

Раздел третий

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

УДК 669.71:620.19

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА САВ-1 ПОСЛЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ В АКТИВНОЙ ЗОНЕ РЕАКТОРА ВВР-К И ХРАНЕНИЯ В ВОДНОМ БАССЕЙНЕ

О.П. Максимкин, А.В. Яровчук, Д.С. Аулова, Л.Г. Турубарова, С.В. Карбышева

ДГП ИЯФ НЯЦ РК, Алматы, Казахстан

E-mail: maksimkin@inp.kz

Исследована коррозионная стойкость материала тепловыделяющих сборок исследовательского реактора ВВР-К - низколегированного алюминиевого сплава САВ-1. Представлены данные мониторинга о состоянии поверхности оболочки стержня автоматического регулирования и стержня-вытеснителя после полного срока эксплуатации в активной зоне реактора и длительного вылеживания во временном водном бассейне. Установлены закономерности развития коррозии в материале, облученном различным флюенсом нейтронов.

ВВЕДЕНИЕ

Для утилизации и переработки отработавшего топлива атомного реактора необходима подробная информация не только о текущем состоянии отработавших ТВС, помещенных во временные водные хранилища, но и данные о возможности дальнейшего перезахоронения конструкций в сухие хранилища на сверхдлительные сроки. Как свидетельствуют многочисленные литературные данные, несмотря на довольно жесткий контроль над режимом воды в бассейне, штатные инспекции состояния поверхности оболочек тепловыделяющих сборок позволяют выявить наличие очагов коррозии, которые повышают риск разрушения [1-3]. Причины, вызывающие появление коррозионных дефектов, заключаются не только в возможных механических повреждениях твэлов при выгрузке и перемещении, но являются результатом непосредственного влияния нейтронного облучения на структуру и коррозионную стойкость материала.

В настоящей работе приводятся данные мониторинга состояния поверхности оболочки стержня автоматического регулирования и стержня-вытеснителя, выполненного из низколегированного алюминиевого сплава САВ-1, после эксплуатации в активной зоне и длительного хранения в водном бассейне – отстойнике исследовательского реактора ВВР-К, а также результаты исследований коррозионной стойкости сплава САВ-1 после нейтронного облучения различным флюенсом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования явились оболочка стержня автоматического регулирования и стержень-вытеснитель реактора ВВР-К, которые эксплуатировались в активной зоне с 1968 по 1997 год, а затем в течение 6 лет находились в воде

бассейна-отстойника. На рис. 1 приведен внешний вид ТВС и схема расположения стержня автоматического регулирования (АР) и стержня-вытеснителя в нейтральном положении в активной зоне реактора. Ввиду неодинаковых условий эксплуатации верхнего и нижнего концов стержня АР и стержня-вытеснителя, образцы, вырезанные из них, получили различный флюенс нейтронного облучения: $\sim 10^{17}$ и $\sim 1,3 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² соответственно.

При этом максимальная скорость радиационного повреждения составляла $2,6 \cdot 10^{-8}$ сна/с, максимальная повреждающая доза $\sim 5,6$ сна.

Для сравнения в качестве исходного необлученного материала использовали образцы, изготовленные из трубки-оболочки САВ-1 стержня автоматического регулирования в состоянии поставки. Исследования коррозионной стойкости сплава САВ-1 (химический состав, вес.%: Al - 97,8; Mg - 0,5...0,9; Si - 0,6...1,2; Ni - 0,03; Ti - 0,01; Fe - 0,05; Cu - 0,01; Zn - 0,03) осуществляли по методике ускоренных испытаний в хлорсодержащей среде (0,1N FeCl₃) при комнатной температуре [4]. Лабораторные эксперименты по изучению коррозии проводили на образцах с размерами 5,0x6,0x2,0 мм в агрессивном растворе с выдержкой по 2 ч (ГОСТ 9.911-89). После каждого цикла коррозионного воздействия образцы вынимали из раствора, очищали, высушивали и производили измерение массы на электронных аналитических весах марки KERN-770 с точностью измерения 0,0001 г.

