

РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ЭП-450 И НТ-9 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ДО СВЕРХВЫСОКИХ ДОЗ

*О.В. Бородин, В.В. Брык, В.Н. Воеводин, А.С. Кальченко,
Ю.Э. Куприянова, В.В. Мельниченко, И.М. Неклюдов, А.В. Пермяков
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина*

Исследовано распухание ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и НТ-9 при облучении ионами хрома до доз 300 сна. В интервале температур 430...550 °С определены параметры пористости; продолжительность инкубационного периода; область доз, в которой происходит переход к стационарной стадии; скорость распухания. Показано, что величина распухания ферритной стали может превышать ~20 %. Полученные результаты показывают, что радиационное распухание ферритно-мартенситных сталей является критическим параметром, который может существенно ограничить коммерческое использование реакторов 3-4 поколений.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферритно-мартенситные стали в настоящее время являются наиболее перспективными материалами – кандидатами для оболочек и чехлов ядерных реакторов и первой стенки термоядерного реактора благодаря их малой наведенной активности, низкой вакансионному распуханию и ползучести, высокой степени устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию.

Существуют различные международные программы, направленные на разработку перспективных реакторов 4 поколения, а также термоядерных реакторов. В этих программах предусматривается использование ферритно-мартенситных сталей, способных эксплуатироваться в широком интервале температур, при уровнях повреждающих доз 200 смещений на атом (сна) и выше, а также в большинстве случаев при наработке высоких уровней газов (гелия и водорода) [1-3].

Американская компания «TerraPower» разрабатывает новую концепцию реактора на быстрых нейтронах под названием Traveling Wave Reactor (TWR) – реактор на бегущей волне. Концепция реактора использует принцип «нарабатывай и сжигай», предложенный российским ученым Фейнбергом в 1958 году. Такой реактор может вырабатывать больше энергии, чем можно было бы получить в тепловых реакторах. В качестве материала топлива выступает либо обедненный, либо естественный уран.

Планируемое выгорание топлива в таком реакторе 20, а возможно и 30 %. (Отметим, что российская атомная энергетика также ставит задачу достижения 20 % выгорания топлива в реакторе на быстрых нейтронах).

При таком уровне выгорания топлива повреждающие дозы будут составлять 400...500 сна.

В связи с этим возникает необходимость выбора конструкционных материалов для оболочек и чехлов ТВС, что, в свою очередь, требует исследования кандидатных материалов при сверхвысоких дозах облучения.

Для реактора TWR в качестве материалов оболочек предполагается использование ферритно-мартенситных сталей – материалов, наименее подверженных распуханию при больших дозах облучения.

Целью настоящей работы являлось исследование распухания промышленных ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и НТ-9 – российского и американского производства соответственно – при облучении их ионами хрома до доз 300 сна. Для исследования радиационной стойкости этих материалов использовано облучение тяжелыми ионами. Этот имитационный метод давно внедрен в ННЦ ХФТИ и дал много полезных результатов в изучении механизмов радиационного повреждения и отборе перспективных материалов для реакторостроения [4-10]. Кроме того, в настоящее время в мире – это единственный способ, позволяющий достигать сверхвысоких доз облучения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые стали использовали в виде фольг толщиной 300 мкм. Составы сталей и схемы их предварительной обработки приведены в таблице.

Из фольги вырубались диски-объекты диаметром 3 мм для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Диски предварительно электрополировались в электролите, содержащем 10 % хлорной кислоты и 90 % этилового спирта.

Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Состав, вес. %									Термомеханическая обработка
	Cr	C	Mo	V	Mn	Si	Ni	Nb	W	
ЭП-450	11,2	0,11	1,33	0,20	0,60	0,60	0,08	0,5	–	1050 °C/0,5 ч+ 720 °C/1 ч
НТ-9	12,1	0,2	1,04	0,28	0,57	0,17	0,51	–	0,45	760 °C/0,5 ч+33 % ХД

Подготовленные таким образом образцы облучались на ускорителе ЭСУВИ трехзарядными ионами хрома с энергией 1,8 МэВ. Скорость создания смещений при облучении составляла $2 \cdot 10^{-2}$ сна/с. Облучение образцов проводилось в температурном интервале 430...550 °С и при дозах от 50 до 300 сна.

