

## ТРЕТИЙ РАЗДЕЛ

# КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОВ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ, РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК

УДК 620.193:621.193.039

## КОРРОЗИЯ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО И ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ МАТЕРИАЛОВ ЧЕХЛОВ ОТРАБОТАВШИХ ТВС БН-350

*О.П. Максимкин, Т.А. Доронина, А.В. Яровчук, Л.Г. Турубарова*  
*Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан; E-mail: maksimkin@inp.kz*

Исследовано состояние поверхности чехлов тепловыделяющих сборок из нержавеющей сталей аустенитного 12X18H10T, 08X16H11M3 и ферритомартенситного 12X13M2БФР классов, после эксплуатации в реакторе БН-350 и хранения в бассейне выдержки. Получены данные о масштабах коррозии внутренней и внешней сторон изделий в зависимости от расстояния до центра активной зоны. С целью определения склонности нержавеющей сталей к питтинговой коррозии проведены ускоренные испытания.

### ВВЕДЕНИЕ

В результате длительной эксплуатации реактора БН-350 (с 1972 года) на сегодняшний день в бассейне выдержки находится большое количество отработавших тепловыделяющих сборок (ТВС). Для некоторых из них срок «мокрого» хранения превысил проектный временной период ~ 25 лет. Между тем анализ многочисленных данных показывает, что во всех случаях интенсивного облучения и последующего нахождения конструкционных материалов в воде возрастает их склонность к разрушению, вследствие чего увеличивается вероятность выхода в окружающую среду токсичных продуктов деления урана. В этой связи изучение коррозионной повреждаемости конструкций активной зоны после их длительной эксплуатации в реакторе на быстрых нейтронах и последующего продолжительного хранения в воде является актуальной задачей реакторного материаловедения.

В настоящей работе приведены результаты исследования состояния поверхности, структуры и свойств нержавеющей сталей материалов шестигранных чехлов ТВС после эксплуатации в реакторе БН-350 и длительного хранения в бассейнах выдержки.

### ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы нержавеющей сталей 12X18H10T, 08X16H11M3 и 12X13M2БФР представляли собой пластины с размерами 5×5×2 мм, вырезанные из граней сборок, с различных уровней (0, -500, -900, -1200 мм) от центра активной зоны реактора (рис. 1). Изучение коррозионной повреждаемости сталей включало в себя визуальный осмотр поверхности шестигранных

чехлов ТВС и проведение экспериментов по ускоренным испытаниям коррозионной стойкости вышеназванных материалов в хлорсодержащем растворе, а также получение и анализ потенциостатических и потенциодинамических кривых.

Изначально образцы осматривали с помощью лупы на наличие визуальных дефектов, после чего, применяя метод оптической металлографии с применением микроскопов (Neophot-2, MeF-2), устанавливали характер и масштабы повреждений.

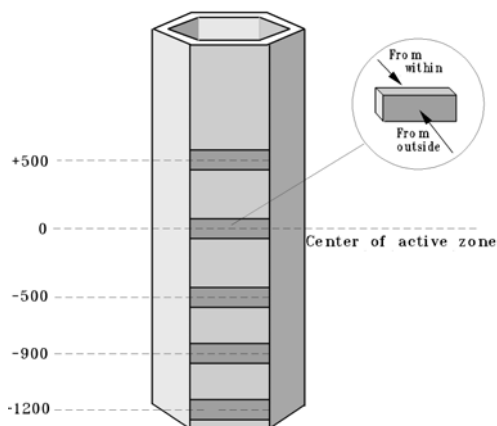


Рис. 1. Схема разделки отработанного чехла тепловыделяющей сборки реактора БН-350 (стрелками показаны исследуемые поверхности)

В экспериментах на ускоренную коррозию использовали образцы размером 10×10×2 мм, вырезанные из грани необлученного чехла ТВС. В качестве коррозионной среды для испытаний на химическую стойкость нержавеющей сталей применяли 10% водный раствор хлорного железа. Наряду с этим проводили изучение коррозионного

поведения сталей с применением электрохимического метода оценки стандартного потенциала и получения анодной поляризационной кривой при комнатной температуре в 1,0 % растворе  $\text{FeCl}_3$ .

