

УДК 669.168

С.Г. Мельник, д-р. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: melnik.sg@gmail.com

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины (Киев, Украина)

Производство антирадиационных сталей

Представлены теоретические и экспериментальные результаты исследований по разработке технологии и созданию борсодержащих сталей, предназначенных для защиты от радиоактивного излучения, в том числе жесткого нейтронного и γ -излучения. Выполнен анализ поведения бора при выплавке конвертерной стали с ковшевой обработкой и разливкой на машине непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Определены физико-химические особенности процессов формирования структуры стали с участием эффективного бора $B_{эф}$. Для стали марки В стандарта ASTM A514 разработана и опробована в промышленных условиях технология производства с получением повышенного содержания в ней эффективного бора $B_{эф}$. Установлен расчетный коэффициент усвоения бора при получении непрерывнолитой заготовки, который составляет 0,95. Характеристикой равномерности распределения эффективного бора $B_{эф}$ в матрице служит величина прокаливаемого слоя металла, определяемая стандартизированными замерами твердости. На основании полученных результатов предложена технология производства конвертерной стали с полиреагентной ковшевой обработкой и разливкой на МНЛЗ в непрерывнолитую заготовку, обеспечивающая глубину прокаливаемого слоя до 40, а в ряде случаев до 50 мм, дополнительно в 4–5 раз увеличивая защитные свойства стали марки В стандарта ASTM A514 против проникновения жесткого нейтронного и γ -излучения. Предлагаемая технология, основные технические решения которой защищены патентом Украины на изобретение, прошла опробование в промышленных условиях и может быть использована для выплавки антирадиационных сталей различного назначения.

Ключевые слова: антирадиационные стали, конвертерное производство, радиационное излучение, борсодержащие стали, защита от радиации, полиреагентная ковшевая обработка стали, эффективный бор, сортамент стали.

Сегодня невозможно представить жизнь и деятельность человека без использования ядерной энергии. Многочисленные ядерные установки на атомных электростанциях (АЭС) в подавляющем большинстве стран, вырабатывающих электрическую энергию, атомные ледоколы, подводные лодки, плавучие энергетические установки, ракеты, специальное медицинское оборудование и многие другие устройства наряду с естественной «космической» радиацией могут создавать повышенную опасность как для обслуживающего персонала, так и для населения. Эта опасность заключается в том, что процессы освобождения энергии ядра, являющиеся источником и основной движущей силой этих устройств, к сожалению, могут выходить из-под контроля и создавать нестандартные ситуации, приводящие к весьма нежелательным авариям, в том числе крупномасштабным, таким как на Чернобыльской АЭС в Украине, на АЭС Три-Майл-Айленд в США, на АЭС «Фукусима» в Японии и др.

Ядерные реакции являются источниками радиоактивного излучения. Из ядерной физики известно, что по природе радиоактивные излучения бывают трех основных типов: α -, β - и γ -лучи [1]. α -лучи представляют поток быстролетающих ядер изотопа гелия ${}^4_2\text{He}$. β -излучение – это поток испускаемых ядрами электронов (β^-) или позитронов (β^+). γ -лучи – это жесткое с пониженной длиной волны электромагнитное излучение, подобное рентгеновским лучам, испускаемое ядром в виде отдельных квантов энергии, которые в литературе называют γ -квантами. При де-

лении ядра также образуются нейтроны – активные частицы, участвующие в развитии цепной реакции. В результате их взаимодействия с атомами среды появляются заряженные частицы – электроны и ионы – с электрическими зарядами разных знаков и возникает ионизирующее излучение. Значительная опасность радиоактивного излучения заключается в неблагоприятном воздействии на человеческие органы, вызывая онкологические заболевания, причем у человека отсутствует способность его ощущения в организме.

Защиту от радиационного излучения осуществляют временем, расстоянием и/или материалом. Задача, поставленная в настоящей работе, заключалась в определении нового метода защиты человека от радиации, в том числе от наиболее жестких гамма- и нейтронного излучения. Причем новый метод защиты от радиации должен был стать дополнительным средством защиты от возможной радиации, не конкурирующим с известными методами защиты. Поиск выполняли в направлении получения материала, обладающего повышенным сопротивлением жесткому радиоактивному излучению. Желательно было, чтобы этим материалом был наиболее распространенный в мире конструкционный материал – сталь. Выполненный анализ литературы и патентный поиск материалов показали, что из всех элементов, с которыми работают металлурги, для этой цели наиболее подходящим оказался бор (В), присутствующий в веществах в различных состояниях.