Профили повреждения и осаждения ионов хрома, полученные с использованием программы SRIM-2006 [11], показаны на рис. 1. При дозе 300 сна концентрация внедренных ионов в исследуемом слое составляет 0,36 ат. %.

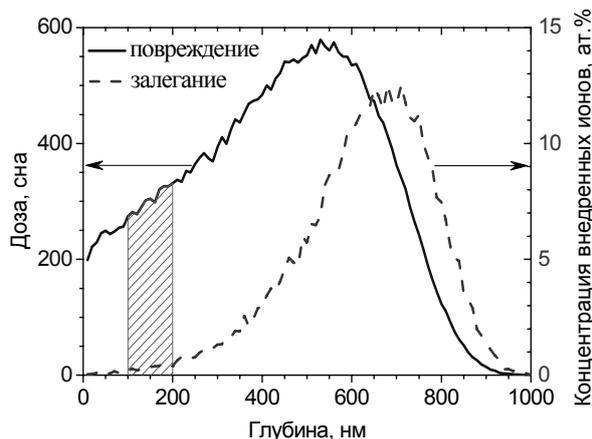


Рис. 1. Профили повреждения и осаждения, создаваемые в стали ЭП-450 при облучении ионами Cr^{3+} с энергией 1,8 МэВ. Защищенная область – исследуемый слой

При выборе глубины исследуемого слоя исходили из двух соображений: с одной стороны, исследуемый слой должен быть на достаточной глубине от облученной поверхности, чтобы избежать ее влияния, а с другой стороны – количество внедренных ионов хрома должно быть минимальным.

Для удаления слоя материала с облученной стороны образца была использована методика импульсной электрополировки, подробно описанная в работе [12].

Окончательное утонение образца до толщин, пригодных для исследования в ПЭМ, осуществлялось со стороны необлученной поверхности на установке ТЕНУПОЛ-5 в том же электролите, что и предварительная полировка.

Структуру исходных и облученных образцов исследовали на электронных микроскопах JEM-100СХ и JEM-2100.

Величина распухания рассчитывалась по электронно-микроскопическим снимкам с использованием формулы:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{0.52 \cdot D^3 \cdot N_v}{1 - 0.52 \cdot D^3 \cdot N_v},$$

где D – средний диаметр пор; N_v – концентрация пор.

Оценка ошибки расчета не превышает 20 %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. ИСХОДНАЯ СТРУКТУРА СТАЛЕЙ

Микроструктура стали ЭП-450 до облучения (рис. 2а и 2б) представляла собой дуплексную структуру отпущенного мартенсита (сорбит) и феррита приблизительно 1:1. По границам зерен феррит-феррит и феррит-сорбит наблюдаются большие глобулярные карбиды $M_{23}C_6$, имеющие сильный контраст в светлопольном изображении и более мелкие карбиды на границах мартенситных зерен.

Исходная микроструктура стали НТ-9 имеет ярко выраженную деформационную структуру, характерную для степени деформации ~30 % ХД, и представляет собой дислокационную сетку с высокой плотностью дислокаций, местами имеющую ячеистую структуру.

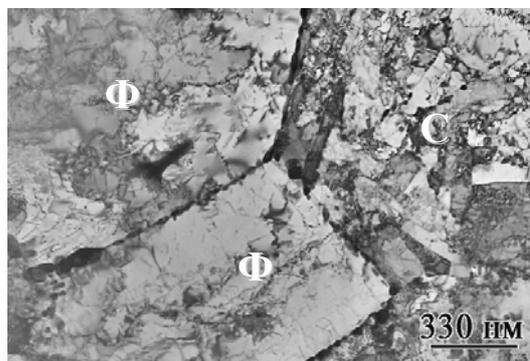


Рис. 2а. Исходная микроструктура стали ЭП-450 (1050 °С/0,5 ч + 720 °С/1 ч)