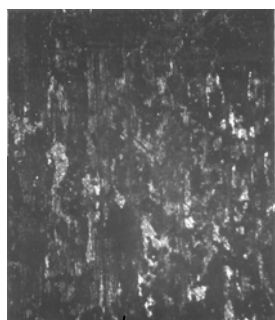
Электрохимические испытания осуществляли на лабораторной установке, состоящей из потенциостата, катодного вольтметра, миллиамперметра (марки Ф30), электролитической ячейки, вспомогательного платинового электрода и каломельного электрода сравнения (рис. 2). Перед экспериментом определяли площадь рабочей поверхности образца, нерабочую часть покрывали водонепроницаемым электроизолирующим материалом. Потенциал изменяли дискретно через 0,1 В со скоростью 2,0 В/ч.

Наряду с перечисленными методами для изучения микростроения материала в необлученном состоянии и после облучения использовали просвечивающую электронную микроскопию (JEM100CX), растровую электронную микроскопию (Amrgey-1200), определение химического состава отдельных областей выполняли на рентгеновском анализаторе «Quantum 4000».

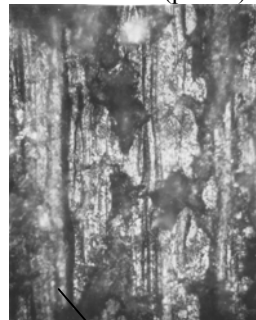


Рис. 2. Вид установки для потенциостатических измерений

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ



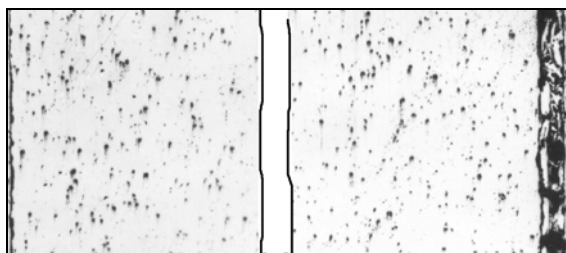
$\text{Fe}_3\text{O}_4$



$\text{Fe}_2\text{O}_3$

Визуальный осмотр ТВС показал, что на поверхности практически всех сборок наблюдается наличие областей с коррозионной повреждаемостью в виде цветного налета. При этом оказалось, что внешняя и внутренняя стороны чехлов различаются по цвету. Внешняя сторона образцов аустенитной стали 08X16H11M3 черная со светлыми полосами, образовавшимися, вероятно, при резке пластины. Темный цвет окисленной поверхности свидетельствует о наличии в составе большого количества закиси железа  $\text{FeO}$ . Внутренняя сторона имеет бурую окраску и пористую поверхность. Такой цвет обусловлен наличием гидроксида трехвалентного железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Осмотр внешнего вида образцов шестигранного чехла феррито-мартенситной стали 12X13M2БФР показал, что внешняя поверхность каждой его грани имеет плотную, темно-серого цвета пленку оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), тогда как внутренняя поверхность стенки покрыта желто-коричневым налетом трехвалентного оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Коррозионный слой неплотный и местами осыпается. Оксидные пленки легко убираются механической и химической полировкой. Измерения толщины оксидных пленок по высоте чехла позволили установить, что степень коррозионного поражения нержавеющей сталей различна и определяется положением изучаемой области относительно центра активной зоны реактора, т.е. зависит от дозы облучения материала. Наиболее интенсивно подвержены коррозии участки материала, которые при эксплуатации находились в центре активной зоны реактора. Измерения толщины чехла  $\delta$  стали 12X13M2БФР после облучения и хранения в воде позволили установить, что произошло утонение стенки на 40 мкм от первоначальной толщины, которая составляла  $\delta = 2,088$  мм. Сравнительный анализ показал, что коррозионные оксидные слои на внутренней и внешней поверхностях стенки шестигранного чехла имеют неодинаковую толщину. Выявлено, что толщина коррозионного слоя внешней стенки существенно меньше, чем внутренней, где она достигала 50 мкм (рис. 3).

Внешняя  
сторона  
стенки  
чехла ТВС



Внутренняя  
сторона  
стенки чехла  
ТВС

Рис. 3. Коррозия стали 12X13M2БФР, облученной в реакторе БН-350

Типичные примеры толщины оксидного слоя на поверхностях сталей приведены на рис. 4.

Различие в степени коррозионной повреждаемости сторон проявилось и в экспериментах на питтинговую коррозию с необлученными образцами. Оказалось, что во всех

рассмотренных случаях внутренняя сторона необлученного чехла корродировала сильнее, чем внешняя. Этот эффект неодинакового проявления коррозии на различных сторонах чехла сохранялся и после механической шлифовки и электрополировки (рис. 5).

