

УДК 620.193. 27: 539.2:536.42

ВЛИЯНИЕ ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ОТЖИГОВ НА РАСПУХАНИЕ, НАМАГНИЧЕННОСТЬ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 12X18Н10Т, ОБЛУЧЕННОЙ В РЕАКТОРЕ БН-350^{1,2)} Максимкин О.П., ¹⁾ Яровчук А.В.¹⁾ *Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*²⁾ *НИИЯУ «МИФИ», Москва, Россия*

Проведено сравнительное изучение постэксплуатационных изменений структурно-фазового состояния, намагниченности, распухания и коррозионных свойств образцов конструкционной реакторной стали 12X18Н10Т, вырезанных из стенок шестигранных чехлов отработавших тепловыделяющих сборок с различных отметок по высоте от центра активной зоны ядерного реактора БН-350. Исследования процессов старения высокооблученной коррозионностойкой аустенитной стали показали, что в результате изохронных отжигов в области 400÷450°C наблюдается эффект роста намагниченности, инициируются процессы зарождения дефектов различной морфологии, изменения их плотности и размеров, что определяет степень распухания. Установлена взаимосвязь радиационного распухания с эволюцией дефектной структуры, плотностью, намагниченностью и сопротивлением коррозии аустенитной стали.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное освоение ядерных источников энергии поставило перед радиационным материаловедением ряд сложных задач фундаментального и прикладного характера, связанных с исследованием недостаточной стойкости конструкционных материалов как непосредственно под облучением, так и в течение длительного пострадиационного хранения. В процессе эксплуатации ядерно-энергетических установок периодически возникает необходимость перегрузки (или перемещения) отработавших тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), демонтажа конструкций и безопасного хранения радиоактивных материалов. При этом механическим нагрузкам подвергаются материалы не только облученные в экстремальных условиях (градиенты температур, давлений и т.д), но и состарившиеся, в частности, находившиеся в контакте с ядерным горючим (например, оболочки ТВЭЛов после «вылечения», детали остановленных для декомиссии реакторов и т.д.).

Хорошо известно [1], что используемые в реакторостроении конструкционные аустенитные стали (γ -фаза) являются метастабильными и в процессе облучения нейтронами в них протекают процессы образования и эволюции дефектов кристаллической решетки, формирование радиационно-иницированных сегрегаций атомов легирующих элементов и примесей, что приводит к образованию вакансионных пор и вторичных фаз. Многие из фаз обогащены аустенито-стабилизирующими элементами, такими, как С и Ni, при этом прилегающие к фазам области оказываются обедненными, что приводит к еще большей нестабильности состояния металла и к уменьшению энергии дефектов упаковки (ЭДУ) [2]. Наличие концентрационных неоднородностей сопровождается образованием пор. Со временем поры растут и сливаются - проявляется эффект радиационного распухания стали. Помимо этого, концентрационные неоднородности в γ -фазе вызывают появление внутренних напряжений, которые способны привести к образованию ферритной (или мартенситной) α -фазы в ходе прямого $\gamma \rightarrow \alpha$ ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$) превращения, как это имеет место при холодной деформации. Высокотемпературный нагрев (~800°C) облученной нейтронами стали приводит к исчезновению α -фазы в результате обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода и материал теряет магнитные свойства [3]. Подобные изменения структурно-фазового состояния стали влекут за собой существенные изменения физико-механических свойств. Имеется множество примеров катастрофического снижения пластичности сталей и проявления коррозии. После эксплуатации радиоактивные стальные детали помещают в воду, где при продолжительном хранении вероятность развития старения и появления коррозионной повреждаемости достаточно высока.

К настоящему времени отработавшие тепловыделяющие сборки реактора БН-350 (Актау, Республика Казахстан) извлечены из активной зоны и из бассейна-хранилища, промыты от натрия, высушены и упакованы в стальные пеналы, заполненные аргоном, где планируется их хранить в течение ~ 50 лет. Согласно имеющимся расчетам, температура отработавших стальных изделий (ТВЭЛов и ТВС) при сухом хранении может достигать 400°C. С учетом того, что рабочая температура ТВС в реакторе БН-350 сравнительно низкая по отношению к другим быстрым реакторам (ЕВР-II, Феникс и др.) и составляет в нижней части сборки «всего» ~280°C, можно ожидать, что в облученных аустенитных сталях во время их длительного пребывания в стальном пенале возникнут процессы старения, что, несомненно, приведет к изменению характеристик. В связи с этим особый интерес представляет исследование процессов низкотемпературного (~400°C) старения высокооблученных реакторных материалов, прошедших пол-

ный цикл эксплуатации в реакторе БН-350 и нахождения в водном бассейне.