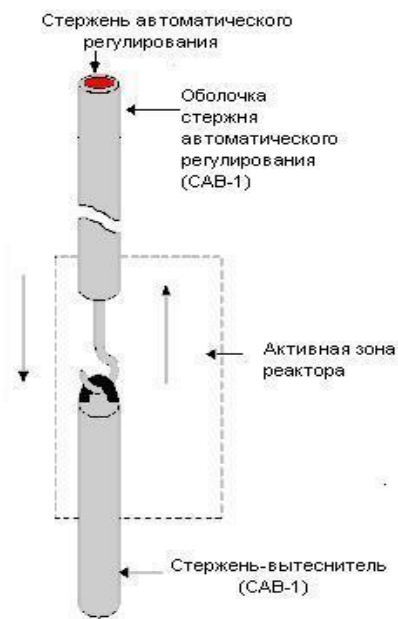
Критерием оценки скорости коррозии служил положительный массовый показатель коррозии, определяемый как отношение потерь массы образца к площади рабочей поверхности. Проведена оценка стандартных электродных потенциалов (E_0) сплава САВ-1 в облученном и необлученном состояниях, определяемая относительно обратимого потенциала водородного электрода, получены анодные

поляризационные кривые при изменении внешнего потенциала на электроде в диапазоне от $-1,0$ до $+3,0$ В со скоростью развертки 2 В/ч. Измерения

микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 50 г.



a



б

Рис. 1. Внешний вид ТВС (а) и схема расположения стержня автоматического регулирования (АР) и стержня-вытеснителя в нейтральном положении в активной зоне реактора ВВР-К (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальный осмотр внешней поверхности оболочки стержня автоматического регулирования после эксплуатации и хранения в водном бассейне позволил установить наличие повреждений различного вида по всей высоте стержня (рис. 2). Часть повреждений в виде продольных царапин носит явно механический характер и, по всей видимости, явилась результатом перемещений стержня в активной зоне реактора, другая часть повреждений в виде отшелушиваний и язв относится к локальному виду коррозии. В ходе осмотра анодированного поверхностного слоя оболочки установлено, что изначально светло-зеленый цвет покрытия сохранился лишь на верхнем слабооблученном конце стержня (см. рис. 2,а).



а

б

Рис. 2. Внешний вид поверхности оболочки стержня автоматического регулирования после эксплуатации и длительной выдержки во временном водном хранилище реактора ВВР-К

Поверхность нижней сильнооблученной части оболочки окрашена в желто-коричневый цвет (см. рис. 2,б), что обусловлено присутствием тонкой (~ 10 мкм) оксидной пленки золотистого цвета,

сквозь которую просвечивает структура матрицы. Там же обнаружены изъявления, размеры и количество которых в нижней части стержня больше, чем в верхней.

Металлографические исследования поперечного разреза оболочки стержня позволили установить, что в результате эксплуатации и вылеживания произошли структурные изменения как в самом защитном слое оболочки, так и в матричной основе (рис. 3). Измерения толщины защитного слоя оболочки стержня автоматического регулирования показали, что произошло утонение покрытия, которое составило почти 30%. В отдельных участках в зоне контакта матрицы с покрытием без применения химического травления просматривается поликристаллическое строение сплава. Наличие утолщенных границ зерен свидетельствует о проявлении в матрице процессов радиационно-стимулированного старения, в результате которого повышается склонность сплава к межкристаллитной коррозии (см. рис. 3,б).

Экспериментальное измерение микротвердости (Нц) необлученного материала оболочки выявило, что прочность защитного покрытия довольно высока и составляет 466 кг/мм², в то время как твердость матричной основы равняется $44,2$ кг/мм². После облучения стержня до флюенса $\sim 10^{17}$ нейтр./см² верхние его участки заметно увеличили свою твердость, значения микротвердости (Нц) защитного покрытия и матрицы оболочки оказались равными 460 и 83 кг/мм² соответственно. В то же время на участках, где поверхность сплава под пленкой была матовая, микротвердость сплава оказалась

несколько выше и составила 108 кг/мм^2 . На участках, где матрица была блестящей, показатели микротвердости оказались на 25 кг/мм^2 меньше. Участки стержня, которые получили повышенную дозу облучения (нижний конец оболочки) имели меньшую твердость защитного слоя и более

высокие показатели сплава. Для защитного слоя значения микротвердости составили $\sim 190 \text{ кг/мм}^2$, что почти в 2,5 раза меньше показателей необлученного стержня, матрицы - $\sim 122 \text{ кг/мм}^2$, что, напротив, выше значений, характерных для необлученного сплава САВ-1.

