УДК 620.196.19

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛА ЧЕХЛА ОТРАБОТАВШИХ ТВС РЕАКТОРА БН-350 ПОСЛЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Кожахметов Е.А., Коянбаев Е.Т., Даулетханов Е.Д., Мухамеджанова Р.М., Уркунбай А.С., Сапатаев Е.Е.

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

kozhahmetov_e@nnc.kz

Представлены результаты кратковременных термических испытаний образцов ОТВС в интервале температур 450–900 °С. Определены зависимости формирования коррозионного слоя материала ОТВС от температуры термических испытаний различными способами. Установлено, что с повышением температуры изохронного воздействия выше 750 °С проявляется заметное расхождение между зависимостями, определенными различными методами, обусловленное протеканием неравномерной (локализованной) коррозии.

Ключевые слова: реактор БН-350, ОТВС, «мокрое» хранение, ферритно-мартенситная сталь, нейтронное облучение, повреждающая доза.

Введение

В настоящее время ядерная энергетика является наиболее перспективной отраслью промышленности, но, к сожалению, у нее есть свои недостатки. Они связанны с появлением и накоплением на нашей планете большого количества новой радиоактивности. Таким образом, дальнейшее развитие этой отрасли требует значительных затрат не только на строительство новых ядерных и термоядерных реакторов, но и на строительство могильников для долгосрочного хранения радиоактивных захоронений. К числу захоронений относятся как отходы топливного цикла, так и конструкционные материалы корпусов и внутрикорпусных устройств ядерных и термоядерных реакторов, которые в процессе функционирования приобрели наведенную радиоактивность. Разработка новых конструкционных материалов с меньшими значениями наведенной радиационной активности позволит существенно снизить затраты подобного рода [1,2].

Ферритно-мартенситные стали являются перспективными в качестве конструкционных материалов для тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) активных зон и внутрикорпусных устройств энергетических ядерных и термоядерных реакторов. Основные преимущества этих сталей, по сравнению со сталями аустенитного класса, заключаются в более высоком сопротивлении распуханию, высокотемпературному охрупчиванию и радиационностимулированной ползучести при температурах до 600 °С. К недостаткам же относятся невысокая жаропрочность (при Т > 600 °С) и склонность к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (при Т < 350 °С) [3, 4].

Проводимые по данной теме исследования направлены на изучение коррозионных свойств реакторных материалов в процессе реакторного облучения и последующего изотермического воздействия. Необходимость определения этих свойств возникает как при освоении новых конструкционных материалов для тепловыделяющих сборок и других элементов реакторов, так и при разработке технологий обращения с облученными (радиоактивными) конструкционными материалами. Изучение коррозионного поведения материала ТВС необходимо для организации длительного и безопасного хранения отработавших топливных сборок, что особенно актуально в настоящее время, т.к. проблемы обращения с отработавшими в реакторе материалами являются очень важными в процессе декомиссии (снятия с эксплуатации) атомных электростанций [5, 6].

Ранее в работе [7] авторами были проведены и представлены результаты комплексной характеризации элементов ОТВС реактора БН-350 после нейтронного облучения в реакторе БН-350 и последующего «мокрого» хранения. В процессе решения задач по изучению коррозионного поведения облученных материалов в данной работе были проведены кратковременные коррозионные испытания и материаловедческие исследования облученных образцов материала ОТВС реактора БН-350 из ферритно-мартенситной стали.

Объект и методика исследования

Для проведения термических испытаний из материала ОТВС были подготовлены исследовательские миниатюрные образцы. Основные характеристики фрагментов чехла ТВС Ц-1 и ТВС 71517003188 приведены в таблице 1.

Подготовка исследовательских образцов включала в себя 2 этапа: разделку фрагментов чехла ТВС Ц-1 и ТВС 71517003188 проволочно-вырезным методом на электроэрозионном станке типа 4531 и непосредственно изготовление миниатюрных образцов с геометрическими размерами 5×2,5×2 мм.