Известно, что В является замедлителем цепной ядерной реакции [2]. Этим обусловлено использование

борсодержащих материалов (бор, борсодержащий жидкий поглотитель, борная кислота) в устройствах защиты ядерных реакций на атомных электростанциях (АЭС). С этой целью разрабатываются и другие материалы с содержанием бора. Исследователи [3, 4] установили преимущества материалов на основе борида вольфрама BW и карбида бора B_4C в сравнении с материалами, традиционно применяемыми в системах защиты ядерных энергетических установок (ЯЭУ). В экспериментальных условиях установлен ослабляющий эффект при прохождении гамма-квантов от стандартного источника ^{60}Co , испускающего кванты через защитные экраны на основе борида вольфрама, по сравнению с ослабляющим эффектом защитного экрана из свинца той же массовой толщины, причем коэффициент ослабления на 30–35 % превышал такой же коэффициент защиты из свинца.

Бор и содержащие его материалы благодаря повышенной поглощаемости нейтронов используются в медицинской практике. Именно на использовании бора основана так называемая борная нейтронзахватная терапия [5, 6], применяемая для борьбы с онкологическими заболеваниями.

Бор и его изотопы отличаются повышенными характеристиками поглощения и рассеяния нейтронов. Сечения радиационного захвата нейтронов у бора или его изотопов в сотни и тысячи раз больше, чем у любого из элементов, входящих в химические составы сталей. Для примера, один из известных изотопов бора ^{10}B имеет сечение захвата нейтронов 3839 барн, что значительно больше аналогичных сечений Fe (13,5 барн), C (4,75 барн), Mn (15,4 барн), Al (1,72 барн), Ni (21,73 барн), Cr (6,9 барн) и других элементов, которые могут входить в состав сталей.

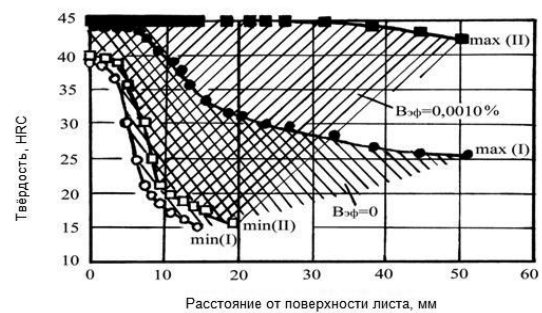
Металлурги достаточно давно применяют бор в качестве добавки к высокопрочным сталям и цветным металлам, в том числе с целью экономии дорогостоящих легирующих [7]. Введение небольших количеств бора в металл уменьшает размер зерна и, как следствие, улучшает механические свойства сплавов. Наличие бора в поверхностном слое изделий из металла при борировании в результате последующей термообработки обеспечивает получение прочного закаленного слоя в металле, повышая его механические характеристики и стойкость против коррозии. Твердость этого слоя металла существенно отличается от твердости остальной массы металла. Методы определения прокаливаемого слоя основаны на измерениях твердости металла через определенные интервалы от поверхности в глубину заготовки или изделия, стандартизированы (ГОСТ 9013, ГОСТ 8.06, ГОСТ 8.064) и широко применяются. Вместе с тем, следует ожидать, что бор в том виде, в котором он находится в металле, в результате наличия в металле повышенных значений сечений радиационного захвата будет препятствовать прохождению активного радиационного излучения, как жесткого, так и в более легких его формах. При этом желательно, чтобы бор находился в свободном, а не связанном состоянии [8]. Известно выражение для определения свободного, эффективного, или активного бора $B_{эф}$ в стали [9]:

