

УДК 621.039.53

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ ТИПА Cr16–Ni19 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ЗОНЕ МАЛОГО ОБОГАЩЕНИЯ РЕАКТОРА НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2025 г. В. Л. Панченко^{а,*}, И. А. Портных^а, А. Е. Устинов^а

^аАО “Институт реакторных материалов”, г. Заречный, а/я 29, Свердловской обл., 624250 Россия

*e-mail: panchenko_vl@irmatom.ru

Поступила в редакцию 02.08.2024 г.

После доработки 03.09.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Проведены микроструктурные исследования образцов, изготовленных из различных участков оболочек твэлов, после облучения в зоне малого обогащения реактора на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем до повреждающих доз свыше 100 сна. На разных участках скорость генерации атомных смещений изменялась от $0.5 \cdot 10^{-8}$ до $1.6 \cdot 10^{-6}$ сна/с, температура облучения — от 370 до 630°C. Исследовано структурно-фазовое состояние образцов оболочек, показана эволюция состава и морфологии выделений вторых фаз и аустенитной матрицы.

Ключевые слова: твэл, нейтронное облучение, аустенитная сталь типа Cr16–Ni19, микроструктура, радиационно-индуцированные сегрегации, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0015323025010119, **EDN:** BZLOXP

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации в реакторах на быстрых нейтронах материал активной зоны подвергается экстремальным воздействиям температур и высокопоточного нейтронного облучения. Максимальные воздействия испытывает материал оболочек тепловыделяющих элементов (твэлов), от срока службы которого напрямую зависит экономическая эффективность реактора. Основным фактором, ограничивающим длительность работы твэлов, является радиационное распухание оболочек из аустенитной стали [1]. Улучшения стойкости стали типа Cr16–Ni19 в холоднодеформированном состоянии (х.д.), используемой в качестве материала оболочек твэлов, к порообразованию добиваются за счет усовершенствования технологии изготовления оболочек [2, 3].

Помимо генерации вакансий, из которых формируются поры, происходит перераспределение легирующих элементов стали, приводящее к эволюции структурно-фазового состояния, которое определяет физико-механические и коррозионные свойства стали. Поэтому для понимания процессов, приводящих к изменениям свойств конструкционных материалов, для прогноза ресурса эксплуатации изделий из них следует уделять усиленное внимание изучению

эволюции микроструктуры, формирующейся при различных условиях облучения стали (температура, скорость генерации атомных смещений, время).

Ранее были проведены исследования стали типа Cr16–Ni19, используемой в оболочках, изготовленных по более ранней технологии, после облучения в реакторе БН-600 до повреждающей дозы ~95 сна [4].

Цель работы — получение и систематизация экспериментальных данных о структурно-фазовом состоянии аустенитной стали типа Cr16–Ni19 х.д. в оболочках, изготовленных по современной технологии, после облучения в зоне малого обогащения реактора БН-600 в диапазоне температур от 370 до 630°C.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на образцах оболочек четырех твэлов из стали типа Cr16–Ni19 х.д., прошедших эксплуатацию в реакторе БН-600 в зоне малого обогащения в течение 750 эффективных суток. Образцы вырезали из различных по высоте твэлов участков, отличавшихся условиями облучения — температурой и скоростью набора дозы.

Все исследованные образцы условно разбивали на четыре группы в соответствии с

температурой облучения: участок оболочки в районе нижней газовой полости твэлов, расположенный ниже активной части (содержащей топливо) твэла – $\sim 370^{\circ}\text{C}$, низкотемпературный участок ($420\text{--}455^{\circ}\text{C}$), среднетемпературный участок ($485\text{--}550^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературный участок ($570\text{--}630^{\circ}\text{C}$). В каждом температурном диапазоне присутствовали образцы, несколько различающиеся по скорости генерации атомных смещений. Кроме того, был исследован образец оболочки твэла из стали типа Cr16–Ni19 х.д. в необлученном состоянии, изготовленной по той же технологии.

Для электронно-микроскопических исследований из оболочек твэлов вырезали сегменты $\sim 3 \times 3$ мм. Далее сегмент утоняли механически на шлифовальной бумаге до толщины (0.10 – 0.12) мм. Тонкие фольги для микроскопии готовили на установке двухструйной электрополировки TwinJet (Fischione) в охлаждаемом до 16°C электролите состава – (90% CH_3COOH + 10% HClO_4) при напряжении (30–35) В. После электрополировки образцы подвергали дополнительной очистке низкоэнергетичными пучками ионов Ar^+ на установке TEMMill 1050 (Fischione) при ускоряющем напряжении на ионной пушке 300 В.

Исследования проводили на просвечивающем растровом электронном микроскопе высокого разрешения Talos F200X G2 (ThermoFisher Scientific) с разрешающей способностью 0.1 нм в просвечивающем (TEM – Transmitted Electron Microscopy) и растровом (STEM – Scanning Transmitted Electron Microscopy) режимах. Микроскоп дает возможность получать изображения с атомным разрешением и проводить прямые измерения межплоскостных расстояний в кристаллической решетке.

Микроскоп оснащен интегрированной системой Super-X EDS (Energy-Dispersive Spectrometer, ThermoFisher Scientific) для анализа элементного состава материала методом детектирования характеристического рентгеновского излучения, генерируемого пучком электронов, с возможностью регистрации спектра элементов в диапазоне от B5 до Am95 с пределом обнаружения ~ 0.1 мас.%. Поскольку облученный быстрыми нейтронами материал приобрел собственную наведенную активность, в спектре которой преобладают пики марганца и хрома, то при проведении количественного анализа состава матрицы и выделений вторых фаз делали поправку по хрому, при этом марганец из количественной оценки исключали. Применение локального элементного анализа совместно с быстрым фурье-преобразованием (ФП) при обработке изображений кристаллической решетки, полученных в режиме высокого разрешения (ПЭМ ВР), позволяет

проводить идентификацию даже одиночных выделений мелкодисперсных вторых фаз.