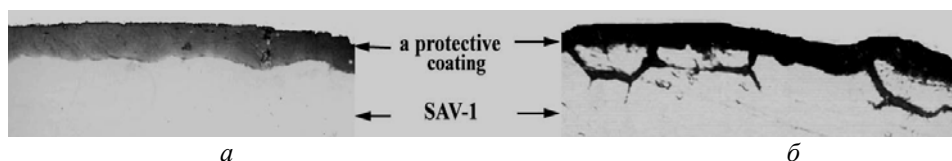


Рис. 3. Структура поперечного разреза оболочки стержня автоматического регулирования: а – до облучения; б – после облучения

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе эксплуатации и хранения отработанных конструкций атомного реактора происходят изменения состояния поверхности и прочностных характеристик защитного покрытия и материала стержня. Установлено, что защитное покрытие стержня снижает свои прочностные показатели, в то время как показатели твердости основы стержня - сплава САВ-1 после нейтронного воздействия возрастают. Обнаружены коррозионные дефекты не только на поверхности защитного слоя, но и в матричной основе стержня, под покрытием. Коррозия проявляется на границах поликристаллов и носит характер межкристаллитных повреждений. Степень коррозионного поражения стержня на различных участках по высоте неодинакова и зависит от величины флюенса нейтронного облучения, которую получил материал в процессе эксплуатации.

Поскольку явлению межкристаллитной коррозии обычно предшествуют процессы локальной коррозии [5-7], нами проведены исследования особенностей проявления питтинговой коррозии на образцах сплава САВ-1 в состояниях необлученном и облученном различным флюенсом нейтронов. В соответствии с полученными экспериментальными данными установлено, что образцы сплава САВ-1, получившие большую дозу нейтронного облучения, корродируют сильнее, по сравнению со слабооблученным материалом (рис. 4). При этом различие в значениях скорости коррозии при одинаковом времени выдержки 370 ч в агрессивном растворе составляет почти $\sim 46\%$.

Для установления условий возникновения и развития питтинговой коррозии в низколегированном алюминиевом сплаве САВ-1 проведены исследования электрохимического потенциала и получены анодные поляризационные кривые. На рис. 5 приведены анодные поляризационные кривые для образцов необлученных и облученных, вырезанных из верхнего и нижнего концов оболочки стержня АР. Из сопоставления кривых видно, что различия в коррозионном поведении образцов проявляются уже с первых моментов действия агрессивного раствора.

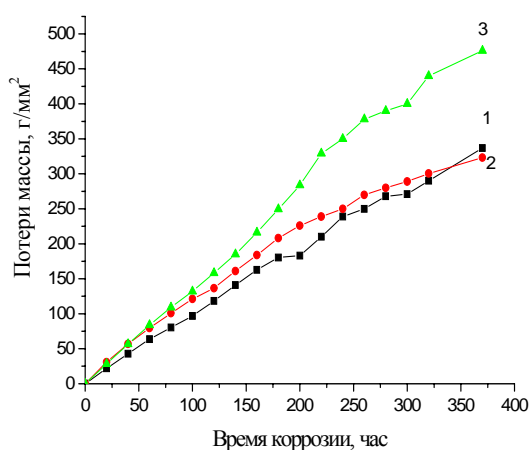


Рис. 4. Зависимость потери массы образцов сплава САВ-1 в состоянии необлученном (1) и после облучения потоком нейтронов с флюенсом: 10^{17} (2); 10^{22} нейтр./см² (3) в растворе $0,1NFeCl_3$

Значение электродного потенциала сплава в исходном состоянии сдвинуто в положительную сторону по сравнению с потенциалом облученного сплава. Это свидетельствует о том, что в исходном необлученном состоянии сплав САВ-1 меньше подвержен коррозии в хлорсодержащем растворе, чем после облучения. Показатели стандартного потенциала и анодного тока в начальный момент времени действия агрессивного раствора минимальны. Для сплава САВ-1 в исходном необлученном состоянии стандартный электродный потенциал имел значение $-0,838 \text{ В}$, для слабооблученного материала $-0,875 \text{ В}$, для сильнооблученного $-0,874 \text{ В}$. На анодных поляризационных кривых сильно- и слабооблученного сплавов в области напряжений от $-0,3$ до $+0,3 \text{ В}$ наблюдается значительный рост показателей анодного тока, что характерно для металла, находящегося в термодинамически неустойчивом состоянии, поверхность которого интенсивно растворяется (см. рис. 5).

