

Sau khi chiếu xạ, cấu trúc vi mô và độ phòng bức xạ của lớp bị chiếu xạ của các mẫu đã được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét và truyền qua.

Như thể hiện trong Hình 1, mẫu rèn của thép theo sáng chế với 20% niken có độ phòng thấp hơn 1,3 lần so với nguyên mẫu.

Như vậy, loại thép đề xuất theo sáng chế với hàm lượng niken 20% không đảm bảo giảm độ phòng bức xạ cần thiết so với nguyên mẫu là 2,4 lần, và do vậy, vật liệu nói trên không đảm bảo khả năng hoạt động của vách ngăn lò phản ứng VVER TOI trong thời gian sử dụng là 60 năm.

Dựa trên kết quả thu được, 2 loại vật liệu rèn thử nghiệm số 3 và số 4 của loại thép được đề xuất theo sáng chế đã được sản xuất thêm với lượng 500 kg mỗi loại. Hàm lượng của các nguyên tố hợp kim thấp và tạp chất trong mẫu rèn số 3 tương ứng với thành phần

xin cấp bằng sáng chế không có kim loại đất hiếm và canxi, còn trong mẫu rèn số 4 - hoàn toàn tương ứng với thành phần xin cấp bằng sáng chế.

Thành phần hóa học của mẫu rèn số 3 và số 4 như trong Bảng 2. Bảng 2 mô tả dữ liệu thành phần hóa học của vật liệu rèn số 3 và số 4 cho loại thép theo sáng chế.

Việc chiếu xạ kim loại để rèn số 3 và số 4 trong máy gia tốc bằng ion được thực hiện theo chế độ mô phỏng sự chiếu xạ của vật liệu vách ngăn vỏ bên trong lò phản ứng kiểu VVER. Kim loại nguyên mẫu (mẫu rèn số 1) cũng được chiếu xạ ở cùng điều kiện.

Từ Hình 2 có thể thấy độ phòng của mẫu rèn số 3 thấp hơn 2,4 lần so với nguyên mẫu, và độ phòng mẫu rèn số 4 thấp hơn 2,7 lần so với nguyên mẫu.

Dữ liệu thu được cho thấy ưu thế rõ ràng của loại thép đề xuất với 25% niken so với thép có 20% niken (mẫu rèn số 2). Ngoài ra, có thể thấy việc đưa các kim loại đất hiếm và canxi vào sẽ giúp ngăn chặn một phần sự phóng xạ.

Ngoài tác dụng tích cực đã nêu của kim loại đất hiếm (REM) và canxi đối với việc ngăn chặn sự phóng xạ, chúng còn có ảnh hưởng tích cực lên đặc tính công nghệ của thép trong quá trình rèn.

Hình 3 là biểu đồ so sánh độ biến dạng của kim loại rèn số 3 (không có REM và canxi) và kim loại rèn số 4 (có REM và canxi) ở nhiệt độ rèn, có thể thấy, điện trở thép có REM và canxi thấp hơn.

Nghiên cứu đặc tính cơ học của nguyên mẫu số 1 và mẫu rèn số 4 của loại thép theo sáng chế được tiến hành trên các mẫu được chế tạo bằng kim loại đã qua xử lý nhiệt sau khi rèn: ủ nhiệt luyện đồng hóa (austenitization) ở 1050°C kèm làm mát trong nước. Việc giữ ở nhiệt độ austenitization được ấn định dựa trên tính toán 2 phút/ mm tiết diện. Phôi được làm từ vật liệu đã qua xử lý nhiệt, sau đó mẫu được kiểm tra lực căng tĩnh ở nhiệt độ +20 °C và 350 °C.

Kết quả xác định các đặc tính cơ học như trong bảng 3. Bảng 3 mô tả dữ liệu các đặc tính cơ học của loại thép theo sáng chế và nguyên mẫu sau khi được austenit hóa ở nhiệt độ 1050 °C và làm mát trong nước.

