

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Коянбаев Ерболат Тайтолеуович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ
РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЛИТЕЛЬНОГО
ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (АлтГТУ) и в Филиале «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр» Республики Казахстан (Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ситников Александр Андреевич

Официальные оппоненты: **Клопотов Анатолий Анатольевич**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения, Томского государственного архитектурно-строительного университета

Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики твердого тела и нелинейной физики, физико-технического факультета, Казахского Национального университета им. Аль-Фараби

Защита диссертации состоится «25» сентября 2024 года в 15-00 часов, на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте diss.tpu.ru при помощи OR-кода.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук

 Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Конструкционные материалы тепловыделяющих сборок (ТВС), в целом, и твэлов, в частности, должны сохранять целостность и прочность в течение всего периода эксплуатации ядерной установки (ЯУ) и последующего периода «мокрого» и длительного «сухого» хранения отработавших ТВС (ОТВС), при этом обеспечивать надежное удержание внутри твэла продуктов деления. Знание механизмов и кинетики радиационных и термических повреждений, приводящих к деградации свойств конструкционных материалов, является необходимым для принятия важных решений относительно применения этих материалов при проектировании ЯУ, продлении срока эксплуатации, снятии с эксплуатации, а также при обосновании безопасности ЯУ на всех этапах жизненного цикла, включая этап обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ).

Несмотря на то, что в области исследований радиационно-индуцированных изменений в аустенитных сталях достигнуты определенные успехи, остаются практически не раскрытыми такие важные проблемы, как эволюция радиационно-индуцированной структуры и физико-механических свойств облученных конструкционных сталей в условиях интенсивного внешнего воздействия на них факторов естественного и термического старения. В открытой печати количество публикаций по этому направлению ограничено, хотя результаты таких исследований представляют несомненный научный и практический интерес, особенно в отношении конструкционных материалов реакторов на быстрых нейтронах. Особый интерес к сталям этих реакторов обусловлен тем, что перед использованием они подвергаются термомеханической обработке, не исключающей прямого и обратного мартенситного превращения, которые могут влиять на распухание, наклеп и на другие прочностные и структурные свойства сталей.

Степень разработанности темы исследования.

Радиационно-индуцированные изменения структуры и свойств конструкционных сталей энергетических реакторов проанализированы в мировой литературе следующими авторами: Конобеевский С.Т., Калинин Б.А., Зеленский В.Ф., Воеводин В.Н., Марголин Б.З., Неустроев В.С., Чуев В.В., Козлов А.В., Портных И.А., Поролло С.И., Garner, F. A. Zinkle S.J., Maziasz, P. J., Chopra O.K., Максимкин О.П., Цай К.В., и др. Практические результаты по коррозионному повреждению при радиационно-индуцированных изменениях физико-механических свойств и структуры аустенитных сталей освещены в открытой печати А. Хофманом, В.С. Неустроевым, F.A. Garner, K. Fukuya, J.D.V. Lambert, O.K. Chopra, A.S. Rao и др. Полученные этими учеными знания внесли, несомненно, огромный вклад в решение задач повышения безопасности и длительности эксплуатации энергетических реакторов.

Вопросы влияния пострадиационного отжига на структуру и эксплуатационные характеристики реакторных конструкционных материалов начали вызывать особый интерес ученых, начиная с середины 90-х годов прошлого столетия. В открытых источниках этим вопросам посвящены работы А.В. Николаева, Ю.Р. Кеворкян,

Б.З. Марголина, Е.В. Юрченко, J.I. Cole, T.R. Allen, Wei-Ying Chen, Yong Yang, О.П. Максимкина. Эти исследования представляют интерес как с точки зрения решения задач продления срока эксплуатации действующих энергетических установок, так и с точки зрения обоснования безопасности длительного обращения с ОЯТ.

Несмотря на накопленные знания в области структурно-фазовых превращений и восстановления механических свойств в результате термического воздействия, вопрос прогнозирования изменения эксплуатационных свойств материалов во время длительного мокрого и сухого хранения ОЯТ энергетических реакторов остается актуальным.

Цель работы: прогнозирование изменения физико-механических свойств и степени коррозионного разрушения облученной аустенитной стали при длительном термическом воздействии путем установления закономерностей эволюции структурно-фазового состояния.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Обосновать выбор условий термических испытаний, методов исследования структуры и свойств конструкционных сталей аустенитного класса.
2. Исследовать влияние дозы реакторного облучения на деградацию структуры и прочностных характеристик аустенитных сталей 12X18H10T и 09X16H15M3B.
3. Исследовать влияние температуры и длительности изотермического теплового воздействия на эволюцию структуры и свойств облученной аустенитной стали.
4. Разработать методику прогнозирования изменения свойств аустенитной стали в зависимости от температуры и длительности термического воздействия. Результаты внедрить в производство.

Объект исследования: облученные в интервале повреждающих доз от 12 до 59 сна образцы аустенитных сталей марок 12X18H10T, вырезанных из стенок чехлов ОТВС, и 09X16H15M3B, вырезанных из межканальных вытеснителей РУ БН-350.

Выбор этих сталей обусловлен: в части чехлов ТВС - наличием эффекта радиационного охрупчивания, и как следствие, потери пластичности; в части межканального вытеснителя - близостью его состава к составу оболочки ТВЭЛА, позиционируемой в качестве первого барьера, ограничивающего выход продуктов деления из реакторной установки в окружающую среду.

Предметом исследования являются радиационно-индуцированная структура и свойства аустенитных сталей после различных режимов термических испытаний.

Научная новизна работы:

1. Определены особенности радиационного упрочнения аустенитных сталей, материалов отработавших тепловыделяющих сборок РУ БН-350:
 - с увеличением дозы облучения плотность вторичных выделений тип $Me_{23}C_6$ падает, а их средние размеры растут;
 - обнаружено уменьшение пластичности (менее 2%) и увеличение прочности на 40% при дозе облучения 55,5 сна и температуре облучения 375 °С.;
 - с ростом дозы облучения глубина межкристаллитного коррозионного

повреждения поверхности материала увеличивается по линейному закону.

2. Выявлены особенности изменения структуры сталей 12X18H10T и 09X16H15M3Б после термического воздействия. Установлена кинетика окисления и восстановления механических свойств облученного материала при температурах 300, 400, 550 и 600 °С в среде аргона и атмосферного воздуха при длительности термического воздействия до 12 000 часов:
 - при температуре 450 °С и выдержке длительностью 1 час в структуре материала выявляются полосы скольжения, декорированные карбидными выделениями. Увеличение температуры до 600 °С и длительности выдержки до 5000 часов приводит к их коагуляции и последующей миграции к границам зерен;
 - процесс перераспределения компонентов стали сопровождается изменением механических свойств. На ранних стадиях термического воздействия образуются выделения вторичных фаз ($Cr_{23}C_6$), и, как следствие, происходит дополнительное упрочнение материала. После обособления карбидных частиц внутренние напряжения релаксируют, что приводит к разупрочнению материала и возврату к исходным значениям прочностных свойств.
3. Установлено влияние температуры и длительности термического воздействия на коррозионное разрушение и изменение твердости облученных аустенитных сталей:
 - экспериментально определены параметры уравнения Аррениуса, описывающие кинетику коррозионного разрушения аустенитной стали в зависимости от температуры и длительности термического воздействия в среде аргона и воздуха;
 - экспериментально определен коэффициент Холломона-Яффе для облученной аустенитной стали и получены зависимости, характеризующие изменение твердости от температуры и продолжительности послерадиационного термического воздействия.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Результаты работы позволят глубже понять физическую природу процессов радиационного повреждения многокомпонентных металлических материалов, обратное термически индуцированное восстановление структуры и свойств, облученных сталей при длительном температурном воздействии.
2. Полученные в работе результаты позволят повысить надежность оценки состояния материалов ОТВС и составить регламент обращения с признанными поврежденными, и упакованными в стабилизирующие пеналы ОТВС РУ БН-350 после завершения 50-летнего сухого хранения.
3. Разработано устройство крепления маложестких микрообразцов при испытаниях на растяжение, которая позволила уменьшить размеры исследуемых образцов, снизить дозовые нагрузки на персонал и повысить точность определения механических свойств облученного материала (Патент РК на изобретение № 32350 от 31.08.2017, бюл. №16)
4. Разработана методика длительных термических испытаний, моделирующих тепловое воздействие на конструкционные материалы во время длительного сухого хранения (Исследование облученной стали : методика / Филиал ИАЭ

РГП НЯЦ РК; Е.Т. Коянбаев, Е.Е. Сапатаев.– Курчатов, 19.12.2013.– Инв. № 1422вн/12-230-02.)

5. Результаты диссертации внедрены в производственный процесс филиала «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК (акт внедрения № 01-600-18/1272 от 08/11/2023 г.).

Методы исследования: изотермические испытания, методы оптической металлографии, электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифрактометрии, механических испытаний на одноосное растяжение и индентирования по Виккерсу.