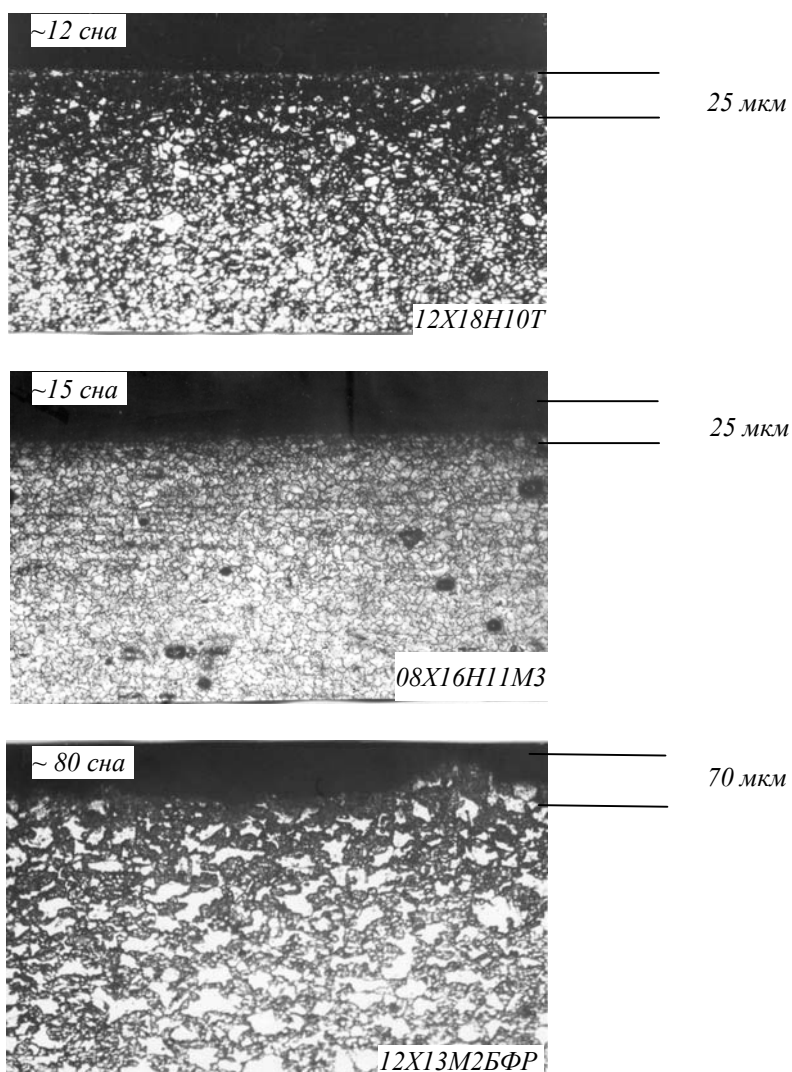
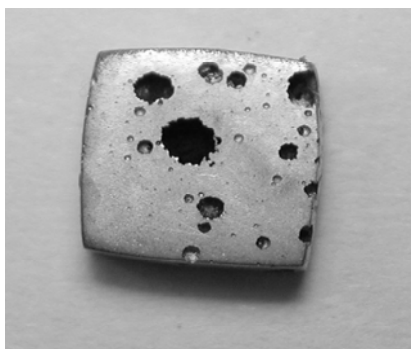


Рис. 4. Коррозионный слой на различных нержавеющих сталях – материалах чехлов ТВС реактора БН-350  
x200



Внешняя сторона



Внутренняя сторона

Рис. 5. Коррозия на образцах стали 12X18H10T (необлученный чехол ТВС)

Однако изучение элементного состава необлученной стали на обеих сторонах шестигранного чехла не выявило количественного различия основных элементов. Кроме того, оказалось, что скорость питтинговой коррозии на исходных образцах зависит от места вырезки образца и различна по высоте стенки чехла (рис. 6).