С ростом напряжения обнаруживается непродолжительный период активно-пассивного состояния, где наряду с процессом активного растворения металла происходит образование пассивной пленки гидроксида металла.

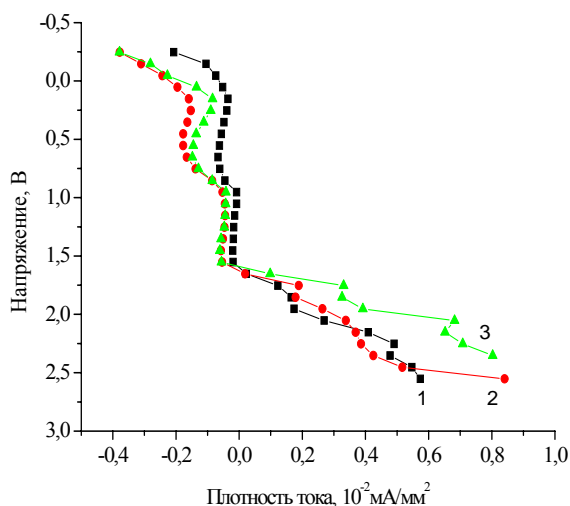


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые сплава САВ-1 в необлученном состоянии (1), после нейтронного облучения флюенсом: 10^{17} (2) и 10^{22} нейтр./см² (3)

Период активно-пассивного состояния (первый отрезок кривой) у необлученного материала самый короткий. Точка первого перегиба на анодных поляризационных кривых определяет значение равновесного потенциала формирования гидроксида алюминия на поверхности алюминиевого сплава [5-7]. У сильнооблученного материала точка первого перегиба на анодной кривой расположена правее, чем у слабооблученного, к тому же на первом участке виден реверсивный ход кривой (см. рис. 5, крив. 3), что свидетельствует об интенсивном пассивировании поверхности за счет образования гидроксидной пленки.

При напряжении $\sim 0,9$ В для сплава САВ-1 наступает стадия пассивного состояния поверхности металла, которая отмечается на всех кривых отрезком полной независимости тока от приложенного напряжения.

Однако у необлученного материала можно отметить наличие двух периодов пассивного состояния металла: в области значений напряжения от 0,5 до 0,75 В и от 0,9 до 1,6 В (см. рис. 5, крив. 1). Завершается период полной пассивации металла потенциалом питтингообразования (1,6 В), при котором в отдельных точках поверхности металла происходит взаимодействие адсорбированных активизирующих хлор-ионов с пассивной пленкой. Количество сформировавшихся дефектов на поверхности материала и локальность процесса коррозии связана с неомогенностью поверхности и самой оксидной пленки. Несовершенство пассивной пленки может быть вызвано наличием различных структурных дефектов таких, как границы зерен, включения упрочняющей фазы, пониженное или повышенное содержание легирующих элементов в локальных объемах. Несмотря на то, что величина напряжения питтингообразования одинакова для материалов необлученного и облученного ($\sim 1,6$ В), кинетика анодного процесса в питтинге изменяется во времени различно. Последний, завершающий участок кривой анодной поляризации

сильнооблученного сплава расположен выше других (см. рис. 5, крив. 3), что свидетельствует о более интенсивной скорости развития питтингов. На данном отрезке кривой анодной поляризации отмечаются участки с постоянным значением тока, появление которых обусловлено временной пассивацией зародышей питтингов, после которого наступает период самопроизвольной репассивации и повышения коррозионной активности среды в питтингах. Развитие питтингов переходит в фазу устойчивого роста.

Исследования сформировавшихся на поверхности материала питтингов после различного времени действия агрессивного раствора, позволили установить особенности их формирования в материале с различным флюенсом нейтронного воздействия. В таблице приведены численные данные эволюции питтингов на поверхности образцов сплава САВ-1. Видно, что при малом времени коррозии (28 ч) на поверхности образцов, облученных до флюенса 10^{17} нейтр./см², питтинги увеличиваются в ширину более интенсивно, чем в глубину, а при времени коррозии 52 ч происходит резкое увеличение глубины питтингов. У сильнооблученного материала (флюенс 10^{22} нейтр./см²) питтинги растут практически равномерно как в глубину, так и в ширину.