Положения, выносимые на защиту:

1. В результате эксплуатации в составе АЗ РУ БН-350, при сравнительно низких температурах (300 – 410 °С), глубина проникновения межкристаллитной коррозии на внутренней поверхности ОТВС выше, чем на наружной поверхности. Установлены зависимости коррозионной повреждаемости поверхностных слоев стенки чехла ОТВС облученных в интервале повреждающих доз от 12 до 59 сна, позволяющие повысить надежность оценки допустимых нагрузок во время обращения с ОТВС, с учетом оставшейся толщины стенки.
2. При температуре 450 °С и выдержке длительностью 1 час в структуре облученного материала выявляются полосы скольжения, декорированные выделениями вторичных фаз ($Cr_{23}C_6$), и, как следствие, происходит дополнительное упрочнение материала. Увеличение температуры до 600 °С и длительности выдержки до 5000 часов приводит к их коагуляции и последующей миграции к границам зерен. Обособление карбидных частиц сопровождается релаксацией внутренних напряжений, что приводит к разупрочнению материала.
3. Закономерности изменения твердости и степени коррозионного разрушения в зависимости от температуры и длительности пострadiационного термического воздействия, позволяющие оценивать эволюцию механических свойств исследованных аустенитных сталей во время длительного сухого хранения ОЯТ энергетических реакторов на быстрых нейтронах, и определять стратегию дальнейшего обращения с ними.

Степень достоверности. Достоверность полученных в диссертации результатов достигается: корректностью и полнотой решаемых задач, использованием современных апробированных методов экспериментальных исследований изменения структуры и прочностных свойств материалов, подвергшихся комплексному радиационному и термическому воздействию; объемом и качеством полученных экспериментальных данных, хорошо согласующихся с имеющимися данными литературных источников; корреляцией полученных экспериментальных данных с прогнозными оценками изменения коррозионных и физико-механических свойств; апробацией полученных результатов и выводов на международных научных конференциях, а также

публикацией в журналах рекомендованных ВАК РФ и изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались на семинарах РГП НЯЦ РК с 2007 по 2024 годы. Материалы диссертационной работы апробированы в следующих международных конференциях: Международная конференция «Ядерная энергетика в Республике Казахстан» (Курчатов, 2008 г.), VIII Международный Уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (Снежинск, 2009 г.), Международный молодежный форум «Постиндустриальный мир: наука в диалоге востока и запада» (Усть-Каменогорск, 2011 г.), VIII Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, 2011 г.), Международная конференция «Безопасность исследовательских ядерных установок», (Димитровград, 2014 г.), XXI Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2015 г.), V Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2016 г.), VIII-й Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Астана, 2017 г.), Международная конференция «NuMat 2018: The Nuclear Materials Conference» (Сиэтл, США, 2018 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 1 статья в изданиях рекомендованных ВАК РФ, 5 статьи в изданиях входящих в перечень Scopus и Web of Science, получен 1 инновационный патент Республики Казахстан.

Личный вклад автора. В диссертационной работе использовались результаты, в получении которых автору принадлежит определяющая роль. Личный вклад состоял в организации, подготовке и проведении термических испытаний, в подготовке и проведении комплексных материаловедческих исследований, в проведении патентного поиска, в выполнении расчетов, а также в интерпретации полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографии и приложений. Общий объем диссертации 112 страниц. Работа содержит 5 таблиц, 51 рисунок. Библиография включает 76 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, описана структура диссертационной работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлены результаты опубликованных в открытой печати научных работ по материаловедческим исследованиям аустенитных сталей, облученных в реакторах на быстрых нейтронах. Приведены основные закономерности деградации структуры и механических свойств от дозы облучения.

Подчеркивается, что многообразие факторов влияния затрудняет понимание сложной природы радиационной повреждаемости и связанных с ней явлений радиационного распухания и упрочнения и требует проведения дополнительных исследований.

На сегодняшний день единственным доступным способом прогнозирования поведения конструкционных материалов при длительном сухом хранении остается проведение модельных испытаний с облученными в энергетическом реакторе материалами, с последующей экстраполяцией экспериментальных данных.

Во **второй главе** представлена информация о исследуемых материалах, приведены результаты моделирования теплового состояния контейнера с ОЯТ реактора БН-350 во время сухого хранения, описана методика термических испытаний и материаловедческих исследований.

Объектами исследования выбраны образцы облученной аустенитной хромоникелевой стали марки 12X18H10T и 09X16H15M3Б. Информация по химическому составу сталей и параметрам их облучения в реакторе БН-350 приведена в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав сталей, вес. %

Материал	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	P	S	Mo	Nb
12X18H10T	Основа	0,12	17,0	10,66	0,8	1,67	0,5	0,032	0,003	0	0
09X16H15M3Б		0,09	16,0	15,0	0,8	0,80	0	0,035	0,020	3,0	0,9

Таблица 2 – Параметры облучения исследуемых образцов

№	Материал	Доза облучения, сна	Скорость набора дозы, 10^{-6} сна/с	Наработка, эфф. суток	Мощность реактора, МВт	Тем-ра облучения, °С
1	12X18H10T (чехол ОТВС)	12,3	0,038	3696,7	750	350
2		17	0,305	643,8	650	350
3		28,7	0,618	537,6	650	350
4		45	1,40	370,9	680	300
5		45,5	1,42	370,9	680	410
6		48,2	1,91	291,8	650	350
7		50	1,56	370,9	680	310
8		50,5	1,58			390
9		55,5	1,73			375
10		58,9	1,84			350
11	09X16H15M3Б (межканальный вытеснитель)	47,7	1,71	323,2		320
12		50,5	1,81			350
13		48,0	1,72			375

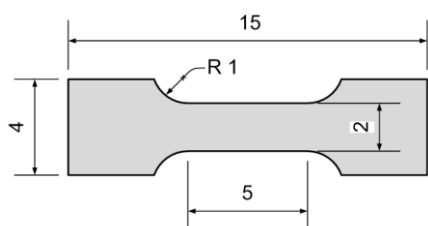
Расчет распределения температуры для шестиместного контейнера ТУК-123 проводился при помощи программного комплекса ANSYS при мощности остаточного тепловыделения в ТВС 120 и 190 Вт. Расчеты проведены для случаев заполнения контейнера аргоном и атмосферным воздухом.

В результате моделирования установлено что максимальная расчетная температура топлива в среднем сечении контейнера, с учетом погрешности, может

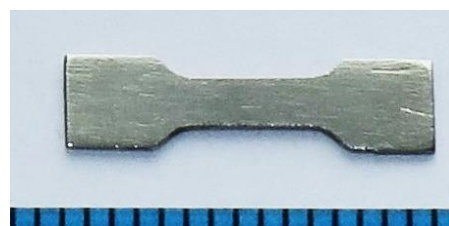
достигать 547 °С, а минимальная расчетная температура топлива среди рассмотренных вариантов расчета равна 295 °С.

На основании результатов расчетов установлен интервал термических испытаний от 300 до 600 °С. Испытания образцов проводились в муфельной печи SNOL-8,2/1100, оснащенной хромель-алюмелевой термопарой, при температуре 300, 400, 450, 550 и 600 °С в среде аргона и атмосферного воздуха.

Для проведения длительных термических испытаний и определения механических свойств были разработаны и изготовлены пропорциональные микрообразцы с уменьшенным сечением рабочей части (рисунок 1). Использование таких образцов снижает дозовую нагрузку на персонал и позволяет равномерно распределять напряжение по всей длине, что увеличивает надежность получаемых экспериментальных данных.



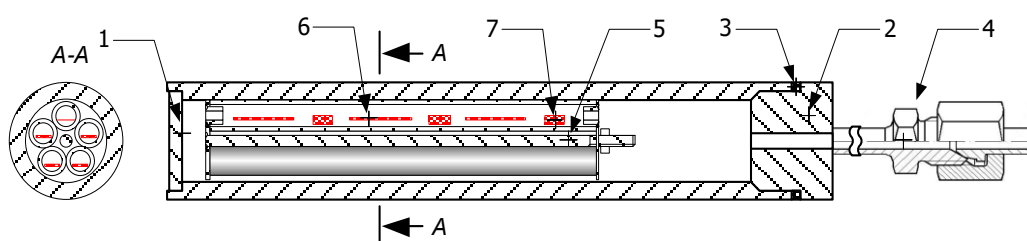
а) геометрические параметры



б) внешний вид

Рисунок 1 – Микрообразец для механо-термических испытаний

Термические испытания образцов в среде аргона проводились в шести ампульных устройствах (рисунок 2), по 2 ампулы для каждого значения температуры. Вакуумирование, последующее наполнение рабочей средой, а также поддержание заданного значения давления в ампульных устройствах выполнялась с помощью газовакуумной системы, которая соединялась со всеми ампулами. При достижении рабочей температуры, давление в системе поддерживалось на уровне 0,275 МПа.



