

ФЕРРИТНЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ СТАЛИ ДЛЯ ГОРЯЧЕЙ ЗОНЫ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

И.И.Иванова, А.Н.Демидик

Институт проблем материаловедения НАН Украины, г.Киев, Украина

факс:+380 44 444 21 31, тел.+380 44 444 11 24

Викладені основні результати досліджень розроблених порошкових ферритних сталей, зміцнених високодисперсними оксидами. Приведені результати визначення механічних характеристик сталей в інтервалі температур (196...700°C) та довготривалої міцності при 700°C. Радіаційну стійкість оцінювали після опромінення в прискорювачі важких іонів та в реакторах ВВР-М та БН-600. При всіх умовах опромінення не спостерігається втрата пластичності матеріалу. При флюенсі $2,6 \times 10^{23}$ нейтр./см² розпухання матеріалу складає 0,25%, залишкова пластичність 3...4%. Корозійна стійкість сталей в рідкому літій, евтектиці літій-свинець та в випарах цезію та телуру дорівнює або трохи перевищує стійкість крапких з існуючих сталей реакторного призначення.

Изложены основные результаты исследований разработанных порошковых ферритных сталей, упрочненных высокодисперсными оксидами. Приведены результаты изучения механических характеристик в области температур (196...700 °C) и длительной прочности при 700 °C. Оценена радиационная стойкость сталей после облучения в ускорителе тяжелых ионов, а также в реакторах ВВР-М и БН-600. При всех условиях облучения охрупчивания материала не наблюдается. При флюенсе $2,6 \times 10^{23}$ нейтр./см² распухание материала составляет 0,25%, остаточная пластичность 3...4%. Коррозионная стойкость дисперсно-упрочненных сталей в жидком литии, эвтектике литий-свинец, в парах цезия и теллура равна или несколько выше таковой лучших из промышленных сталей реакторного назначения.

The main results of developments of powder ferritic steels strengthened by fine dispersed oxides are stated. Mechanical properties of the steels were investigated at the temperature range of -196...700 °C, and the creep resistance at 700 °C. The steel radiation resistance were determined by the accelerator heavy ions and by reactors WWR-M and BN-600. The elongation dose dependence and the strength dose dependence are not observed. Swelling of steels is 0, % and elongation 3...4% after the irradiation fluence of $2,6 \times 10^{23}$ n/cm². The corrosion resistance of dispersion strengthened steels in Li and Li-Pb eutectics, and in Cs and Te vapours is higher or equal than these of most existing steels for the fast reactors.

Поставленная в настоящее время перед атомной энергетикой задача достичь 15...20% выгорания топлива в тепловыделяющих сборках быстрых реакторов требует создания новых материалов, способных обеспечить данный ресурс работы. Основными характеристиками конструкционных материалов, работающих в активной зоне атомных реакторов, является радиационная стойкость и сопротивление ползучести. Кроме того, в зависимости от типа реактора требуется коррозионная стойкость материала в конкретном теплоносителе (натрий, литий, сложные эвтектические сплавы). В результате ядерных реакций в материале образуются примесные атомы цезия и теллура, которые способны, накапливаясь, образовывать легкоплавкие эвтектики с железом, в связи с чем материал должен иметь также удовлетворительную коррозионную стойкость в парах цезия и теллура, особенно по отношению к коррозии по границам зерен.

Анализ существующих данных по разрабатываемым и эксплуатируемым в быстрых реакторах материалам показывает, что одними из наиболее перспективных являются стали ферритного класса. Однако, обладая высокими радиационными характеристиками, эти стали значительно уступают по жаропрочности аустенитным. Учитывая, что в данном случае важна стабильность структуры при длительных выдержках при 700...720 °C в условиях жестко-

го нейтронного облучения, перспективным является метод дисперсного упрочнения, позволяющий вводить упрочняющую фазу, не взаимодействующую с матрицей и не растворяющуюся в ней.

В данной работе изложены основные результаты по разработке и исследованию ферритных дисперсно-упрочненных сталей указанного назначения. В качестве основы материала выбрана сталь X13, которая является базовой для всего класса ферритных нержавеющей сталей.

Проведенные ранее исследования вызвали сомнения по поводу возможности выбора оптимального состава материала по данным кратковременных испытаний. Так как разрабатываемые материалы предназначены для длительной эксплуатации при высоких температурах, необходимо определить оптимальное количество упрочняющей фазы в материале именно при этих условиях.