Ở bảng này cũng có ghi các yêu cầu đặc tính cơ học đối với thép nguyên mẫu 08X18H10T theo OST 108.109.01-92, thép này được sử dụng để tính toán độ bền tĩnh của các nguyên tố bên trong vỏ lò phản ứng và đặc biệt là ở vách ngăn. Kết quả thử nghiệm cơ học được lấy trung bình trên 2 mẫu cho mỗi điểm. Từ dữ liệu trong Bảng 3, có thể thấy kim loại của cả hai mẫu rèn đều đáp ứng các yêu cầu ghi trong OST 108.109.01-92 về các đặc tính cơ học của thép nguyên mẫu, có nghĩa là chúng đảm bảo các đặc tính độ bền cho vách ngăn lò phản ứng VVER TOI.

Có tính đến việc các tính chất cơ học của thép đề xuất có 25% niken, được bổ sung kim loại đất hiếm và canxi, đáp ứng các yêu cầu theo OST 108.109.01-92 đối với các tính

chất cơ học của thép nguyên mẫu (Bảng 3), và độ phòng bức xạ thấp hơn 2,7 lần so với nguyên mẫu (Hình 2), do vậy đề xuất sử dụng loại thép này để làm vách ngăn vỏ bên trong cho các lò phản ứng VVER tiên tiến.

Ngoài ra, cần lưu ý rằng thép hợp kim thấp có REM giúp cải thiện đặc tính công nghệ của thép (Hình 3).

Có tính đến sự biến đổi của các nguyên tố hợp kim thấp chính ảnh hưởng đến trạng thái cấu trúc của thép, trong giới hạn thành phần xin cấp bằng sáng chế, cũng như có tính đến các quá trình dẫn đến làm nghèo niken và làm giàu crom trong ma trận khi bị chiếu xạ, để đảm bảo cấu trúc austenit trong suốt thời gian sử dụng, các tỷ lệ sau phải được đáp ứng cho thành phần đề xuất: đương lượng crom, tính theo công thức $C_{Cr}^{eq} = C_{Cr} + C_{Mo} + 1,5 \cdot C_{Si} + 0,5 \cdot C_{Ti}$, không được vượt quá giá trị $C_{Cr}^{eq} \leq 18,0$; đương lượng niken tính theo công thức: $C_{Ni}^{eq} = C_{Ni} + 30 \cdot C_C + 0,5 \cdot C_{Mn} + 30 \cdot C_N$, không được thấp hơn giá trị $C_{Ni}^{eq} \geq 27,5$.

Kết quả của các thử nghiệm đã tiến hành chứng minh thép austenit crom-niken với hàm lượng niken 25% có thể đáp ứng các kết quả kỹ thuật như trong mô tả (tăng khả năng chống phòng nhưng vẫn duy trì các đặc tính cơ học cần thiết) và so với hợp kim nguyên mẫu đã xác nhận các nhược điểm của chúng.

Tài liệu tham khảo:

1. GOST 5632-2014 "Thép không gỉ hợp kim thấp và hợp kim, chống ăn mòn, chịu nhiệt và bền nhiệt", M., 2015, tr 54.
2. OST 108.109.01-92 "Chế tạo các chi tiết thân vỏ từ thép chống ăn mòn lớp Austenit. Tiêu chuẩn kỹ thuật".
3. Bằng sáng chế RU số 2293787 ngày 20.02.2007, Công báo số 5.
4. Tiêu chuẩn ASTM A-182.
5. Pogodin V.P., Bogoyavlensky V.L., Sentyurev V.P. Ăn mòn giữa các hạt và ăn mòn ứng suất gây nứt các loại thép không gỉ trong môi trường nước - M., "Atomizdat", 1970, tr. 422.
6. Karzov G.P., Margolin B.Z. Các cơ chế gây hại chính của bức xạ lên các vật liệu làm vách ngăn vỏ bên trong và các vấn đề khoa học vật liệu để kéo dài thời gian vận hành chúng. Tạp chí "REA", 2015, số 2, tr. 8-15.
7. Piminov V.A., Evdokimenko V.V. Đánh giá độ bền và tuổi thọ hoạt động của các vách ngăn vỏ bên trong lò phản ứng VVER đang vận hành và xây dựng: dự báo thực tế và dự báo thận trọng. Tạp chí "REA", 2015, số 2, tr. 16-19.
8. Vasina N.K., Margolin B.Z., Gulenko A.G., Kursevich I.P. Sự phòng bức xạ của thép không gỉ: ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau. Xử lý số liệu thực nghiệm và xây dựng

