ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА АНТИКОРРОЗИОННОЙ НАПЛАВКИ ДЛЯ КОРПУСОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000 МЕТОДАМИ ДИФРАКЦИИ И МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, В.В. Рунов, О.П. Смирнов, ПИЯФ им. Б.П. Константинова НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

> Б.З. Марголин, А.М. Морозов, Н.Е. Пирогова. ФГБУ «ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург

> > 24 сентября 2015 г.

Цель исследований

В работе представлены результаты изучения наноструктуры и магнитных свойств исходных необлученных конструкционных аустенитных нержавеющих сталей типа Х20Н10Г2Б, применяемых для изготовления антикоррозионной наплавки и внутрикорпусных устройств энергетических ядерных реакторов, неразрушающими методами нейтронографии и рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

- В настоящее время в российской атомной энергетике актуальной проблемой является продление сроков службы корпусов реакторов на действующих и стоящихся блоках АЭС.
- Применяемый в настоящее время путь решения этих проблем заключается в применении восстановительной термической обработки критических зон корпусов реакторов (отжиг корпусов ВВЭР-1000 при температурах 560±15°С).
- К числу материалов корпуса реактора, подвергаемых воздействию восстановительного отжига, относится антикоррозионная наплавка и материал внутрикорпусных устройств (базовая композиция материалов X20H10Г2Б и X18H10T соответственно).
- Существующий опыт применения наплавки относится к реакторам типа ВВЭР-440, корпуса которых отжигали при температурах не выше 470°С. Характер структурных превращений, происходящих в данных материалах и воздействующих на их механические, коррозионные свойства, радиационное охрупчивание, остается до конца невыясненным.
- Системные механические и физико-химические исследования наплавки были начаты в ФГБУ «ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург (Б.З. Марголин, А.М. Морозов и др.)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АНТИКОРРОЗИОННОЙ НАПЛАВКИ Табл. 1. Химический состав

металла

антикоррозионной наплавки

лента Св-4Х20Н10Г2Б (масс. %)

Сертификат №88-87 Партия № 47606
08,5
0,05
0,69
0,003
0,007
1,54
18,5
9,8
0,89
0,02

Образцы антикоррозионной наплавки, изготовленной в ОАО « Ижорские заводы», были представлены ЦНИИ КМ «Прометей». Для изготовления наплавки применяли ленту из аустенитной стали Св-04Х20Н10Г2Б с

основными легирующими составляющими: 18.5 % масс. хрома и 9.8 % масс. никеля. Толщина наплавки до 10 мм

В сталях всегда присутствуют примеси, которые делятся на 4 группы:

1.Постоянные (Si, Mn, S, P);

2. Специальные (Cr, Ni, Nb, Co, Al) для получения необходимых свойств;

3. Скрытые примеси – газы (N₂,O₂,H₂);

4. Случайные примеси.

Хром (Cr). Основным легирующим элементом в сталях является хром. Содержание больших количеств хрома делает сталь нержавеющей и обеспечивает устойчивость магнитных свойств. На поверхности металла хром образует защитную плёнку, превращаясь в оксид хрома.

Сопротивление коррозии напрямую зависит от содержания хрома: при его содержании 13% и выше сплавы являются нержавеющими в обычных условиях и в слабоагрессивных средах. При более высоком содержании хрома (17%) сталь становится коррозионностойкой.

Хром повышает прокаливаемость и способствует получению высокой и равномерной по объему твердости стали.

Никель (Ni). Никель стабилизирует аустенитную фазу. Присутствие никеля при его содержании (8–10) % ведет к тому, что аустенитная фаза в стали сохраняется и при комнатной температуре. Введение в хромистые стали никеля значительно повышает ее прочность. Никель обеспечивает хорошую пластичность и вязкость, повышает прокаливаемость, оказывает влияние на изменение коэффициента теплового расширения и способствует получению высокой и равномерной по объему твердости стали.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА НАПЛАВКИ С КОЛЬСКОЙ АЭС (стандартный + доп. отжиг при 670°С)



Структура металла наплавки: а– кристаллиты немагнитной γ-фазы железа (γ-Fe, ГЦК,); размеры кристаллитов Δ=(15-30) нм, ℓ от 60 до 200 нм с включениями прослоек магнитной δ-фазы железа (δ-феррита, ОЦК,), длина до размеров кристаллита, ширина (2-10) мкм;

b – Более подробная структура прослойки. Карбид хрома (Cr₂₃C₆) со сложной с кубической решеткой лежит сплошными цепочками на границе кристаллитов γ-Fe и прослойки δ –Fe, или образует скопления размером до 1 мкм.

