УДК 620.196.19

СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЧЕХЛА ОТРАБОТАВШИХ ТВС РЕАКТОРА БН-350 В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ

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 коррозионного повреждения поверхности фрагментов чехла ОТВС после нейтронного облучения в реакторе БН-350 и последующего «мокрого» хранения. Определено относительное значение прогиба фрагментов чехла в результате радиационного распухания и ползучести ТВС.

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

Введение

В настоящее время в мире большинство ядерных реакторов эксплуатируются уже более 30 лет. Продолжение безопасной эксплуатации зависит, среди прочего, от надежности основных компонентов реактора: корпуса реактора, активной зоны, технологических каналов и пр. Поведение конструкционных материалов, эксплуатируемых и проектируемых ядерных реакторов определяет, в значительной степени, безопасную и экономичную работу атомных станций. Достижение высокого выгорания топлива ограничивается радиационной стойкостью материалов оболочек и чехлов тепловыделяющих сборок (ТВС), а срок безопасного длительного хранения ядерного топлива лимитируется коррозионной стойкостью барьерных материалов ТВС [1, 2].

Роль конструкционных материалов состоит не только в обеспечении их стабильности на весь период эксплуатации тепловыделяющих сборок, но и в удержании внутри твэла продуктов деления топлива во время длительного «мокрого» или «сухого» хранения ОТВС. По существу, радиационная и коррозионная стойкость конструкционных материалов являются основными факторами в решении ключевых вопросов безопасности реакторной установки.

Корректные данные по поведению топливных сборок при длительном хранении могут быть получены только с учетом изменений коррозионной стойкости материалов в процессе самого хранения. Нет сомнений в том, что прямое изучение состояния материала чехла отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) могло бы дать информацию, наиболее полно отражающую реальное состояние материалов при их «мокром» хранении [3, 4].

В данной работе приведены результаты исследования структурно-фазового состояния материала чехла ОТВС из ферритно-мартенситной стали ЭП-450 послереакторного облучения с последующим «мокрым» хранением (быстрый реактор БН-350, температура облучения 290–450 °С, доза 61–71 сна).

Объект и методика исследования

Для получения прямых экспериментальных данных по коррозионному поведению барьерного материала необходимо исследовать облученный оболочечный материал. Проблема заключается в том, что эти материалы в настоящее время недоступны и вряд ли будут доступны в ближайшем будущем. Поэтому одним из подходов для прогнозирования деградации первого барьера на пути выхода радиоактивных продуктов деления в окружающую среду является исследование облученного материала чехла ОТВС.

Таким образом, объектом исследования данной работы являются образцы материала чехла ОТВС реактора БН-350, получившие высокие повреждающие дозы (до 71 сна). Образцы из ОТВС № 71517003188 и Ц-1сп представляют собой пластины из ферритно-мартенситной стали марки 1Х13М2БФР (ЭП-450) с размером 50×20×2 мм, вырезанные из участка «центр активной зоны (ЦАЗ)».

Дополнительные характеристики элементов ОТВС приведены в таблице.

Изучение топографии поверхности образцов производилось при помощи тринокулярного стереоскопического микроскопа СМ-0745-Т (Альтами) в режиме отраженного света с выводом изображения через видеокамеры с разрешением до 5 Мп (мегапиксель).

Таблица. Характеристики объекта исследования

Наименование	Расстояние от ЦАЗ, мм	Наработка, эфф. суток	φt, $см^{-2} \cdot 10^{23}$	Максимальная доза, сна	$Т_{вх}$, °С	$Т_{вых}$, °С	Максимальная скорость набора дозы, сна/с, 10^{-6}
Образец № 1 (Чехол 71517003188, сталь ЭП-450)	0	485,0	2,310	61,575	285–290	440–450	1,47
Образец № 2 (Чехол Ц-1, сталь ЭП-450)	0	474,9	2,386	71,184			1,73

Для изучения продуктов коррозии на поверхности материала и проведения локального элементного анализа использовался сканирующий электронный микроскоп Vega3 (Tescan), оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Act (Oxford).