Обеспечение безопасного хранения облученных нейтронами конструкционных реакторных материалов требует создания полноценного банка экспериментальных данных, на базе которых будут сформированы представления о возможных негативных последствиях изменений свойств материалов при различных сроках и условиях хранения. Анализ результатов многочисленных публикаций по данной теме свидетельствует о том, что до настоящего времени нет общепринятых представлений о закономерностях процессов деградации свойств высокооблученных сталей и сплавов.

Цель настоящей работы заключается в получении и анализе новых экспериментальных данных, способствующих раскрытию физической природы радиационно-термических эффектов, обнаруженных в облученной нейтронами аустенитной стали 12Х18Н10Т при термическом воздействии вблизи 400 °С.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовали аустенитную хромоникелевую сталь 12Х18Н10Т – материал чехлов отработавших ТВС ядерного реактора БН-350, которые до облучения подвергали механико-термической обработке (МТО: 18–20% ХД + отжиг 800 °С 1 ч). Параметры облучения материала нейтронами приведены в таблице 1. Распределения потоков нейтронов и температур в активной зоне реактора представлены на рисунке 1.

Таблица 1. Исследуемые объекты

Сборки	Отметки от ЦАЗ, мм	Повреждающая доза, сна	Температуры облучения, °С	ΔТ, °С
Н-214(1)	-1200 и +1200	0,11	280 и 450	170
Н42	-300 и +300	13,2	309 и 405	102
ЦЦ-19	-160 и +160	55,7	330 и 370	40

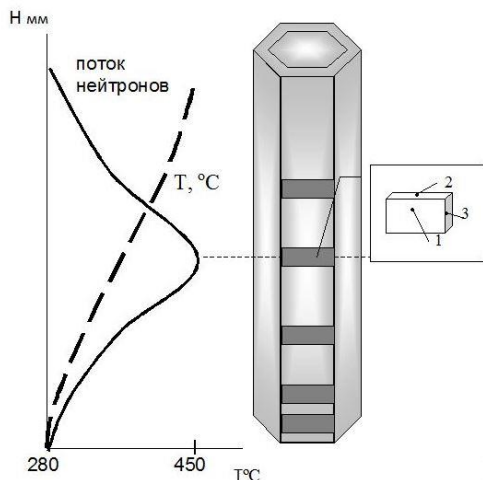


Рисунок 1. Распределение потока нейтронов и температуры по высоте активной зоны реактора БН-350

В качестве методов исследований использовали измерение намагниченности (феррозонд Ferster-1053), оптическую микроскопию (Neophot2), просвечивающую электронную микроскопию (JEM100СХ), определение плотности необлученных и облученных нейтронами образцов после каждого изохронного отжига.

Коррозионные исследования включали в себя мониторинг коррозионных повреждений поверхности шестигранных чехлов ТВС и испытания образцов аустенитной стали на сопротивление коррозии в хлоридсодержащей среде (5% FeCl₃) ускоренным методом [ГОСТ 9.903.-81]. После каждого двухчасового воздействия раствора производили измерение массы образцов на электронных аналитических весах (KERN-770) с точностью 0,0001 г.