Немагнитная σ-фаза железа (FeCr) с тетрагональной решеткой встречается одиночными отдельно лежащими включениями размером (5-8) мкм.

Температурный интервал стабильности σ-фазы – (440-820)°С.

Режимы обработки образцов наплавки в ЦНИИ КМ «Прометей»

№ образца	Режим отпуска образцов наплавки						
	Температура/время штатного отпуска на Ижорском заводе (штатная технология)	Температура/ время доп.отпуска	Режим охлаждения				
31	(620±10)°С/ 9,5 часов (650±10)°С/ 10 часов	Не было доп. отпуска.	Медленное охлаждение на воздухе со скоростью 12ºC/час				
11	(620±10)°С/ 9,5 часов (650±10)°С/ 10 часов	475°С /100 час (ВВЭР-440. Корпуса реакторов этого типа отжигали при температуре <i>T</i> _{отп} =475°С в течение 100 час)	Данные по скорости охлаждения на воздухе не сохранились.				
13	620±10)°С/ 9,5 часов (650±10)°С/ 10 часов	560°С/100 час	Быстрое охлаждение на столешнице на воздухе				
Б31	620±10)°С/ 9,5 часов (650±10)°С/ 10 часов	650°С /40 час	Нет данных по охлаждению				
103	620±10)°С/ 9,5 часов (650±10)°С/ 10 часов	680°С/50 час	Охлаждение с печью на воздухе				

Методы исследований на пучках реактора ВВРМ

Надатомную структуру наплавки изучали методом малоуглового рассеяния неполяризованных нейтронов ($\lambda = 3 \text{ Å}$, $\Delta\lambda/\lambda = 0,3$) в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0,03-0,8 \text{ нм}^{-1}$ на дифрактометре «Мембрана-2». Рассеянные нейтроны регистрировали детектором, состояшим из 41 ³Не-счетчика в диапазоне углов $-2^{\circ} \le \theta \le +2^{\circ}$. Источниками рассеяния являются наноразмерные неоднородности плотности в стали (включения фаз, поры в объеме и на границах зеран. (Лебедев В.М.).

- Магнитную структуру образцов изучали на малоугловом дифрактометре поляризованных нейтронов «Вектор» (диапазон длин волн λ=7÷12 Å, Δλ/λ=0,1–0,25). Поляризация падающих на образец нейтронов P₀ > 95% (Рунов В.В.)
- Нейтронографические измерения проводились на 48-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре. Измерения были сделаны на пучке монохроматических нейтронах с длиной волны λ=1,363 Å при комнатной температуре (Смирнов О.П.).

Фазовый состав - измерения на 48-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре (О.П. Смирнов).





. Дифрактограммы для различных образцов наплавки

Угловое расположение брегговских пиков для фаз железа Для γ–фазы (аустенит) все индексы Миллера четные или нечетные, а для δ–фазы*(*феррит) – сумма индексов четная

Аустенит, ү-Fe, ГЦК, а=3,5918 Å		Феррит, а-Fe, ОЦК, а=2,9333 Å					
20, град	Индексы Миллера			20, град	Индексы	Миллер	pa
	Н	K	L		Н	K	L
38,364	1	1	1	38,356	1	1	0
44,593	2	0	0	55,365	2	0	0
64,899	3	2	0	69,359	2	1	1
77,977	3	1	1	82,144	2	2	0
82,165	2	2	2	94,539	3	1	0
98,718	4	0	0	107,156	2	2	2
111, 561	3	3	1				
116, 069	4	2	0				

Наблюдаемые пики относятся к дифракции нейтронов от гранецентрированной кубической решетки (ГЦК), т.е. измерения показали, что в исследованных образцах антикоррозионной наплавки в основном наблюдается немагнитная аустенитная γ-фаза железа (γ–Fe; *a*=3,5918 Å).