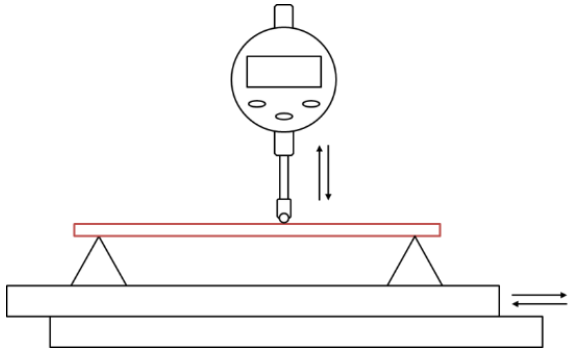
Съемка дифрактограмм образцов производилась на дифрактометре Empyrean (PANalytical) в режиме работы детектора PIXcel1D – сканирующий линейный детектор (scanning line detector). Излучение: CuKα; напряжение и ток: 45 кВ, 40 мА.

Оценка количественного содержания идентифицированных фаз производилась методом Ритвельда с помощью программного обеспечения «HighScore» с использованием величин RIR (Reference Intensity Ratio), содержащихся в карточках эталонов дифрактометрических данных.

Характеризация исходного состояния фрагментов ОТВС с различной дозой реакторного облучения

При визуальном осмотре фрагментов грани чехла было обнаружено их формоизменение, предположительно в результате радиационного распухания и ползучести ТВС. Известно, что при радиационном формоизменении грани шестигранных чехлов прогибаются во внешнюю сторону, и максимальное значение прогиба находится ниже центра активной зоны на расстоянии 150–250 мм [5]. Из существующих методик только метод профилометрии дает представление об изменении геометрических размеров чехловых труб [6]. Для оценки величины прогиба был собран участок, состоящий из цифрового индикатора с дискретностью 1 мкм, универсального штатива УШ-1 и двух координатного предметного столика. Фотография участка и схема измерения представлена на рисунке 1. Данный участок позволил определить относительный прогиб фрагмента стенки чехла ТВС.

На рисунке 2 приведено распределение стрелы прогиба грани шестигранного чехла из ферритно-мартенситной стали ЭП-450 с различными повреждающими дозами.



а) схема измерения



б) фото стенда для измерения

Рисунок 1. Специальный стенд для измерения прогиба грани ТВС

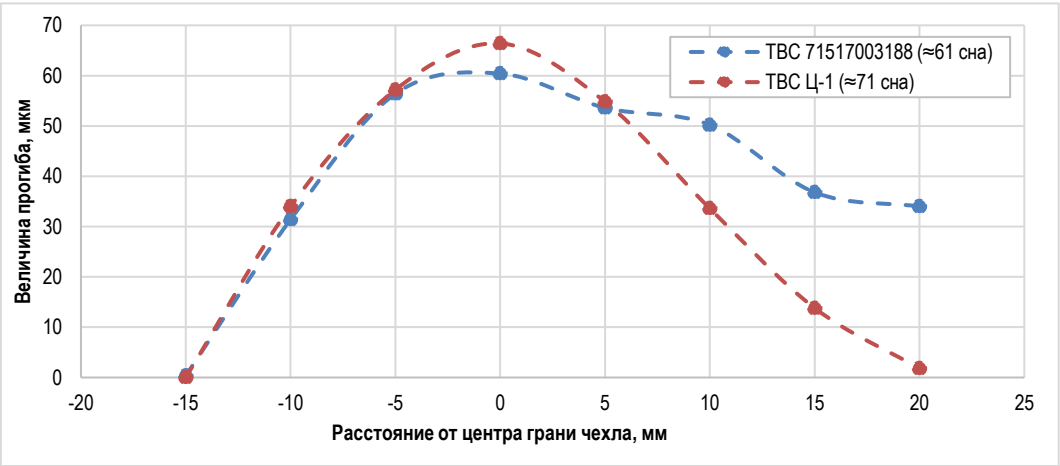
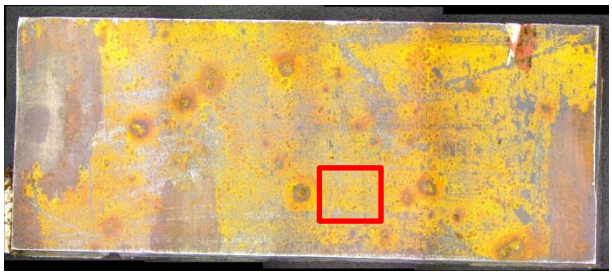