Кратковременный изохронный отжиг образцов из двух типов ОТВС, длительностью 60 мин, проводился в камере лабораторной муфельной печи СНОЛ 8,2/1100 в среде воздуха, при температурах 450 °С, 600 °С, 750 °С и 900 °С, близких и значительно превышающих температуру облучения.

Таблица 1. Характеристики фрагментов чехла ТВС Ц-1 и ТВС 71517003188

Усл. номер (№ паспорта)	Наименование изделия, материал	Расстояние от ЦАЗ, мм	Наработка, эфф. суток	φt, $см^{-2} \cdot 10^{23}$	Максимальная доза, сна	Максимальная скорость набора дозы, сна/с, 10^{-6}
№ 6	Чехол Ц-1, сталь 1Х13М2БФР (ЭП-450)	0	474,9	2,386	71,184	1,73
№ 7	Чехол 71517003188, сталь 1Х13М2БФР (ЭП-450)	0	485	2,31	61,575	1,73

Электронно-микроскопические и металлографические исследования выполнялись на шлифах продольных и поперечных сечений при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan), оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Act (Oxford) и тринокулярного стереоскопического микроскопа СМ-0745-Т (Альтами) в режиме отраженного света с выводом изображения через видеокамеры с разрешением до 5 МП (мегапиксель). Анализ микроструктуры (размер зерна, площадь зерна, кол-во включений и т.п.) проводился в программной среде Altami Soft (Альтами). Выявление микроструктуры материала элементов ОТВС производилось методом химического травления. Основные режимы травления приведены в таблице 2.

Таблица 2. Режимы травления нержавеющих сталей

Тип и марка стали	Состав реактива	Продолжительность,
Ферритно-мартенситная сталь марки ЭП-450	Хлорид меди ($CuCl_2$) – 100 мг; Этиловый спирт (C_2H_5OH) – 10 мл; Соляная кислота (HCl) – 10 мл; Азотная кислота (HNO_3) – 10 мл	60–75 с

Отработка методики испытаний

С целью установления влияния чистоты подготовки поверхности (шероховатости) на формирование коррозионного повреждения, в рамках отработки методики проведения термических испытаний материала ОТВС, были проведены работы по изготовлению испытательных образцов-имитаторов и проведению отжига. Образцы-имитаторы в количестве 12 шт. были изготовлены из необлученной аустенитной стали 12Х18Н10Т. Поверхность образцов была подготовлена двумя способами: тонкой шлифовкой зернистостью Р600 (1); финишным полированием алмазной суспензией до 0,25 мкм (2). Подготовленные образцы-имитаторы подвергались изохронному отжигу при различных температурах в среде атмосферы.

Анализ степени коррозионного повреждения поверхности образцов, подготовленных различными способами, показал, что способ тонкой шлифовки поверхности влияет на формирование коррозионного повреждения незначительно. Установлено, что для измерения толщины и морфологии продуктов коррозии микроскопическими методами недостаточно подготовить шлиф стандартными методами пробоподготовки, в связи с тем, что основная часть рыхлого коррозионного слоя разрушается на начальных этапах пробоподготовки из-за небольшой усадки заливочного компаунда. Для сохранения коррозионного слоя на поверхности образцов было принято решение предварительно проводить его пропитку эпоксидной смолой и после затвердевания осуществлять заливку в форму для последующей подготовки поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