$$B_{эф}(\%) = [B(\%) - (N(\%) - 0,002) - (Ti(\%)/5) - (Zr(\%)/15)], \quad (1)$$

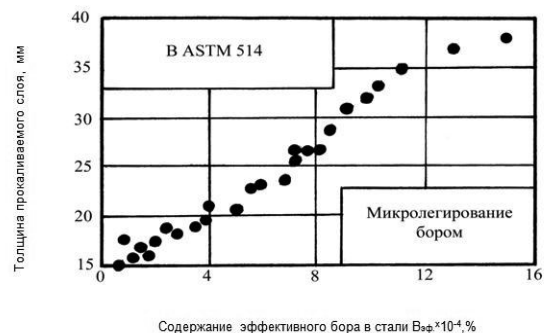
где $B(\%)$, $N(\%)$, $Ti(\%)$, $Zr(\%)$ – концентрации бора, азота, титана и циркония в стали в массовых процентах.

Авторами работ [10–12] с целью определения физико-химических особенностей процессов формирования структуры стали с участием эффективного бора выполнены термодинамические расчеты возможных потерь бора при производстве конвертерной стали. С применением полученных данных была разработана технология производства стали марки В по стандарту ASTM A514 (типа 20ХГМФРТ) в 350-тонных конвертерах, обеспечившая повышенное содержание эффективного бора в этой стали. При получении непрерывнолитой заготовки на ряде плавок расчетный коэффициент усвоения бора достигал величины 0,95. С точки зрения придания стали защитных антирадиационных свойств, важной задачей является получение более равномерного распределения свободного эффективного бора в матрице или в объеме заготовки и готового проката. На сегодня основной технической характеристикой наличия свободного бора в металле является глубина прокаливаемого слоя по указанной выше методике. На рисунке показана возможность получения требуемых повышенных значений твердости и глубины прокаливаемого слоя металла путем достижения максимальных значений эффективного бора $B_{эф}$ в стали по стандарту ASTM A514.

На основе опыта производства борсодержащих сталей по стандарту ASTM A514 в Физико-техноло-



а



б

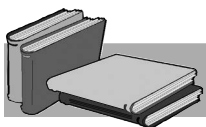
Влияние содержания эффективного бора в стали $B_{эф}$ на толщину прокаливаемого слоя металла

гическом институте металлов и сплавов НАН Украины была разработана технология выплавки стали, обеспечившая значительное повышение содержания эффективного бора в матрице металла, и существенное, в разы, увеличение глубины прокаливаемого слоя. На способ получения антирадиационной борсодержащей стали выдан патент Украины на изобретение [13]. Задача изобретения заключалась в усовершенствовании способа производства борсодержащей стали путем изменения технологии выплавки, внепечной обработки и разлива стали на МНЛЗ и улучшения условий усвоения бора в жидкой стали или сплаве с целью обеспечения большего количества эффективного бора, не связанного в химические соединения и находящегося в твердом растворе, и увеличения радиационной стойкости стали в результате увеличения поперечного сечения захвата тепловых нейтронов, подтверждаемой улучшением ее прокаливаемости. Ожидаемый технический результат – получение повышенного содержания эффективного бора в стали, подтверждением чего может служить увеличение характеристики прокаливаемости стали, и повышение нейтронной поглощаемости антирадиационной борсодержащей стали путем достижения высокого содержания эффективного бора в металле. Технический результат достигается тем, что в способе производства борсодержащей стали, включающем выплавку стали в сталеплавильном агрегате, ее раскисление, внепечную обработку, присадку ферробора и продувку металла аргоном, разлива на МНЛЗ в заготовку, дальнейшую термообработку и прокатку на заданный профилиразмер, внепечную обработку стали и микролегирование ее бором проводят с учетом физико-химических про-

цессов образования оксидов и нитридов элементов стали, оказывающих влияние на образование борсодержащих соединений в стали, с целью получения максимального содержания эффективного бора.

Новая технология позволяет значительно расширить сортамент антирадиационных сталей [14]. Установлено, что применение новой технологии при производстве высокопрочных борсодержащих сталей обеспечивает получение большей концентрации эффективного бора, и зона прокаливаемого металла увеличивается примерно в 4–5 раз, что значительно больше по сравнению с известными техническими решениями [15–17]. Это свидетельствует о более равномерном распределении эффективного бора в матрице металла и, как следствие, об увеличении защитных свойств стали против проникновения радиационного излучения.