Магнитная структра наплавки на дифрактометре Вектор - В.В. Рунов



Зависимость относительной поляризации нейтронов *P*/*P*₀ от величины магнитного поля *H* для образцов антикоррозионной наплавки с различной дополнительной обработкой (Ш/О)+Д/О

Измерения, проведенные на пучке поляризованных нейтронов дифрактометра «Вектор» (поляризация $P_0 > 95$ %) показали наличие во всех образцах магнитных фаз, которые ответственны за деполяризацию нейтронов $DP = (1 - P/P_0)$.

Можно отметить две особенности:

 образцы антикоррозионной наплавки с различной дополнительной термической обработкой (Д/О) различаются по деполяризации прошедших через них нейтронов, обусловленное наличием в исследованных образцах магнитного

δ-феррита (α-Fe);

2) в целом, сплав, применяемый для изготовления наплавки, магнито-жесткий, поскольку все образцы слабо намагничиваются в магнитном поле до 1 Тл.

Исследования на дифрактометре «Мембрана-2»



Сечение нейтронного рассеяния на образцах антикоррозионной наплавки после их дополнительного отпуска при различных температурах

Аппроксимация данных нейтронного рассеяния



q, nm⁻¹ Зависимости сечений рассеяния σ от переданного импульса *q* для образцов антикоррозионной наплавки, подвергнутых кроме стандартного (С/О) дополнительному отпуску с последующим охлаждением:

Линиями показаны аппроксимации данных функцией

$$\sigma(q) = \sigma_r / [1 + (qr_c)^2]^2 + \sigma_R / q^D$$
, (1)

первое слагаемое связано с объектами, имеющими малый корреляционный радиус *r*_c, а второе – с корреляциями между ними на масштабах *R* ≥ 1/*q*_n, сопоставимых и превышающих обратный минимальный импульс *q*-диапазона.

- Сечение о, отражают суммарную рассеивающую способность ансамбля малых объектов в пределе
- $q \rightarrow 0$ в приближении независимого рассеяния от этих частиц размером $r_c \sim 2$ нм.
- Интерференционные эффекты в рассеянии от частиц, образующих крупные фрактальные агрегаты (размер которых

 $R ≥ 1/q_{min} ~ 10^2$ нм), характеризует параметр σ_R .

На фрактальную природу этих образований указывают значения показателя 3 < *D* < 4, отвечающие рассеянию от фрактальных поверхностей с размерностью *D*_S = 6 - *D* = 2.4 - 2.6 > 2.

Можно полагать, что рассеивающие малые структурные элементы, отличающиеся плотностью длины когерентного рассеяния от таковой для объема зерен и прослоек, концентрируются на их границах, формируя сильно дефектные (фрактальные) поверхности.

Результаты аппроксимации



Зависимости параметров аппроксимации сечений образцов функцией (1) от температуры дополнительного отпуска:

- а) параметр о_R для фрактальных структур размером R_C > 100 нм;
- b) сечение рассеяния <mark>о</mark>, на объектах с малым радиусом корреляции 2< r_c< 3 нм;
- с) показатель фрактальности *D*;
 (*D*_S = 6 − *D* = 2,4 → 2,6)
- d) радиус корреляции малых рассеивающих объектов *r*_c.
 - Красными пунктирными линиями показаны значения параметров, полученные для образца сравнения № 31, который подвергали при изготовлении на «Ижорских заводах» только штатному отжигу

Отпуск при температуре 475°С∎

- Подобные условия дополнительного отпуска сталей, используемых для изготовления антикоррозионной наплавки, применялись ранее для реакторов ВВЭР- 0,032 440, корпуса которых отжигали при температурах не выше 470°С.Эти реакторы 0,028 работали при меньшей внутренней температуре 470°С. 0,024
- Из сравнения с образцом № 31 (стандартный отпуск) видно, что в образце № 11 в результате дополнительного отжига при 475°С происходило активное образование малых объектов радиусом *г*_с < 3 нм.
- При этом частицы образовали более развитые дефектные поверхности, что видно по увеличению параметра о_R и уменьшению показателя *D*.
- Примечательно, что при температурах отпуска выше 475°С не обнаружено подобных структурных изменений. В этих условиях вариации параметров сечений рассеяния в основном противоположны тем, что зафиксированы при температуре 475°С.