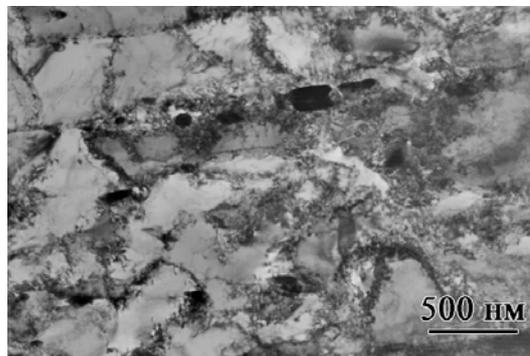


Рис. 2б. Исходная микроструктура стали НТ-9 (760 °С/0,5 ч + 33 % ХД)

3.2. СТРУКТУРА СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

Детальный анализ микроструктуры исследованных облученных образцов показал наличие в них дислокационных петель, дислокационной сетки, выделений и пор. В настоящей работе основное внимание уделено анализу распухания ферритно-мартенситных сталей. Результаты исследований эволюции дислокационной структуры и структуры выделений вторых фаз будут представлены в дальнейших публикациях.

Изменение микроструктуры стали ЭП-450 в зависимости от температуры облучения при дозе 100 сна показано на рис. 3.

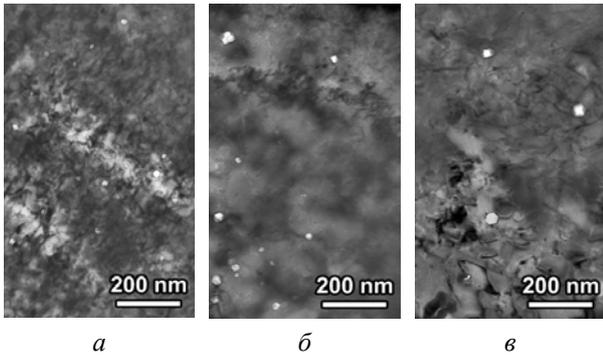


Рис. 3. Микроструктура стали ЭП-450, облученной до дозы 100 сна при температуре 450 (а); 510 (б); 550 °С (в)

Вакансионные поры при дозе облучения 100 сна наблюдаются при всех изученных температурах (см. рис. 3). Увеличение температуры облучения приводит к возрастанию размера пор от 10 до 20 нм и снижению их концентрации с $2 \cdot 10^{14}$ до $8 \cdot 10^{13}$ см⁻² (рис. 4, 5). При данной дозе облучения формирование пористости наблюдается только в феррите.

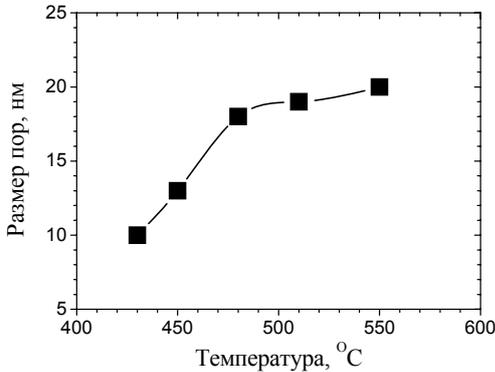


Рис.4. Температурная зависимость размера пор в феррите ($D = 100$ сна). Здесь и далее линии проведены для удобства восприятия

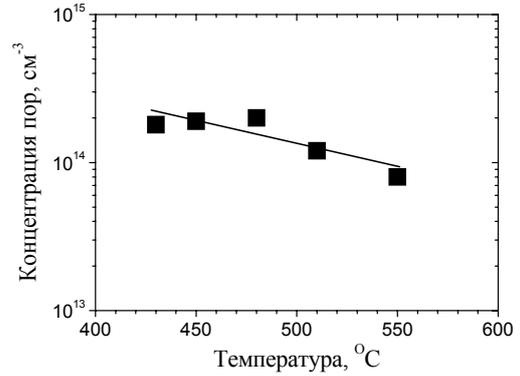


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации пор в феррите ($D = 100$ сна)

Максимум распухания ферритной фазы в стали ЭП-450 наблюдается при температуре 480 °С (рис. 6), что согласуется с предыдущими исследованиями, проведенными как на ускорителях, так и в реакторах [6].