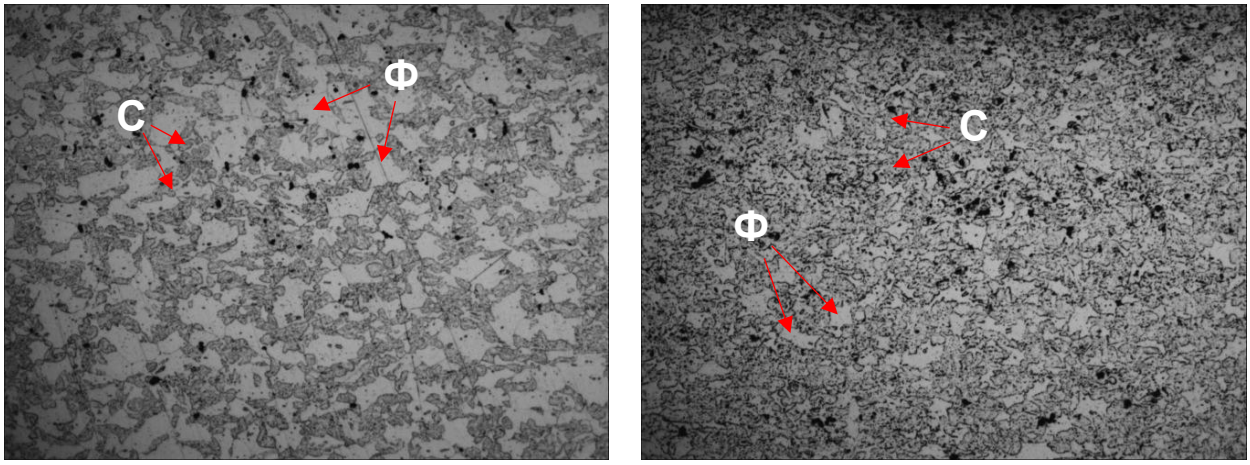
Изучение структуры материал чехла ОТВС из ферритно-мартенситной стали ЭП-450 после реакторного облучения

Структура материала чехла ОТВС № 71517003188 с повреждающей дозой 61 сна из ферритно-мартенситной стали ЭП-450 в основном состоит из зерен феррита (α-железо, Ф) и зернистого сорбита (С), представляющий собой дисперсную разновидность перлита – эвтектоидную смесь феррита и цементита (карбид железа Fe_3C) (рисунок 1). Объемное содержание ферритной и сорбитной структурных составляющих соотносится как 1:1. Ферритные зерна резко очерчены и хорошо видны, в то время как зерна сорбита мельче, с размытыми краями и с обрывающимися границами [8]. Распределение зерен дуплексной структуры близко к типу ожерельчатой структуры, где мелкие зерна сорбита обволакивает относительно крупных зерен феррита (рисунок 1а).

Изучение микроструктуры в различных направлениях (плоскостях) выявило анизотропность макроструктуры, которая наблюдается в виде частично ориентированной структуры, где зерна феррита ориентированы (слегка вытянуты) параллельно направлению прокатки (рисунок 2).

