

ТРЕТИЙ

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

УДК 621.039.53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ РАСПЫЛЕННЫХ И БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ (ДУО) ЖАРОПРОЧНЫХ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ

СТАЛЕЙ (ЧАСТЬ I)

*В.С. Агеев, А.А. Никитина, В.В. Сагарадзе, Б.В. Сафронов, А.П. Чуканов, В.В. Цвелев
ФГУП ВНИИНМ им. Академика А.А. Бочвара, г. Москва, Россия*

Рассмотрена технологическая схема и оптимальные режимы твердофазного легирования ферритно-мартенситных сталей нанодисперсными оксидами иттрия. Приведены результаты исследования структуры и физико-механических свойств опытных образцов, изготовленных методом компактирования порошков жаропрочной стали ЭП-450/ДУО. Показано, что наноструктурированная сталь сохраняет достаточно высокое остаточное удлинение после холодной деформации на 60%.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших элементов достижения конкурентной способности действующих и разрабатываемых реакторов на быстрых нейтронах (БР) и создания элементов замкнутого топливного цикла является достижение выгорания $\sim 18...20\%$ тяжелых атомов (т.а.) без снижения или повышения параметров теплоносителя.

Решение этих проблем неразрывно связано с разработкой радиационно-стойких конструкционных материалов, способных работать в активной зоне БР в высоких потоках быстрых ($E > 0,1$ МэВ) нейтронов $(1...2) \cdot 10^{16}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ до повреждающих доз $160...180$ сна при температурах $370...710$ °С. Одними из основных факторов, определяющих радиационную стойкость конструкционных материалов БР, являются: радиационное распухание, радиационная ползучесть, высоко- и низкотемпературное радиационное охрупчивание, а также радиационная стабильность структуры и свойств материала в поле нейтронного облучения. Подобные проблемы существуют также при разработке и создании радиационно-стойких конструкционных материалов для первой стенки и бланкета международного термоядерного реактора – ИТЭР.

Одним из путей решения этой проблемы является создание нового класса радиационно-стойких сталей, упрочненных нанодисперсными частицами оксидов и обладающими при этом высокими прочностными и механическими свойствами. Работы над такими сталями применительно к использованию их в БР и ИТЭР активно развиваются в Японии, США, Европе, Китае [1-10].

На основании мирового и имеющегося во ВНИИНМ собственного опыта по порошковой технологии получения быстроокаленных порошков путем диспергирования расплава методом центробежного распыления выбрана технологическая схема получения ДУО ферритно-мартенситных сталей на основе стали ЭП-450.

- Получение порошка стали матричного состава (ЭП-450) со сферической или чешуйчатой формой частиц центробежным распылением расплава из вращающегося гарниссажного тигля в атмосфере инертного газа.
- Механическое легирование полученного порошка мелкодисперсными (40...80 нм) частицами Y_2O_3 в вибрационном высокоэнергетическом атриторе.
- Виброзаполнение капсул полученной порошковой смесью до плотности 60...62 %, дегазация при $T = 500$ °С в течение 3 ч, герметизация капсул электронно-лучевой сваркой в вакууме.
- Горячая экструзия ($T \sim 1150$ °С) капсул с порошком в горячепрессованный пруток с вытяжкой не менее 10 – 12 с последующей механической обработкой.

В данной работе приведены первые результаты по исследованию механически легированных порошков стали ЭП-450 оксидами иттрия и получения трубной заготовки из ДУО стали ЭП-450.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ОПЫТНОЙ ПАРТИИ МЕХАНОЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

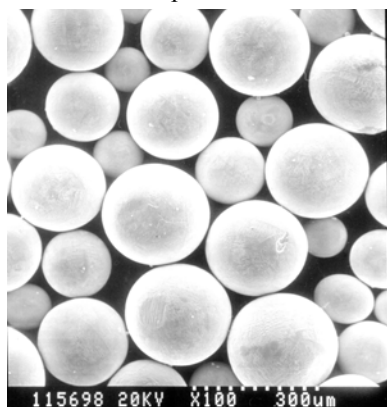
Для изготовления порошка использовали стандартную заготовку стали ЭП-450.

Центробежным распылением расплава из вращающегося гарниссажного тигля в атмосфере гелия высокой чистоты получали порошки двух типов:

- со сферической формой частиц, получаемой при их кристаллизации в свободном полете в атмосфере камеры (рис. 1,а); размер порошка 40...200 мкм;
- с чешуйчатой формой частиц, получаемой при кристаллизации порошка на медном водоохла-

ждаемом экране (см. рис. 1,б); толщина чешуйки 1...5 мкм, длина 10...15 мм, ширина 1,5...2 мм.