В качестве показателей коррозионной стойкости использовали отношение потеря массы (Δm) к единице площади (s) образца $\Delta m/s$ (г/м²), скорость коррозии $V_m = \Delta m/s \cdot \tau$ (где τ – продолжительность испытания, час) и глубинный показатель коррозии (Π, мм/год) [ГОСТ 9.912-89 (СТ СЭВ 6446-88)].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние параметров облучения на радиационное набухание стали 12Х18Н10Т

Систематизированные ПЭМ-исследования высокооблученных сталей показали, что воздействие быстрых нейтронов приводит к образованию в кристаллической решетке дислокационных петель, сеток линейных дислокаций, вакансионных пор и различных фазовых выделений, области существования которых и их параметры зависят от типа легирования, температуры, флюенса нейтронов, а также от скорости набора повреждающей дозы [4, 5]. В частности, при низких скоростях набора повреждающей дозы ($2 \cdot 10^{-8}$ сна/с) и температуре облучения ~400 °С набухание стали 12Х18Н10Т становится заметным уже при 300 °С [4]. При других параметрах облучения (увеличение флюенса нейтронного облучения, скорости набора дозы) начало процессов зарождения, роста пор и уменьшения плотности стали происходит при 400÷450 °С (рисунок 2) [6].

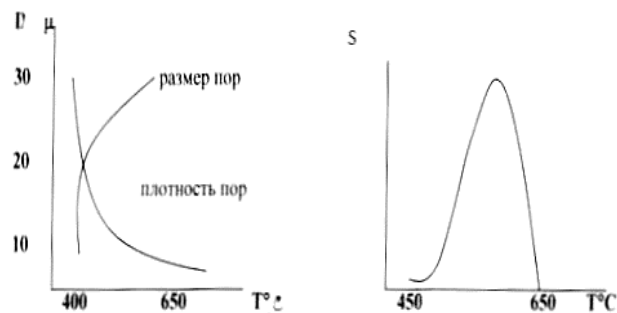


Рисунок 2. Зависимости параметров вакансионных пор (η , ρ) и набухания (S) стали 12Х18Н10Т от температуры облучения (схемы) [6]

Кроме того, при высокодозном облучении наблюдается преимущественное распухание (S) реберных участков чехла ($\leq 10\%$) по сравнению с гранями ($\leq 5-7\%$). Причина данного явления обусловлена, вероятнее всего, влиянием механико-термической обработки, в результате которой формируется различное сложно-напряженное состояние в ребрах и гранях.

Электронно-микроскопические исследования аустенитных сталей, облученных в составе тепловыделяющих сборок БН-350, показали что в образцах, вырезанных из стенки чехла ТВС ЦЦ-19 с отметки «+160» (55,4 сна), при часовых отжигах в области температур 450–550 °С наблюдается заметное возрастание плотности «лидирующих» дефектов (дефектных петель, вакансионных пор) при одновременном уменьшении их средних размеров [5]. Объяснение данного эффекта может быть связано с проявлением температурного роста крупных кластерных дефектов, протекающем на фоне термоактивируемого распада мелких дефектов, и переходе выросших междоузельных или вакансионных кластеров в разряд «петель» или «пор».

В таблице 2 приведены сравнительные данные по изменению плотности и размеров основных дефектов (вакансионных пор, дефектных петель, дислокаций), сформировавшихся в облученной нейтронами стали после эксплуатации в активной зоне реактора БН-350 (55,4 сна) и отжига при 450 °С.

Таблица 2. Влияние температуры отжига на плотность основных дефектов и распухание облученной стали 12Х18Н10Т (чехол ТВС ЦЦ-19, отметку «+160 мм»)

12Х18Н10Т ЦЦ-19 «+160мм»	Тип дефектов	Плотность дефектов, $\times 10^{21} \text{ м}^{-3}$	Средний размер дефектов, нм	Распухание S, %
Без отжига	поры и петли	~2,8	22±26	~2,1
	линейные дислокации	$8,2 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$		
Отжиг при 450 °С	поры и петли	~4,8	17±18	~2,4
	линейные дислокации	$3,1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$		

Видно, что в результате отжига заметно возрастает плотность дефектов и распухание стали. При этом оказалось, что средний размер дефектов уменьшается, что свидетельствует о появлении в процессе отжига новых мелких дефектных образований.

Полученные данные свидетельствуют о том, что изменения тонкой структуры, морфологии и плотности радиационных дефектов в высокооблученной стали 12Х18Н10Т достаточно активно происходят при температурном воздействии в области 450°С.