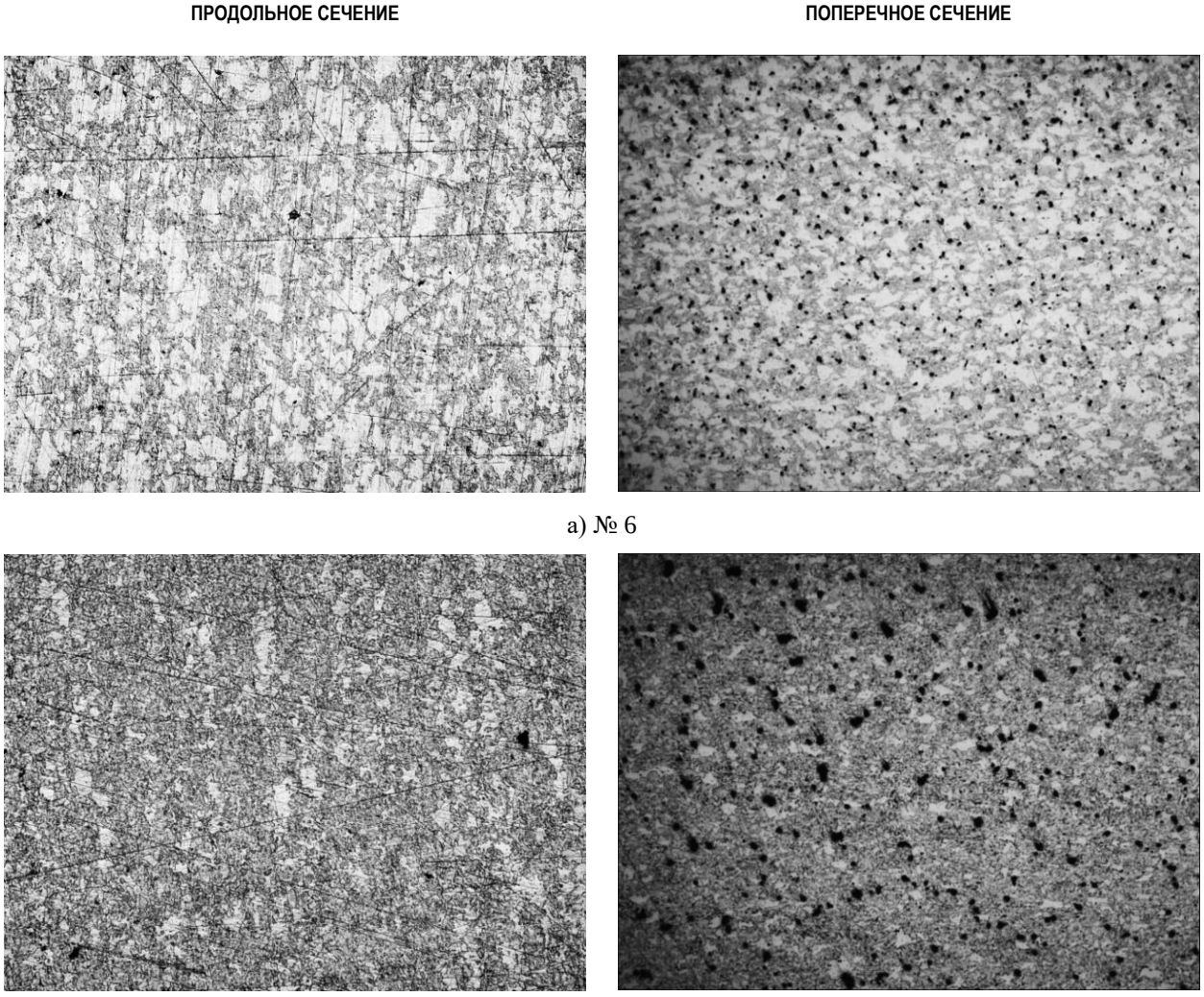
При больших увеличениях микроструктуры отдельных зерен структурных составляющих наблюдается наличие макроцепочек цементитной фазы (Ц), которые располагаются как внутри зерен сорбита и феррита, так и по их границам (рисунок 3). Также наблюдается множество мелких точечных ($В_м$) и крупных округлых ($В_к$) включений карбидного типа.

В структуре материала другой сборки Ц-1 с повреждающей дозой 71 сна объемное содержание феррита (Ф) меньше чем содержание сорбита (С), и их соотношение близко к значению 1:2,5. Из-за меньшего содержания феррита в структуре практически не наблюдается ориентированность за исключением, некоторых крупных зерен феррита вытянутых параллельно направлению прокатки.