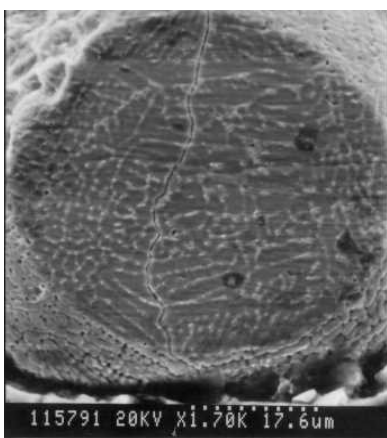
В обоих случаях при распылении сталей изменений химического состава не происходит. Загрязнение поверхности порошка окислами и другими включениями не отмечается. Структура поверхности материала сферического порошка мелкозернистая однородная (см. рис. 1,в). На поверхности чешуйчатого порошка прослеживается разноразмерность и вытянутость зерен вдоль направления теплоотвода (см. рис. 1,г).



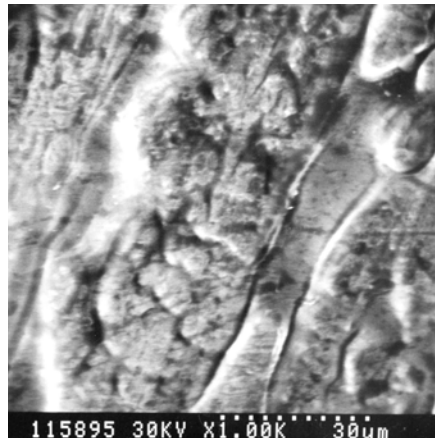
а



б



в

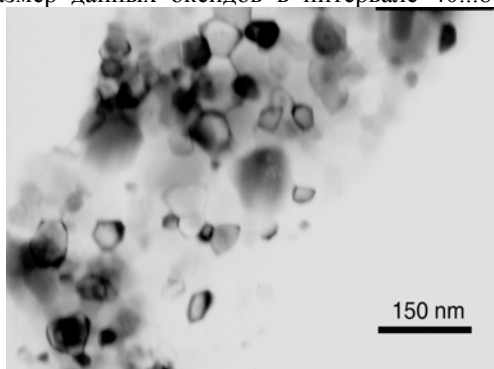


г

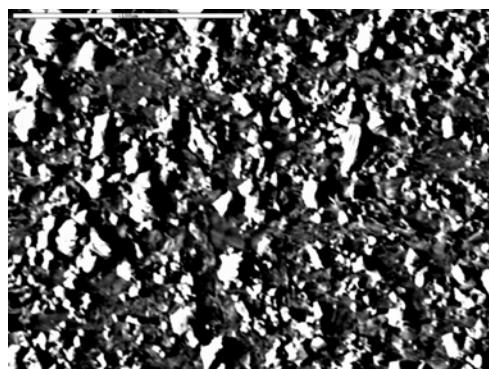
Рис. 1. Внешний вид и вид поверхности сферического (а, в) и чешуйчатого (б, г) порошка стали ЭП-450

Используемые в данной работе оксиды иттрия в исходном состоянии представляли собой агломераты размером в несколько микрометров (рис. 2,а), в то время как рентгенографический анализ зафиксировал размер данных оксидов в интервале 40...80

нм. На рис. 2,б показана структура отдельно взятого агломерата. Видно, что он состоит из отдельных кристаллитов, размер которых находится в интервале 40...80 нм.



а



б

Рис. 2. Внешний вид порошков оксидов иттрия (а – СЭМ-изображение) и микроструктура отдельного агломерата из кристаллитов оксидов иттрия (б – ТЭМ-изображение)

Механическое легирование полученного порошка стали ЭП-450 оксидами Y_2O_3 в количестве 0,5 вес. % проводили в вибрационном высокоэнергетическом атриторе в атмосфере аргона.

Механическое легирование проводили в течение 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,0; 18,5; 24; 36; 43 и 49 ч со вскрытием, взятием проб смеси на анализ, заполнением аргоном, герметизацией атритора и обработкой оставшегося порошка.

При времени помола до 5...7 ч частицы становились плоскими, но в основном сохраняли округлую форму. При дроблении от 18,5 до 49 ч частицы становились преимущественно тонкими чешуйками неправильной формы (размер отдельных и «слипшихся» чешуек колебался от 1 до 100 мкм) (рис. 3).