Кинетика развития питтингов на поверхности сплава САВ-1 после нейтронного облучения различным флюенсом

Облучение	Время коррозии, ч	Глубина питтингов, мкм	Диаметр питтинга, мкм
Флюенс 10^{17} нейтр./см ²	28	266	437,5
	52	625	188
Флюенс 10^{22} нейтр./см ²	28	230	363,6
	52	230	280,3

На рис. 6 приведены фотографии вида коррозионных дефектов, образованных на поверхности сплава САВ-1 после нейтронного воздействия (флюенс 10^{17} нейтр./см²). Видно, что, появившись на поверхности материала, питтинги распространяются главным образом в глубину образца. Для материала, получившего больший флюенс облучения, подобная картина не наблюдалась. Коррозия материала происходит главным образом в результате появления новых очагов и слияния мелких питтингов в крупные язвы.

Полученные данные свидетельствуют о неодинаковой кинетике развития питтингов у слабооблученных и сильнооблученных образцов, которая определяется различным структурно-фазовым состоянием материала и склонностью к пассивации и репассивации питтингов.

В подтверждение того, что развитие питтинговой коррозии определяется структурными факторами, свидетельствуют данные металлографического анализа облученного материала. На рис. 7 приведены микрофотографии структуры сплава САВ-1 в необлученном состоянии и после различных доз нейтронного воздействия.

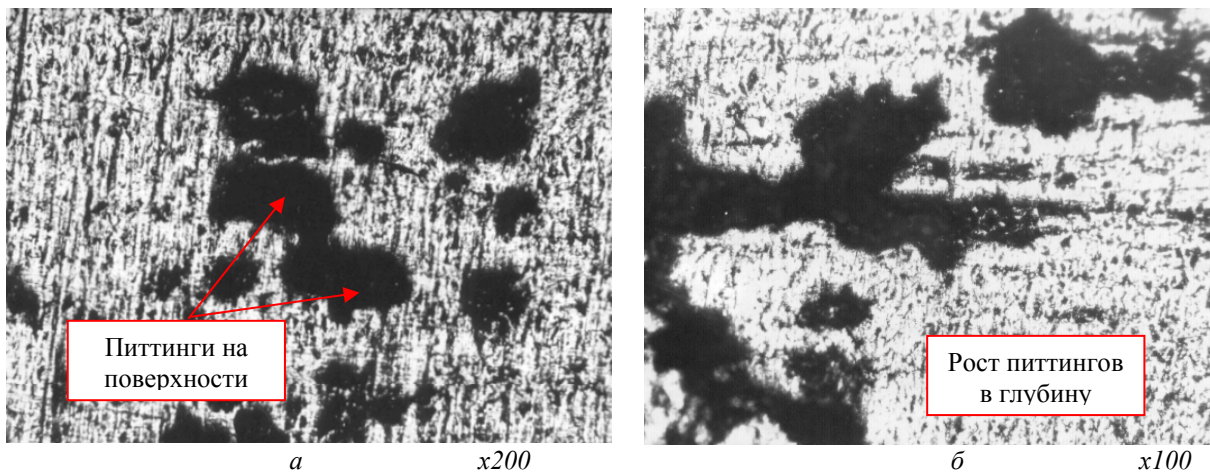


Рис. 6. Вид коррозионных повреждений образца слабооблученного сплава САВ-1 (флюенс 10^{17} нейтр./см²) после 52 ч выдержки в 1 % растворе FeCl₃ сверху (а) и с торца (б)