а) № 6 б) № 7

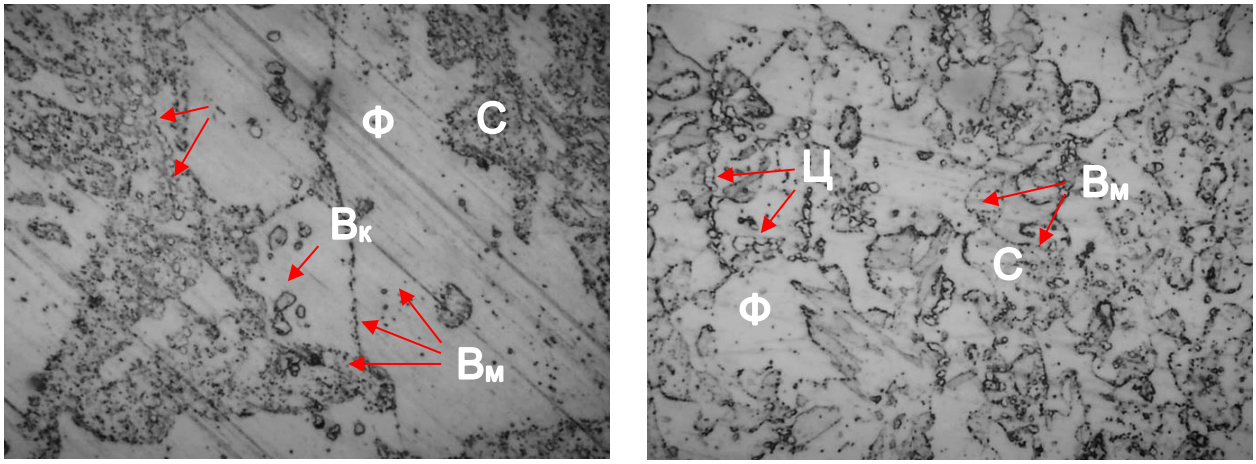
Рисунок 1. Микроструктура облученной стали ЭП-450. Увеличение ×200



а) № 6

б) № 7

Рисунок 2. Ориентированная структура материала сборок из стали ЭП-450 в различных плоскостях. Увеличение ×100



а) № 6 б) № 7

Рисунок 3. Микроструктура облученной стали ЭП-450. Увеличение ×1000

Оценка коррозионного повреждения в результате термических испытаний

Количественная оценка коррозионных повреждений материала отработавших ТВС в результате термических испытаний выполнена путем определения глубинных показателей коррозии на поверхности образцов. Определение глубинных показателей коррозии осуществлялось массометрическим и металлографическим методами.

Для получения значения глубинного показателя коррозии массометрическим методом для каждого испытанного образца был определен удельный привес путем взвешивания на аналитических весах Mettler Toledo MS205DU с дискретностью 0,01 мг.

Массовый отрицательный показатель коррозии (K_m^-) определен согласно формуле [1]

$$K_m^- = 8{,}76 \cdot 10^6 \cdot \frac{\Delta m}{S_п \cdot t}, \quad (1)$$

где Δm – привес образца, г; $S_п$ – суммарная площадь поверхности образца до испытания, мм^2; t – продолжительность испытания, ч.

Затем, используя значения геометрических параметров, плотности оксида железа и привеса, была рассчитана толщина коррозионного слоя (глубинный показатель) по формуле

$$h_{масс} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S_п} \cdot 10^3, \quad (2)$$

где $h_{масс}$ – толщина коррозионного слоя, рассчитанная массометрическим методом, мкм; ρ – плотность оксида железа, равная $5{,}87 \times 10^{-3}$ г/мм^3; Δm – привес образца, г; $S_п$ – суммарная площадь поверхности образца до испытания, мм^2.

В таблице 3 представлены данные по оценке массометрическим методом толщины коррозионного слоя образцов материала ОТВС после кратковременных термических испытаний.

С целью определения толщины коррозионного поражения материала ОТВС металлографическим методом были подготовлены шлифы поперечного сечения испытанных образцов. Измерение толщины продуктов коррозии проводилось на металлографическом микроскопе ICX-41M с применением программного обеспечения Altami Studio. Перед измерением была выполнена калибровка измерительных средств программного обеспечения с помощью объекта-микрометра типа ОМО с дискретностью 0,01 мм.