Для определения локальной толщины фольги при проведении количественных оценок концентрации различных объектов микроструктуры и элементного состава мелкодисперсных частиц выделений использовали спектрометрию характеристических потерь энергии электронов (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy, Gatan) – измеряли отношение интегральной интенсивности спектра к интенсивности пика нулевых потерь [5, 6].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходное (необлученное) состояние

Сталь типа Cr16–Ni19 х.д. до облучения находилась в аустенизированном состоянии, средний размер зерна ~ 20 мкм, плотность дислокаций $\sim 3.4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Дислокации сформировали ячеистую структуру, средний размер ячеек ~ 0.2 мкм (рис. 1а).

Основные легирующие элементы относительно равномерно распределены по объему материала, из вторых фаз наблюдались только первичные карбонитриды типа $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$. На одной из межзеренных границ, поверхность которой была ориентирована перпендикулярно плоскости снимка, зарегистрирована сегрегация хрома, молибдена и титана, которые замещают Fe и Ni (рис. 1б–г).

Область газовой полости, 370°C

В структуре материала, облученного за пределами активной зоны при температуре $\sim 370^{\circ}\text{C}$ в условиях низкой скорости генерации атомных смещений $G \sim (0.5\text{--}1.1) \cdot 10^{-8}$ сна/с, произошла трансформация дислокационной структуры – вместо ячеек наблюдалась относительно однородная сетка дислокаций (рис. 2а), и сформировались межузельные дислокационные петли Франка с дефектом упаковки (ДУ) внутри [7], залегающие в плотноупакованных плоскостях {111} аустенитной ГЦК-матрицы (рис. 2б). Плотность дислокаций в образцах различных твэлов составила $\sim (5\text{--}10) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, концентрация петель Франка – $\sim (2\text{--}7) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, средний размер петель – (20–36) нм.

Новых фаз не обнаружено, идентифицированы только первичные карбонитриды. Диффузия точечных дефектов, генерируемых в процессе облучения, привела к образованию радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) Ni и Si как на границах зерен (рис. 3а, в, д), так и на дислокациях и петлях Франка (рис. 3б, г, е).

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) показал, что в результате РИС изменился состав

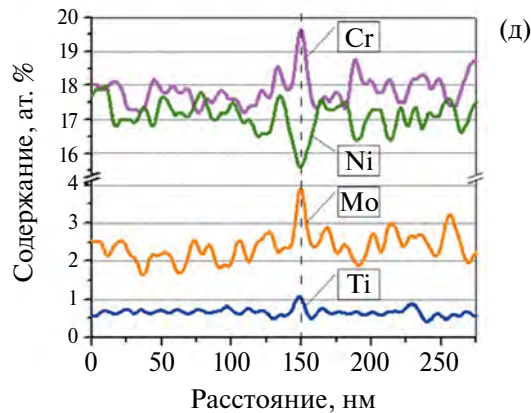
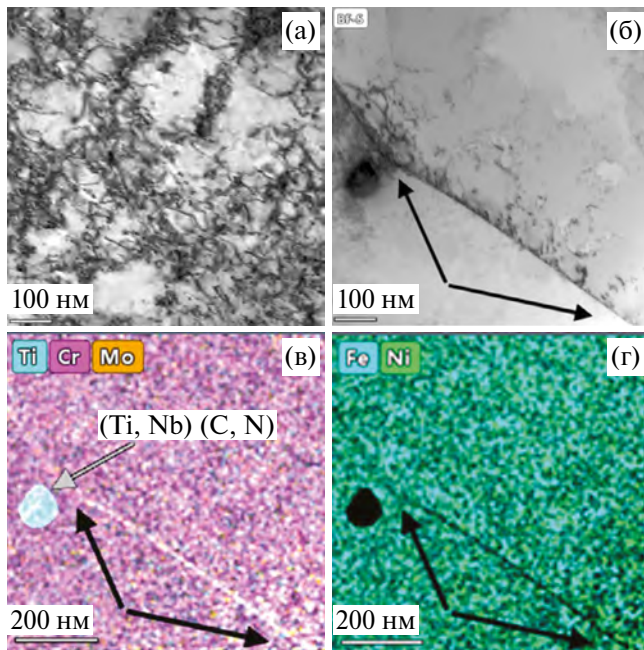


Рис. 1. Микроструктура стали Cr16–Ni19 х.д. в исходном (необлученном) состоянии: (а) ячеистая дислокационная структура; (б–г) сегрегации Cr, Mo, Ti на межзеренной границе (отмечена черными стрелками); (д) – профиль распределения Cr, Ni, Mo, Ti через границу зерен (штриховая линия).

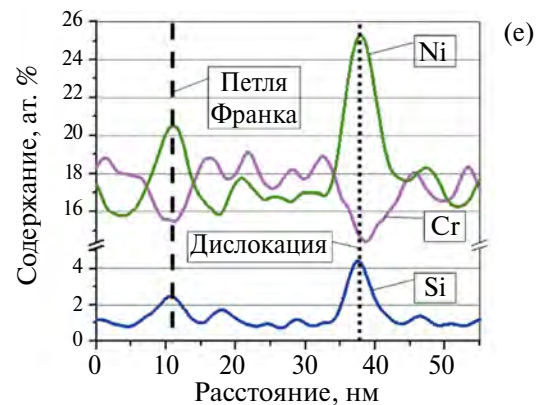
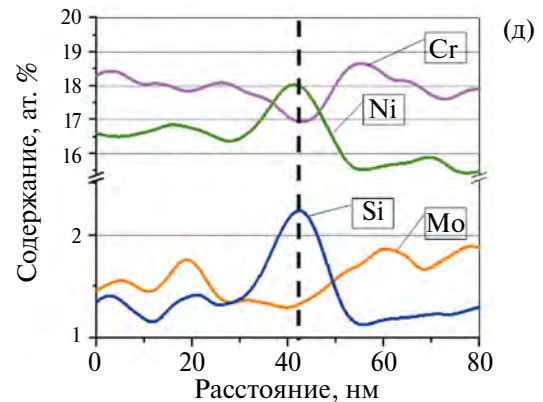
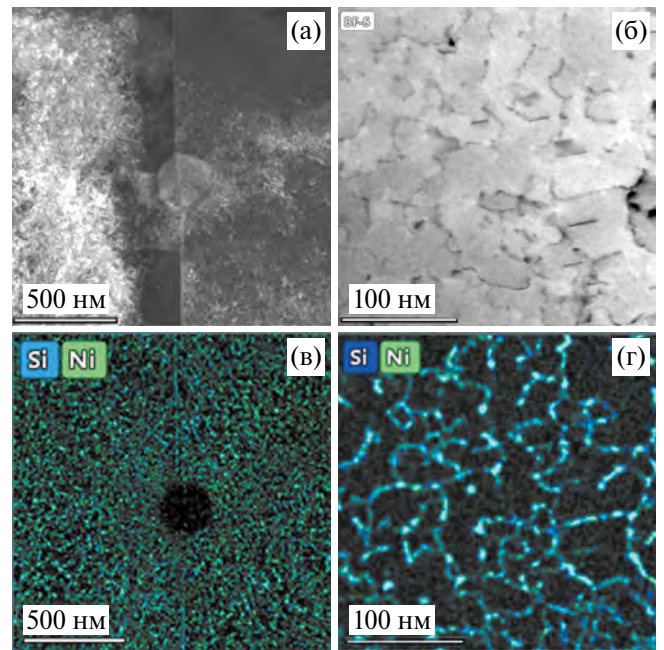