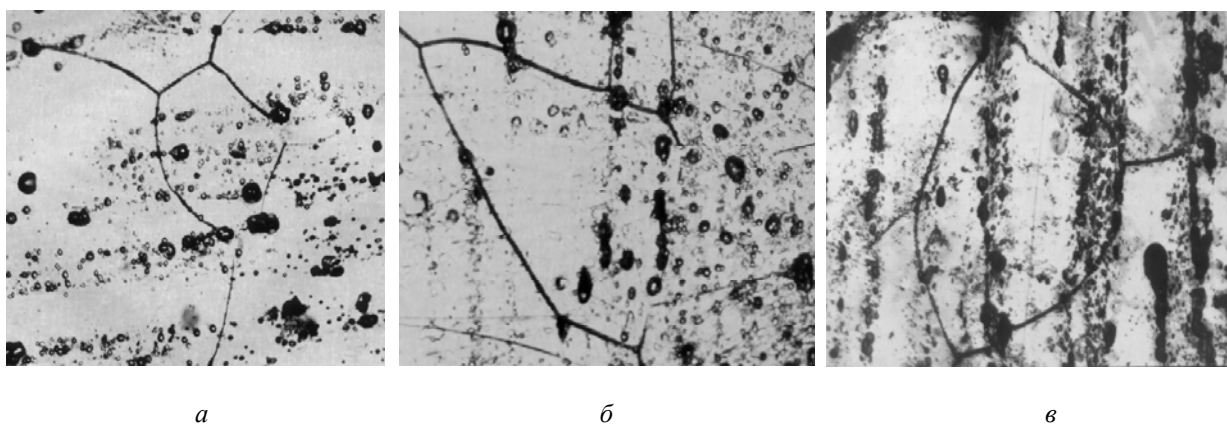


Рис. 7. Структура сплава САВ-1 в необлученном состоянии (а), после облучения флюенсом: 10^{17} (б), 10^{22} нейтр./см² (в), $\times 500$

Обращает на себя внимание тот факт, что после больших доз нейтронного облучения структура сильнооблученного материала характеризуется более крупными включениями упрочняющей фазы (см. рис. 7,в). Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа AMRAY, показали, что после высоких доз нейтронного воздействия наблюдается значительное утолщение границ зерен (рис. 8,б). Структура сплава

после нейтронного облучения повышенной дозой имеет вид, аналогичный термически состаренному сплаву. Большие дозы радиационного воздействия, интенсифицируя процесс старения алюминиевого низколегированного сплава, способствуют формированию термодинамически менее устойчивой системы и тем самым повышают склонность к коррозии радиационно-состаренного сплава САВ-1.

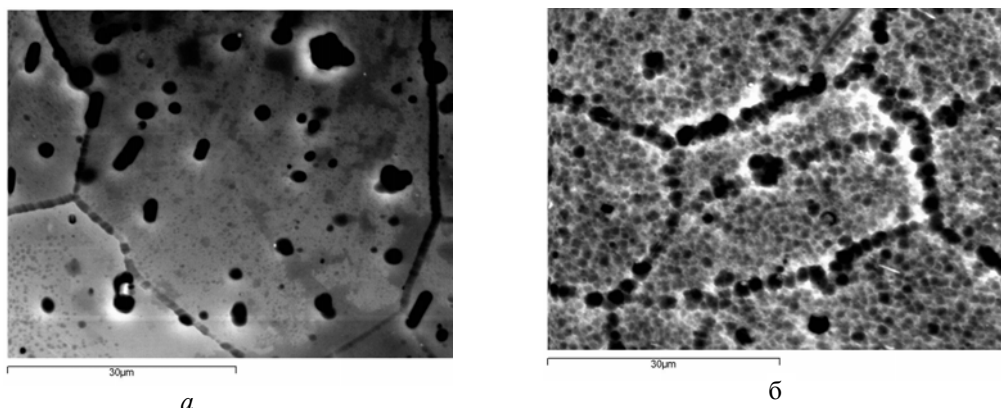


Рис. 8. Структура сплава САВ-1 после нейтронного воздействия флюенсом: 10^{17} а) и 10^{22} нейтр./см² (б)

Анализ распределения магния в матрице алюминиевого сплава, проведенный с помощью приставки «Qwantum» к растровому электронному

микроскопу, позволил установить, что при максимальном флюенсе (10^{22} нейтр./см²) наблюдается увеличение концентрации данного