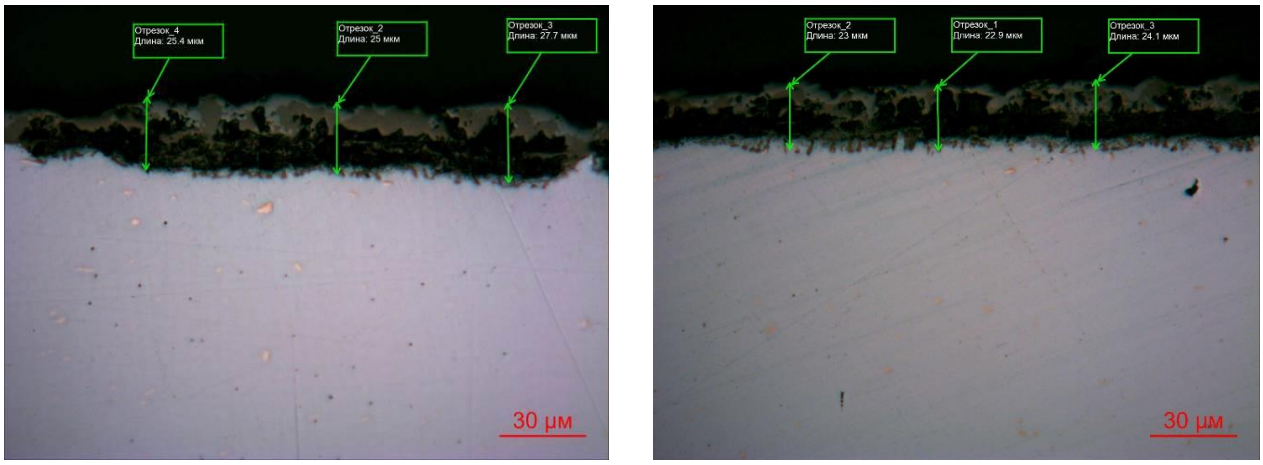
Микрофотография поперечного сечения образцов материала ОТВС после отжига при температуре 900 °С и результаты измерения толщины коррозионного слоя представлены на рисунке 4. Из рисунка видно, что после отжига при температуре 900 °С материал образцов разрушается преимущественно под поверхностью, и продукты коррозии оказываются сосредоточенными внутри материала. Также обнаружено, что подповерхностная коррозия вызывает вспучивание и расслоение испытуемого материала.

Зависимости толщины коррозионного слоя материала ОТВС от температуры отжига, определенные различными способами, представлены на рисунке 5.

Установлено, что рост толщины коррозии материала ОТВС с различными повреждающими дозами в интервале температур 450÷900 °С подчиняется логарифмическому закону. С повышением температуры отжига выше 750 °С проявляется заметное расхождение между зависимостями, определенными различными методами, что возможно является следствием протекания неравномерной (локализованной) коррозии.

Таблица 3. Результаты оценки толщины коррозионного слоя материала ОТВС массометрическим методом

№ ОТВС	Ц-1 (№6)				71517003188 (№7)			
T, °C	450	600	750	900	450	600	750	900
m_0, г	0,18749	0,17190	0,17724	0,16761	0,15257	0,160536	0,154812	0,15929
m_1, г	0,18753	0,17229	0,17815	0,16991	0,15261	0,16093	0,15558	0,16208
Δm, г	0,00004	0,00038	0,00091	0,00230	0,00004	0,00039	0,00076	0,00279
$S_п$, мм²	52,0	51,5	48,8	52,3	55,9	54,8	50,5	51,8
K_m, мг/мм²·год	6,6	61,3	157,8	388,3	6,7	66,7	137,0	467,4
$h_{масс}$, мкм	0,1	1,2	3,1	7,6	0,1	1,3	2,7	9,1



а) ОТВС Ц-1 (№6) б) ОТВС 71517003188 (№7)

Рисунок 4. Примеры металлографического метода измерения толщины коррозионного слоя на микрофотографиях при увеличении ×1000