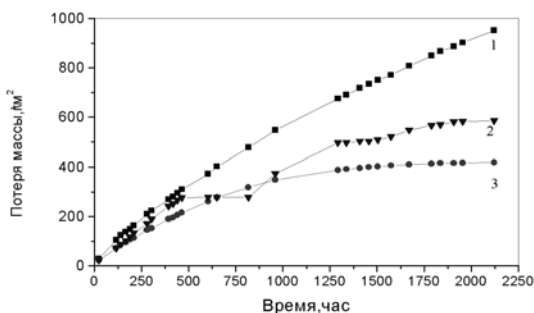
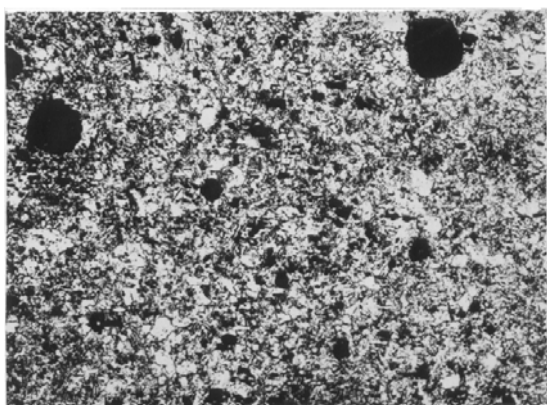
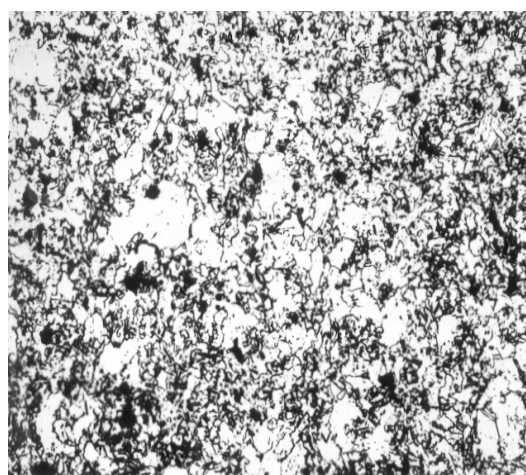


Рис. 6. Закономерности коррозии стали 12X18H10T в состояниях: а – необлученной: кр. 1 – область грани, близкая к ребру; кр. 3 – область ребра; б – после облучения нейтронами: кр. 2 (флюенс нейтронов  $6 \cdot 10^{12}$  нейтр./см<sup>2</sup>)



Внутренняя поверхность X200



Внешняя поверхность X200

Рис. 7. Структура стали 12X18H10T на внешней и внутренней поверхности исходного чехла ТВС после коррозии в растворе 10% FeCl<sub>3</sub>

Металлографические исследования образца стали, вырезанного из грани необлученного чехла, показали, что размер зерна не остается постоянным по толщине стенки. Его величина больше на внешней, чем на внутренней поверхности чехла (рис. 7). По-видимому, это обстоятельство является следствием технологии изготовления шестигранных труб.

Результаты испытаний на ускоренную коррозию облученного образца сборки П-98, который после двухгодичной вылежки в водном бассейне-хранилище, находился в течение 25 лет в условиях сухого хранения, показали, что помимо визуально наблюдаемой питтинговой коррозии (рис. 8) внутри образца развивается ярко выраженная межкристаллитная коррозия, способная привести к катастрофически быстрому разрушению образца (рис. 9).