Рис. 3. РИС на границе зерен и дислокациях в стали Cr16–Ni19 х.д. после облучения при температуре $\sim 370^\circ\text{C}$: (а, в, д) соответственно участок межзеренной границы (темнопольное STEM-изображение), смешанная карта и профиль распределения Cr, Mo, Ni, Si через границу (положение границы отмечено штриховой линией на диаграмме), $G \sim 1.1 \cdot 10^{-8}$ сна/с; (б, г, е) соответственно лес дислокаций (светлопольное STEM-изображение), смешанная карта и профиль распределения Si, Ni, Cr через петлю Франка и дислокацию (штриховая и пунктирная линии на диаграмме) в объеме зерна, $G \sim 0.6 \cdot 10^{-8}$ сна/с.

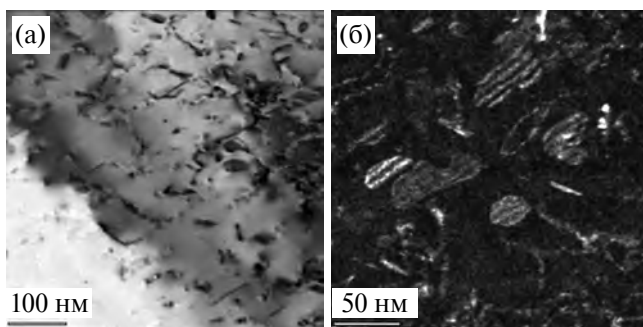


Рис. 2. Дислокационная структура стали Cr16–Ni19 х.д. после облучения, $T_{\text{обл}} \sim 370^\circ\text{C}$, $G \sim 1.1 \cdot 10^{-8}$ сна/с: (а) относительно однородная сетка дислокаций; (б) полосчатый контраст на петлях Франка с дефектом упаковки, темнопольное STEM-изображение.

аустенитной матрицы — доля Si снизилась практически в 2 раза ($\Delta C_{Si} \sim (-45)\%$), незначительно снизилась доля Ni ($\Delta C_{Ni} \sim (-7)\%$), а относительное содержание Cr и Fe, соответственно, увеличилось на $\sim 5\%$ и $\sim 2\%$.

Низкотемпературный диапазон (420–455)°C

В низкотемпературном диапазоне скорость генерации атомных смещений составила $(1.0–1.4) \cdot 10^{-6}$ сна/с. В различных образцах при ПЭМ исследовании наблюдалась относительно однородно распределенная сетка (лес) дислокаций плотностью $\sim (4–6) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и петли Франка со средним размером (20–30) нм и концентрацией $(5–13) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

В объеме зерен наблюдались интерметаллидные ГЦК-фазы на основе Ni и Si: G ($a = (1.115–1.145) \text{ нм}$) и γ' ($a = 0.35 \text{ нм}$), а также сложные τ -карбиды типа $M_{23}C_6$, где $M = (\text{Cr}, \text{Mo}, \text{V})$. Обычно G-фаза формируется в комплексе с вакансионными порами и имеет близкие размеры (20–40) нм. Мелкодисперсная (10–15) нм γ' -фаза формируется на дислокациях, где имеет место сегрегация Ni и Si. Частицы γ' -фазы, имеющей параметр решетки близкий к параметру решетки аустенита, когерентны с матрицей, поэтому дают слабый контраст в ПЭМ, об их присутствии можно судить по контрасту типа “кофейного зерна” в определенных дифракционных условиях (рис. 4а) и по результатам РСМА (рис. 5а–в). Сложные ГЦК-карбиды имеют размеры (20–40) нм и обогащены молибденом и ванадием (рис. 5а, г–е).

На границах зерен (рис. 6) реже образуются τ -карбиды (рис. 6б), преимущественно наблюдаются выделения G-фазы (рис. 6в, г), заполненность границ зерен выделениями неоднородная. На участках границ, незанятых выделениями вторых фаз, на картах распределения элементов ярко проявляется тонкая сегрегационная прослойка никеля, обогащенная кремнием (рис. 6в, г). Наблюдается образование выделений G-фазы и τ -карбидов на границах некоторых первичных карбонитридов (рис. 7, 8).

РСМА показал (рис. 5, 6, 7), что с ростом температуры облучения состав аустенитной матрицы в результате формирования новых фаз существенно меняется — $\Delta C_{Si} \sim (-70)\%$, $\Delta C_{Ni} \sim (-20)\%$, относительное содержание Cr и Fe увеличилось примерно на 8 и 6% соответственно. Кроме того, из твердого раствора выносятся молибден и ванадий, аффилированные к первичным и вторичным карбидам, титан, образующий РИС совместно с никелем и кремнием и обогащающий интерметаллидные и карбидные фазы, а также фосфор, РИС которого преимущественно наблюдаются в G-фазе на границах зерен и на периферии первичных карбидов.