легирующего элемента в отдельных участках матрицы и снижение его вблизи границ зерен. Это подтверждает факт влияния больших доз облучения на процесс старения материала, при котором наблюдается перераспределение легирующих элементов, рост и коагуляция включений [8]. Структурное состояние материала, в свою очередь, непосредственным образом оказывает влияние на коррозионные свойства сплава. Нестабильность структуры, порожденная термодинамической неустойчивостью сплава вследствие нейтронного облучения, является основной причиной снижения коррозионной стойкости материала после высокой дозы облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты мониторинга состояния оболочки стержня автоматического регулирования и стержня-вытеснителя из низколегированного алюминиевого сплава САВ-1 показали, что после эксплуатации в активной зоне и длительного хранения в водном бассейне – отстойнике реактора ВВР-К - в поверхностном защитном слое оболочки стержня автоматического регулирования и в глубине сплава имеются коррозионные дефекты. Развитие коррозии в матричной основе обусловлено структурными изменениями, которые вызваны радиационно-стимулированным процессом старения материала, сопровождающимся перераспределением легирующих элементов, коагуляцией включений, их миграцией. Анализ анодных поляризационных кривых сильно- и слабооблученного сплавов позволил установить, что у сильнооблученного материала, более склонного к коррозии, величина анодного тока на начальных этапах действия агрессивного раствора наибольшая. При этом, несмотря на то, что напряжение начала питтингообразования (1,6 В) одинаково для материала в различном состоянии, наблюдалось различие в кинетике развития питтингов. У слабооблученного материала питтинги, появившись на его поверхности, распространялись главным образом в глубину образца, а для материала, получившего большой флюенс, коррозия

происходила за счет появления новых очагов и слияния мелких питтингов в крупные язвы.

Таким образом, коррозионная стойкость алюминиевого сплава САВ-1 определяется его структурным состоянием, которое при различных дозах воздействия нейтронного облучения определяет термодинамическую неустойчивость сплава и кинетику возникновения и развития дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Герасимов, А.И. Громова, Е.С. Головина и др. *Коррозия и облучение*. М.: «Госиздат», 1963, 268 с.
2. П.А. Алькозин, В.В. Герасимов. *Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок*. М.: «Высшая школа», 1963, с. 178-212.
3. Corrosion of Research Reactor Aluminium-Clad Spent Fuel in Water // *International Atomic Agency Wagramer Strasse, 5, IAEA, 1992 г., Vienna, Austria*.
4. А.В. Яровчук, О.П. Максимкин, Т.А. Доронина, О.А. Кутько. Коррозионная повреждаемость облученного сплава САВ-1 – основного конструкционного материала реактора ВВР-К // *Тезисы 5 Конф. «Ядерная и радиационная физика», Алматы, 26-29 сентября 2005 г., с.356-357*.
5. Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. *Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы*. М.: «Металлургия», 1986, с.89-93.
6. В.В. Скорчеллетти. *Теоретические основы коррозии металлов*. Л.: «Химия», 1973, 264 с.
7. Н.П. Жук. *Курс теории коррозии и защиты металлов*. М.: «Металлургия», 1976, 472 с.
8. В.М. Лазаренко, Ю.М. Платов, С.В. Симаков, Л.С. Торопова и др. Структурно-фазовые изменения в разбавленных сплавах алюминия при нейтронном облучении и последующем отжиге // *Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза*. М.: «Наука», 1988, 232 с.

Статья поступила в редакцию 14.04.2010 г.

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ САВ-1 ПІСЛЯ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В АКТИВНІЙ ЗОНІ РЕАКТОРА ВВР-К І ЗБЕРІГАННЯ У ВОДНОМУ БАСЕЙНІ

О.П. Максимкін, А.В. Яровчук, Д.С. Аулова, Л.Г. Турубарова, С.В. Карбишева

Досліджено корозійну стійкість матеріалу тепловідляючих складок реактора ВВР - низьколегованого алюмінієвого сплаву САВ-1. Представлені дані моніторингу про стан поверхні оболонки стрижня автоматичного регулювання і стрижня-витискувача після повного терміну експлуатації в активній зоні реактора і тривалого вилежівання в тимчасовому водному басейні. Встановлені закономірності розвитку корозії в матеріалі, опромінену різним флюенсом нейтронів.

CORROSION RESISTANCE OF SAV-1 ALUMINUM ALLOY AFTER OPERATING IN THE CORE OF THE WWR-K REACTOR AND STORAGE IN THE WATER POOL

O.P. Maksimkin, A.V. Yarovchuk, D.S. Aulova, L.G. Turubarova, S.V. Karbysheva

This work was devoted to study of corrosion resistance of the WWR-K fuel assembly shroud material SAV-1 aluminum alloy. The data of monitoring of surface conditions for the casing an automatic control rod and an ejector rod after full operating in the reactor core and long storage in a temporary water pool were presented. Some regularities of corrosion development in material, irradiated with different neutron fluence were obtained.