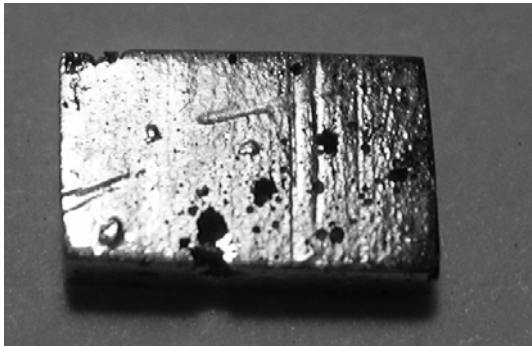
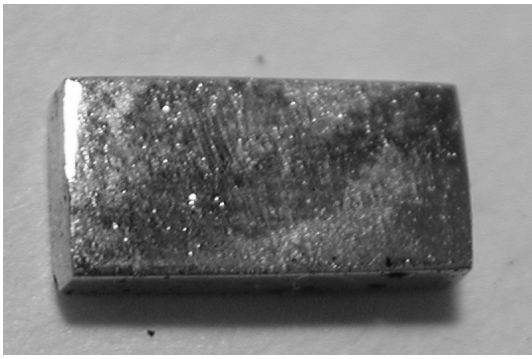
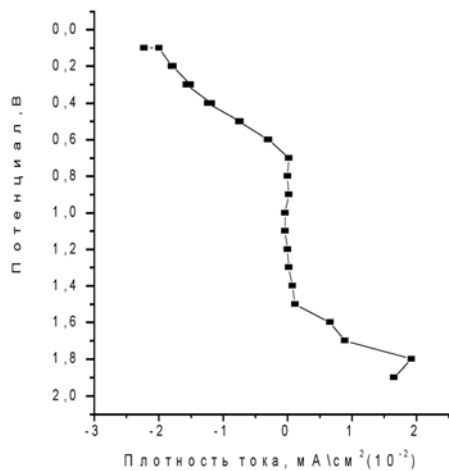
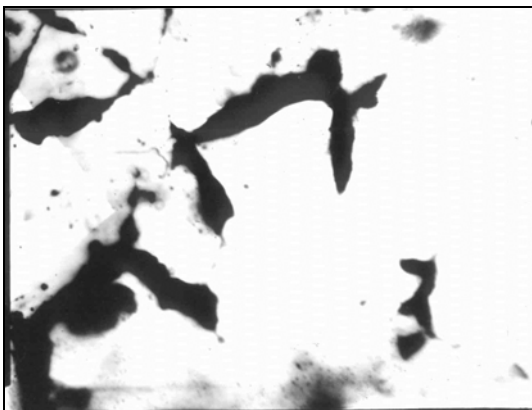


Рис. 8. Питтинговая коррозия облученного образца стали 12X18H10T (сборка П-98, флюенс  $6 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>) после выдержки 117 ч в растворе 10% FeCl<sub>3</sub>

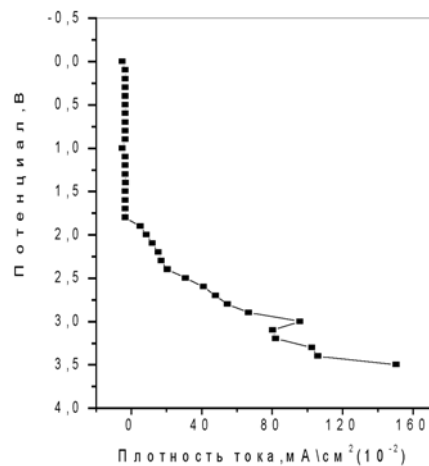


Необлученная сталь

x 2000

Рис. 9. Межкристаллитная коррозия облученного образца стали 12X18H10T (Сборка П-98)

Изучение склонности нержавеющей стали к точечной коррозии потенциостатическим методом позволило установить, что стандартный электродный потенциал облученной стали 12X18H10T в первые 2 мин нахождения образца в растворе имеет более положительное значение (+0,25В), чем необлученной (+0,01В), что свидетельствует о повышении термодинамической стабильности материала после облучения. Анодные поляризационные кривые нержавеющей стали 12X18H10T как в облученном, так и в необлученном состоянии имеют вид, типичный для материалов, склонных к пассивации (рис. 10). Облучение, не меняя кинетику анодного процесса, тем не менее, смещает потенциал пробоя в положительную сторону, что свидетельствует о более интенсивном торможении анодного растворения облученного материала. Необлученная сталь испытывает активное растворение до потенциала 0,6 В, после чего наблюдается период полной пассивации поверхности образца. Потенциал перепассивации, характеризующий склонность материала к точечной коррозии, для необлученного образца составляет 1,0 В, для облученного — потенциал перепассивации возрос до 1,9В.



После облучения  
(флюенс нейтронов  $5 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>)

Рис. 10. Анодные поляризационные кривые стали 12X18H10T в необлученном и облученном нейтронами состояниях

Поскольку питтинговая коррозия носит электрохимическую природу [1-7], то одна из возможных причин точечного поражения нержавеющих сталей в хлорсодержащем растворе связана с местным нарушением пассивности поверхности металла, возникающим при взаимодействии железа с ионами хлора. При наличии дефектов на поверхности стали происходит образование двух самостоятельных, но сопряженных разноименных зарядов, что приводит к возникновению микротоков и переводит атомы металла в агрессивный раствор. Неодинаковая склонность к коррозии внутренней и внешней поверхностей шестигранного чехла может быть объяснена структурной неоднородностью материала, которая сформировалась при изготовлении изделия. В качестве одной из наиболее вероятных причин является существенное различие напряженного состояния приповерхностных слоев лицевой и тыльной сторон шестигранника. Возможно, что на лицевой (внешней) поверхности преобладают напряжения сжатия, тогда как на внутренней стороне – напряжения растяжения, что и определяет неравнозначное сопротивление коррозии различных слоев чехла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены данные о влиянии нейтронного облучения на сопротивление к коррозии ферритомартенситных и аустенитных нержавеющих сталей. Представленные экспериментальные данные позволяют констатировать тот факт, что структурное состояние материалов чехлов отработанных тепловыделяющих сборок, изготовленных из различных нержавеющих сталей, определяет различную склонность к коррозионному поражению в воде и хлорсодержащих средах.