Предлагаемая технология может быть использована с целью создания дополнительной защиты от возможного радиационного излучения при сооружении контуров охлаждения и других металлоконструкций АЭС, при строительстве атомных ледоколов, плавучих атомных электростанций и других плавсредств, в том числе атомных подводных лодок, плавучих и стационарных буровых установок, при сооружении конфайнментов для ЯЭУ и производстве контейнеров для транспортировки и хранения ядерных отходов, при производстве автомобилей, автобусов, локомотивов, вагонов поездов и других транспортных средств передвижения, при создании бытовой техники (холодильники, электропечи, электронное оборудование, микроволновые печи и др.), для различных защитных сооружений из металлов и многих других целей.

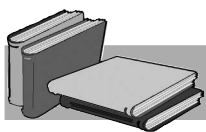


ЛІТЕРАТУРА

1. Бочкарев В., Кеурич-Маркус И., Львова М., Пруслин Я. Измерение активности источников бета- и гамма-излучений. М.: АН СССР, 1953. 243 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 501 с.
3. Dolmatov O.Yu., Shamanin I.V., Demyanuk D.G. Synthesis of materials of nuclear technique in a mode SHS (theory and experiment). VI International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Haifa, Israel, February 17–21, 2002. P. 23–25.
4. Dolmatov O.Yu., Demyanuk D.G. Modification of structural-phase and mechanical properties of boron-containing lines of SHS – the materials intended for use in nuclear-power installations. III International Conference on Inorganic Materials, 7–10 September 2002, Germany, 2002. P. 14–15.
5. Sauerwein W, Witting A., Moss R., Nakagawa Y. Neutron Capture Therapy: Principles and Application. Springer, 2012. 533 p.
6. Таскаев С.Ю. Борнейтронозахватная терапия рака: на финишной прямой. *Наука из первых рук*. Новосибирск: Изд-во СО РАН. Вселенная Будкера. 2018. № 2 (Специальный выпуск). С. 130.
7. Verma A., Gopinath K., Sarkar S.B. Boron Steel: An Alternative for Costlier Nickel and Molybdenum Alloyed Steel for Transmission Gears. *The Journal of Engineering Research*. 2011. Vol. 8. No. 1. P. 12–18.
8. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986. 192 с.
9. Kapadia B.M. Prediction of the Boron Hardenability Effects in Steel. – A Comprehensive Review. Hardenability Concepts with Applications to Steel. Chicago, AIME, 1977. P. 448–482.
10. Bobylev M.V., Kurdyukov A.A., Nosochenko O.V. et al. Quality of martempered plates with thickness of up to 52 mm from 16kGNMFR steel with guaranteed mechanical properties. *Shuiyun Gongcheng. Port & Waterway Engineering*. 1998. № 11. P. 68–71.

11. *Бобылев М.В., Петровский В.А., Мельник С.Г.* Прогнозирование формы присутствия бора при кристаллизации непрерывнолитого слитка стали типа 16ХГНМФР с различным содержанием азота, алюминия и бора. *Электротехнология*. 1999. № 9. С. 37–43.
12. *Bobylev M.V., Kurdyukov A.A., Nosochenko O.V. et al.* Increase in the efficiency of steel alloying with boron for thermoimproved thick sheets produced at the JSC “Azovstal”. *Stal’*. 1998. No. 4. P. 55–57.
13. Патент України на винахід № 116382. Спосіб одержання антирадіаційної борвмісної сталі / Найдек В.Л., Мельник С.Г., Нарівський А.В., Курпас В.І., Биков Є.І.; а201600287; заявл. 14.01.2016; опубл. 12.03.2018, Бюл. № 5. 6 с.
14. *Мельник С.Г.* О возможности производства сталей с повышенным нейтронопоглощением. Матеріали XVII Всеукраїнської наук.-практ. конф. «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». Київ: НТУУ «КПІ», 2019. С. 93–95.
15. Патент RU № 2382086. Способ производства борсодержащей стали / Ширяев О.П., Прохоров С.В., Ивин Ю.А. и др. Опубл. 20.02.2010.
16. Патент RU № 2434969. МПК C22C38/32. Коррозионностойкая сталь с повышенной нейтронной поглощаемостью / Дуб В.С., Дуб А.В., Дурынин В.А. и др.; заявл. 18.03.2001; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33. 6 с.
17. Патент RU № 2477324. Способ производства борсодержащей стали / Дзюба А.Ю., Назаров Д.В., Павлов В.В. и др.; заявл. 22.09.2011; опубл. 10.03.2013, Бюл. № 7. 6 с.