1 – заглушка; 2 – крышка с резьбой; 3 – медная прокладка; 4 – соединение шар-конус;
5 – капсульная сборка; 6 – микрообразцы типа I; 7 – микрообразцы типа II

Рисунок 2 – Эскиз конструкции ампульного устройства

Для определения кинетики коррозии материала проводилась периодическая выгрузка образцов из ампул для их взвешивания и определения привеса.

Шлифы для исследований изготавливались методами механической шлифовки и полировки, а также электролитической полировкой и травлением. Глубина коррозионного повреждения поверхности образцов определялась в соответствии с ГОСТ 9.908, на металлографических шлифах, без применения электролитической полировки.

Металлографические исследования облученных образцов выполнялись на оптических микроскопах Метам ЛВ - 41 и ICX - 41М и сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN. Для качественной оценки содержания и распределения элементов применялся метод рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford Ins. X-Act. Исследования субструктуры проводилось с применением просвечивающих электронных микроскопов JEOL JEM-2100 и JEOL 100CX.

Съемка дифрактограмм производилась на дифрактометре Empyrean PANalytical по единым режимам и условиям рентгенографирования. Условия съемки: излучение медного анода, напряжение и ток 45 кВ/40 мА. Обработка дифрактограмм и определение фазового состава производились с помощью программы «HighScore».

Определение прочностных характеристик выполнялось методом одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Instron 5966. Испытания проводились при комнатной температуре и скорости деформации 2,5 мм/мин. Для фиксации микрообразца были применены разработанные в ИАЭ НЯЦ РК самоцентрирующие захваты (рисунок 3) без зажимного типа (Патент РК № 32350 от 31.08.2017, бюл. №16.). Регистрация значения деформации испытуемого образца производилась видеоэкстензометром AVE-2 Instron и перемещением траверсы машины.

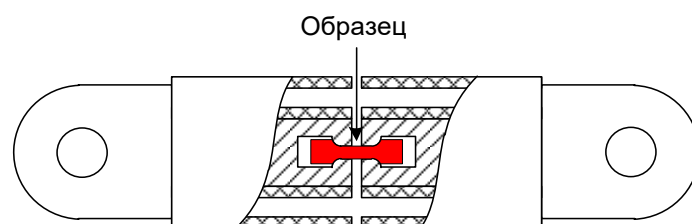


Рисунок 3 – Самоцентрирующийся захват

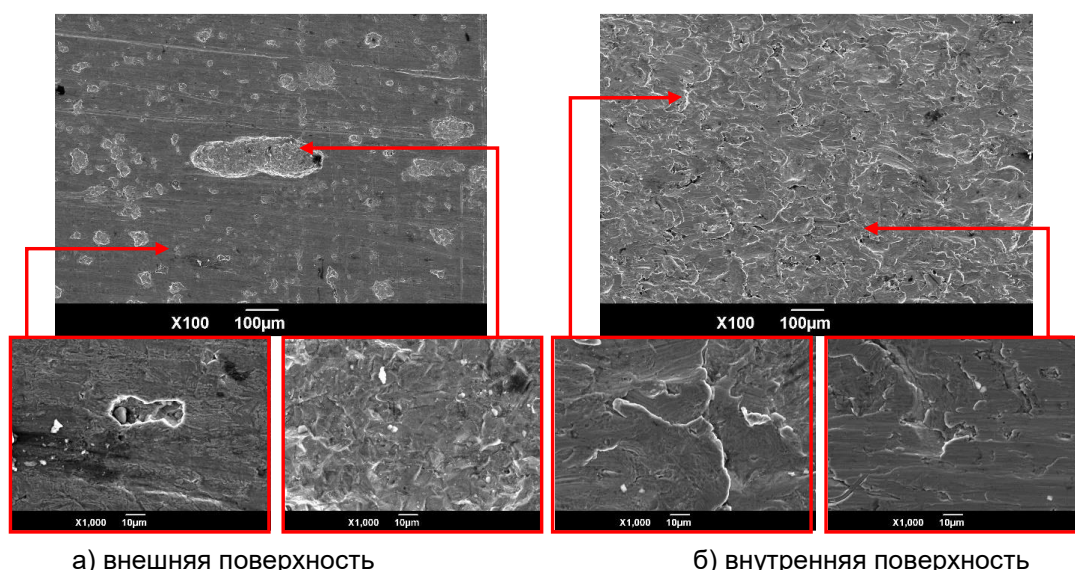
Определение твердости проводили на шлифах, приготовленных для металлографических исследований, при помощи автоматического микротвердомера Qness Q10A+ по схеме Виккерса при нагрузке на индентор 200 г.

Третья глава посвящена характеристике исходного состояния материалов после реакторного облучения, и длительных термических испытаний, а также определению закономерностей изменения радиационно-индуцированной структуры и свойств аустенитной стали в зависимости от температуры и длительности изотермических воздействий.

За время эксплуатации в составе активной зоны (АЗ) РУ БН-350 исследуемые материалы чехлов ТВС получили различные повреждения на внутренних и внешних поверхностях. Изучение структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало (рисунок 4), что на их наружных и внешних поверхностях обнаружены следы межкристаллитной и питтинговой коррозии.

Установлено, что глубина проникновения межкристаллитной коррозии на внутренней поверхности стенки из стали 12X18H10T выше, чем на внешней поверхности стенки чехла ТВС, и возрастает с увеличением величины повреждающей дозы (рисунок 5). В результате анализа полученных

экспериментальных данных установлена зависимость коррозионного разрушения поверхности материала от дозы облучения.



а) внешняя поверхность

б) внутренняя поверхность

Рисунок 4 – Структура поверхностей стенки чехла экранной ОТВС (48,2 сна)

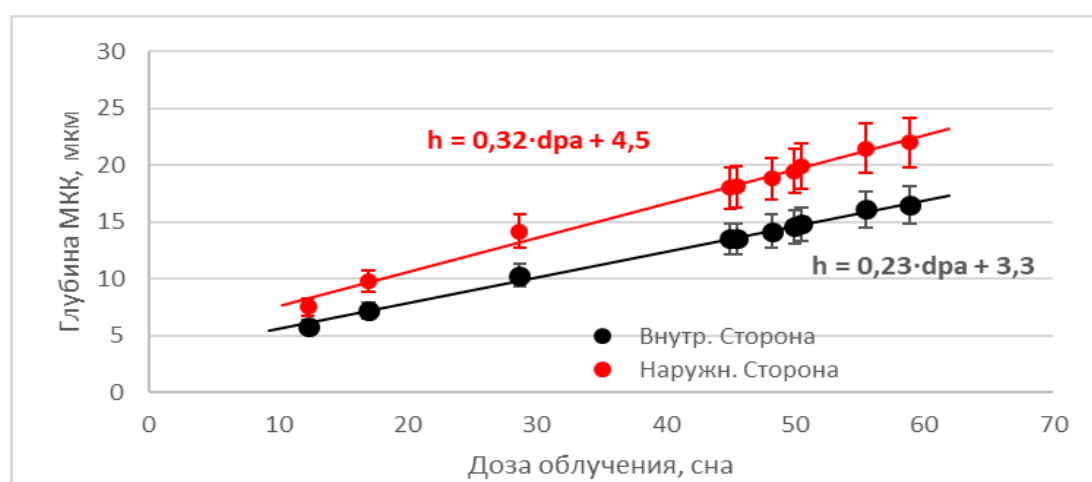


Рисунок 5 – Глубина проникновения межкристаллитной коррозии на внешних и внутренних стенках чехлов ТВС в зависимости от повреждающих доз

В основном структура всех облученных образцов стали 12X18H10T однородна, имеет полиэдральное строение аустенита (рисунок 6). В структуре имеется большое количество мелкодисперсных включений, которые расположены как по границам зерен, так и в теле зерна. По результатам локального элементного анализа мелкодисперсные включения идентифицируются как карбиды типа $(Cr,Ni)_{23}C_6$. Также в структуре встречаются хаотично расположенные крупные включения карбидов титана правильной формы. Наибольшее число дисперсных включений обнаружено при дозе облучения 55,5 сна, а самое незначительное количество дисперсных включений обнаружено на образцах, облученных до повреждающих доз 12,3 сна.