Для исследований были изготовлены 6 партий образцов следующего состава: Fe, Fe+0,5 % TiO₂, Fe+1,5 % TiO₂, Fe+3,0 % TiO₂, Fe+0,5 % Y₂O₃, Fe+1,5 % Y₂O₃, Fe+3,0 % Y₂O₃. Смеси порошков, полученные высокоэнергетическим размолотом, прессовали в брикеты с относительной плотностью 0,7...0,75 и подвергали горячей экструзии при температуре 1150 °C с вытяжкой 6. Перед испытаниями образцы были отожжены при 550 °C в течение 3 ч. Для сравнения были проведены исследования длительной

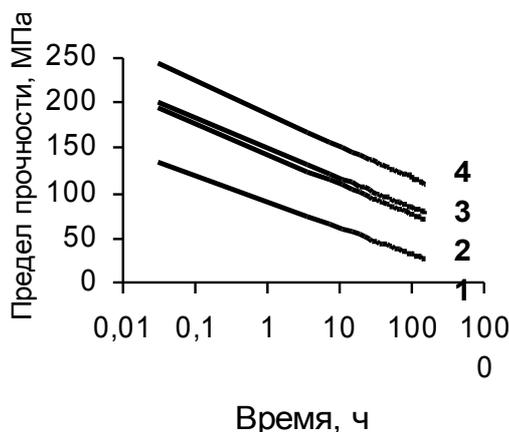
прочности чистого железа, прошедшего аналогичную термомеханическую обработку, которые выполнялись на испытательной установке JVC при температуре 550 °С и постоянной нагрузке в среде воздуха. Полученные данные приведены на рис.1,а. Введение оксида титана повышает длительную прочность материала при всех нагрузках, при этом увеличение содержания упрочняющей фазы приводит, соответственно, к повышению уровня свойств. Наиболее высокой длительной прочностью обладает железо, содержащее 3,0 % TiO_2 . В данном случае наблюдается определенная корреляция с данными кратковременных испытаний при 700 °С.

Введение оксида иттрия в количествах 0,5 и 1,5 % так же закономерно повышает длительную прочность материала, как и введение оксида титана. Однако дальнейшее увеличение содержания Y_2O_3 привело к снижению уровня достигнутых свойств, и длительная прочность материала с 3 % оксида иттрия оказалась наиболее низкой. Микроструктурные исследования показали, что структура материала, содержащего 3,0 % Y_2O_3 , значительно более мелкозерниста, чем остальных. Высокое содержание оксида позволило стабилизировать границы зерен, обеспечив устойчивое существование структуры 7...8 балла. Следующая партия образцов, содержащих 3,0 % Y_2O_3 , была отожжена при 900 °С. Микроструктура материала существенно изменилась, размер зерна увеличился в 4...5 раз, границы зерен не связаны с выделениями оксидов. Длительная прочность материала значительно повысилась, существенно превысив таковую железа с 0,5 и 1,5 % Y_2O_3 .

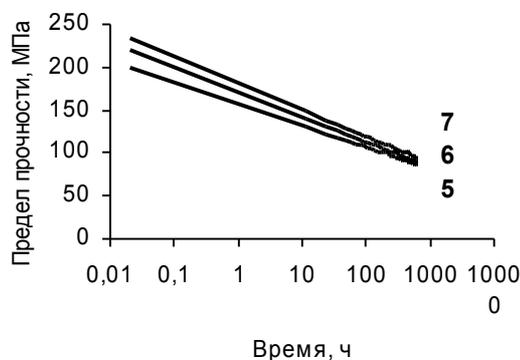
На следующем этапе исследовали жаропрочность дисперсно-упрочненной стали X13M2. Полученные результаты дали основание выбрать матрицу, упрочненную 1,5 % Y_2O_3 ; 3,0 % Y_2O_3 или 3,0 % TiO_2 . Образцы стали были получены по той же технологии, что и образцы железа. Перед испытаниями образцы отжигали при температуре 90...920 °С в течение 3 ч. Испытания проводили на воздухе при 700 °С. Наиболее высокими характеристиками обладают стали, упрочненные 3,0 % оксида иттрия или титана. Трансполирование полученных результатов на 10000-часовую выдержку позволяет предположить, что прочность стали, содержащей 3,0 % Y_2O_3 , составит 70...80 МПа (см.рис.1,б).

Микроструктурные исследования на трансмиссионном микроскопе изучаемых материалов показали, что в исходных образцах после отжига существует ячеистая структура. Внутри ячеек наблюдаются дислокации, единичные и в виде клубков. После испытаний при небольших выдержках и значительной нагрузке увеличивается плотность свободных дислокаций. По мере увеличения времени испытаний ячейки распадаются, в структуре возникают свободные дислокации. Время выдержки, необходимое для указанных процессов, зависит от количества введенного оксида. Следует отметить, что подобные изменения структуры также наблюдали при испытаниях на ползучесть при фиксированной скорости деформации. Уровень свойств дисперсно-упрочненной

стали был достаточно определенно связан с преобразованием ячеистой структуры в процессе высоко-температурной деформации.