Установлено, что коррозионные оксидные слои на внутренней и внешней поверхностях стенок шестигранного чехла, сформированные в процессе длительной эксплуатации в активной зоне реактора и в процессе их вылеживания в хранилищах, имеют неодинаковую толщину. Выявлено, что толщина

коррозионного слоя на внешней стенке чехла почти в 10 раз меньше, чем на внутренней.

Методом стандартного потенциала показано, что в результате нейтронного облучения ( $5 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>) его значения смещаются в положительную сторону, что свидетельствует о повышении термодинамической стабильности облученного материала и снижении его склонности к питтинговой коррозии.

Характер анодных поляризационных кривых стали 12X18H10T в слабом (1%) хлорсодержащем растворе типичен для материалов, склонных к пассивации, причем после облучения периоды пассивации нержавеющей стали более продолжительны, чем у необлученной стали.

Высказано предположение о механизме питтинговой коррозии нержавеющих сталей в хлорсодержащей среде и показана решающая роль структурного состояния материала. В качестве одной из наиболее вероятных причин повышенной склонности к коррозии внутренней стороны чехла является металлургическая предыстория материала и наличие жесткого напряженного состояния приповерхностных слоев шестигранника.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Герасимов. *Коррозия сталей в нейтральных водных средах*. М.: «Металлургия», 1981, с. 190.
2. В.В. Герасимов, А.И. Громова, Е.С. Головина, Г.С.Москвичев и др. *Коррозия и облучение*. М.: Гос. Комитет по атомной энергии, 1963, с. 267.
3. А.В. Бялобжецкий. *Радиационная коррозия*. М.: «Наука», 1967, с. 216.
4. *Коррозия: Справочник* /Под ред. Л.Л. Шрайдера. /Пер. с англ. М.: «Металлургия», 1981, с. 602–610.
5. Durability of spent nuclear fuels and facility components in wet storage // *International Atomic Energy Agency*. 1988, p. 23–90.
6. Д.Г. Туфанов. *Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов*. М.: «Металлургия», 1990, с. 35–95.
7. *Коррозия и износ в водоохлаждаемых реакторах*. Л.: «Госсудпром», 1959, 400 с.

## КОРОЗИЯ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО Й ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНОГО КЛАСІВ МАТЕРІАЛІВ ЧОХЛІВ, ЩО ВІДРОБИЛИ, ТВС БН-350

*О.П. Максимкин, Т.А. Дороніна, А.В. Яровчук, Л.Г. Турубарова*

Досліджено стан поверхні чохла тепловиділяючих складань із нержавіючих сталей аустенитного 12X18H10T, 08X16H11M3 і ферритомартенситного 12X13M2БФР класів, після експлуатації в реакторі БН-350 і зберігання в басейні витримки. Отримано дані про масштаби корозії внутрішньої й зовнішньої сторін виробів залежно від відстані до центра активної зони. З метою визначення схильності нержавіючих сталей до питтингової корозії, проведені прискорені випробування.

## CORROSION OF AUSTENITIC AND FERRITIC-MARTENSITIC STEELS FOR MATERIALS OF WRAPPERS OF WORKED-OUT FUEL ASSEMBLIES OF BN-350

*O.P. Maksimkin, T.A. Doronina, A.V. Jarovchuk, L.G. Turubarova*

State of fuel assemblies wrappers surface fabricated from austenitic Cr12Ni18Ti10, 08CR16Ni11M3 steels and 12X13M2BFR ferritic-martensitic steels was investigated after operation in reactor BN-350 and storage in pool. Data on scale of

corrosion of internal and external sides of pieces are obtained in dependence on distance to the core center. To determine the susceptibility of stainless steel to pitting corrosion the accelerated tests were carried out.