Рисунок 2. Изменение стрелы прогиба по ширине грани ТВС

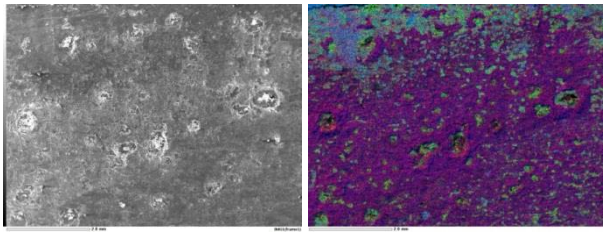
Как видно из рисунка, стрела прогиба в основном симметрично распределена по всей ширине грани, за исключением участка – «правая сторона образца № 1» где имеется наибольшее коррозионное повреждение. Выявлено, что максимальное значение прогиба грани чехла ТВС из ферритно-мартенситной стали с повреждающей дозой до 71 сна не превышает 100 мкм.

Изгиб сборок может возникнуть под воздействием неоднородности энерговыделения, контактных нагрузок взаимодействия между сборками, усилий при удалении ТВС. Сборки деформируются в процессе эксплуатации под воздействием радиационной ползучести и распухания материала чехла при изменении температуры и плотности нейтронного потока в объеме активной зоны. Максимальные эффекты формоизменения ТВС имеют место на периферии активной зоны, где градиент температуры и нейтронного потока максимальны.

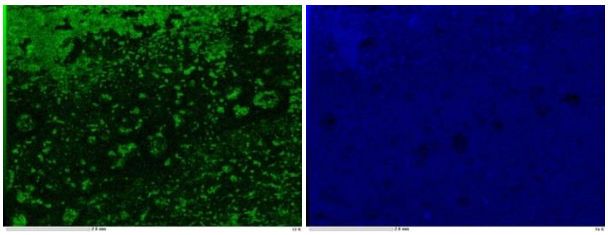
Однако, как известно, стали ферритно-мартенситного класса марки ЭП-450 меньше подвержены к распуханию и формоизменению по сравнению со сталью аустенитного класса, в которых стрела прогиба при аналогичных условиях достигает 0,5 мм [7].



а) наружная поверхность образца № 1



б) ВЭ изображение в) наложение (Fe, Cr, O)



г) Cr д) Fe

Рисунок 3. Внешний вид наружной поверхности образца № 1 с результатами элементного картирования

В результате визуального осмотра образцов чехла сборок № 1 (ТВС 71517003188) и № 2 (ТВС Ц-1) была выявлена высокая степень коррозионного повреждения различного характера. На поверхности имеются различные дефекты (риски, заусенцы и т.п.), сформированные как на этапе изготовления, так и на этапе отбора образцов.

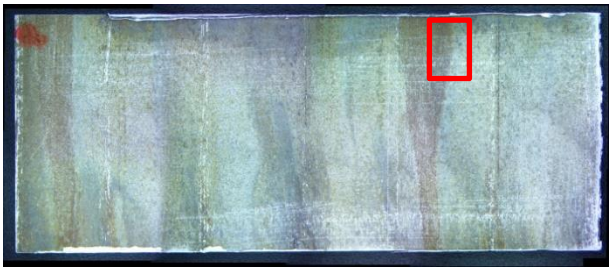
Визуальный осмотр ТВС показал, что поверхности обоих образцов покрыты продуктами коррозии в виде цветного налета. Коррозионные отложения состоят из нескольких слоев, поверхности внешних и внутренних сторон образцов материала чехла ОТВС различаются по цвету налета.