Рис. 3. Порошок стали ЭП-450 после 49 ч механического легирования

Рентгенографические и мессбауэровские исследования механически легированных порошков стали ЭП-450 ДУО показали, что увеличение времени по-



а

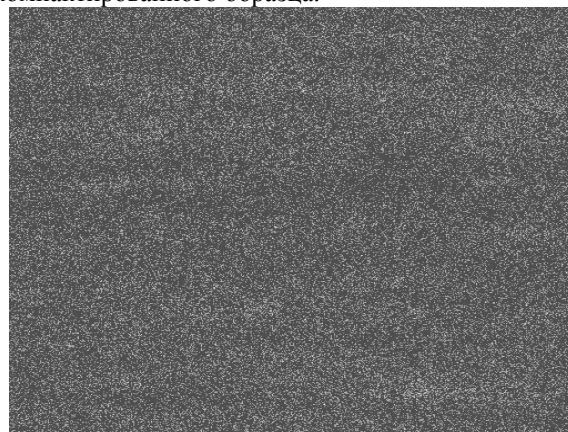
мола смеси порошков стали и оксидов иттрия в атриторе до 18,5 ч приводит к максимальному увеличению ширины рентгеновских линий и к наибольшему изменению мессбауэровских спектров, объясненному гомогенизацией стали. Дальнейшее повышение времени размола до 49 ч мало изменяет рентгенографические и мессбауэровские характеристики порошков.

Промежуточные вскрытия атритора в процессе обработки привели к окислению и охрупчиванию порошка. Поэтому механическое легирование порошка, предназначенного для получения компактной заготовки, проводили в течение 30 ч в атмосфере аргона без вскрытия атритора. В порошок смесь состава: матричный порошок стали ЭП-450 чешуйчатой формы + нанопорошок Y_2O_3 в количестве 0,25 мас.% дополнительно добавляли 0,4 мас.% TiH. Гидрид титана был введен в шихту с целью удаления поверхностных окислов в результате взаимодействия водорода, выделяющегося при разложении гидрида в процессе его нагрева в вакууме, с окислами на поверхности частиц. Кроме этого, согласно данным работы [11, 12] присутствие титана способствует получению более дисперсных частиц оксидов при последующей термомеханической обработке порошков в процессе получения компактного материала.

2. КОМПАКТИРОВАНИЕ

Компактный материал из механически легированного (в течение 30 ч) порошка стали ЭП-450 ДУО получали горячей экструзией капсул со свободно засыпанным порошком на гидравлическом прессе усилием 600 т при ~ 1150 °С с коэффициентом вытяжки ~ 15 . Полученный пруток диаметром 14 мм (рис. 4,а) охлаждали до комнатной температуры. Компактирование порошка стали ЭП-450 ДУО осуществляли в аустенитной трубке, в которой была проведена предварительная дегазация порошка.

Структура образца, вырезанного из прутка (см. рис. 4,б), полученная в характеристическом рентгеновском излучении $Y_{1\alpha}$, свидетельствует о равномерном распределении оксидов по всему объему компактированного образца.



б

Рис. 4. Внешний вид выдавленного методом горячей экструзии прутка из стали ЭП-450 ДУО (а) и распределение иттрия в нем (б)

Исследование микроструктуры прутка из стали ЭП-450 ДУО показало следующее.

Для макроструктуры характерна вытянутость зерен вдоль направления экструзии и наличие областей с мелкими (~0,5...2 мкм) зернами (рис. 5, а, в). Оксиды иттрия расположены как по границам зерен, так и в теле зерен (см. рис. 5, б, г). Размер оксидов по границам зерен составляет ~ 5...200 нм, внутри зерен – ~ 5...10 нм.

Это различие, по-видимому, связано с неполным растворением оксидов иттрия в процессе механического легирования и частичным их оседанием на поверхностях исходных порошинок стали ЭП-450. Обращает на себя внимание также тот факт, что области с мелким зерном совпадают с областями повышенной концентрации оксидов иттрия.