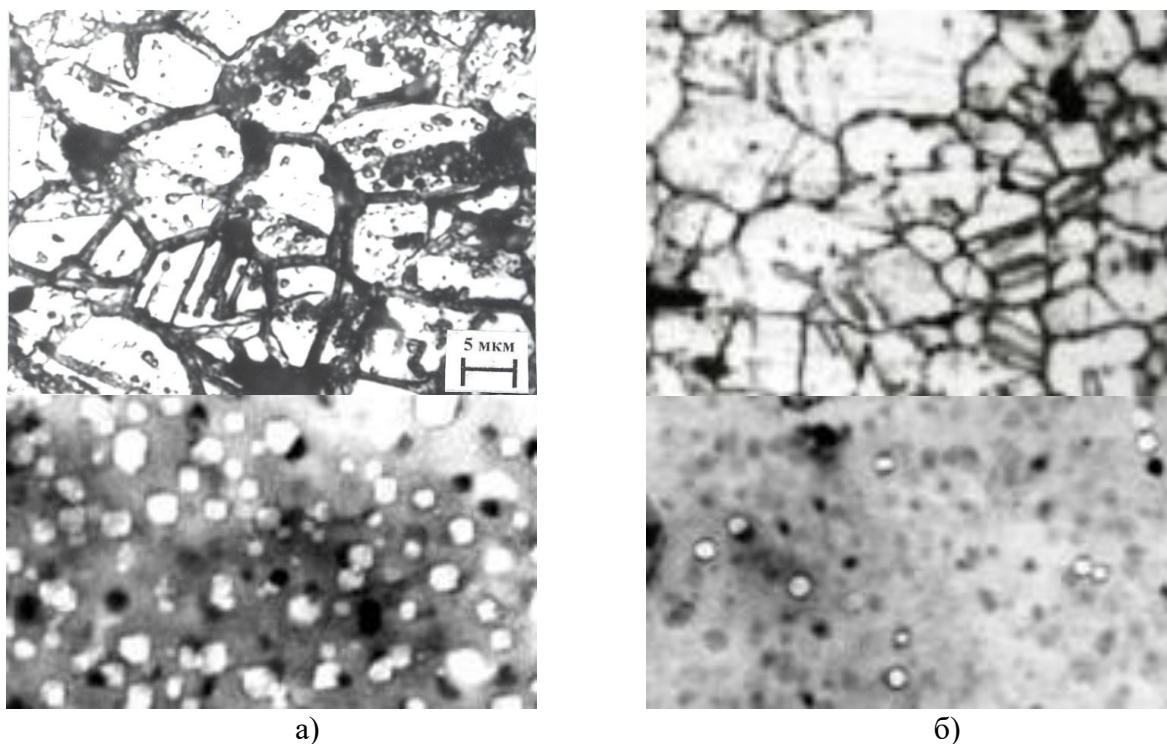


Рисунок 6 – Микроструктура облученных образцов:
а – 55,5 сна; б) – 12,3 сна.

Структура стали 09X16H15M3Б после реакторного облучения характеризуется равноосными зёрнами аустенита (γ -железо) с крупными и мелкими включениями (рисунок 7). При дозе облучения 50,5 сна зёрна аустенита имеют закругленные края, без двойников. В структуре присутствует множество неметаллических включений примесных элементов.

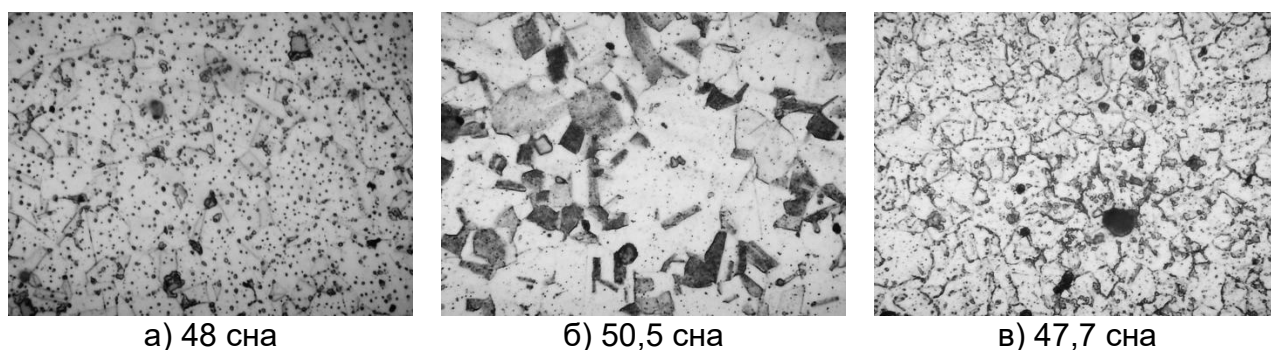


Рисунок 7 – Микроструктура облученных образцов
стали 09X16H15M3Б. Увеличение 1000 \times

Результаты гидростатического взвешивания показали небольшое значение распухания, в пределах 1%. Анализ фазового состава показывает, что образование большого количества мелко- дисперсных выделений типа MX (Nb, (CN) и TiC для сталей 09X16H15M3Б формирует микроструктуру стали с достаточно высоким сопротивлением к распуханию. Таким образом на данном типе стали в аустенизированном состоянии высокая концентрация выделений типа MX с повышенным содержанием кремния значительно снижает распухание стали.

Особенностью облучения в условиях БН-350 является начало массового образования вторичных фаз еще до достижения порога «видимого» распухания. С ростом температуры облучения плотность вторичных выделений снижается, а их средний размер растет.

Согласно результатам измерения, образцы после реакторного облучения имели повышенную твердость. Однако, в интервале повреждающих доз от 12 до 58,9 сна различие в полученных значениях твердости незначительны (Рисунок 8), и объясняется эффектом насыщения радиационного упрочнения. Такое насыщение, согласно литературным данным, достигается после преодоления условного порогового значения дозы облучения в 2 – 5 сна. Максимальное значение прочности ($\sigma_B = 1256$ МПа) соответствует дозе облучения 58,9 сна, а самое низкое значение остаточной пластичности (менее 1 %) получено при дозе облучения 47,7 сна.

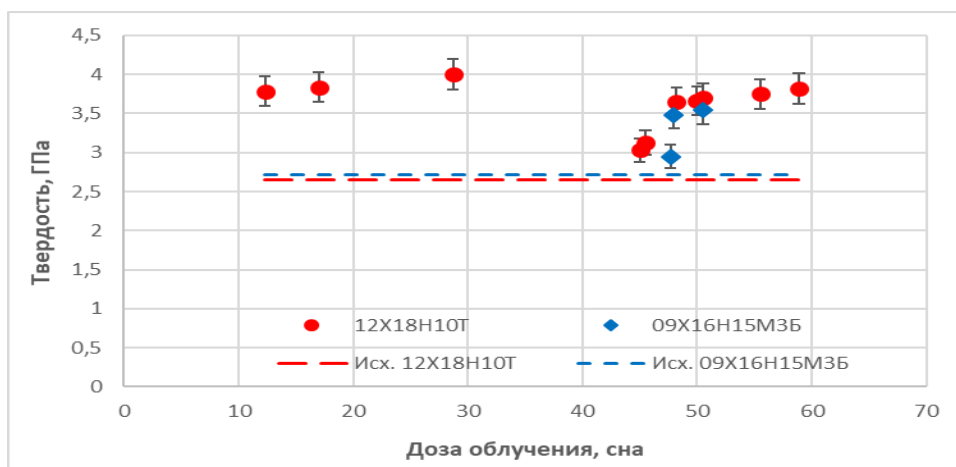


Рисунок 8 – Изменения механических свойств исследуемых сталей, в зависимости от полученных повреждающих доз

Термические испытания моделирующие аварийный режим сухого хранения проводились в среде атмосферного воздуха при температурах 400 и 600 °С. Суммарная длительность термических испытаний для каждой температуры составило 4750 часов. Зависимость изменения удельной массы образцов от времени при температурах 400 и 600 °С представлена на рисунке 9.

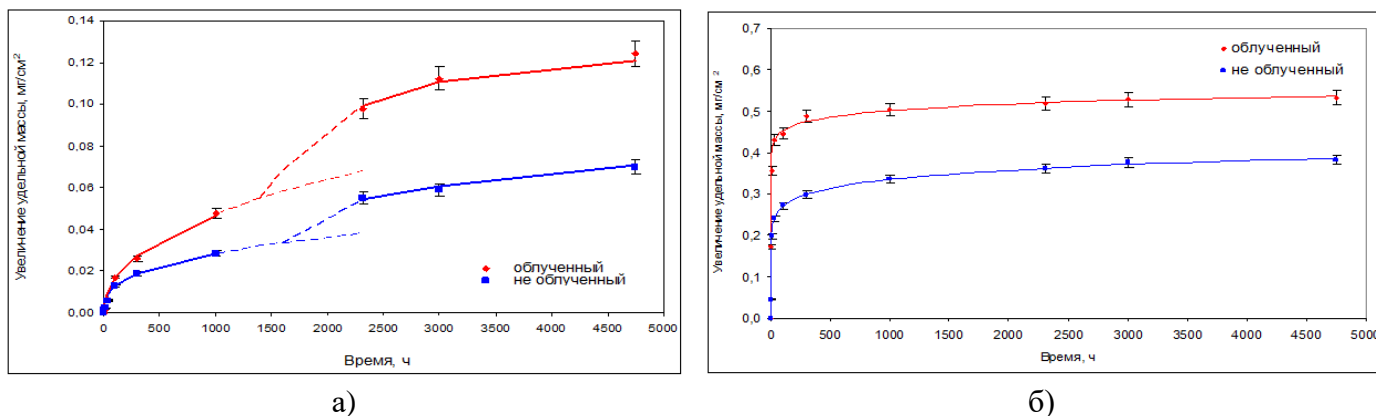


Рисунок 9 – Кинетика изменения удельной массы образцов при температурах 400 °C (а) и 600 °C (б)

Скорость коррозии у облученных образцов (рисунок 9) выше чем у необлученных, в 1,5 раза выше. На рисунке 9а видно, что, в интервале от 1000 до 2500 часов, наблюдается резкое увеличение удельной массы испытуемого образца. Причиной резкого увеличения удельной массы, можно объяснить с нарушением сплошности оксидной пленки, в результате которого образуется новый коррозионный слой.