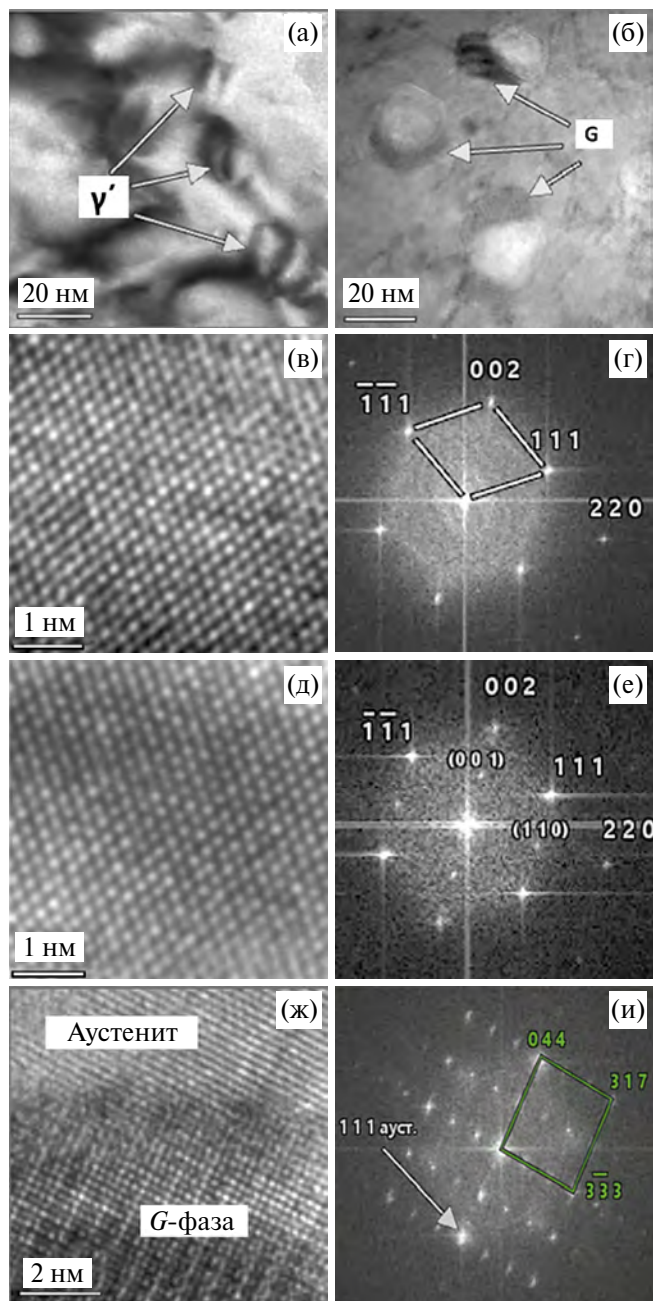


Рис. 4. Морфология интерметаллидов в объеме зерен в стали Cr16–Ni19 х.д. после облучения, $T_{\text{обл.}} \sim 450^\circ\text{C}$, $G \sim 1.3 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) контраст типа “кофейного зерна” на когерентных выделениях γ' -фазы; (б) выделения G-фазы на вакансионных порах; (в, г) прямое разрешение решетки аустенита и соответствующее ФП с расшифровкой; (д, е) прямое разрешение решетки на частице γ' и соответствующее ФП с расшифровкой, видны запрещенные для ГЦК-решетки рефлексы (в круглых скобках); (ж, и) прямое разрешение решетки в окрестности межфазной границы и соответствующее ФП с расшифровкой, плоскости {022} G-фазы параллельны плоскостям {111} аустенита.

Среднетемпературный диапазон (485–550)°C

В среднетемпературном диапазоне облучения скорость генерации атомных смещений в

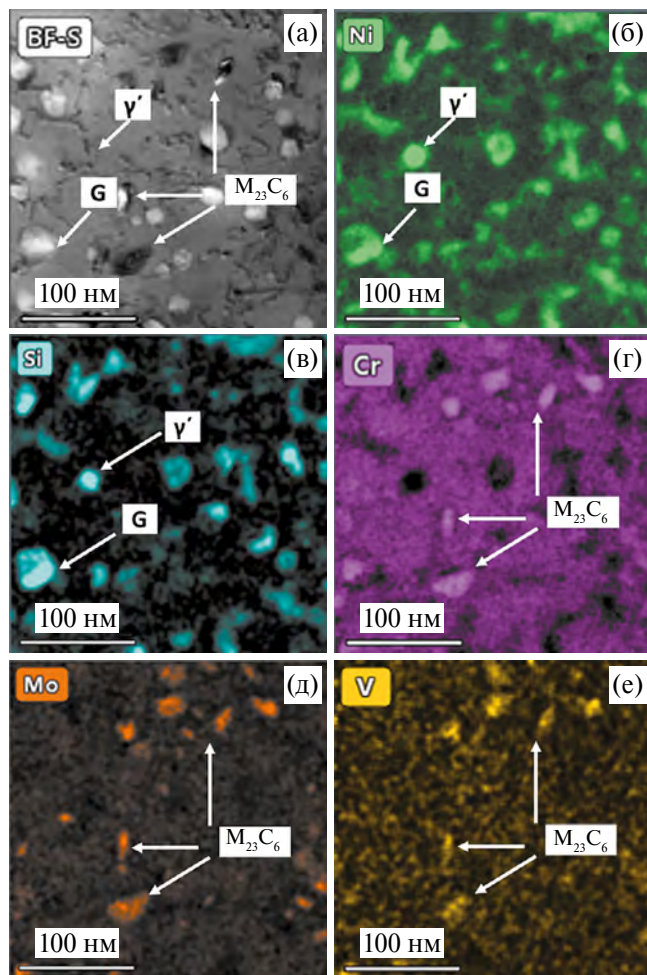


Рис. 5. Выделения вторых фаз и РИС в объеме зерен в стали Cr16–Ni19 х.д. после облучения, $T_{\text{обл}} \sim 450^\circ\text{C}$, $G \sim 1.3 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) участок зерна с выделениями вторых фаз, светлопольное STEM-изображение; (б, в) частицы γ' - и G -фазы на картах распределения Ni и Si; (г–е) τ -карбиды ($M_{23}C_6$) на картах распределения Cr, Mo и V.