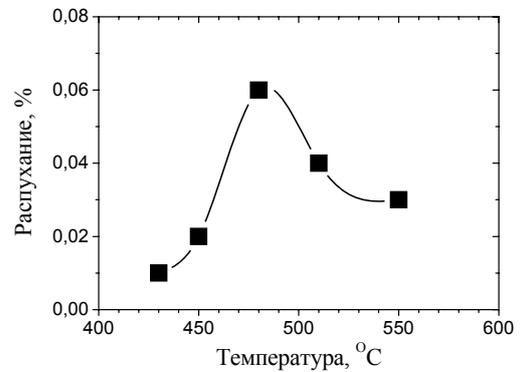


Рис. 6. Температурная зависимость распухания стали ЭП-450 в феррите ($D = 100$ сна)

Эволюция микроструктуры стали ЭП-450 в зависимости от дозы облучения при температуре максимального распухания (480 °С) приведена на рис. 7.

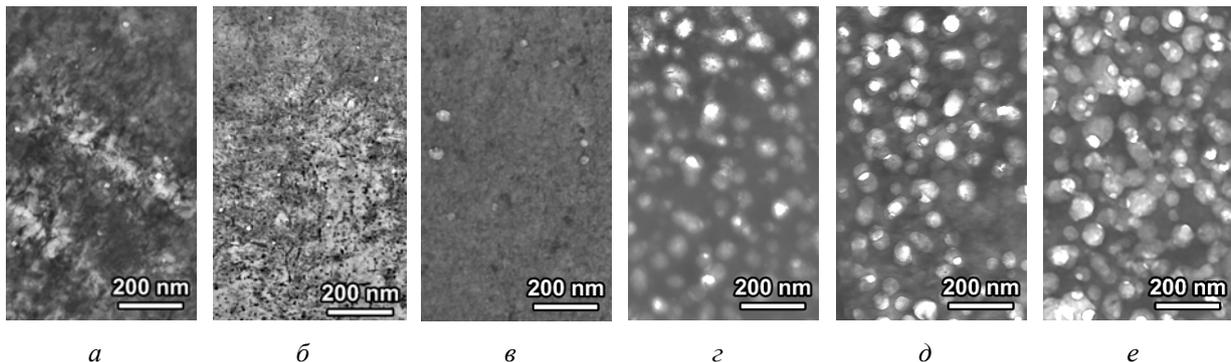


Рис. 7. Микроструктура стали ЭП-450, облученной при $T_{обл} = 480$ °С до доз 50 (а); 100 (б); 150 (в); 200 (г); 250 (д) и 300 сна (е)

Характерной особенностью развития структуры в этом случае является резкое увеличение распухания при дозе облучения свыше 200 сна. Начиная с этой дозы, распухает как ферритная фаза, так и сорбитная. Распухание становится более

однородным от зерна к зерну и по телу зерен, хотя в сорбите неоднородность распухания более выраженная и сохраняется даже при дозе 300 сна (рис. 8).

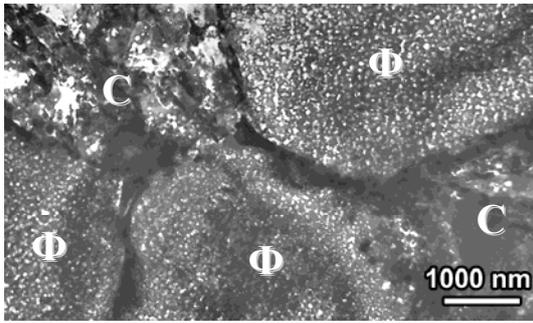


Рис. 8. Распухание ферритной и сорбитной составляющих стали ЭП-450 (Cr^{3+} , $E=1,8$ МэВ, $D = 300$ сна, $T = 480$ °С)

Средний размер пор в стали ЭП-450 с ростом дозы увеличивается с 15 до 60 нм. Концентрация пор также возрастает, однако при дозах облучения ≥ 200 сна стабилизируется на уровне $(1...2) \cdot 10^{15}$ см⁻². Зависимости распухания и параметров пористости от дозы облучения приведены на рис. 9 и 10.