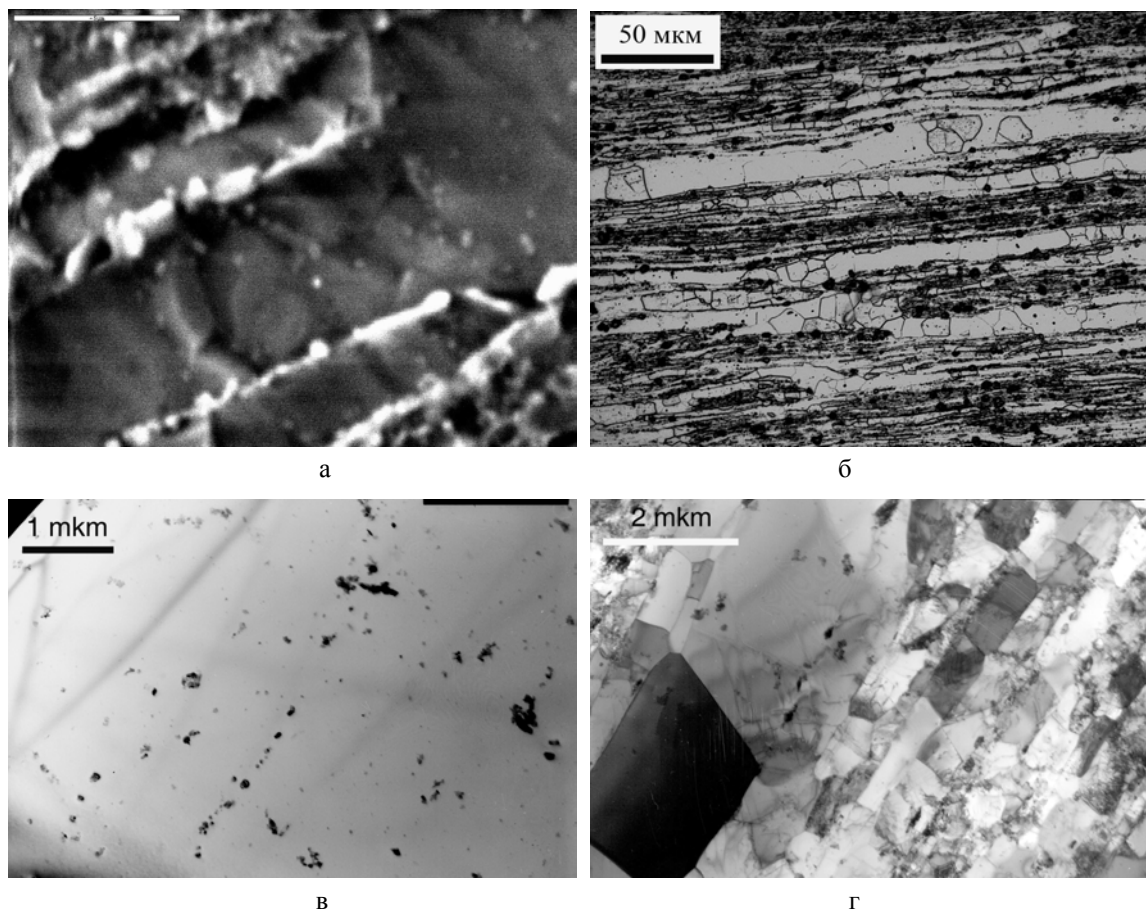


Рис. 5. Структура прутка из стали ЭП-450 ДУО, полученная с помощью: а – металлографии; б – СЭМ; в, г – ТЭМ

На рис. 6 показана гистограмма распределения оксидных частиц по размерам. Видно, что наибольшую объемную долю занимают частицы разме-

ром 20...40 нм. Твердость прутка после горячей экструзии составляет (394±32) НV.

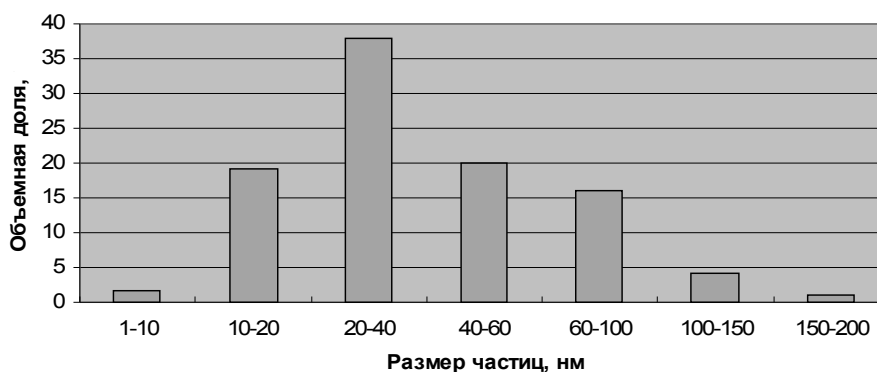
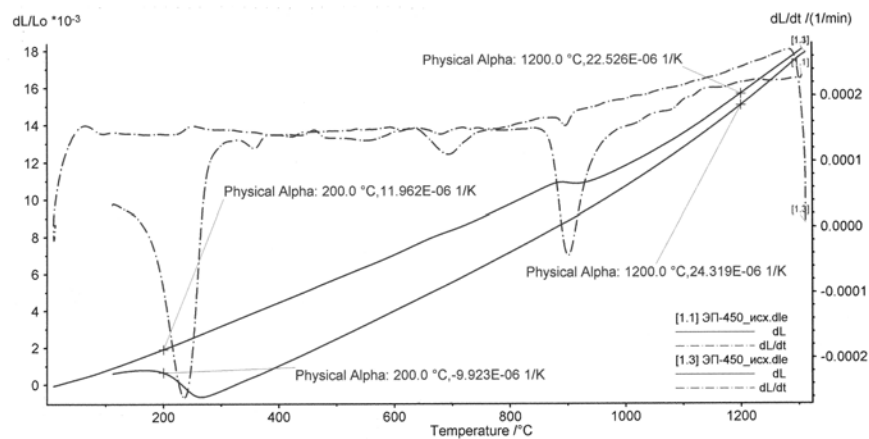