Термические испытания в среде аргона проводились при температурах 300, 400 и 550 °С. Длительность термических испытаний составила 7000 часов. Зависимость изменения удельной массы образцов от времени в среде аргона представлена на рисунке 10.

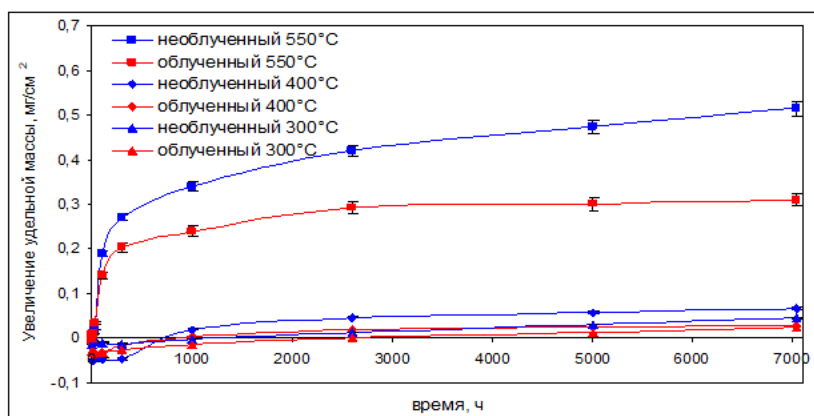


Рисунок 10 – Кинетика изменения удельной массы образцов в аргоне

При всех режимах испытаний в среде аргона удельное увеличение массы у необлученных образцов больше, чем у облученных (рисунок 10). В начале эксперимента наблюдается потеря массы, которая с уменьшением температуры увеличивается во времени. Максимальная потеря массы обнаружена при температуре 400 °С и составляет около 0,03 % от массы исходного образца.

Анализ экспериментальных данных по термическим испытаниям облученных и необлученных материалов реактора БН-350 показывает, что в аварийных условиях (в воздухе) облученные образцы корродируют значительно, чем необлученные. Экспериментальные зависимости изменения массы от времени, полученные в среде аргона, являются результирующими двух процессов – термического старения и коррозии.

При проведении микроструктурных исследований образцов после термических испытаний при температуре 550 °С в среде аргона было выявлено, что структура образцов однородна, имеет полиэдральное строение аустенита. В теле зерна облученного образца имеется большое количество мелкодисперсных карбидов, а в необлученном образце такие карбиды практически отсутствуют (рисунок 11).

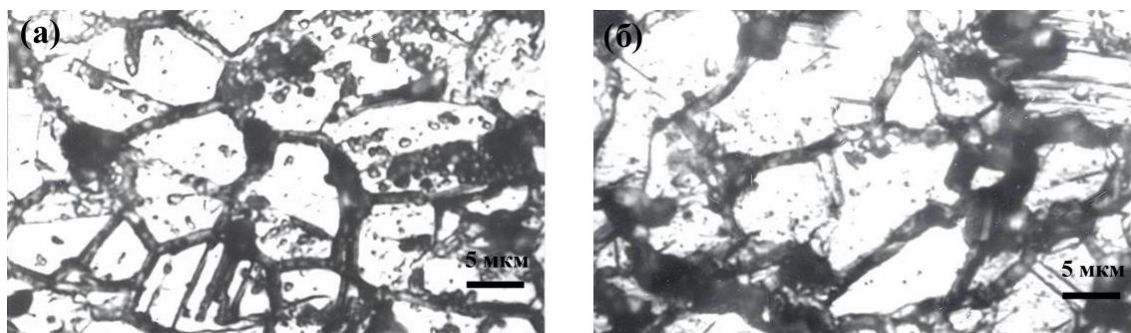


Рисунок 11 – Микроструктура образцов стали 12X18H10T после длительного отжига при 550 °С в течение 7000 часов: необлученный образец (а); облученный образец (б)

Для определения состава дисперсных выделений был проведен локальный элементный анализ с построением карт распределения искоемых элементов (рисунок 12). Видно, что в структуре стали, помимо традиционного титана, присутствуют карбиды хрома и никеля.

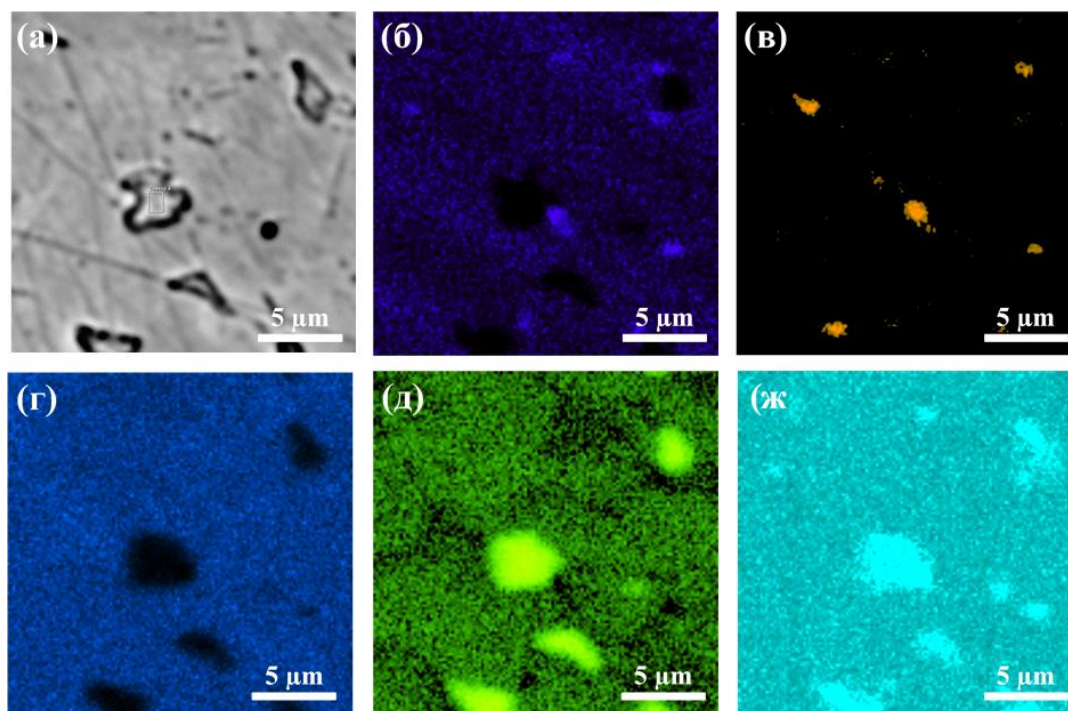


Рисунок 12 – Распределение элементов в образце чехла ОТВС после испытания при температуре 600 °С: а) – исследуемая область; б) – Ni; в) – Ti; г) – Fe; д) – Cr; ж) – С

ПЭМ-изображения облученной стали 12X18H10T, испытанной при 550 °С в течение 2600 часов (рисунок 13), отражают наиболее заметные микроструктурные изменения материала. Установлено, что средний размер пустот составляет приблизительно 30 нм с объемной долей пустот около 10%. Наблюдаемая плотность дислокаций относительно невелика, что более типично для термически состаренных материалов. В матрице (рисунок 13а-б) случайным образом распределены крупные (~ 130 нм) и мелкие (до 30 нм) сферические включения, которые в основном состоят из первичных и вторичных карбидов титана. Сферические или эллиптические

частицы расположены на границах зерен (рисунок 13б). Облученная сталь характеризуется наличием оголенных зон на границах зерен (рисунок 13в).