образцах составила $\sim (1.5\text{--}1.6) \cdot 10^{-6}$ сна/с. Повышение температуры и дозы облучения стимулировало локальную миграцию границ зерен — из прямолинейных они стали изогнутыми (рис. 9а, б). Увеличение подвижности дислокаций привело к появлению эффектов полигонизации, когда в окрестности межзеренной границы формируется область с малоугловой разориентировкой, ограниченная дислокационной стенкой, отделяющей обедненную приграничную область от области с высокой плотностью дислокаций (рис. 9б). Плотность дислокаций в различных образцах составила $\sim (1\text{--}5) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Петли Франка с ДУ равномерно распределены в материале, средний размер петель — $\sim (28\text{--}46) \text{ нм}$, концентрация — $\sim (1\text{--}4) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

Фазовый состав стали на участке среднетемпературного диапазона облучения практически не

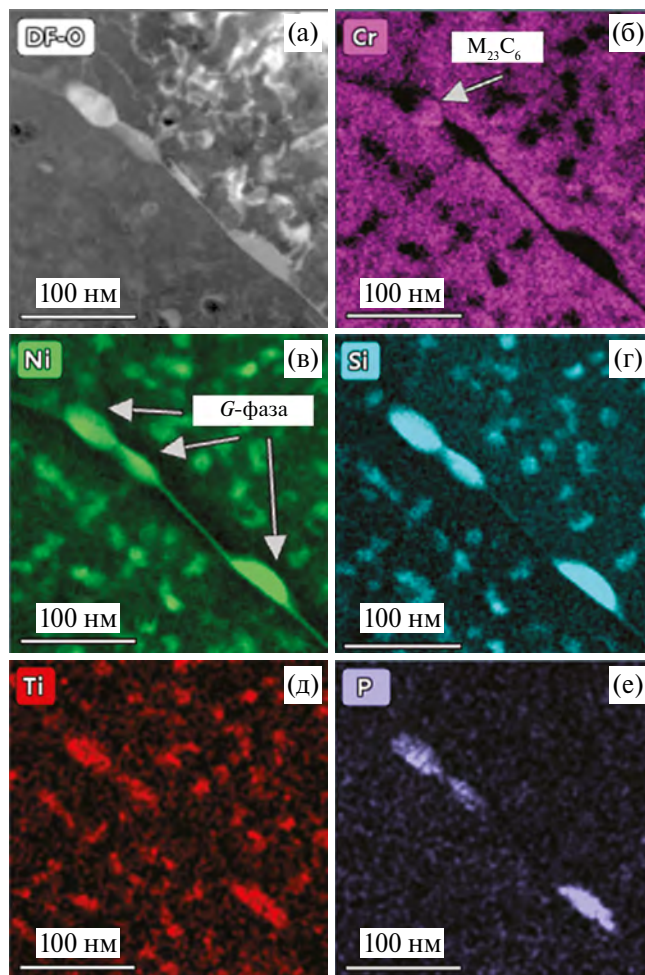


Рис. 6. Выделения вторых фаз и РИС на границе зерен в стали Cr16–Ni19 х.д. после облучения, $T_{\text{обл}} \sim 450^\circ\text{C}$, $G \sim 1.3 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) участок межзеренной границы с выделениями вторых фаз, темнопольное STEM изображение; (б) зернограничная частица τ -карбида на карте распределения Cr; (в, г) частицы G -фазы и тонкая линия РИС по межзеренной границе на картах распределения Ni и Si; (д, е) РИС Ti и P в выделениях вторых фаз.

отличается от состава после низкотемпературного облучения. Заполненность границ зерен выделениями вторых фаз растет, но остается неоднородной, встречаются границы и с высокой полностью (рис. 9в) и свободные от выделений. Среди зернограничных выделений увеличивается доля τ -карбидов по сравнению с G -фазой (рис. 9г).

Новая фаза, обнаруженная в среднетемпературном диапазоне — фосфиды стержнеобразной формы, размером $(10\text{--}80) \text{ нм}$ (рис. 10), обогащенные обычно Si и Ti. Частицы фосфидов имеют характерную двойниковую структуру, что приводит к появлению тяжелой на дифракционной картине или на ФП-изображениях с атомным разрешением (рис. 10в, г). Концентрация фосфидов в структуре стали после среднетемпературного облучения незначительна.