Рис. 6. Распределение оксидных частиц по размерам в прутке ЭП-450 ДУО

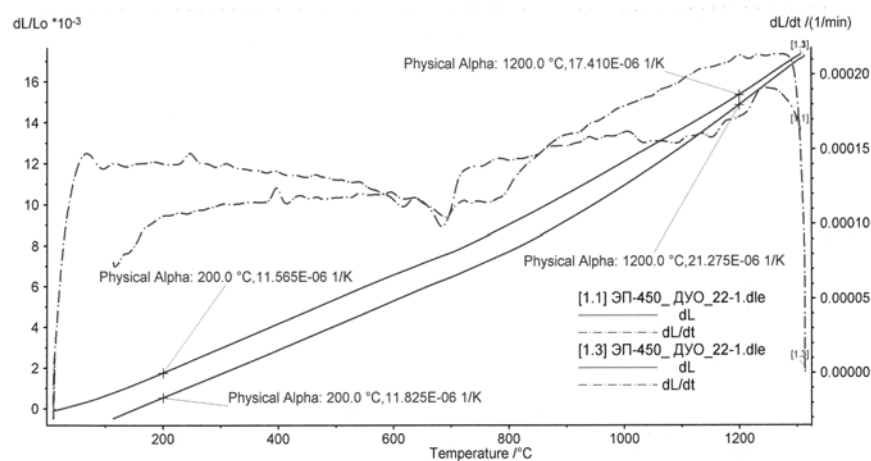
На рис. 7 приведены результаты дилатометрического анализа, полученные при нагреве и охлаждении образцов из сталей ЭП-450 ДУО и ЭП-450; скорость нагрева и охлаждения составляла 10 К/мин.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в стали ЭП-450 ДУО отсутствует фазовое превраще-

ние (γ - α), и что ферритно-мартенситная сталь ЭП-450 после ее механического легирования оксидами иттрия стала однофазной. Это же подтверждают данные электронно-микроскопических исследований.



а



б

Рис. 7. Дилатометрические кривые, полученные с образцов из стали ЭП-450 (а) и ЭП-450 ДУО (б)

Пруток из стали ЭП-450 ДУО диаметром 22 мм, полученный в результате горячей экструзии порошка этой же стали, механолегированного в течение 30 ч, был прокатан в горячую в пластину толщиной 1,5 мм. Горячую прокатку проводили при 1100 °С до

толщины 1,5 мм за три прохода с промежуточной термообработкой 1150 °С, 30 мин после каждого прохода (твердость пластины после термической обработки составляет (367 ± 23) HV). Структура горячей прокатки приведена на рис. 8.