phương trình xác định. Tạp chí "Những vấn đề khoa học vật liệu", 2006, số 4(48), tr. 69-89.

9. Voevodin V.N., Neklyudov I.M. Sự tiến hóa của trạng thái pha cấu trúc và khả năng chống bức xạ của vật liệu cấu trúc. Kiev, "Naukova Dumka", 2006, tr. 376.

10. Nalesnik V. M., Sagaradze V.V. và cộng sự. Nghiên cứu các quy trình xác định độ biến dạng của thép không gỉ Austenit loại 16-15 với các tùy chọn hợp kim khác nhau trong điều kiện chiếu xạ BN-600. "Câu hỏi Khoa học và Kỹ thuật Nguyên tử". Seri: Vật lý gây hại bức xạ và khoa học vật liệu bức xạ, 1991, quyển số 2(56).

11. Johnston P.A., Lam N.Q. Solute segregation under irradiation// Journal of Nuclear Materials, 1973, 69-70, p. 424.

12. Kursevich I.P., Karzov G. P., Margolin B.Z. và cộng sự. Nguyên lý hợp kim thép austenit mới chống bức xạ cho vách ngăn vỏ bên trong vỏ lò VVER-1200, đảm bảo chúng hoạt động an toàn trong ít nhất 60 năm. Tạp chí "Những vấn đề khoa học vật liệu", 2012, số 3(71), tr. 140-154.

13. Garner F.A., Black C.A., Edwards D.J., Factors which control the swelling of Fe-Cr-Ni ternary austenitic alloys // J. Nucl. Mater., 1997, V. 245, 124–130 pp.

14. B. Rouxel, C. Bisor, Y. De Carlan et al. Influence of austenitic stainless steel microstructure on the void swelling under ion irradiation // EPJ Nuclear Sci. Technol., 2016, V.2.

15. Sorokin A.A., Margolin B.Z., Kursevich I.P., Minkin A.I., Neustroev V.S., Belozorov S.V. Ảnh hưởng của bức xạ neutron đến tính chất cơ học của vật liệu cấu trúc vỏ bên trong lò phản ứng VVER. "Những vấn đề khoa học vật liệu", 2011, số 2(66), tr. 131-152.

16. Công nghệ hàn hồ quang điện. Biên tập Dementsevich V.P., Dumova S.I. M., "Chế tạo máy", 1959, tr. 358.

17. Maziasz P. J. Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels // Journal of Nuclear Materials. – 1993. – V. 205. – P. 118-145.

18. Luyện kim và nhiệt luyện thép. Sổ tay hướng dẫn. Biên tập Bernshtein M.L., Rakhshtadt A.G. M., "Luyện kim", 1983, tr. 365.

19. Herzberg R. B. Biến dạng và cơ học đứt gãy của vật liệu kết cấu. Bản dịch từ tiếng anh Bernstein A.M., biên tập Bernstein M. L., Efimenko S.P. M., "Luyện kim", 1989, tr. 575.