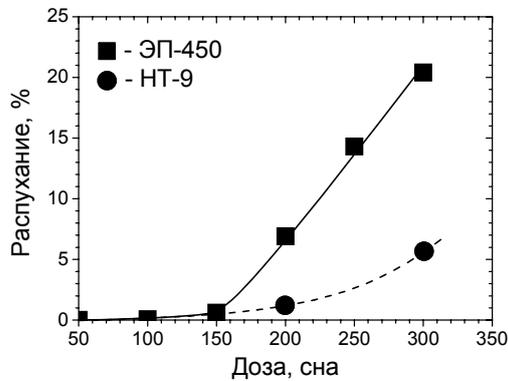


Рис. 9. Дозные зависимости распухания сталей ЭП-450 ($T = 480$ °С) и НТ-9 ($T=450$ °С)

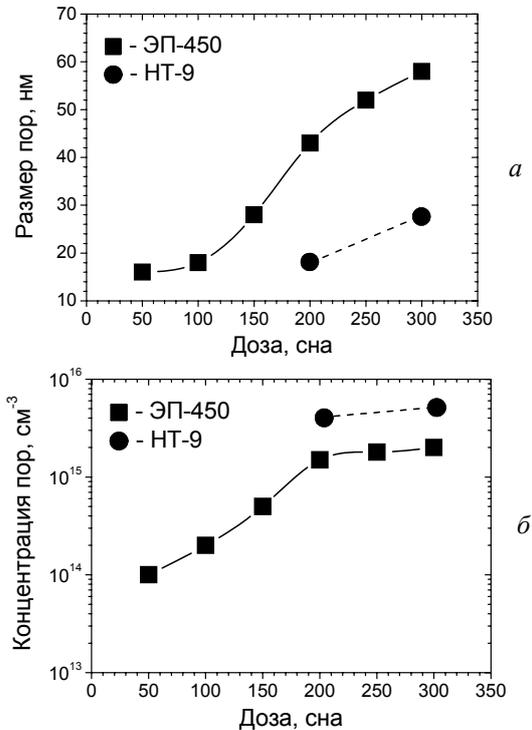


Рис. 10. Дозные зависимости размера (а) и концентрации пор (б) сталей ЭП-450 ($T_{обл} = 480$ °С) и НТ-9 ($T_{обл}=450$ °С)

Как видно из рис. 9, дозовая зависимость распухания дуплексной стали ЭП-450 приняла традиционный вид, характерный для всех металлов и сплавов, а именно, наличие инкубационного периода, переходной стадии с увеличивающейся скоростью распухания и стационарной стадии распухания. Сильное увеличение скорости распухания в стали ЭП-450 связано с быстрым ростом размера пор (см. рис. 10). Средний размер пор при дозе ≥ 250 сна составляет больше 50 нм, а отдельные поры достигают размера более 100 нм и дают значительный вклад в общую величину распухания.

На стационарной стадии скорость распухания стали ЭП-450 составляет 0,14%/сна. Из-за сравнительно высокой скорости распухания ферритной стали при дозе 300 сна достигает ~20 %. Столь значительное распухание ферритной стали является неожиданным, поскольку до последнего времени ферритно-мартенситные стали считались малораспухающими [13].

Облучение стали НТ-9 до доз 200 и 300 сна также привело к образованию вакансионной пористости (рис. 11).

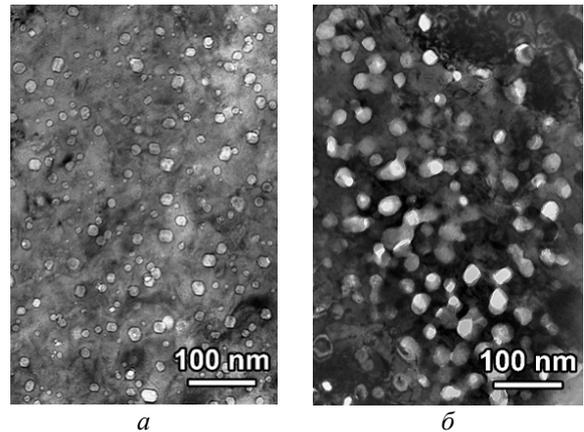


Рис. 11. Микроструктура облученной стали НТ-9 ($T_{обл} = 450$ °С, $D = 200$ (а) и 300 сна (б))

Интервал доз 200...300 сна для данной стали относится к переходной стадии распухания, когда формируется система пор (см. рис. 9).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

До настоящего времени было достоверно установлено и считался неоспоримым тот факт, что ОЦК-железо и ферритные сплавы на его основе обладают иммунитетом к высокой скорости распухания, которую демонстрируют сплавы на основе железа с ГЦК-решеткой [10,13]. Тем не менее, возникал вопрос – всегда ли α -сплавы будут иметь низкую скорость распухания и может ли распухание этих сплавов при значительной дозе облучения (более 100 сна) достичь величины в десятки процентов?