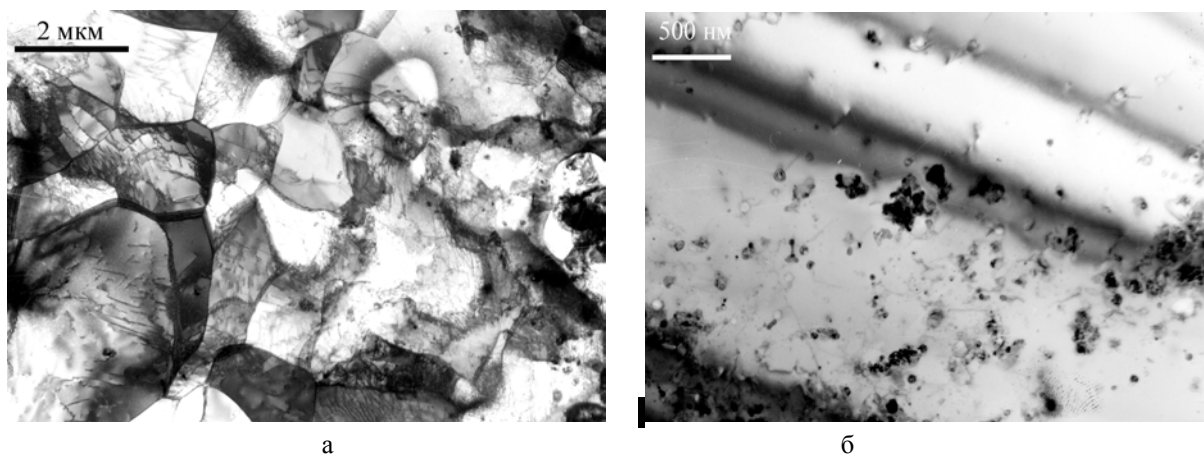


Рис. 8. Структура стали ЭП-450 ДУО после горячей прокатки при 1100 °С

Видно, что в результате горячей деформации произошло, с одной стороны, образование полигонизированной структуры с размером зерен ~ 3...5 мкм (см. рис. 8,а), с другой стороны, – измельчение окси-

дов иттрия (см. рис. 8, б), что также видно на гистограмме распределения оксидов по размерам на рис. 9.

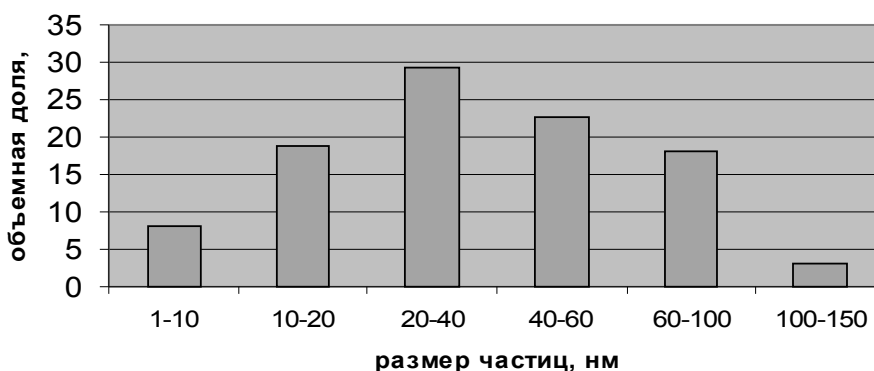


Рис. 9. Распределение оксидных частиц по размерам в горячекатаном образце ЭП450 ДУО

После горячей прокатки до толщины 1,5 мм была проведена термическая обработка пластины – закалка в воду с температуры 1100 °С, 1 ч и последующий отпуск при 740 °С, 1 ч (охлаждение с печью) с целью изучения возможности получения структуры отпущенного мартенсита, для которой характерна высокая ударная вязкость.

Из результатов измерения твердости (323±16) HV и исследования структуры (рис. 10,а) следует, что после закалки и отпуска в материале сохраняется ферритная структура. Кроме того, в процессе термообработки образуется значительное количество дисперсных оксидов Y-Ti-O размером 1...5 нм (см. рис. 10,б и рис. 11). Концентрация оксидов внутри зерен составляет ~10¹⁵ см⁻³.

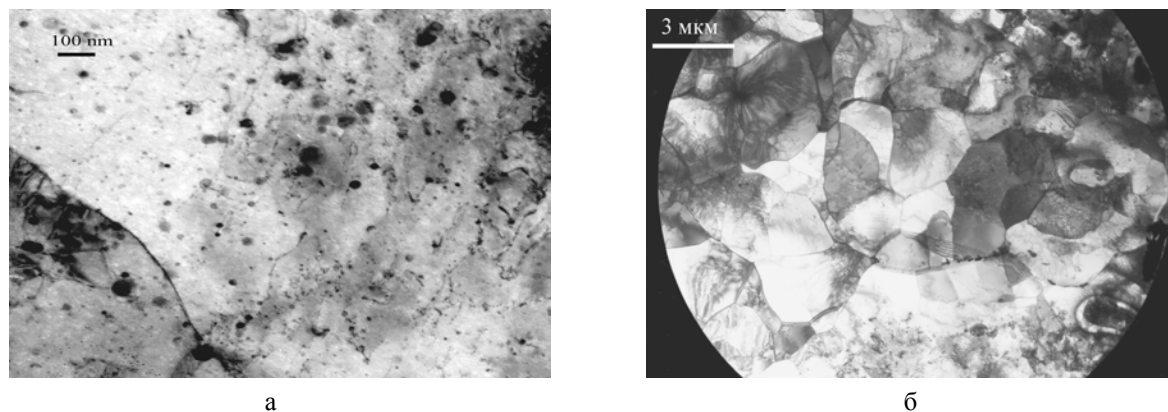


Рис. 10. Структура стали ЭП-450 ДУО после горячей прокатки при 1150 °С и последующих закалки при 1100 °С, 1 ч в воду и отпуска при 740 °С, 1 ч (охлаждение на воздухе)