Внешний слой наружной стороны образца № 1 (рисунок 3 а) представляет светло-коричневую ржавчину, предположительно гидратированные оксиды железа $Fe_2O_3 \times H_2O$, на которой также наблюдается большое количество кратерообразных язв различных размеров. Язвы выделяются темно-бурым оттенком по диаметру, возможно из-за высокого содержания железа. В целом, слой рыхлый, довольно толстый и неравномерный, легко отслаивающийся от поверхности стали. Под слоем коричнево-бурого оттенка расположен хорошо сцепленный с металлом слой темно-серого оттенка, который свидетельствует о наличии в составе большого количества закиси железа. Внутренняя сторона имеет светло-серый оттенок с участками зон бурой окраски.

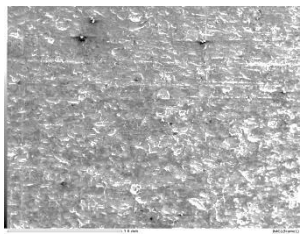
Осмотр внешнего вида образца № 2 (рисунок 4 а) показал, что внешняя поверхность покрыта желто-коричневым налетом, свойственным трехвалентному оксиду железа (Fe_2O_3) [4], тогда как внутренняя поверхность образца имеет плотную структуру с переливающимся оттенком светлых тонов. Также необходимо отметить, что на внутренней поверхности имеются сплошные вертикальные участки коричневого оттенка. Коррозионные оксидные слои на внутренней и внешней поверхностях образца имеют неодинаковую толщину по всей поверхности.

С целью получения более подробных данных было проведено детальное исследование характерных областей поверхностного коррозионного слоя на сканирующем электронном микроскопе с применением энергодисперсионного спектрометра. В результате проведенных исследований было установлено, что поверхность материала образца № 1 покрыта несколькими слоями коррозионного покрытия. По характеру коррозионного разрушения можно отметить, что данная коррозия, охватывающая всю поверхность образца, является сплошной, неравномерной как на внутренней, так и на наружной стороне.

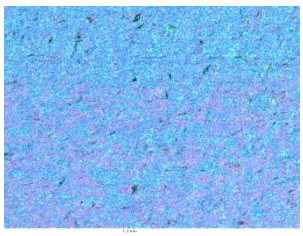
Верхний рыхлый и отслаивающийся слой, скорее всего, является гидратированным оксидом железа (рисунки 3 б и 4 б, фиолетовый цвет) $Fe_2O_3 \times H_2O$, о чем свидетельствуют и результаты элементного анализа. Стехиометрическое соотношение железа и кислорода в данном слое близко к 1:2.



а) внутренняя поверхность образца № 2



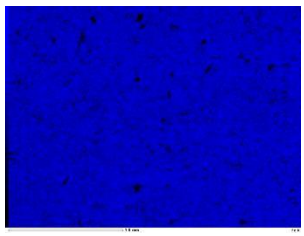
б) ВЭ изображение



в) наложение (Fe, Cr, O)



г) O



д) Fe

Рисунок 4. Внешний вид внутренней поверхности образца № 2 с результатами элементного картирования

Под описанным слоем наблюдается другой – плотный слой, хорошо скрепленный с поверхностью основного материала и представляющий собой оксидную пленку, которая состоит из оксидов хрома и железа. Возникновение таких пленок предохраняет металл от дальнейшего окисления.

Следует отметить, что на обоих рассмотренных образцах внутренняя сторона корродирована сильнее, чем внешняя. По большей части преобладают сплошные участки оксидных соединений хрома и железа серого и темно-серого цвета (рисунок 4 а). По данным исследований внутренней поверхности образца № 2 можно сделать заключение, что оттенок поверхности напрямую зависит от содержания кислорода. К примеру, в отмеченной области на более темном участке содержание кислорода в два раза выше, чем на более светлом участке.