В работах [14-16] показано, что при определенных условиях: низкая скорость набора дозы, холодная деформация - чистое железо имеет значительно более высокую скорость распухания, чем это принято считать. Для бинарного сплава Fe-12Cr было получено, что скорость распухания на

стационарной стадии распухания составляет 0,2 %/сна [17]. Также показано, что для стали HT-9 американского производства и сплава Fe-9Cr-1Mo скорость распухания была сравнима со скоростью распухания, демонстрируемой чистым сплавом Fe-12Cr, но после более значительного инкубационного периода [17].

Относительно максимальной величины распухания ферритных сталей следует отметить достижение величины в 1 % для стали HT-9 при дозе и температуре облучения 208 сна и 400 °С соответственно, а также увеличение распухания до 2,5 % при наличии напряжения [18].

В настоящей работе, без сомнения, получен уникальный результат о значительном распухании (до 20 %) ферритно-мартенситной стали, требующий глубокого всестороннего обсуждения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована возможность высокодозного облучения и проведено исследование распухания ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и HT-9 под облучением металлическими ионами Cr³⁺ (1,8 МэВ) до доз 300 сна в интервале температур 430...550 °С.

Установлено, что максимум распухания стали ЭП-450 находится в области около 480 °С.

После продолжительного инкубационного периода ~150 сна наблюдается переход к стационарной стадии распухания со скоростью 0,14 %/сна.

Показано, что распухание стали с ОЦК может достигать величины свыше 20 %.

Полученные результаты опровергают сложившееся мнение о сопротивляемости распуханию сталей данного класса и требуют проведения дополнительных исследований, в том числе и с инъекцией газовых ионов (He, H).

ЛИТЕРАТУРА

1. E.H. Lee, L.K. Mansur. Unified Theoretical analysis of experimental swelling data for irradiated austenitic and ferritic/martensitic alloys // *Metallurgical transactions*. 1990, v. 21A, p. 1021–1035.
2. E.A. Little. Microstructural evolution in irradiated ferritic–martensitic steels: transitions to high dose behaviour // *JNM*. 1993, v. 206, p. 324–334.
3. P. Dubuisson, D. Gilbon, J.L. Seran. Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor Phenix // *JNM*. 1993, v. 205, p. 178-189.
4. В.Н. Воеводин, В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов. Электронно-микроскопическое исследование структуры ферритной нержавеющей стали, облученной тяжелыми ионами // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1980, в. 2(13), с. 13–17.
5. В.Н. Воеводин, В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, О.В. Бородин. Структурные аспекты радиационного распухания металлов // *Физика и химия обработки материалов*. 1991, № 4, с. 5-12.
6. O.V. Borodin, V.N. Voyevodin, V.F. Zelenskij, I.M. Neklyudov, P.V. Platonov. Radiation Damage Studies of the 10 to 13 % Chromium-Containing Steels and Alloys Irradiated with Heavy Ion //

Proceedings of the 15th International Symposium "Effects of Radiation on Materials", ASTM STP 1125 / Eds. R.E. Stoller, A.S. Kumar and D.S. Gelles. American Society for Testing and Materials. 1992, p. 1157-1166.