а



б

Рис.1. Длительная прочность дисперсно-упрочненного железа (а) и дисперсно-упрочненной стали (б) с различным содержанием упрочняющей фазы:

1-Fe; 2-Fe+0,5 % TiO_2 ; 3-Fe+5 % TiO_2 ;

4-Fe+3,0 % TiO_2 ;

5- X13M2+1,5 % TiO_2 ; 6-X13M2+3,0 % TiO_2 ;

7-X13M2+3,0 % Y_2O_3

Характеристики радиационного распухания сталей определяли на ускорителе ЭСУВИ. Образцы облучали ионами Si^{3+} в интервале температур 400...600 °С до дозы 100 сна (смещение на каждый атом). Величина распухания дисперсно-упрочненной стали не превышает 0,25 %. Размер пор составляет 3...8 нм, пространственное распределение в матрице однородное.

Влияние облучения на механические характеристики стали X13M2TiO₂ исследовали в реакторе ВВР-М. Плоские холоднокатаные образцы облучали в ненагруженном состоянии при потоке быстрых нейтронов 10^{13} нейтр./см² и температурах 500 и 700 °С до флюенсов 10^{19} , 10^{20} , $5 \dots 10^{20}$ нейтр./см² [1].

Пределы прочности и текучести при исследованных флюенсах не меняются под воздействием облучения. Облучение при 700 °С приводит к значительному увеличению пластичности, снижению прочности, что связано с термическим воздей-

ствием. Дозная зависимость удлинения и прочностных характеристик не проявляется (рис.2,3).

Для получения результатов по высокодозному реакторному облучению были исследованы образцы, облученные в активной зоне реактора БН-600 до 60 сна (10^{23} нейтр./см²) при охлаждении проточным натрием с температурой 450 °С. Исследования образцов, прошедших испытания в реакторе, показали, что распухание материала при облучении составило 0.2 %. Микроструктурные исследования подтвердили полученный результат в структуре наблюдались отдельные мелкие поры. Частицы упрочняющей фазы сохранили размер и морфологию. Прочностные характеристики дисперсно-упрочненной стали в облученном состоянии снизились примерно на 20 %, а пластичность осталась почти неизменной и составила 3...4 %. Выделения отсутствуют в зернах, и на их границах не зафиксированы [2].

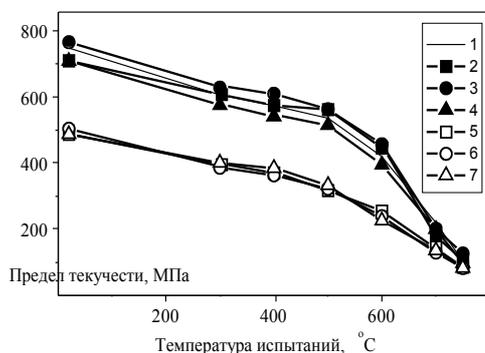


Рис. 2. Влияние нейтронного облучения на предел прочности стали X13M2TiO₂:

1- необлученная сталь; 2, 3, 4- температура облучения 500° С; 5, 6, 7- температура облучения 700° С;
 □ - флюенс 10^{19} , ○ - флюенс 10^{20} ,
 △ флюенс $5...10^{20}$ нейтр./см²

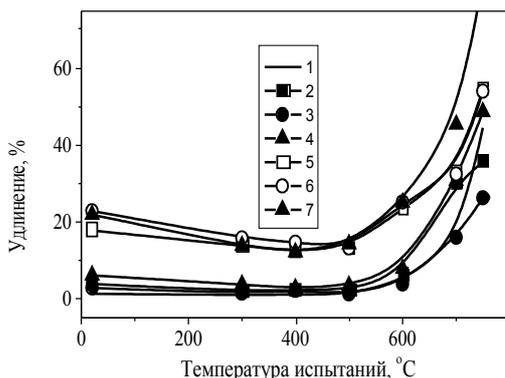


Рис. 3. Влияние нейтронного облучения на удлинение стали X13M2TiO₂.

Обозначения те же, что и на рис.2

На следующем этапе в работе исследовались совместимость разработанных сталей с жидкими металлами, а также с парами цезия и теллура. Проведены коррозионные испытания порошковых сталей X13M2Y₂O₃, X13M2TiO₂ и литой стали 10X12М-ВБФР в жидком литии и литий-свинцовой эвтектике

при 350 и 500 °С; определена малоцикловая усталость указанных сталей в литий-свинцовой эвтектике при 250 и 450 °С; изучено взаимодействие ферритных дисперсно-упрочненных сталей, прошедших различную термомеханическую обработку, с парами цезия и теллура.