Влияние пострадиационных отжига на образование и рост количества ферромагнитной фазы в стали 12Х18Н10Т

Несомненный интерес представляют исследования влияния пострадиационных отжига на содержание ферромагнитной фазы в облученных нейтронами стальных образцах, вырезанных из чехла тепловыделяющей топливной сборки ЦЦ-19 реактора БН-350. Оказалось, что объемное содержание ферромагнитной фазы на внешней и внутренней сторонах стенки чехла ТВС неодинаково. Внутренняя сторона чехла во всех образцах содержала значительно большее количество магнитной составляющей, чем внешняя, что обусловлено более интенсивным развитием мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Кроме того, рентгеновскими и магнитометрическими методами выявлено, что образцы, вырезанные из участков, расположенных в непосредственной близости к ребру чехла, содержали меньшее количество феррофазы, чем образцы, вырезанные из середины области грани.

При исследовании образца стали 12Х18Н10Т, вырезанного с отметки «0 мм» от ЦА3 (расчетная повреждающая доза составила 58 сна) установлено, что вблизи температуры отжига 400°С регистрировались локальные максимумы содержания α -фазы на обеих: внутренней и внешней сторонах образца. Результаты магнитометрических измерений, показали, что максимальный прирост α -фазы наблюдался на внутренней стороне чехла после отжига при ~450 °С (рисунок 3).

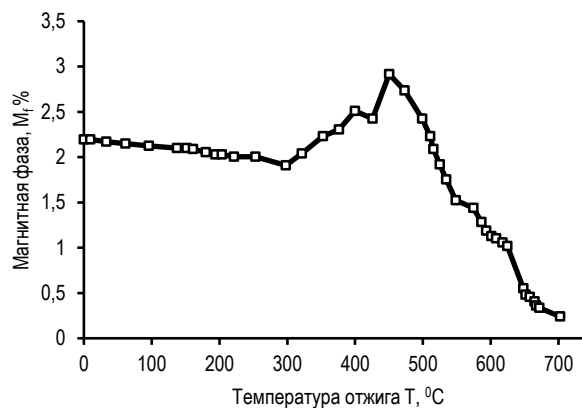


Рисунок 3. Изменение содержания α -фазы (Mf) в облученном нейтронами стальном образце (ТВС ЦЦ-19, отметка «+160 мм») после изохронных отжигах

Аномальный прирост ферромагнитной фазы при этом достиг 34%. Объяснение данного эффекта можно найти, рассматривая процесс термического старения облученной стали. Поскольку облучение нейтронами осуществлялось при повышенной температуре (349 °С), атомы примесей (С, N, O) и дислокации, обладая достаточной подвижностью в интервале температур 150–350 °С, мигрируют, как в области, испытывающие растягивающие нагрузки, так и, что особенно важно, в области кристаллической решетки, нахо-

дящиеся в сжатом состоянии. Это вызывает релаксацию напряжений сжатия, или их исчезновение, что способствует росту α -фазы при отжиге. После отжигов при температурах выше 500 °С отмечается снижение содержания α -фазы в образце.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существующей связи процессов старения с фазовыми превращениями, протекающими в высокооблученной аустенитной стали 12Х18Н10Т при отжиге.

Влияние пострadiaционных отжигов на сопротивление коррозии стали

Визуальные наблюдения за состоянием поверхности стенок чехлов отработавших тепловыделяющих сборок атомного реактора БН-350 после длительного хранения в водном бассейне (23 года) позволили установить наличие коррозионных дефектов различного характера. Помимо видимого разрыхления защитного оксидного слоя на поверхности чехла обнаружены дефекты локального типа: питтинги, язвы, трещины, размеры которых иногда достигали ~50 мкм и более [9]. Наличие коррозионных повреждений на отработавших ТВС небезопасно для их дальнейшего сухого хранения, поскольку процессы старения способны ускорить разрушение изделий.

Проведены исследования влияния отжигов при температурах 400 и 650 °С (в течение 3 часов) на коррозионную стойкость необлученных и облученных нейтронами образцов стали 12Х18Н10Т. В таблице 3 приведены данные по изменению потерь массы ($\Delta m/s, г/м^2$) в зависимости от времени коррозии стальных образцов. Оказалось, что потери массы необлученных образцов минимальны, а отжиг способствует снижению показателей коррозии. Начиная с 50 часов воздействия агрессивного раствора, наблюдается стабилизация значений $\Delta m/s$, глубинный показатель (П) при этом не превышает 0,07 мм/год, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости аустенизированного необлученного материала. В то

же время облученные нейтронным потоком образцы показали значительное повышение склонности к питтингообразованию в хлоридсодержащей среде.