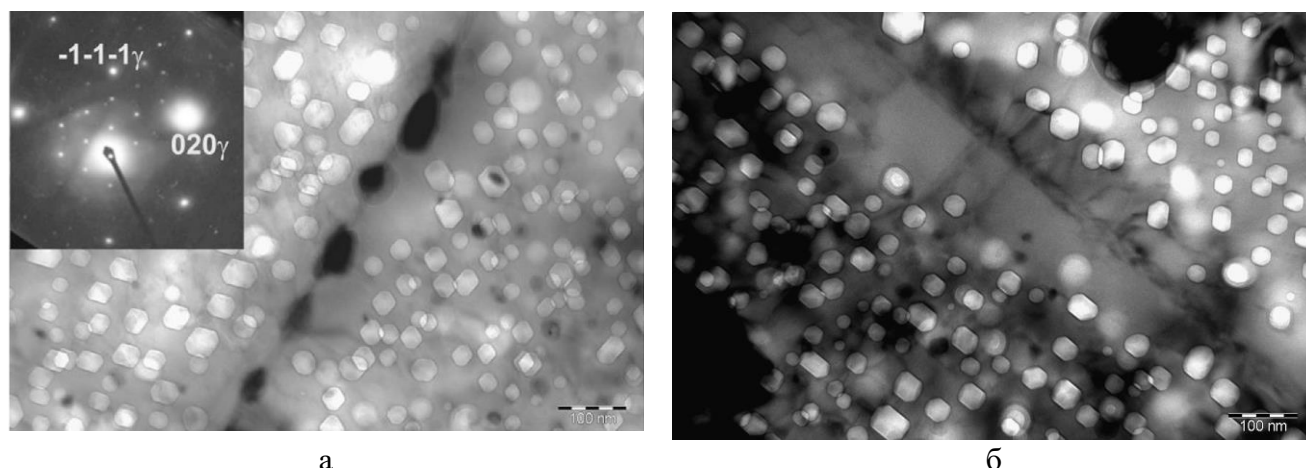


Рисунок 13 – ПЭМ-изображения и дифракционные картины облученной стали после старения при 550 °С в течение 2600 часов в аргоне: а) включения $Me_{23}C_6$ на границе зерна; б) оголенные зоны на границе зерна

На СЭМ-изображении оксидного слоя (рисунок 14) хорошо различимы два подслоя. Верхний слой представляет собой отдельные кристаллиты, связанные между собой тонкими окисными прослойками. Верхний слой, по результатам ЭДС анализа, состоит только из оксидов железа. Нижний слой состоит из оксидов хрома и никеля. Представляется плотным и хорошо сцепленным с матрицей.



а) исследуемая область

б) распределение Fe

в) распределение Cr

Рисунок 14 – Структура окалины, образовавшейся после испытаний при температуре 600 °С

На рисунке 15 представлены дифрактограммы поверхности образцов облученных образцов стали 12X18Н10Т до и после термических испытаний в среде аргона и воздуха.

Идентификация пиков отражения показала присутствие окислов железа типа Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 (гематит). Относительное процентное соотношение объемных долей окислов железа Fe_3O_4 к Fe_2O_3 после испытаний при температуре 400 °С составило 50 %, а при температуре 600 °С - около 20 и 80 % соответственно. Также, на дифрактограммах наблюдаются пики α -Fe, но с увеличенными параметрами решетки. Вероятнее всего, раствор кислорода в ОЦК-решетке железа. При этом γ - α -превращения железа обусловлены термическим старением материала.

В результате идентификации пиков отражения установлено, что на поверхности образца после термических испытаний в среде аргона (рисунок 15б) отсутствуют

линии оксидов железа. В структуре приповерхностного слоя преобладают α и γ -фазы железа. В образце облученной до повреждающей дозы 47,7 сна наблюдается большое количество α -Fe с растворенным кислородом, что свидетельствует о структурно-фазовых изменениях в приповерхностном слое материала. В то же время, в структуре исходных, облученных образцах, имелось незначительное содержание α -Fe, образовавшегося в процессе реакторного облучения.

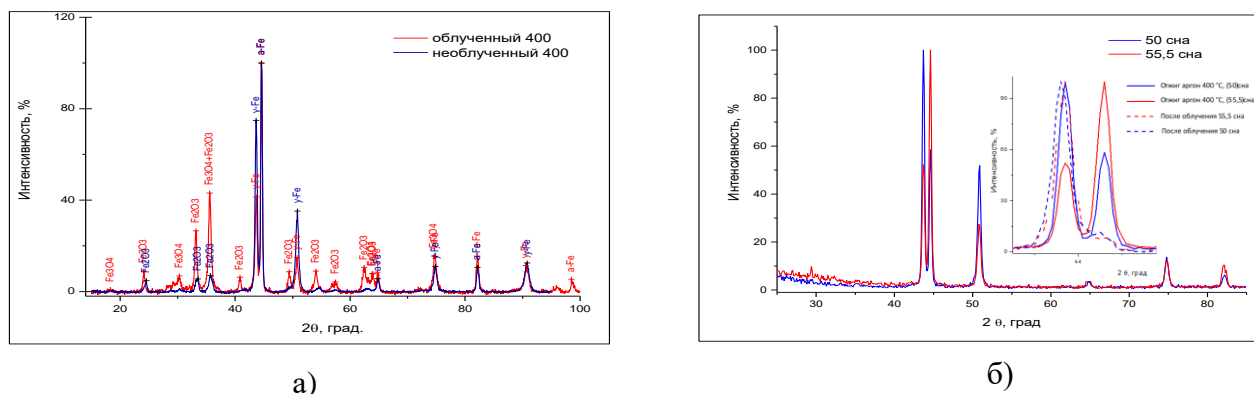


Рисунок 15 – Дифрактограммы поверхностей образцов до и после длительного испытания при температуре 400 °С: а) в среде воздуха; б) в среде аргона

Результаты определения прочностных характеристик образцов стали 12X18Н10Т после термических испытаний свидетельствуют (рисунок 16) об уменьшении эффекта радиационного упрочнения, обусловленного частичным отжигом радиационных дефектов.

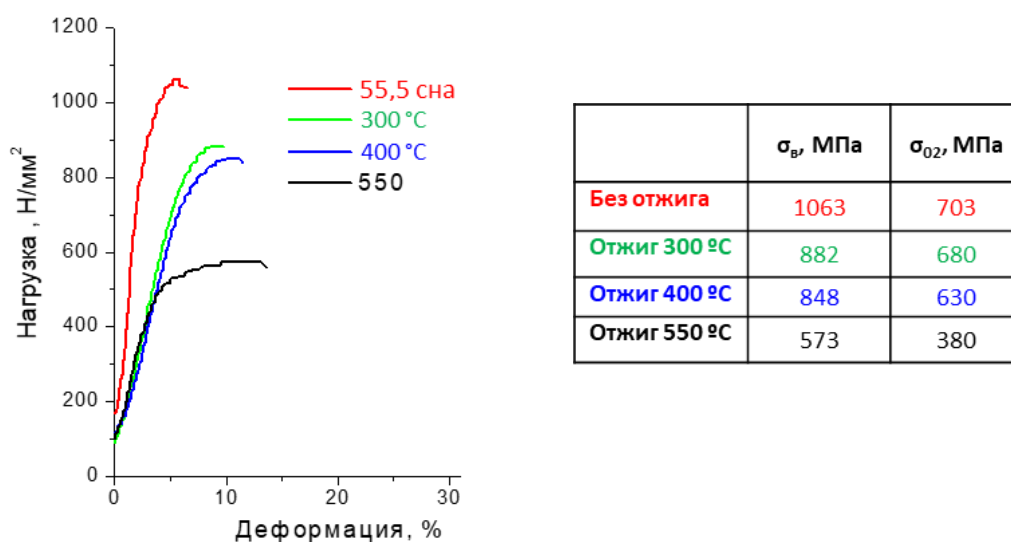


Рисунок 16 – Диаграмма растяжения образцов после термических испытаний

При температуре 550°С установлено резкое снижение (55%) прочностных характеристик образцов. Согласно литературным источникам, нагрев выше температуры облучения повышает диффузионную подвижность точечных дефектов, что является предпосылкой к появлению термодинамической неустойчивости различных радиационных дефектов стали и, таким образом, создает условия для восстановления механических свойств.

Эффект разупрочнения облученных образцов после термических испытаний подтверждается также результатами определения твердости, которая снижается в пределах 12 % (рисунок 17) от исходных значений.