Коррозионные испытания сталей при 350°С как в литии, так и в литий-свинцовой эвтектике не выявили потери массы при всех выдержках. При 500°С потери массы несколько возрастают со временем выдержки, однако в пределах разброса данных не обнаружено различия в поведении всех испытанных сталей (рис.4).

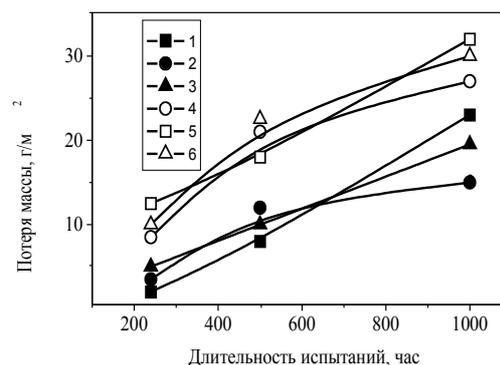


Рис.4. Зависимость коррозионных потерь массы различных сталей от длительности испытаний:

1,2,3- испытания в расплаве лития; 4,5,6 – в расплаве литий-свинца.
 □ - X13M2TiO₂; ○ 10X12МФБР; △ - X13M2Y₂O₃

Испытания на малоцикловую усталость проводили при симметричном изгибе плоских образцов, частота нагружений составляла 0.5 Гц, амплитуда деформации не превышала $\pm 3\%$. В качестве испытательных сред использовали литий-свинцовую эвтектику и олово, для сравнения образцы испытывали также на воздухе. При всех изученных амплитудах долговечность на воздухе дисперсно-упрочненной стали была ниже, чем литой. В то же время в расплавах металлов долговечность обеих сталей оказалась практически одинаковой. Таким образом, степень снижения долговечности под воздействием расплавов у литой стали оказалась выше, чем у порошковой. Не обнаружено также различия в долговечностях, которая могла бы иметься в результате различия во взаимодействии между исследуемым материалом и средой. Несмотря на то, что олово по отношению к исследуемым сталям является диффузионно-воздействующей средой, а литий-свинцовая эвтектика всего лишь адсорбционно-воздействующей, наблюдается полное совпадение долговечностей при данных амплитудах деформации.

Ранее нами было установлено, что границы зерен дисперсно-упрочненных порошковых сталей отличаются высокой чистотой, при этом она сохраняется даже после длительного облучения. Вероятно, с

этим связано отсутствие охрупчивания данных сталей в жидких металлах, а также меньшая степень снижения долговечности под воздействием расплавов, чем у литых сталей.

Коррозионные испытания порошковых сталей X13M2Y₂O₃ и X13M2TiO₂ в парах цезия и теллура проведены при температурах 500...750^oC и концентрациях, соответствующих 10%-у выгоранию урана. Для сравнения в тех же условиях исследовали стали аустенитную ЭП172 и ферритную ЭП450. Последняя является наиболее перспективной для чехлов кассет быстрых реакторов. Практически при всех температурах порошковые стали показали более высокую коррозионную стойкость, чем указанные литые стали. Коррозия поверхности порошковых сталей практически равномерна, отсутствует избирательное проникновение реагента вдоль границ зерен [3].

Суммируя вышеизложенное, можно утверждать, что разработанные дисперсно-упрочненные стали по коррозионной стойкости, по крайней мере, не уступают лучшим сталям реакторного назначения как аустенитного, так и ферритного классов, а в ряде случаев и превышают их.

Выполненный цикл исследований позволяет сделать вывод, что разработанная дисперсно упрочненная сталь обладает достаточно высокой жаропрочно-

стью при 700 С, высокой радиационной и коррозионной стойкостью в жидкометаллических средах и продуктах деления и может служить основой конструкционных материалов, пригодных для длительной высокотемпературной эксплуатации в условиях нейтронного облучения в расплавах активных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.В.С. Карасев, С.Д. Мамчич, Ю.П. Мельник-Кущин, В.И. Славута, И.И. Иванова, А.Н.Демидик, И.М. Неклюдов, Б.В. Матвиенко. Влияние облучения нейтронами и заряженными частицами на радиационную стойкость дисперсно-упрочненной ферритной стали // *Радиационные эффекты в металлах и сплавах*. Алма-Ата, 1983, с.127-131.
- 2.И.М. Федорченко. И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Е.Н. Логунцев, В.М. Налесник, М.В. Аверина. Влияние облучения на структуру и свойства дисперсноупрочненной ферритной стали // *Труды Международной конференции по радиационному материаловедению*. Алушта, 1990, с.89-95.
- И.И. Иванова, А.Н. Демидик, В.В. Попович, С.А. Кохтев. Исследование коррозионной стойкости ферритных дисперсно-упрочненных сталей, предназначенных для горячей зоны атомных реакторов // *Порошковая металлургия*. 1997, № 3 / 4, с.25-31