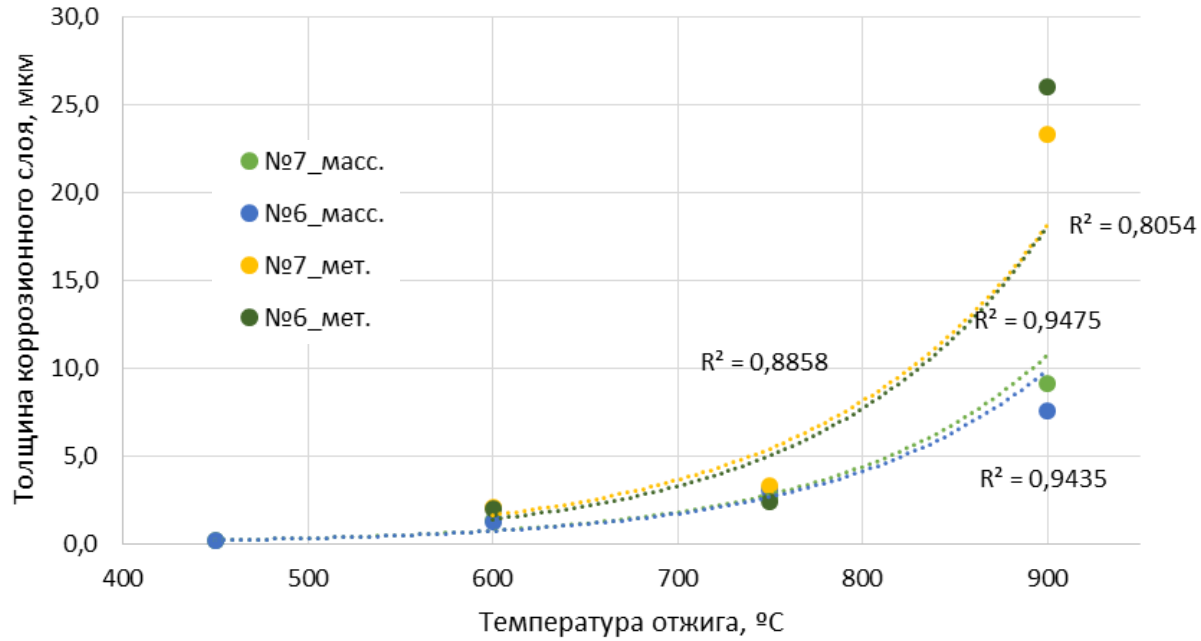


Рисунок 5. Зависимости толщины коррозионного слоя материала ОТВС №6 и №7, определенные различными способами, от температуры отжига

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

− микроструктура материала чехла в основном имеет дуплексную структуру феррита и сорбита, с присутствием мелких и крупных оксидных включении. В структуре наблюдается низкая степень анизотропности в виде ориентированности зерен. Соотношение основных структурных составляющих (феррит/сорбит) значительно отличается в независимости от полученных доз;

− установлены зависимости формирования коррозионного слоя материала ОТВС от температуры термических испытаний различными способами.

− обнаружено, что с повышением температуры изохронного воздействия выше 750 °С проявляется заметное расхождение между зависимостями, определенными различными методами, обусловленное протеканием неравномерной (локализованной) коррозии.

− установлено, что рост толщины коррозии материала ОТВС с различными повреждающими дозами в интервале температур 450÷900 °С подчиняется логарифмическому закону.

Работа выполнена в рамках бюджетной научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан».