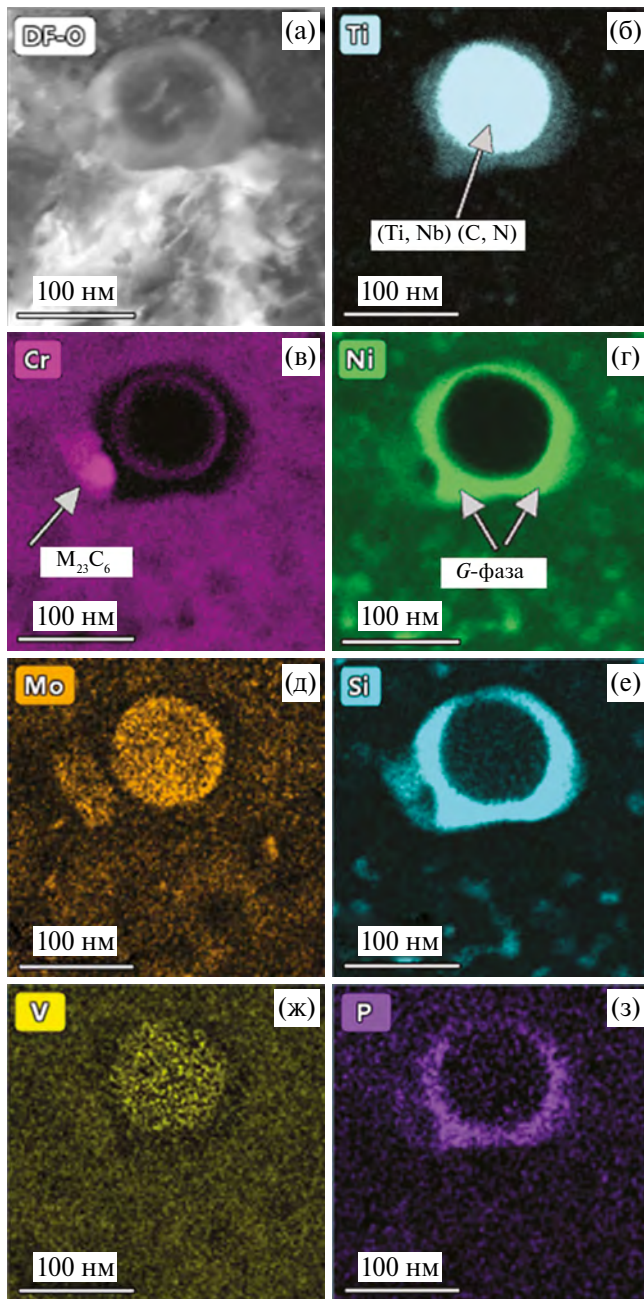


Рис. 7. Формирование вторых фаз и сегрегаций на периферии первичного карбонитрида в стали Cr16–Ni19 х.д. после облучения, $T_{\text{обл}} \sim 450^\circ\text{C}$, $G \sim 1.4 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) темнопольное STEM-изображение; (б–з) карты распределения Ti, Cr, Ni, Mo, Si, V, P соответственно на анализируемом участке фольги.

Вблизи верхней границы среднетемпературного диапазона методами РСМА обнаруживаются мелкодисперсные (2–5 нм) частицы на основе никеля и титана. Дифракционными методами не удалось идентифицировать фазу, но по оценке соотношения элементов в частицах можно предположить, что это интерметаллид типа Ni_3Ti .

С ростом температуры облучения меняется морфология частиц выделений вторых фаз. По

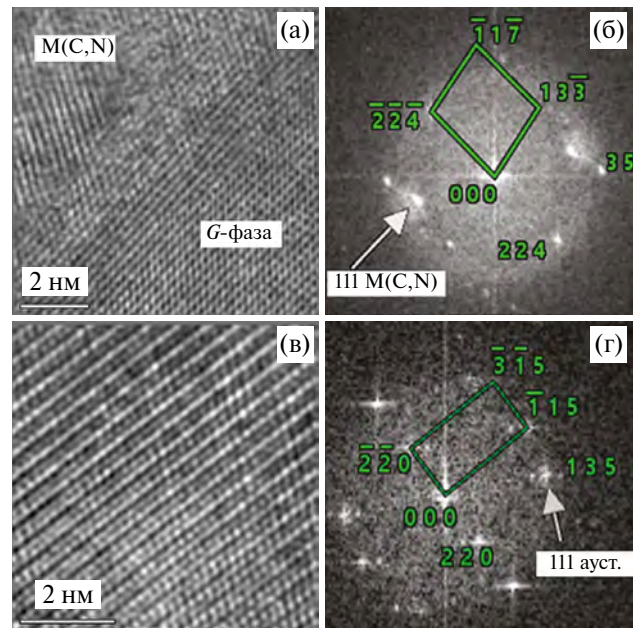


Рис. 8. Идентификация фаз, сформировавшихся на первичном карбиде (рис. 7) в стали Cr16–Ni19 х.д., методом прямого разрешения кристаллической решетки, $T_{\text{обл}} \sim 450^\circ\text{C}$, $G \sim 1.3 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а, б) прямое разрешение решеток в окрестности межфазной границы первичный карбид-интерметаллид и соответствующее ФП с расшифровкой; (в, г) прямое разрешение решетки на карбиде M_{23}C_6 и соответствующее ФП с расшифровкой.

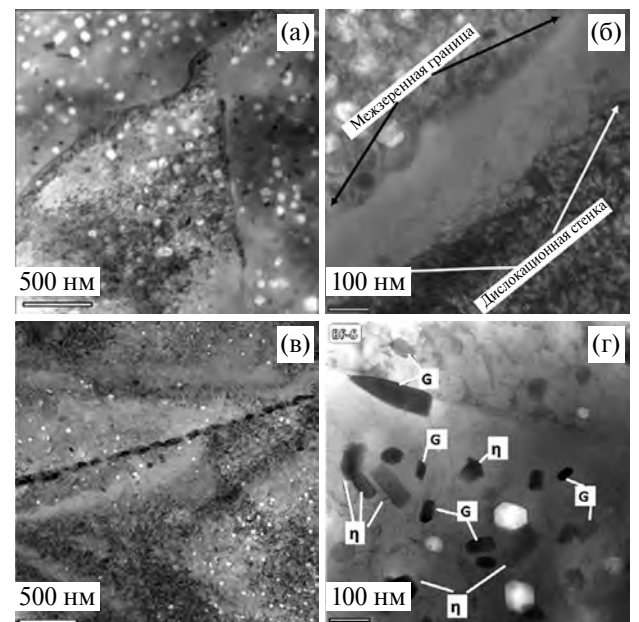


Рис. 9. Микроструктура стали типа Cr16–Ni19 х.д., характерная для среднетемпературного диапазона облучения, $T_{\text{обл}} \sim (490–550)^\circ\text{C}$, $G \sim (1.5–1.6) \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) изгибы границ зерен, обусловленные локальной миграцией; (б) приграничная область с малоугловой разориентировкой и пониженной плотностью дислокаций ограничена справа дислокационной стенкой; (в) межзеренная граница с цепочкой выделений вторых фаз; (г) частицы τ -карбидов и G -фазы призматической формы.