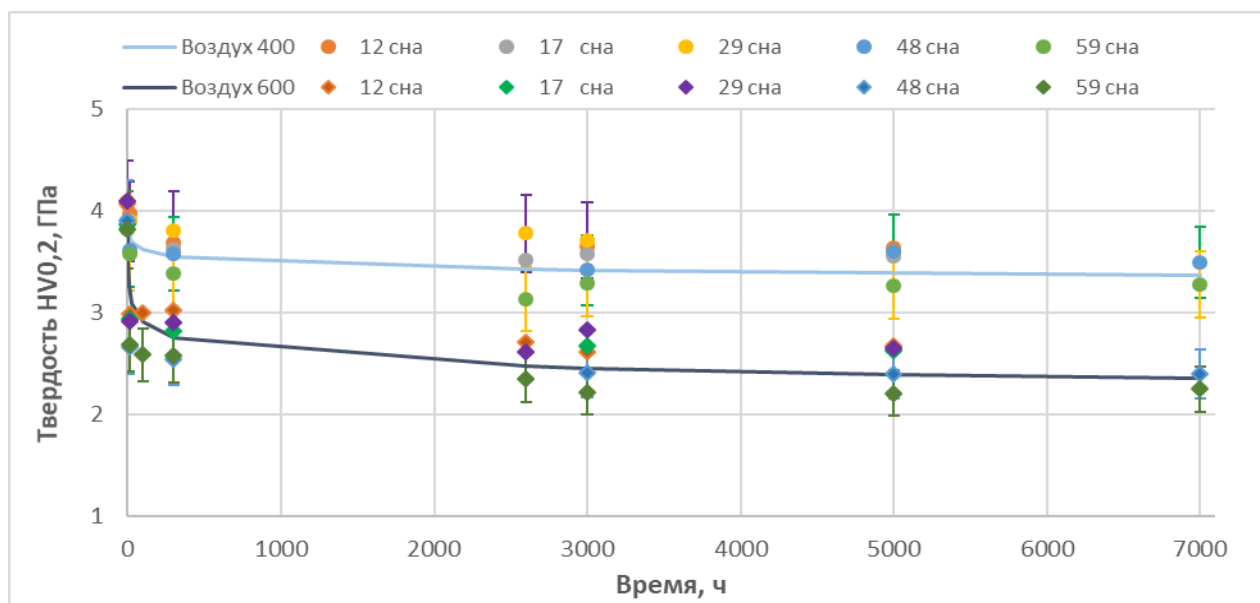


Рисунок 17 – Изменение твердости образцов в зависимости от длительности испытаний

Анализ результатов измерения твердости после термического воздействия показал, что их значения практически не изменяются. Это указывает на то, что среда испытания фактически не влияет на изменение твердости материалов.

В четвертой главе приведены методики и результаты прогнозирования изменения коррозионной стойкости и механических свойств во время длительного сухого хранения.

Для прогнозирования коррозионного поведения на основе экспериментальных данных получены эмпирические зависимости, описывающие увеличение удельной массы материала в зависимости от времени термического воздействия (таблица 3)

Таблица 3 – Результаты обработки экспериментальных кривых кинетики окисления

Температура отжига	Среда	Образец	Эмпирическая формула	K_m^+ (г/м ² ч)	Глубина коррозии за время исп., мкм
600 °С	Воздух	облученный	$G = 0,371 \cdot \tau^{0,044}$ (1)	0,0011	6,1
		необлученный	$G = 0,176 \cdot \tau^{0,093}$ (2)	0,0008	4,5
облученный		$G = 0,009 \cdot \tau^{0,318}$ (3)	0,00028	1,8	
необлученный		$G = 0,004 \cdot \tau^{0,339}$ (4)	0,00015	1	
550 °С	Воздух	облученный	$G = 0,066 \cdot \tau^{0,181}$ (5)	0,00074	3,05
		необлученный	$G = 0,070 \cdot \tau^{0,227}$ (6)	0,00047	1,9
400 °С	Аргон	облученный	$G = 2 \cdot 10^{-6} \cdot \tau + 0,014$ (7)	0,00010	0,4
		необлученный	$G = 5 \cdot 10^{-6} \cdot \tau + 0,035$ (8)	0,00004	0,2
облученный		$G = 6 \cdot 10^{-6} \cdot \tau - 0,015$ (9)	0,00006	0,3	
необлученный		$G = 7 \cdot 10^{-6} \cdot \tau - 0,045$ (10)	0,00004	0,2	
300 °С					

Как известно из литературных источников, характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции, которая выражается уравнением Аррениуса:

$$K_m^+ = A e^{-Q/RT} \quad (1)$$

Положительный показатель изменения массы описывается зависимостью:

$$K_m^+ = G/\tau \quad (2)$$

Объединив уравнения 1 и 2, получаем зависимость удельного увеличения массы образцов от времени и температуры испытаний:

$$G = A \cdot \tau \cdot e^{-Q/RT} \quad (3)$$

Экспериментально определенные значения скоростей коррозии описываются линейной зависимостью в координатах $\text{Lg}(K) - 1/T$ и, следовательно, коррозия подчиняется уравнению Аррениуса. В диапазоне температуры от 300 до 600 °C значения энергии активации Q и предэкспоненциального множителя A постоянны и их можно определить, если известны константы скорости k_1 и k_2 при двух различных температурах T_1 и T_2 .

$$Q = \frac{T_1 T_2 R}{T_1 - T_2} \text{Ln}(k_1/k_2), \quad (4)$$

$$A = K_m^+ / (e^{-Q/RT}). \quad (5)$$

В результате подстановки представленных выше констант в уравнение 3 получены уравнения, описывающие зависимость удельного увеличения массы образцов от длительности и температуры испытания (таблица 4)

Таблица 4. Результаты прогнозирования скоростей коррозии

Среда испытания	Образец	Эмпирическая формула
Воздух	облученный чехол ТВС	$G = 0,029 \cdot \tau \cdot e^{-4542/T}$ (6)
	необлученный чехол ТВС	$G = 0,042 \cdot \tau \cdot e^{-5035/T}$ (7)
Аргон	облученный чехол ТВС	$G = 0,023 \cdot \tau \cdot e^{-4527/T}$ (8)
	необлученный чехол ТВС	$G = 0,054 \cdot \tau \cdot e^{-5040/T}$ (9)

Результаты прогнозирования коррозионного повреждения в течение 50 летнего сухого хранения свидетельствуют об отсутствии опасности коррозионного разрушения материала при штатном режиме хранения. Проведенные оценки показали, что за все время сухого хранения глубина разрушения аустанитной стали 12X18H10T не превысит 4 мкм. Однако в условиях аварийного сухого хранения топливных сборок глубина коррозионного слоя может достигнуть 50 мкм, что повышает вероятность коррозионного растрескивания барьерных материалов.

Для оценки возможности прогноза долговременных свойств облученной аустанитной стали использовалось уравнение Холломона-Яффе, описывающее связь между температурой испытания и временем выдержки, которое позволяет прогнозировать кинетику изменения твердости материала при различных температурно-временных параметрах:

$$TP = T (C + \log \tau), \quad (10)$$

где: TP - параметр Холломона-Яффе,

T - температура (К),

τ - время выдержки (ч),

C - постоянная, зависящая от свойств материала.

Согласно данной формуле, при одном и том же параметре Холломона-Яффе свойства исследуемого материала, полученного при разных температурно-временных режимах, совпадают. В последующем необходимые свойства могут быть получены путем варьирования температуры и времени выдержки в соответствии с соотношением (10). Чтобы оценить влияние параметров процесса на свойства материала, необходимо знать значение константы C , которое определяется из экспериментальных данных по формуле:

$$C = \frac{T_2 \log(\tau_2) - T_1 \log(\tau_1)}{T_1 - T_2}, \quad (11)$$

Произведения $T_2 \log(\tau_2)$ и $T_1 \log(\tau_1)$ соответствуют двум температурно-временным режимам, обеспечивающим одинаковое воздействие на свойства материала. Равенство значений твердости образцов, подвергнутых двум разным температурно-временным обработкам, указывает на равенство параметра Холломона-Яффе.

После 3-часового испытания при 600°C твердость исследуемого образца стали 12X18H10T составляет 3,44 ГПа. Согласно графику (рисунок 19), такая же твердость достигается после 4000 часового отжига при 400°C . Что позволяет нам определить значение константы C , решив уравнение (10). Для $T_1 = 600^\circ\text{C}$, $t_1 = 3$ ч и $T_2 = 400^\circ\text{C}$, $t_2 = 400$ ч, где значение C равно 10.

Графическим способом были определены зависимости изменения радиационно-индуцированной твердости от температуры и длительности испытания, которые имеют следующий вид:

$$\text{для стали 12X18H10T} - \text{HV} = 6,52 - 0,0004 \cdot (T \cdot (10 + \log(\tau))); \quad (11)$$

$$\text{для стали 09X16H15M3B} - \text{HV} = 3,57 - 0,00006 \cdot (T \cdot (10 + \log(\tau))). \quad (12)$$

Расчеты подтвердили возможность применения параметра Холломона-Яффе для прогнозирования изменения твердости аустенитной стали при различных температурно-временных параметрах воздействия. В условиях длительного, 50 летнего сухого хранения ожидается восстановление радиационно-индуцированной твердости к исходным значениям при средней температуре 330°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе реализации поставленных задач обоснованы режимы и проведены термические испытания облученных образцов аустенитных сталей 12X18H10T и 09X16H15M3B. Выбраны методики и проведены исследования структуры и свойств облученных материалов до и после термического воздействия. На завершающем этапе работы проведен комплексный анализ полученных данных, установлены основные закономерности поведения исследуемого материала. Предложены методики прогнозирования изменения коррозионной стойкости и механических свойств конструкционных материалов.

В рамках диссертационного исследования получены следующие основные результаты.

1. За время эксплуатации в составе активной зоны реактора БН-350 материалы получили различные повреждения на внутренних и внешних поверхностях. При исследовании структуры обнаружены следы межкристаллитной и питтинговой коррозии. Установлено, что с ростом дозы облучения глубина межкристаллитного коррозионного повреждения поверхности материала увеличивается по линейному закону.