Bảng 1

Thành phần hóa học mẫu rèn số 2 của loại thép đề xuất và nguyên mẫu

Thép	Số mẫu rèn	Hàm lượng các nguyên tố theo khối lượng %										
		sắt	cacbon	silic	mangan	lưu huỳnh	phốt pho	crom	niken	molypden	titan	đồng
Nguyên mẫu	1	còn lại	0,071	0,52	1,71	0,002	0,028	17,5	10,2	0,01	0,53	0,018
Theo sáng chế	2	còn lại	0,065	0,48	1,65	0,004	0,026	15,3	20,2	0,92	0,63	0,040

Tiếp theo bảng 1

Thép	Số mẫu rèn	Hàm lượng các nguyên tố theo khối lượng %									
		coban	nitơ	antimon	thiếc	asen	bismuth	chì	canxi	xeri	lantân
Nguyên mẫu	1	0,021	0,0059	0,00010	0,00066	0,0015	0,00005	0,00007	0,0002	0,00014	0,00010
Theo sáng chế	2	0,027	0,0081	0,00027	0,00074	0,0015	0,00005	0,00013	0,0002	0,00010	0,00010

Bảng 2

Thành phần hóa học của mẫu rèn Số 3 và Số 4 của loại thép đề xuất

Thép	Số mẫu rèn	Hàm lượng các nguyên tố theo khối lượng %										
		sắt	cacbon	silic	mangan	lưu huỳnh	phốt pho	crom	niken	molypden	titan	đồng
Theo sáng chế	3	còn lại	0,081	0,51	1,66	0,003	0,032	15,47	24,33	0,9	0,7	0,032
Theo sáng chế	4	còn lại	0,084	0,47	1,70	0,0029	0,035	15,71	24,53	0,8	0,7	0,032

Tiếp theo bảng 2

Thép	Số mẫu rèn	Hàm lượng các nguyên tố theo khối lượng %									
		coban	nitơ	antimon	thiếc	asen	bismuth	chì	canxi	xeri	lantân
Theo sáng chế	3	0,02	0,0076	0,00015	0,00050	0,0005	0,00005	0,00010	0,0003	0,0005	0,00010

Theo sáng chế	4	0,02	0,0078	0,00015	0,00054	0,0005	0,00005	0,00012	0,0015	0,0020	0,00053
---------------	---	------	--------	---------	---------	--------	---------	---------	--------	--------	---------

Bảng 3

Tính chất cơ học của loại thép đang đề xuất và nguyên mẫu sau khi được austenit hóa ở nhiệt độ 1050 °C kèm làm mát trong nước

Thép	Số mẫu rèn có điều kiện	T _{isp.} , °C	Tính chất cơ học			
			σ_B , MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ , %	ψ , %
Theo sáng chế	4	20	580	320	40	66
		350	475	210	34	66
Nguyên mẫu	1	20	590	235	53	74
		350	425	180	42	60
Yêu cầu theo OST 108.109.01-92	-	20	490	195	35	40
		350	335	155	25	40

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thép austenit chống bức xạ dùng làm vách ngăn vỏ bên trong lò phản ứng năng lượng nước áp lực (VVER) có chứa cacbon, silic, mangan, crom, niken, titan và sắt, khác biệt ở chỗ thép còn được bổ sung thêm molybden, canxi, lantan và xeri với tỷ lệ % theo khối lượng của các nguyên tố như sau:

cacbon	0,06 – 0,10
silic	0,40 – 0,60
mangan	1,50 – 2,00
crom	15,0 – 16,0
niken	24,00 – 26,00
molybden	0,70 – 1,40
titan	$(5 \cdot \text{hàm lượng cacbon} + 0,10) - 0,80$
canxi	0,001-0,003
lantani và xeri	0,001-0,005
phốt pho	$\leq 0,035$
lưu huỳnh	$\leq 0,008$
nitơ	$\leq 0,020$
coban	$\leq 0,025$
đồng	$\leq 0,3$
thiếc	$\leq 0,001$
antimon	$\leq 0,001$
asen	$\leq 0,001$
bitmut	$\leq 0,001$
chì	$\leq 0,001$
sắt	phần còn lại.