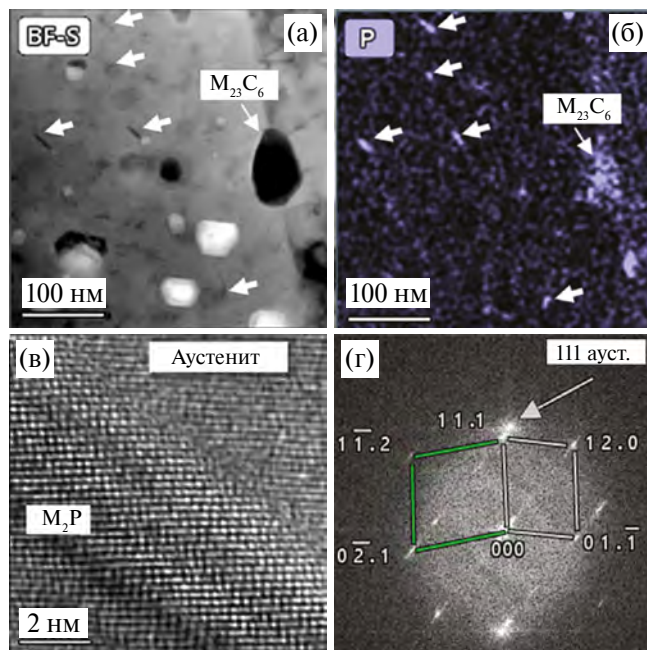


Рис. 10. Фосфиды в объеме зерен стали типа Cr16–Ni19 х.д., $T_{\text{обл}} \sim 490^\circ\text{C}$, $G \sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а, б) светлопольное STEM-изображение и карта распределения фосфора на анализируемом участке; (в, г) ПЭМ ВР и соответствующее ФП с расшифровкой на одной из частиц фосфида типа M_2P (ГПУ, $a \sim 0.587$ нм, $c \sim 0.346$ нм).

сравнению с низкотемпературным диапазоном, наблюдается увеличение их среднего размера и уменьшение концентрации, характерно появление конгломератов из 2–3 частиц разнородных фаз типа карбид-интерметаллид с общими границами. В данном случае не имеются в виду ранее наблюдаемые при более низких температурах облучения конгломераты вторых фаз, зарождающиеся на периферии первичных карбонитридов. В среднетемпературном диапазоне конгломераты формируются вновь образованными сложными карбидами типа $M_{23}C_6$ (τ), M_6C (η) и G -фазой (рис. 11). Отмечено, что с ростом температуры облучения увеличивается вероятность образования конгломератов.

Также отмечено, что при повышении температуры облучения частицы карбидов и интерметаллидов чаще приобретают призматическую форму с заметной огранкой (рис. 9г). Кроме того, если при более низких температурах G -фаза была локализована непосредственно на порах, а карбиды не были связаны с порами, то с ростом температуры облучения строгого разделения локализации уже не наблюдается.

По данным РСМА в среднетемпературном диапазоне облучения состав аустенитной матрицы продолжает изменяться. Доля никеля в матрице уменьшается на 30–40% и составляет около 11–13 ат.%, обеднение по кремнию достигает

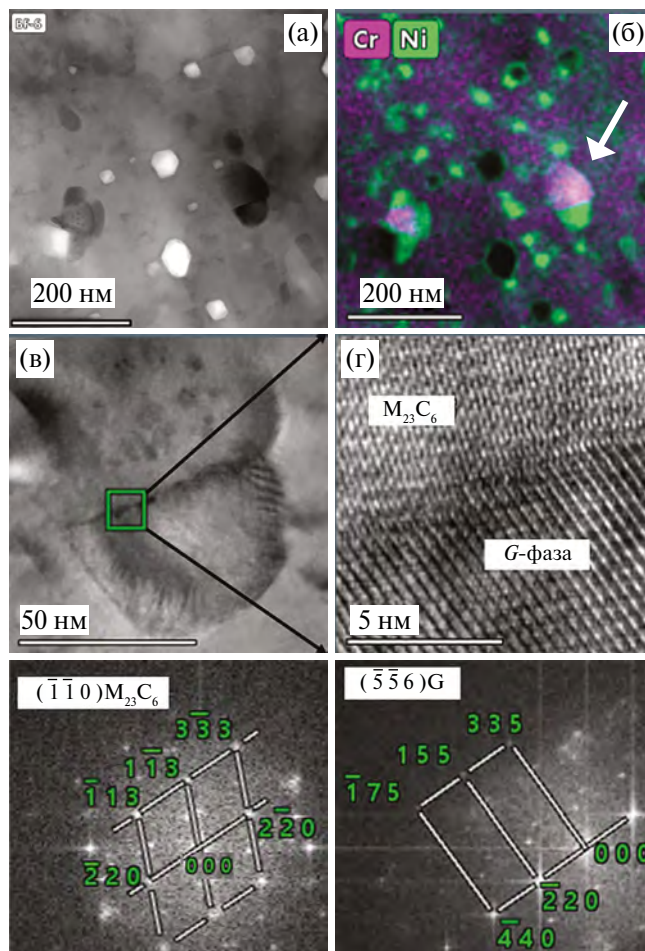


Рис. 11. Морфология конгломератов частиц карбид-интерметаллид в структуре стали типа Cr16–Ni19 х.д. из среднетемпературного диапазона, $T_{\text{обл}} \sim 525^\circ\text{C}$, $G \sim 1.6 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а, б) светлопольное STEM-изображение и соответствующая составная карта распределения Cr и Ni; (в–г) ПЭМ ВР на частицах конгломерата, отмеченного стрелкой (б), и соответствующие ФП с идентификацией рефлексов решеток карбида (д) и интерметаллида (е).

$\sim 80\%$, как следствие, относительное содержание Cr и Fe увеличивается примерно на 10–15 и 8–10% соответственно.