Литература

1. Конструкционные материалы ядерной техники. // Б.А. Калин [и др.] / М. :МИФИ. – 2008. – С. 672.
2. Успехи современного металловедения. // М.Л. Бернштейн, И. И. Новикова / М. : Металлургия – 1974. –С. 200.
3. Applied Welding Engineering // S. Ramesh / Second edition -Elsevier Ltd. All rights reserved. – 2016. – P. 415.
4. Steels: Microstructure and Properties / H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe / Fourth edition - Elsevier Ltd – 2017. – P. 461.
5. Role of surface layer nanosrtucturing in improving mechanical and corrosion properties of reactor materials / L.S. Ozhigov, V.A. Belous, V.I. Savchenko, G.I. Nosov, V.D. Ovcharenko, G.N. Tolmachova, A.S. Kuprin, V.S. Goltvyanitsa // PAST. – 2017. – №2 (108). – P. 168–172.
6. Выбор конструкционного материала для парогенератора по критериям обеспечения коррозионной стойкости в различных условиях эксплуатации натриевого реактора большой мощности / Артемьева Д.А., Г.П. Карзов, А.С. Кудрявцев, В.Г. Марков, С.А. Суворов, С.И. Брыков, В.В. Денисов, С.Ю. Королев, М.С. Метальников / Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС. – 2014. – №34. – С. 53-59.
7. Состояние материала чехла отработавших ТВС реактора БН-350 в процессе длительного хранения // Е.А. Кожахметов, Е.Т. Коянбаев, Е.Д. Даулетханов, Р.М. Мухамеджанова, А.С. Уркунбай, Е.Е. Сапатаев /Вестник НЯЦ РК. –2019. –№4. – С. 113-119.
8. Фазовая перекристаллизация и распухание ферритной нержавеющей стали, облученной в реакторе БН-350 / О.П. Максимкин, Л.Г. Турубарова, Т.А. Доронина, Э.С. Айтхожин // Известия НАН РК. Серия физико-математическая. – 2007.– № 6.– С. 18-25.

БН-350 РЕАКТОРЫНЫҢ ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ЖБЖ ҚАПШЫҒЫ МАТЕРИАЛЫНЫҢ ҚЫСҚА МЕРЗІМДІ ТЕРМИЯЛЫҚ ӘСЕРДЕН КЕЙІНГІ КОРРОЗИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЫН БАҒАЛАУ

Е.А. Қожахметов, Е.Т. Қоянбаев, Е.Д. Дәулетханов, Р.М. Мұхамеджанова, А.С. Үркінбай, Е.Е. Сапатаев

ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

ҚЖБЖ үлгілерінің 450–900 °С температура аралығында қысқа уақытты термиялық сынақтарының нәтижелері көрсетілген. Әр түрлі әдістермен термиялық сынақтар температурасынан ҚЖБЖ материалының коррозиялық қабатының қалыптасу тәуелділігі анықталды. Изонхронды әсер температурасының 750 °С жоғары көтерілуі кезінде әр түрлі әдістермен анықталған тәуелділіктер арасында елеулі айырмашылығы біркелкі емес (оқшауланған) коррозия жүруімен шартталғаны анықталды.

Кілт сөздер: БН-350 реакторы, ҚЖБЖ, феррит-мартенситті болат, нейтрондық сәулелену, зақымдаушы доза.

EVALUATION OF CORROSION CONDITION OF BN-350 REACTOR SPENT FUEL ASSEMBLY CASING MATERIAL AFTER SHORT-TERM THERMAL INFLUENCE

E.A. Kozhakhmetov, E.T. Koyanbayev, E.D. Dauletkhanov, R.M. Mukhamedzhanova, A.S. Urkunbay, E.E. Sapatayev

Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

The results of the short-term thermal tests of SFA samples in the temperature range 450–900 °C are presented. The dependences of the formation of the corrosion layer of the SFA material on the temperature of thermal tests are determined by various ways. It was found that with an increase in the temperature of isochronous exposure above 750 °C, a noticeable discrepancy appears between the dependencies determined by various methods, due to the occurrence of uneven (localized) corrosion.

Keywords: BN-350 reactor, SFA, wet storage, ferritic-martensitic steel, neutron irradiation, damaging dose.