Данные, полученные при рентгенофазовом анализе, хорошо согласуются с результатами анализа поверхности по цветовой палитре оксидов. И подтверждают присутствие на поверхности исследуемых образцов нескольких слоев коррозионного покрытия. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, на наружных поверхностях образцов и на внутренней поверхности образца № 1 коррозионные слои состоят из гидратированного оксида железа, магнетита и монооксида железа. При этом преобладает оксид $Fe_2O_3 \times H_2O$, его интенсивность в 2–3 раза выше, чем у Fe_3O_4. По всем данным, коррозионные процессы включают преимущественное растворение структурных составляющих стали, содержащих железо. Таким образом, для наружной стороны образца № 2 и для обеих сторон образца № 1 характерно наличие трех оксидных слоев, которые расположены в следующем порядке от поверхности образца «вюстит → магнетит → гидратированного оксида железа». На внутренней стороне образца № 2 наличие фазы окиси гидроксида железа не обнаружено, дифрактограммы его поверхностей соответствуют большому количеству продуктов коррозии, идентифицируемых как «вюстит → магнетит».

Для поверхности образцов материалов чехла ОТВС характерно присутствие большого количество язв и питтингов, размеры которых разбросаны в широком диапазоне. Питтинги с микронными размерами, как на внутренней, так и на наружной стороне образцов, распределены равномерно по всей поверхности, тогда как более крупные язвы, размер которых в диаметре доходит до 2 мм, сконцентрированы преимущественно на поверхности коррозионного слоя – гидратированный оксид железа. Однако, язвы с миллиметровыми размерами характерны только для образца № 1, где ярко выражено наличие ржавчины светло-коричневого оттенка (гидратированный оксид железа). Из рисунка 5 видно, что область язвы окружена обширной областью растравленной матрицы с высоким содержанием железа и четко выраженной границей раздела, которая отличается от основного оттенка пленки темно-бурым оттенком.

Таким образом, в процессе эксплуатации чехла ТВС на поверхности конструкционной стали образуются приповерхностные слои с пониженной коррозионной стойкостью, как к равномерной, так и к язвенной коррозии. Глубина проникновения обоих видов коррозии зависит от повреждающей дозы, температуры облучения, условии «мокрого хранения». Повышенная склонность конструкционной стали к язвенной коррозии объясняется резким уменьшением ширины области устойчивой пассивности стали, которая зависит от повреждающей нейтронной дозы.

При этом необходимо учитывать, что на коррозионное поведение ферритно-мартенситной стали ЭП-450 влияют различные факторы, в том числе размер и количество частиц, выделяющихся при высокодозном облучении с последующим «мокрым» хранением, характер их связи с матрицей, химическая природа частиц, равномерность распределения частиц на поверхности, повышение микронапряжений в результате облучения.



Рисунок 5. Состав коррозионной язвы на поверхности образца № 1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

− ТВС из стали ферритно-мартенситного класса марки ЭП-450 в процессе эксплуатации и последующего длительного хранения подвергаются комплексному воздействию различных факторов, одним из важнейших среди которых является неравномерность температурного поля. Возникающее вследствие этого формоизменение твэлов и чехла ТВС носит сложный характер, может происходить в большом диапазоне параметров;

− материал чехла штатных ТВС реактора БН-350 после реакторного облучения и последующего «мокрого» хранения имеет высокую степень коррозионного повреждения, предположительно сформированных на этапе длительного контакта с водной средой. На поверхности фрагментов ТВС обнаружено большое количество оксидов железа и легирующих элементов;