Надійшла 23.10.2019



REFERENCES

1. *Bochkarev, V., Keirim-Markus, I., L'vova, M., Pruslin, Ya.* (1953). Measurement of activity of beta and gamma radiation sources. Moscow: AN SSSR, 243 p. [in Russian].
2. *Frank-Kamenetski, D.A.* (1967). Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. Moscow: Nauka, 501 p. [in Russian].
3. *Dolmatov, O.Yu., Shamanin, I.V., Demyanuk, D.G.* (2002). Synthesis of materials of nuclear technique in a mode SHS (theory and experiment). VI International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Haifa, Israel, February 17–21, 2002, pp. 23–25.
4. *Dolmatov, O.Yu., Demyanuk, D.G.* (2002). Modification of structural-phase and mechanical properties of boron-containing lines of SHS – the materials intended for use in nuclear-power installations. III International Conference on Inorganic Materials, 7–10 September 2002, Germany, pp. 14–15.
5. *Sauerwein, W., Witting, A., Moss, R., Nakagava, Y.* (2012). Neutron Capture Therapy: Principles and Application. Springer, 533 p.
6. *Taskaev, S.Yu.* (2018). Boron neutron capture cancer therapy: at the finish line. *Nauka iz pervykh ruk. Izd-vo SO RAN. Vselennaya Budkera*. Publishing House of the SB RAS. Budker Universe, no. 2 (Special issue), P. 130 [in Russian].
7. *Verma, A., Gopinath, K., Sarkar, S.B.* (2011). Boron Steel: An Alternative for Costlier Nickel and Molybdenum Alloyed Steel for Transmission Gears. *The Journal of Engineering Research*, vol. 8, no. 1, pp. 12–18.
8. *Lyakishev, N.P., Pliner, Yu.L., Lappo, S.I.* (1986). Boron-containing steels and alloys. Moscow: Metallurgiya, 192 p. [in Russian].
9. *Kapadia, B.M.* (1977). Prediction of the Boron Hardenability Effects in Steel. – A Comprehensive Review. Hardenability Concepts with Application to Steel. Chicago, AIME, pp. 448–482.
10. *Bobylev, M.V., Kurdyukov, A.A., Nosochenko, O.V. et al.* (1998). Quality of martempered plates with thickness of up to 52 mm from 16khGNMFR steel with guaranteed mechanical properties. *Shuiyun Gongcheng. Port & Waterway Engineering*, no. 11, pp. 68–71.
11. *Bobylev, M.V., Petrovskii, V.A., Mel'nik, S.G.* (1999). Prediction of the presence of boron during crystallization of a continuously cast ingot of steel of type 16KHGNMFR with different contents of nitrogen, aluminum and boron. *Electrometallurgiya. Electrometallurgy*, no. 9, pp. 37–43 [in Russian].
12. *Bobylev, M.V., Kurdyukov, A.A., Nosochenko, O.V. et al.* (1998). Increase in the efficiency of steel alloying with boron for thermoimproved thick sheets produced at the JSC “Azovstal”. *Stal’*, no. 4, pp. 55–57.
13. *Naidek, V.L., Mel'nik, S.G., Narivskii, A.V., Kurpas, V.I., Bikov, E.I.* (2018). Method for producing anti-radiation boron-containing steel. Patent Ukraine no. 116382; а201600287; zaiavl. 14.01.2016; opubl. 12.03.2018, Biul. no. 5, 6 p. [in Ukrainian].
14. *Mel'nik, S.G.* (2019). On the possibility of producing steels with increased neutron absorption. Матеріали XVII Vseukrainskoi nauk.-prakt. конф. “Special'na metalurgiya: vchora, s'ogodni, zavtra”. Kyiv: NTUU “KPI”, pp. 93–95 [in Russian].
15. *Shiryayev, O.P., Prohorov, S.V., Ivin Yu.A. et al.* (2010). Method of production of boron-containing steel. Patent RU no. 2382086; opubl. 20.02.2010 [in Russian].
16. *Dub, V.S., Dub, A.V., Durinin, V.A. et al.* (2011). Corrosion-resistant steel with increased neutron absorbency. Patent RU no. 2434969; zaiavl. 18.03.2001; opubl. 27.11.2011, Biul. no. 33, 6 p. [in Russian].
17. *Dzuba, A.Yu., Nazarov, D.V., Pavlov, V.V. et al.* (2013). Method of production of boron-containing steel. Patent RU no. 2477324; zaiavl. 22.09.2011; opubl. 10.03.2013, Biul. no. 7, 6 p. [in Russian].