2. Thép austenit chống bức xạ dùng làm vách ngăn vỏ bên trong VVER theo điểm 1, khác biệt ở chỗ đồng thời thỏa mãn các yêu cầu sau:

đương lượng C_{Cr}^{eq} được tính theo công thức:

$$C_{Cr}^{eq} = C_{Cr} + C_{Mo} + 1,5 \cdot C_{Si} + 0,5 \cdot C_{Ti},$$

không được vượt quá giá trị $C_{Cr}^{eq} \leq 18,0$;

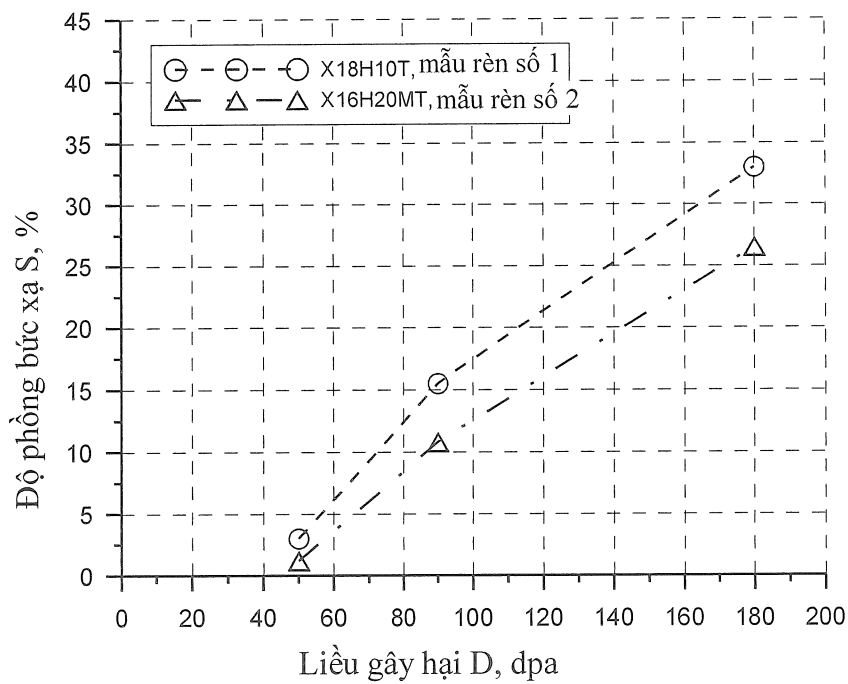
trong đó C_{Cr} là hàm lượng crom theo khối lượng, %; C_{Mo} là hàm lượng molybden theo khối lượng, %; C_{Si} - hàm lượng silic theo khối lượng, %; C_{Ti} - hàm lượng titan theo khối lượng, %.

đương lượng niken tính theo công thức:

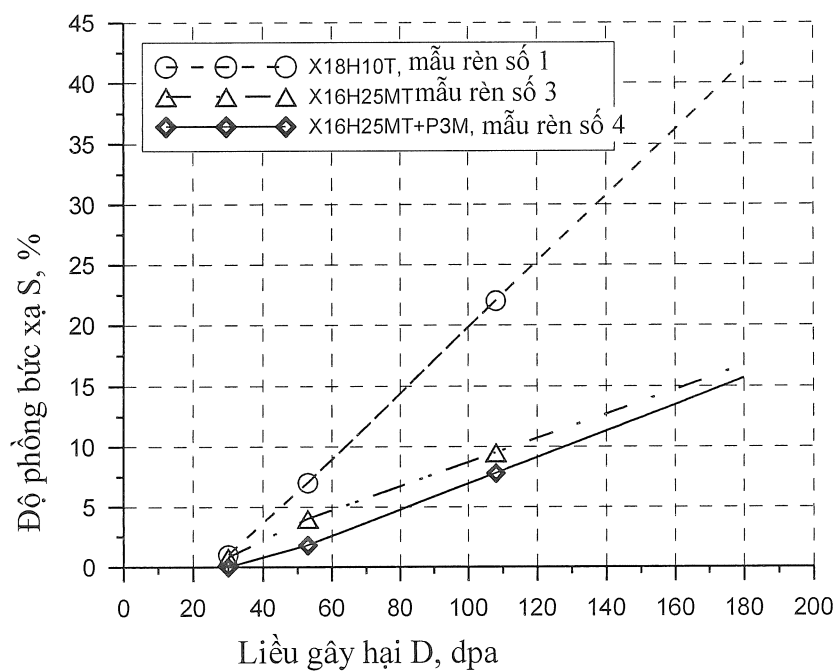
$$C_{Ni}^{eq} = C_{Ni} + 30 \cdot C_C + 0,5 \cdot C_{Mn} + 30 \cdot C_N,$$