Наивысшие значения $\Delta m/s$ установлены для образцов, вырезанных с отметки «0 мм» от ЦАЗ. По сравнению с необлученным неотожженным материалом потери массы, образцов с нулевой отметки возросли в 40 раз, а с отметки «+160 мм» – в 12 раз. Отжиг при 400 °С значительно увеличил склонность к коррозии облученной аустенитной стали 12Х18Н10Т. При этом можно отметить, что стабилизации значений $\Delta m/s$ не наблюдается. Глубинный показатель коррозии при 190 часах воздействия агрессивного раствора (отметка «0 мм») составил ~9,4 мм/год, что в 134 раза больше, чем для исходного необлученного материала. Дальнейшее повышение температуры отжига до 650 °С вызывает некоторое повышение сопротивления коррозии у облученных образцов. Такое изменение коррозионных свойств стали находит объяснение в трансформации структурного состояния материала [9]. Установлено, что коррозионная стойкость облученной нейтронами стали 12Х18Н10Т резко снижается после отжигов в области температур 400÷650 °С, в результате развития термического старения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные материаловедческие исследования высокооблученных образцов аустенитной хромоникелевой коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т выявили определенные особенности влияния пострadiaционных отжигов на структуру и свойства материала.

– Проведенные исследования позволили установить, что изменения тонкой структуры, морфологии и плотности радиационных дефектов в высокооблученной стали 12Х18Н10Т достаточно активно происходят при температурном воздействии в области 400÷450°С.

Таблица 3. Потери массы при различном времени выдержки в 5%-м растворе FeCl₃ необлученных и облученных образцов стали 12Х18Н10Т без отжига и после отжигов

Время коррозии, час	Состояние образца								
	необлученное			облученное на различных отметках от ЦАЗ					
	без отжига	отжиг, Т°С		отметка «0 мм»			отметка «+160 мм»		
		400	650	без отжига	отжиг, Т°С		без отжига	отжиг, Т°С	
				400	650		400	650	
20	3,7	2,7	25,6	154,4	263,6	85,7	43,7	206,0	101,3
50	6,6	3,6	61,6	206,9	437,5	152,2	79,1	394,3	195,3
70	10,2	3,6	64,7	261,1	568,0	199,5	107,6	513,2	249,6
100	10,2	2,7	75,9	412,2	784,1	274,8	164,8	735,6	401,5
140	11,0	3,6	99,1	674,9	1172,9	444,7	280,9	1121,7	781,3
170	11,7	3,6	106,3	950,8	1437,8	638,3	381,8	1474,8	1475,7
190	11,7	3,6	109,5	1195,5	1630,2	840,7	474,3	1744,3	1982,1

– В результате изохронных (1 час) отжигов в области 400÷450°C наблюдается эффект роста намагниченности высокооблученной стали 12Х18Н10Т, инициируются процессы зарождения дефектов различной морфологии, изменения их плотности и размеров, что определяет степень распухания.

– Интенсификация $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового превращения при отжигах в области 400÷450°C обусловлена проявлением процессов старения и изменения тонкой структуры высокооблученной аустенитной стали.