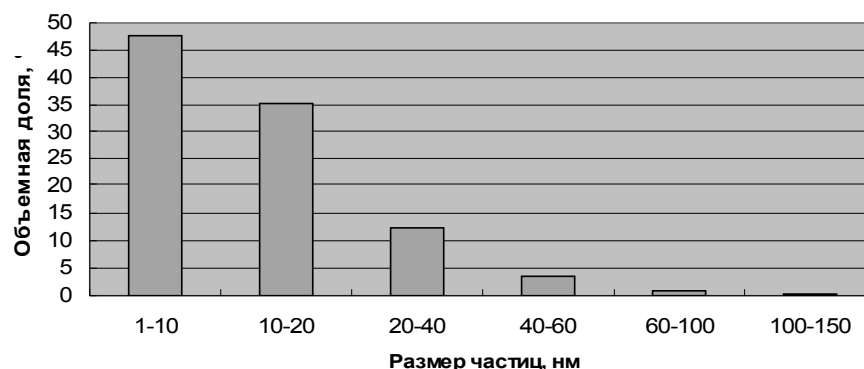


Рис. 11. Распределение оксидных частиц по размерам в горячекатаном образце ЭП-450 ДУО после закалки и отпуска

Для выбора маршрута изготовления особотонкостенных труб из стали ЭП-450 ДУО была проведена оценка деформационной способности полученного материала. Для этого горячекатаные полосы из стали ЭП-450 ДУО прокатывались в холодную на толщину 0,4 мм с разной степенью деформации. Для получения разных степеней деформации на готовом размере холодную прокатку полос проводили с различной исходной толщиной в соответствии с табл. 1.

На пластинах толщиной 0,4 мм с различной степенью деформации были проведены испытания на кратковременные механические свойства. Для этого из пластин с помощью штампа были вырублены стандартные образцы для испытаний (ширина образца 3 мм, длина рабочей части 12 мм). В табл. 2 приведены значения относительного удлинения, предела текучести и предела прочности для образцов с различной степенью деформации.

Таблица 1
Значения исходных толщин полос для получения различных степеней деформации на готовом размере пластины (толщиной 0,4 мм)

ε , %	20	30	40	50	60	70
$\delta_{исх}$, мм	0,5	0,57	0,67	0,8	1,0	1,35
$L_{исх}$, мм	150	130	110	90	75	60

Таблица 2
Механические свойства полос из стали ЭП-450 ДУО с различной исходной степенью деформации

ε , %	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа
20	6,6	868	885
30	6,2	893	922
40	7,1	839	909
50	3,8	881	945
60	5,0	912	960
70	4,6	1086	1169

Из табл. 2 видно, что наноструктурированная сталь ЭП-450 ДУО сохраняет достаточно высокое остаточное удлинение после обработки со степенями деформации до 60%, что позволяет сделать однозначный вывод о приемлемости существующего маршрута изготовления особотонкостенных труб из стандартной стали ЭП-450 для варианта изготовления труб из стали ЭП-450 ДУО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании имеющегося за рубежом и во ВНИИНМ опыта по порошковой технологии выбрана и опробована технологическая схема получения трубной заготовки из стали ЭП-450 ДУО. Выбраны оптимальные режимы твердофазного легирования матричного материала нанодисперсными оксидами иттрия в высокоэнергетическом атриторе.

Экспериментально опробована технология и получена опытная партия порошков. Проведены комплексные исследования их свойств. Высказано предположение, что для нормального механического легирования порошков достаточно время помолы ~ 18,5 ч.

Разработана и опробована методика компактирования порошков жаропрочной стали ЭП-450 ДУО. Изготовлен опытный образец и исследованы его структура и физико-механические свойства.

Электронно-микроскопические исследования компактированного методом горячей экструзии при 1150 °С образца стали ЭП-450 ДУО (время предварительного механического легирования 30 ч) показали, что сталь имеет ферритную структуру с вытянутыми вдоль направления экструзии областями, состоящими из крупных (~30...50 мкм) и мелких (~0,5...2 мкм) зерен. Оксиды иттрия расположены как по границам зерен, так и в теле зерен. Размер ок-

сидов по границам зерен составляет ~ 5...200 нм, внутри зерен – ~ 5...10 нм.