không được thấp hơn $C_{Ni}^{eq} \geq 27,5$,

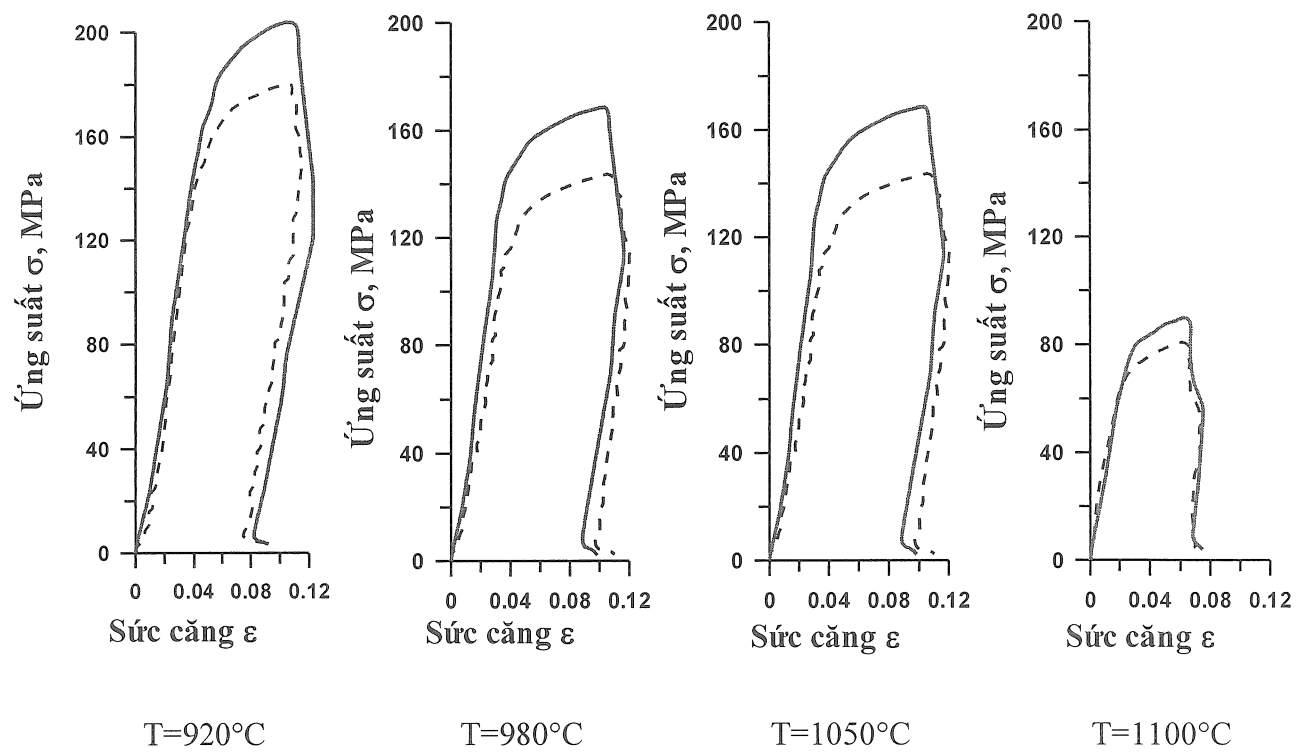
trong đó C_{Ni} là hàm lượng niken theo khối lượng, %; C_C là hàm lượng cacbon theo khối lượng, %; C_{Mn} - hàm lượng mangan theo khối lượng, %; C_N - hàm lượng nitơ theo khối lượng, %.



Hình 1



Hình 2



Hình 3