– Пострадиационные отжиги при 400÷450°C значительно увеличивают склонность облученной аустенитной стали к коррозии, показатели которой в 134 раза превышают значения, свойственные необлученному материалу.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, тема BR 05236400/ПЦФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов // Киев. Наукова Думка. – 2000. – 376 С.
2. Максимкин О.П. Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов // Алматы. – 2010. – С. 72.
3. Рахашев Б.К. Исследование обратного мартенситного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в облученных высокоэнергетическими частицами деформированных нержавеющей сталях 12Х18Н10Т и 08Х16Н1М3. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. – Алматы. – 2010. – 20 С.
4. Ибрагимов Ш.Ш., Реутов В.Ф., Вагин С.П., Уткелбаев Б.Д. Исследование структуры нержавеющей стали Х18Н10Т облученной быстрыми нейтронами при температуре 300 °С // Атомная энергия. – 1982. – т.53. – вып.5. – С. 324–325.
5. Цай К.В. Микроструктурные особенности радиационного распухания и упрочнения аустенитных нержавеющей сталей, облученных в реакторе БН-350 и ВВР-К. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Алматы. – 2010. – 40 С.
6. Кадыржанов, К.К. Распухание реакторных материалов при высокодозном облучении / К.К. Кадыржанов, Э.С. Айтхожин, Е.В. Чумаков и др. – Алматы. 2003. – Препринт ИЯФ РК. – № 23. – 70 С.
7. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.Л. Радиационные дефекты и распухание металлов // Киев. – Наукова думка. – 1988. – 293 с.
8. Цай К.В. Влияние пострадиационных отжигов на микроструктуру и свойства стали 12Х18Н10Т – материала чехла отработавшей тепловыделяющей сборки реактора БН-350 // Вестник НЯЦ РК. – Вып. 1. – С. 4–13.
9. Яровчук А.В., Максимкин О.П., Турбарова Л.Г. Коррозионная стойкость чехлов отработавших тепловыделяющих сборок ядерного реактора БН-350 // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – № 2. – С. 5–13.

БН-350 РЕАКТОРЫНДА СӘУЛЕЛЕНДІРІЛГЕН 2Х18Н10Т АУСТЕНИТТІ БОЛАТТЫҢ ІСІНУІНЕ, МАГНИТТЕНУІНЕ ЖӘНЕ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІНЕ РАДИАЦИЯДАН КЕЙІНГІ КҮЙДІРУЛЕРДІҢ ӘСЕРІ

^{1,2)} О.П. Максимкин, ¹⁾ А.В. Яровчук

¹⁾ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

²⁾ «МИФИ» ҰЯЗУ, Мәскеу, Ресей

БН-350 ядролық реакторының активті аймағының ортасынан биіктігі бойынша әртүрлі белгісінде пайдаланылған жылу бөлгіш жинамаларының алты қырлы қапшықтары қабырғаларынан кесіліп алынған 12Х18Н10Т конструкциялық реакторлық болат үлгілерінің құрылымдық-фазалық күйінің, магниттенгендік, ісіну және коррозиялық қасиеттерінің пайдаланудан кейінгі өзгерістерін салыстырмалы зерделеу жүргізілді. Жоғары сәулелендірілген коррозияға төзімді аустенитті болаттың ескіру процестерін зерттеу, 400÷450 °С аумақта изохрондық күйдіру нәтижесінде магниттенгендігінің жоғарылау эффекті байқалатыны, әртүрлі морфологиядағы ақаулардың туындау процестері, олардың ісіну деңгейін анықтайтын тығыздығы мен өлшемдерінің өзгеруі басталатыны көрсетілді. Радиациялық ісінудің аустениттік болаттың ақаулы құрылымның эволюциясымен, тығыздығымен, магниттелуімен және коррозияға төзімділігімен өзара байланысы анықталды.

**EFFECT OF POST-RADIATION ANNEALING ON SWELLING, MAGNETIZATION
AND CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STEEL 12Cr18Ni10Ti,
IRRADIATED IN THE REACTOR BN-350**

^{1,2)} O.P. Maksimkin, ¹⁾ A.V. Yarovchuk

¹⁾ *Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

²⁾ *NRNU «MEPhI», Moscow, Russia*

The comparative study has been performed on the post-operation changes in the structural-phase state, magnetization, swelling and corrosion properties of the samples of structural reactor steel 12Cr18Ni10Ti, cut from the walls of the hexagonal ducts of the spent fuel assemblies from various elevations from the core center of the nuclear reactor BN-350. The studies of the aging processes in the highly irradiated corrosion-resistant austenitic steel showed that as the result of isochronous annealing in the region of 400÷450 °C we can observe the effect of magnetization increase, initiation of the processes of nucleation of defects of various morphology, the changes in their density and size, which determines the degree of swelling. The relationship has been established between radiation swelling with evolution of the defective structure, density, magnetization and corrosion resistance of austenitic steel.