- Реакторы ВВЭР–1000 работают при повышенных внутренних температурах, поэтому отжиг корпусов ВВЭР-1000 проводят при температуре (560±15)°С. По этим причинам было важно испытать антикоррозионную наплавку при высоких температурах дополнительного отжига (560–680)°С
- При исследовании образцов наплавки, отожженных при температуре 560°С, количество малых рассеивающих частиц (сечение о_r) вдвое меньше, а их радиус r_c тоже ниже, чем при температуре 475°С.
- С повышением температуры отжига в диапазоне 480–680°С корреляционный радиус малых объектов **г**с возрастает на 40 % (объем частицы в 2,7 раза).

Одновременно суммарное сечение рассеяния ансамбля частиц о_г падает вдвое, что отражает уменьшение их численной концентрации пропорционально отношению **σ_г/r_c**⁶ в 15 раз.

Более того, величина сечения **о**_г приближается к значению для исходного образца сравнения № 31, прошедшего только первичный заводской отжиг.

Та же тенденция наблюдается и для сечения рассеяния на больших структурах о_R. Оно уменьшается практически вдвое, демонстрируя ослабление когерентного рассеяния от фрактальных структур, образуемых малыми частицами.

При этом фрактальные поверхности из частиц становятся более гладкими, что видно по увеличению показателя степени $D \sim 3,4 \rightarrow 3,6$. ($D_S = 6 - D = 2,6 \rightarrow 2,4$)

Отпуск при температурах выше 475°С.



Сравнение с отжигом корпусов реактора ВВЭР-1000.

- Полученные результаты по структуре антикоррозионной наплавки согласуются с данными работы (Гурович, Штромбах), в которой было показано, что наибольшая эффективность восстановления структурного состояния и свойств стали, используемой для изготовления корпуса реактора ВВЭР-1000, достигается в ходе его отжига при 565°С в течение 100 часов.
- В ней было показано, что при таких условиях восстановительного отжига сталей корпуса реактора наблюдалось не только исчезновение радиационно-индуцированных изменений наноструктуры стенок реактора, но и значительное растворение сегрегаций фосфора, выделившихся на границах кристаллитов (Гурович, Штромбах).
- Из поведения определенных нами параметров видно, что отжиг наплавки при температурах выше 560°С нецелесообразен, т.к. ведет к росту размера малых частиц r_c, формирующих более гладкие поверхности (увеличение показателя фрактальности D), что может приводить к ослаблению связей между кристаллитами с потерей прочностных свойств материала.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- В сталях антикоррозионной наплавки обнаружены малые объекты с корреляционными радиусами r_c~2–3 нм, образующие фрактальные структуры с масштабами R_c > 100 нм, и зафиксировано уменьшение сечения рассеяния при дополнительной термообработке как для отдельных малых объектов, так и для фрактальных структур большого размера.
- Показано, что при различных температурах отжига малые объекты формируют структуры на границах кристаллитов в виде дефектных поверхностей, имеющих фрактальную размерность D_S = 6 – D = 2,4–2,6.
- Для металла антикоррозионной наплавки корпуса реактора ВВЭР-1000, дополнительно отожженного при температуре 475°С, отвечающей штатным условиям отжига наплавки для реакторов ВВЭР-440, обнаружено значительное увеличение сечения рассеяния для структур размером менее 3 нм, что отражает особенности свойств указанных материалов и специфику нанесения антикоррозионной наплавки.
- При дополнительном отжиге антикоррозионной наплавки, проводимом при высоких температурах, характерных для реактора ВВЭР–1000, значительного увеличения количества структур размером до 3 нм не наблюдалось.
- Согласно результатам нейтронографических исследований и измерений рассеяния поляризованных нейтронов в изученных образцах антикоррозионной наплавки кроме аустенитной немагнитной γ–фазы стали имеются следы магнитной δ–фазы железа (α–феррита).
- Надатомная наноструктура антикоррозионной наплавки определяется условиями (температурой/продолжительностью) дополнительного отжига и режимами охлаждения.

Благодарю за внимание