Received 23.10.2019

Анотація

С.Г. Мельник, д-р. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: melnik.sg@gmail.com

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України
(Київ, Україна)**Виробництво антирадіаційних сталей**

Наведено теоретичні та експериментальні результати досліджень з розробки технології і створення борвмісних сталей, що призначені для захисту від радіоактивного випромінювання, в тому числі жорсткого нейтронного і γ -випромінювання. Виконано аналіз поведінки бору при виплавці конвертерної сталі з ковшовою обробкою і розливанням на машині безперервного лиття заготовок (МБЛЗ). Визначено фізико-хімічні особливості процесів формування структури сталі за участю ефективного бору B_{ef} . Для сталі марки В стандарту ASTM A514 розроблено і випробувано у промислових умовах технологію виробництва з отриманням підвищеного вмісту в сталі ефективного бору B_{ef} . Встановлено розрахунковий коефіцієнт засвоєння бору при отриманні безперервнолитої заготовки, який становить 0,95. Характеристикою рівномірності розподілу ефективного бору B_{ef} в матриці служить величина прожарюваного шару металу, що визначається стандартними вимірами твердості. На підставі отриманих результатів запропоновано технологію виробництва конвертерної сталі з поліреагентною ковшовою обробкою і розливанням на МБЛЗ в безперервнолиту заготовку, що забезпечує глибину прогартовування шару до 40, а в ряді випадків до 50 мм, додатково збільшуючи захисні властивості сталі марки В стандарту ASTM A514 проти проникнення жорсткого нейтронного і γ -випромінювання в 4–5 разів. Запропонована технологія, основні технічні рішення якої захищені патентом України на винахід, пройшла випробування в промислових умовах і може бути використана для виплавки антирадіаційних сталей різного призначення.

Ключові слова

Антирадіаційні сталі, конвертерне виробництво, радіаційне випромінювання, борвмісні сталі, захист від радіації, поліреагентна ковшова обробка сталі, ефективний бор, сортмент сталі.

Summary

S.G. Mel'nik, Dr. Sci. (Engin.), Senior Researcher, e-mail: melnik.sg@gmail.com

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine
(Kyiv, Ukraine)**Production of anti-radiation steels**

The results of research on the development of technology and the creation of boron-containing steels intended for protection against radiation, including hard neutron- and γ -radiation, are presented. An analysis of the behavior of boron in the smelting of converter steel with ladle processing and casting in continuous casting machine (CCM) has performed. The physicochemical characteristics of the processes of formation of the structure of steel with the participation of the effective boron B_{ef} have been determined. For steel grade B of ASTM A514 standard, a production technology is developed and tested under industrial conditions to obtain a high content of effective boron B_{ef} in it. A calculated boron assimilation coefficient is established to be of 0.95 upon receipt of a continuously cast billet. The uniformity of the distribution of effective B_{ef} boron in the matrix is characterized by the value of the annealed metal layer, determined by standard measurements of hardness. Based on the results, a technology is proposed for the production of converter steel with multi-reagent ladle processing and casting on a continuous casting machine in a continuously cast billet, providing a hardened layer depth of up to 40, and in some cases up to 50 mm, further increasing the protective properties of ASTM A514 grade B steel against hard neutron penetration and γ -radiation by 4–5 times. The proposed technology, the main technical solutions of which are protected by the Ukrainian patent for an invention, has been tested under industrial conditions and can be used for smelting anti-radiation steels for various purposes.

Keywords

Anti-radiation steels, converter production, radiation, boron-containing steels, radiation protection, polyreagent ladle treatment of steel, effective boron, steel gauge.