2. Особенностью высокодозного облучения в условиях БН-350 является начало массового образования вторичных фаз еще до достижения порога «видимого» распухания. С ростом температуры облучения плотность вторичных выделений падает, а их средний размер растет.

3. Экспериментально установлен факт радиационного упрочнения материала. Однако, в интервале повреждающих доз от 12 до 58,9 сна различие величин твердости незначительны, и объясняется эффектом насыщения радиационного упрочнения после преодоления условного порогового значения дозы облучения в 2 – 5 сна. Максимальные значения твердости обнаружены при дозе облучения 28 сна ($HV_{0,2} = 4$ ГПа), максимальное значение прочности ($\sigma_b = 1256$ МПа) соответствует дозе облучения 58,9 сна, минимальное значение остаточной пластичности (менее 1 %) обнаружено при дозе облучения 55,5 сна.

4. В результате изотермического воздействия на поверхности образцов образуются продукты коррозии, толщина которых зависит от температуры и длительности воздействия. При температурах 300 и 400 °С в среде аргона на поверхности материала образуется тонкий налет, толщиной менее 1 мкм, представляющий твердый раствор кислорода в решетке α -Fe.

5. В структуре стали после кратковременного термического воздействия выявилось множество полос скольжения, декорированных карбидными частицами. Увеличение длительности термических испытаний приводит к их коагуляции и последующей миграции к границам зерен. В структуре материала образуются пустоты со средним размером ~ 30 нм. В матрице обнаружены крупные (~ 130 нм) и мелкие (до 30 нм) сферические включения, которые в основном состоят из первичных и вторичных карбидов титана.

6. В результате пострadiационного термического воздействия происходит миграция атомов никеля и хрома, что приводит к расслоению твердого раствора с образованием концентрационных неоднородностей. Процесс перераспределения атомов сопровождается изменением механических свойств. При нагреве образуются выделения вторичных фаз ($Cr_{23}C_6$), в результате чего наблюдается увеличение внутренних напряжений и, как следствие, происходит дополнительное упрочнение материала. После обособления карбидных частиц внутренние напряжения релаксируют, что и приводит к разупрочнению материала и восстановлению прочностных свойств.

7. Установлено, что процесс разупрочнения облученного материала зависит от условий облучения и температуры нагрева. При этом среда нагрева вносит вклад в разупрочнение только в первые 10 часов. При температуре 550 °С и дозе облучения 47,7 сна наблюдается снижение (55%) предела прочности материала, снижение твердости на 12%, и увеличение пластичности до 8%.

8. Для описания кинетики коррозионного разрушения аустенитной стали в зависимости от температуры и длительности термического воздействия в средах аргона и воздуха экспериментально определены параметры уравнения Аррениуса.

9. Показана возможность применения параметра Холломо́на–Яффе для прогнозирования свойств облученной аустенитной хромоникелевой стали. Экспериментально определен коэффициент Холломо́на–Яффе и получены зависимости, характеризующие изменение твердости стали от температуры и продолжительности послерадиационного термического воздействия (Акт внедрения методики № 01-600-18/1272 от 08/11/2023 г.).

Перспективы дальнейшей разработки темы.

В качестве логического продолжения данной темы видится определение закономерностей изменения радиационно-индуцированной структуры и свойств ферритно-мартенситной стали в результате длительного термического воздействия. Данный тип сталей широко применяется в конструкциях энергетических реакторов на быстрых нейтронах, и знание механизмов восстановления эксплуатационных свойств имеет большое значение. Кроме того, особый интерес с точки зрения обоснования безопасности длительного сухого хранения и последующего обращения с ОЯТ вызывает вопрос поведения облученных материалов в условиях синергетического воздействия температуры и механических нагрузок.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации:

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК РФ

1. **Коянбаев, Е.Т.** Прогнозирование изменений структуры и свойств конструкционных материалов реактора БН-350 во время длительного сухого хранения ОЯТ / Е.Т. Коянбаев, А.А. Ситников, М.К. Скаков, В.В. Бакланов, В.И. Яковлев // Ползуновский вестник, 2016, вып. 4, Т.2. С. 207-211.

В изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus

2. **Koyanbayev E.T.** Microstructural Changes of Mechanical Properties of 08Cr18Ni10Ti Austenitic Steel under Neutron Irradiation / Koyanbayev E.T., Sitnikov A.A., Skakov M.K., Kurbanbekov Sh.R., Ashimov D.E. - Key Engineering Materials. – 2017. – Vols. 743. – P 37-40.

3. **Koyanbayev, Ye.T.** The natural aging of austenitic stainless steels irradiated with fast neutrons / Ye.T. Koyanbayev, O.P. Maksimkin, O.V. Rofman, K.V. Tsay, M.P. Short // Journal of Nuclear Materials, vol 499, p 284-293, February, 2018.

4. **Koyanbayev, Ye.T.** The Forecasting of Corrosion Damage of Structural Materials during Dry Long-Term Storage of RD BN-350 SNF with CC-19 SFA / Ye. T. Koyanbayev, M. K. Skakov, E. G. Batyrbekov, et all. // Science and Technology of Nuclear Installations, vol 2019, Article ID 1293060, 9 pages.

5. **Koyanbayev, Ye.T.** Simulation of the Thermal Conditions of Cask with Fuel Assemblies of BN-350 Reactor for Dry Storage / Ye. T. Koyanbayev, M. K. Skakov, A. A. Sitnikov, et all. // Science and Technology of Nuclear Installations, vol 2019, Article ID 3045897, 5 pages.

6. **Коянбаев, Ye.T.** Applying the Hollomon-Jaffe parameter to predict changes in mechanical properties of irradiated austenitic chromium-nickel steels during isothermal exposure / Ye.T. Koyanbayev // AIMS Materials Science, vol 11, Issue 2: p 216-230. February, 2024

Публикации в прочих изданиях

7. **Коянбаев, Е.Т.** Исследование коррозионной повреждаемости материалов чехла ТВС и оболочки твэла реактора БН-350 в условиях, моделирующих аварийный режим сухого хранения / Коянбаев Е.Т., Уткелбаев Б.Д., Азимханов А.С. // Вестник НЯЦ РК. – 2008, сент., – Вып. 3 – с. 71-75.

8. **Коянбаев, Е.Т.** Исследование изменений структуры и физико-механических характеристик аустенитной стали 12Х18Н10Т в результате реакторного облучения и последующего термического воздействия / Коянбаев Е.Т., Скаков М.К., Бакланов В.В. // Вестник Государственного университета имени Шакарима города Семей. – 2015, – №4 (72) – С. 49-53.

9. **Коянбаев, Е.Т.** Исследование распухания и коррозии материала чехла отработавших ТВС РУ БН-350 / Коянбаев Е.Т., Ситников А.А., Скаков М.К., и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2016, – Вып. 4 – С. 5-10.

10. **Коянбаев, Е.Т.** Особенности структуры и механических свойств чехлов отработавшей экранной сборки реактора БН-350 / Коянбаев Е.Т., Ситников А.А., Скаков М.К., и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2016, – Вып. 4 – С. 11–17.

11. **Коянбаев, Е.Т.** Эволюция структуры и фазового состава облученной нейтронами стали 12Х18Н10Т после длительного изотермического отжига / Коянбаев Е.Т., Сапатаев Е.Е., Кожухметов Е.А., и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2018, – Вып. 1 – С. 84-90.

12. **Коянбаев, Е.Т.** Изучение изменения физико-механических свойств материалов отработавших ТВС реактора БН-350 в условиях длительного термического старения / Коянбаев Е.Т., Кожухметов Е.А., Сапатаев Е.Е., и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2019, март. – Вып.1 – С. 45-51.

13. **Коянбаев, Е.Т.** Послереакторные исследования влияния нейтронного облучения на свойства элементов активной зоны на примере аустенитной стали 09Х16Н15МЗБ / Коянбаев Е.Т., Сапатаев Е.Е., Кожухметов Е.А., и др. // Вестник Каз. НАЕН. – 2019, – Вып. 1 – С. 20-24.

14. **Коянбаев, Е.Т.** Состояние материала чехла отработавших ТВС реактора БН-350 в процессе длительного хранения / Коянбаев Е.Т., Кожухметов Е.А., Сапатаев Е.Е., и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2019, –Вып.4 – с. 113-118.

15. **Коянбаев, Е.Т.** Оценка коррозионного повреждения материала фрагментов ОТВС реактора БН-350 после кратковременных высокотемпературных воздействий / Коянбаев Е.Т., Кожухметов Е.А., Сапатаев Е.Е., и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2020, – Вып.1 – С. 98-103.

Патент Республики Казахстан

16. Захват для крепления микрообразцов при испытании на растяжение. Коянбаев Е.Т., Скаков М.К., Батырбеков Э.Г., Бакланов В.В., Сапатаев Е.Е., Курбанбеков Ш.Р., Даулеткелдыев А.Д., Патент РК № 32350 от 31.08.2017, бюл. №16.