− на поверхности конструкционной стали образуются приповерхностные слои с пониженной коррозионной стойкостью, как к равномерной, так и к язвенной коррозии. Глубина проникновения обоих видов коррозии зависит от повреждающей дозы, температуры облучения, условии «мокрого хранения». Повышенная склонность конструкционной стали к язвенной коррозии объясняется резким уменьшением ширины области устойчивой пассивности стали, которая зависит от повреждающей нейтронной дозы.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Leont'eva-SmirnovaM.V., AgafonovA.N., ErmolaevG.N., IoltukhovskiyA.G., MozhanovE.M., ReviznikovL.I., TsvelevV.V., ChernovV.M., BulanovaT.M., GolovanovV.N., OstrovskiyZ.O., ShamardinV.K., BlokhinA.I., IvanovM.B., KozlovE.V., KolobovYu.R., KardashevB.K.—Perspektivnye materialy (Perspective Materials), 2006, No 6, pp. 40—52 (inRussian).
2. Leont'eva-SmirnovaM.V., IoltukhovskiyA.G., ChernovV.M., KolobovYu.R., KozlovE.V.—VANT. Ser. Materialovedenie i novye materialy(Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Material Authority and New Materials), 2004, issue 2 (63), pp.142—155 (in Russian).
3. Ye.T. Koyanbayev, A.A. Sitnikov, M.K. Skakov, V.V. Baklanov, V.I. Yakovlev, "Forecasting the changes in structure and properties of BN-350 reactor structural material during dry long-term storage of SNF," Polzunov Vestnik, Vol.2, no. 4. 2016
4. O.P. Maksimkin, "Result analysis and new research concept of FA material of BN-350 reactor," Source book of the International Conference "Nuclear and radiation physics", Vol. 1, P. 98–134. Almaty 2006,
5. Математические модели радиационного распухания и радиационной ползучести чехловой стали ЭП-450 сборок активной зоны реакторов быстрых натриевых / О.Ю. Виленский, А.В. Рябцев // Вопросы атомной науки и техники. Серия ядерно-реакторные константы. – 2017. – Выпуск 3. – С. 199-209.
6. Устройство для измерения геометрических размеров элементов шестигранных чехлов ТВС реактора на быстрых нейтронах БН-350 / Е.В. Чумаков // Вестник КазАТК. – 2008.– № 6 (55).– С. 309-312.
7. Кислицын, С.Б. Формоизменения чехлов отработанных тепловыделяющих сборок реактора на быстрых нейтронах БН-350 // Материалы 8-ой международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом», 23-25 сентября 2009, Минск, Беларусь. – С. 89-91.

БН-350 РЕАКТОРЫНЫҢ ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ТВС МАТЕРИАЛЫНЫҢ ҰЗАҚ УАҚЫТ САҚТАУ ПРОЦЕСІНДЕГІ ЖАЙ-КҮЙІ

Е.А. Қожахметов, Е.Т. Қоянбаев, Е.Д. Даулетханов,
Р.М. Мухамеджанова, А.С. Уркунбай, Е.Е. Сапатаев

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

kozhahmetov_e@nnc.kz

БН-350 реакторында нейтрондық сәулелендуден және «дымқыл» сақтаудан кейінгі ОТВС қаптамасы фрагменттерінің беттерінің коррозиялық зақымдануының нәтижелері ұсынылған. ТВС қабының радиациялық ісіну және сырғу нәтижесінде фрагменттерінің майысуының салыстырмалы мәні анықталды.
Кілт сөздер: БН-350 реакторы, ОТВС, «дымқыл» сақтау, ферритті-мартенситті болат, зақымдаушы доза, нейтрондық сәулелену.

CONDITION OF THE MATERIAL OF THE CASE OF EXHAUST BN-350 REACTOR FUELS IN LONG STORAGE

Ye.A. Kozhakhmetov, Ye.T. Koyanbaev, Ye.D. Dauletkhanov,
R.M. Mukhamedzhanova, A.S. Urkunbay, Ye.Ye. Sapatayev

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

kozhahmetov_e@nnc.kz

The results of corrosion damage to the surface of fragments of the SFA cover after neutron irradiation in a BN-350 reactor and subsequent "wet" storage are presented. The relative value of the deflection of the cover fragments as a result of radiation swelling and creep of fuel assemblies was determined.
Keywords: BN-350 reactor, SFA, "wet" storage, ferritic-martensitic steel, neutron irradiation, damaging dose.