7. O.V. Borodin, V.V. Bryk, I.M. Neklyudov, V.K. Shamardin, V.N. Voyevodin. Investigation of microstructure of ferritic-martensitic steels containing 9 and 13% Cr irradiated with fast neutrons // *Journal of Nuclear Materials*. 1993, v. 207, p. 295-302.
8. I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin. Features of structure phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 1994, v. 212-215, p. 39-44.
9. О.В. Бородин, В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов, В.С. Агеев, Е.А. Медведева. Влияние облучения тяжелыми ионами на структуру сталей и сплавов с 10-13% Cr // *Физика и химия обработки материалов*. 1994, № 6, с. 2-10.
10. О.В. Бородин, В.Н. Воеводин, В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов. Особенности микроструктурных изменений в аустенитных и ферритных сталях при облучении // *Физика металлов и металловедение*. 1996, т.81, № 3.
11. <http://www.srim.org>.
12. О.В. Бородин, В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов, П.В. Платонов. Влияние элементов внедрения на зарождение и эволюцию дефектной структуры при облучении тяжелыми ионами сплавов Fe-12Cr // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1989, в. 3(50), с. 39-43.
13. Proceedings of the Thirteenth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-13) Nice, France, December 10–14, 2007. Editors Farhad Tavassoli, Thierry Hutter // *J. Nucl. Mater*. 2009, v. 386-388, p. 1–1110.
14. S.I. Porollo, A.M. Dvoriashin, A.N. Vorobeev. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400 °C to 5.5–7.1 dpa // *J. Nucl. Mater*. 1998, v. 256, p. 247-253.
15. A.M. Dvoriashin, S.I. Porollo, Yu.V. Konobeev, F.A. Garner. Influence of cold work to increase swelling of pure iron irradiated in the BR-10 reactor to 6 and 25 dpa at 400 °C // *J. Nucl. Mater*. 2000, v. 283-287, p. 157-160.
16. N.I. Budulkin, E.G. Mironova, V.M. Chernov, V.A. Krasnoselov, S.I. Porollo, F.A. Garner. Neutron-induced swelling and embrittlement of pure iron and pure nickel irradiated in the BN-350 and BOR-60 fast reactors // *J. Nucl. Mater*. 2008, v. 375, p. 359-364.
17. F.A. Garner, M.B. Toloczko, B.H. Sencer. Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure // *J. Nucl. Mater*. 2000, v. 276, p. 123-142.
18. M.B. Toloczko, F.A. Garner, C.R. Eiholzer. Irradiation creep and swelling of the US fusion heats of HT9 and 9Cr-1Mo to 208 dpa at ~ 400 °C // *J. Nucl. Mater*. 1994, v. 212-215, p. 604-607.

Статья поступила в редакцию 21.03.2011 г.

РАДІАЦІЙНЕ РОЗПУХАННЯ ФЕРИТНО-МАРТЕНСИТНИХ СТАЛЕЙ ЕП-450 ТА НТ-9 ПРИБ ОПРОМІНЕННІ МЕТАЛЕВИМИ ІОНАМИ ДО НАДВИСОКИХ ДОЗ

О.В. Бородін, В.В. Брик, В.М. Воеводін, О.С. Кальченко, Ю.Е. Купріянова, В.В. Мельниченко, І.М. Неклюдов, О.В. Пермяков

Досліджено розпухання феритно-мартенситних сталей ЕП-450 та НТ-9 при опроміненні іонами хрому до доз 300 зна. В інтервалі температур 430...550 °С визначені параметри пористості, тривалість інкубаційного періоду, область доз, в якій відбувається перехід до стаціонарної стадії, швидкість розпухання. Показано, що величина розпухання феритної сталі може перевищувати 20 %. Отримані результати показують, що радіаційне розпухання феритно-мартенситних сталей є критичним параметром, що може істотно обмежити комерційне використання реакторів 3-4 поколінь.

RADIATION SWELLING OF FERRITIC-MARTENSITIC STEELS EP-450 AND HT-9 UNDER IRRADIATION BY METALLIC IONS TO SUPER-HIGHER DOSES

O.V. Borodin, V.V. Bryk, V.N. Voyevodin, A.S. Kalchenko, Yu.E. Kupriyanova, V.V. Melnichenko, I.M. Neklyudov, A.V. Permyakov

Swelling of ferritic-martensitic steels EP-450 and HT-9 is studied under irradiation by Cr ions up to the doses 300 dpa. In temperature range 430...550 °C parameters of porosity, incubation dose, dose range where the swelling range reaches the steady state were determined. It was shown that swelling of ferritic steel may exceed 20 %. The obtained results show that radiation swelling of ferritic-martensitic steels is the critical parameter that may considerably limit the commercial use of reactors of generation 3 and 4.