Оценка деформационной способности стали ЭП-450 ДУО показала, что наноструктурированная эта же сталь сохраняет достаточно высокое остаточное удлинение после холодной деформации на 60%. Это позволяет сделать однозначный вывод о возможности изготовления особоотонкостенных труб из стали ЭП-450 ДУО по маршрутам, применяемым для стандартной стали ЭП-450.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.J. Huetj. Sintered Metal-Ceramic Composites // *Elsevier Science Publishers B. V Amsterdam*, 1984, p. 197–212.
2. L. Dewilde, J. Gedopt, A. Delbrassine, Driesen and B. Kazimierzak // *Proc. of the Inter. Conf. of Materials for Nuclear Reactor Core Application. Bristol*. 1987, p. 271–276.
3. Tian Yun, Shan Binguan, Pan Qingchun, Sun Jiguang. Studies on ODS ferritic alloy for advanced LMFBR cladding application in CISRI // *Proc. Mater. for Advanced Energy Systems & Fission and Fusion Engineering, Southwestern Institute of Physics*. Chengdu, China, 1995, p. 110–115.
4. Tian Yun, Shan Binguan, Liu Guangzu et al. An overview of several iron base oxide dispersion strengthened alloys for nuclear application // *Mater. for Advanced Energy Systems & Fission and Fusion Engineering* / Ed. A.Kohuama et al. *Japan. Soc. Mater. Advanced Energy Systems*. 1994, p. 307–312.
5. S. Ukai, M. Harada, H. Okada et al. Alloy design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials // *J. Nucl. Mater.* 1993, v. 204, p. 65–73.
6. S. Ukai, M. Harada, H. Okada et al. Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel // *J. Nucl. Mater.* 1993, v. 204, p. 74–82.
7. A.M. Wilson, M.C. Clayden and J. Standing // *Proc. of the Inter. Conf. of Materials for Nuclear Reactor Core Application. Bristol*. 1987, p. 25–30.
8. K. Asano, Y. Kohno, A. Kohyama, T. Suzuki and H. Kusanagi. Microstructural evolution of an oxide dispersion strengthened steel under charged particles irradiation // *J. Nucl. Mat.* 1988, v. 155–157, p. 928–934.
9. D.K.H. Mukhopadhyay, F. Froes, D.S. Gelles. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion // *J. Nucl. Mat.* 1998, v. 258–263, p. 1209–1215.
10. R.L. Klueh, D.S. Gelles, S. Jitsukawa, A. Kimura, G.R. Odette, B. Van der Schaaf, M. Victoria. Ferritic/martensitic steels – overview of recent results // *J. Nucl. Mat.* 2002, v. 307–311, p. 455–465.
11. S. Ukai, T. Nishida, K. Kaneda, T. Okuda, M. Fujiwara, K. Asabe and S. Hagi. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fast reactor core application // *The fourth Japan – China symposium on Materials for Advanced Energy Systems & Fission and Fusion Engineering* '96.
12. R.L. Klueh, P.J. Maziasz, I.S. Kim, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, N. Hashimoto et al. Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel // *J. Nucl. Mat.* 2002, v. 307–311, p. 773–777.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ МЕТАЛУРГІЇ РОЗПИЛЕНИХ ТА ШВИДКОЗАГАРТОВАНИХ ПОРОШКІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ОБОЛОНОК ТВЭЛІВ З ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ ОКСИДАМИ (ДУО) ЖАРОМІЦНИХ ФЕРИТНО-МАРТЕНСИТНИХ СТАЛЕЙ (ЧАСТИНА I)

В.С. Агеев, А.А. Нікітіна, В.В. Сагарадзе, Б.В. Сафронов, А.П. Чуканов, В.В. Цвелев

Розглянуто технологічну схему й оптимальні режими твердофазного легування ферритно-мартенситних сталей нанодисперсними оксидами иттрія. Наведено результати дослідження структури й фізико-механічних властивостей дослідчених зразків, виготовлених методом компактування порошків жароміцної сталі ЭП-450 ДУО. Показано, що наноструктурирована сталь зберігає досить високе залишкове подовження після холодної деформації на 60%.

USE OF METHODS OF METALLURGY SPRAYED AND FAST QUENCHING POWDERS FOR MANUFACTURING ENVIRONMENTS FUEL TUBES FROM DISPERSION-STRENGTHENED OXIDES (DSO) HEAT RESISTING FERRITIC-MARTENSITIC STEELS (P.1)

V.S. Ageev, A.A. Nikitina, V.V. Sagaradze, B.V. Safronov, A.P. Chukanov, V.V. Tsvelev

The technological circuit and optimum modes hardphase alloying ferritic-martensitic nanodispersion yttrium oxide is considered. Results of research of structure and physicomachanical properties of the pre-production models made by a method compacting of powders of heat resisting steel ЭП-450 DSO are resulted. It is shown, that nanostructured steel keeps high enough residual lengthening after cold deformation on 60 %.