Высокотемпературный диапазон (570 – 630°C)

В высокотемпературном диапазоне облучения скорость генерации атомных смещений в образцах составила от $1.5 \cdot 10^{-6}$ сна/с в нижней части до $0.6 \cdot 10^{-6}$ сна/с в верхней части диапазона. Повышение температуры облучения привело к дальнейшей эволюции дислокационной структуры — сформировалась вторичная ячеистая структура, обусловленная процессами полигонизации, с образованием малоугловых дислокационных границ в объеме зерен (рис. 12). Плотность дислокаций в различных образцах составила $\sim (1-3) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Петли Франка с ДУ

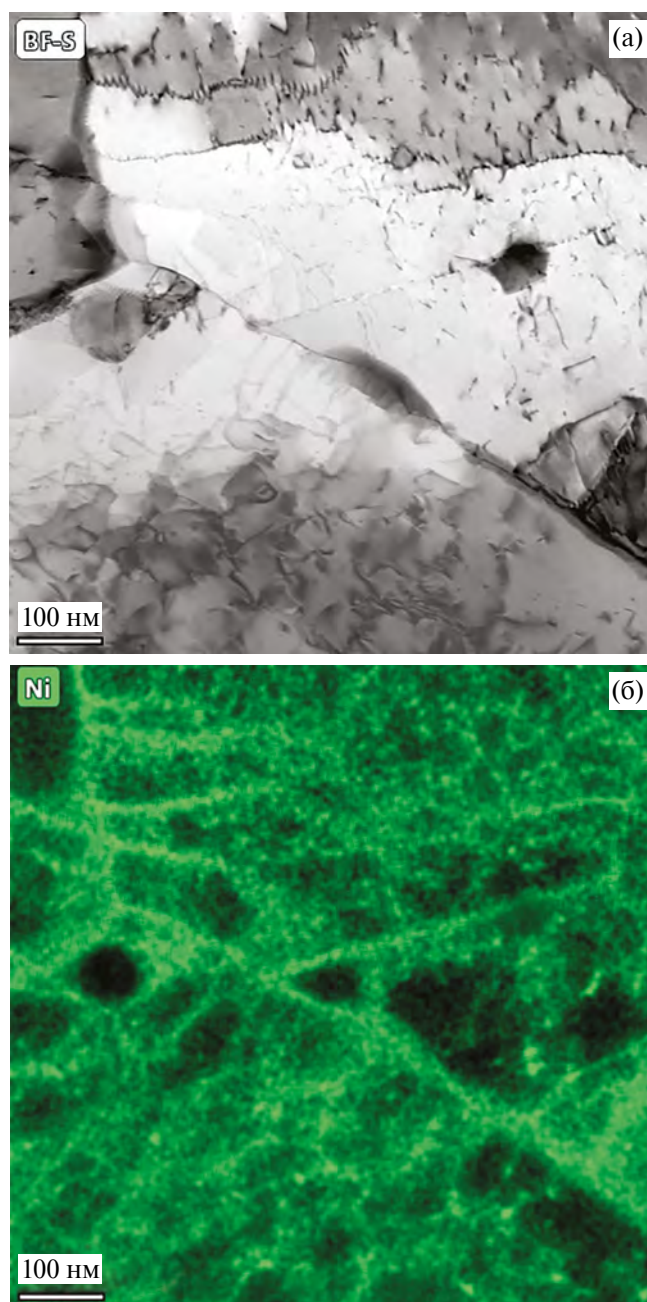


Рис. 12. Ячеистая дислокационная структура стали типа Cr16–Ni19 х.д., характерная для высокотемпературного диапазона облучения, $T_{\text{обл.}} \sim 590^\circ\text{C}$, $G \sim 0.6 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) светлопольное STEM-изображение тройного стыка зерен, видны полигонизационные дислокационные стенки; (б) карта распределения никеля на исследованном участке, РИС на границах зерен, дислокациях и малоугловых дислокационных границах.

равномерно распределены в материале, средний размер петель — $\sim (30\text{--}60)$ нм, концентрация — $\sim (0.4\text{--}0.7) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

В нижней части высокотемпературного диапазона в объеме зерен и на границах преобладают выделения карбидов типа M_{23}C_6 (τ) и M_6C (η),

большинство частиц представляют собой конгломераты карбид-интерметаллид в разных сочетаниях двух или трех чередующихся фаз η - G , τ - G , рис. 13а–е. Средний размер частиц вторых фаз больше по сравнению с размером частиц, наблюдавшихся в предыдущем температурном диапазоне, а концентрация частиц уменьшается с ростом температуры облучения, при этом наблюдается неоднородное распределение внутризеренных выделений по объему материала. Кроме основных относительно крупных фаз τ , η и G , а также стержнеобразных фосфидов (рис. 13) в объеме зерен выпадают и когерентные мелкодисперсные $\sim (5\text{--}10)$ нм частицы на основе никеля и титана, вероятнее всего, кубической γ' -фазы Ni_3Ti ($a \sim 0.35$ нм), рис. 13 и [8].

При температурах облучения $\sim 590^\circ\text{C}$ и выше в объеме зерен происходит выпадение мелкодисперсных $\sim (5\text{--}10)$ нм выделений карбидов TiC когерентно ориентированных в аустенитной матрице (рис. 14). Локальная концентрация частиц карбидов коррелирует с локальной плотностью дислокаций, поэтому наибольшая концентрация наблюдается в дислокационных скоплениях, например по границам ячеистой структуры.

В верхней части высокотемпературного диапазона происходит образование ГПУ-фазы Лавеса типа Fe_2Mo ($a \sim 0.475$ нм, $c \sim 0.773$ нм). Фаза Лавеса может появляться уже при температуре облучения $\sim 590^\circ\text{C}$, формируясь прежде всего на выделениях первичных карбонитридов.

Чаще всего фаза Лавеса формируется в виде лепестков, растущих от поверхности карбонитрида в матрицу (рис. 15а). Фаза Лавеса отличается специфической двойникованной структурой [9], что позволяет легко идентифицировать ее по морфологическим признакам. О наличии тонких двойников в структуре фазы Лавеса свидетельствуют и тяжи на дифракционной картине (рис. 15б).

После облучения при температуре $\sim 630^\circ\text{C}$ фаза Лавеса интенсивно выпадает и на межзеренных границах, образуя протяженные прослойки (рис. 15в, г). Наряду с фазой Лавеса на границах зерен и на первичных карбонитридах встречаются карбиды типа M_{23}C_6 (рис. 15г). И τ -карбиды, и фаза Лавеса имеют в своем составе близкое содержание молибдена и кремния, но заметно различаются по содержанию хрома и железа (рис. 15д, е).

При температуре облучения $\sim 630^\circ\text{C}$ в объеме зерен практически не встречаются G - и γ' -фазы, наблюдаются только вторичные мелкодисперсные карбиды TiC и фосфиды типа M_2P игольчатой (стержнеобразной) формы, обогащенные, обычно, титаном и кремнием.

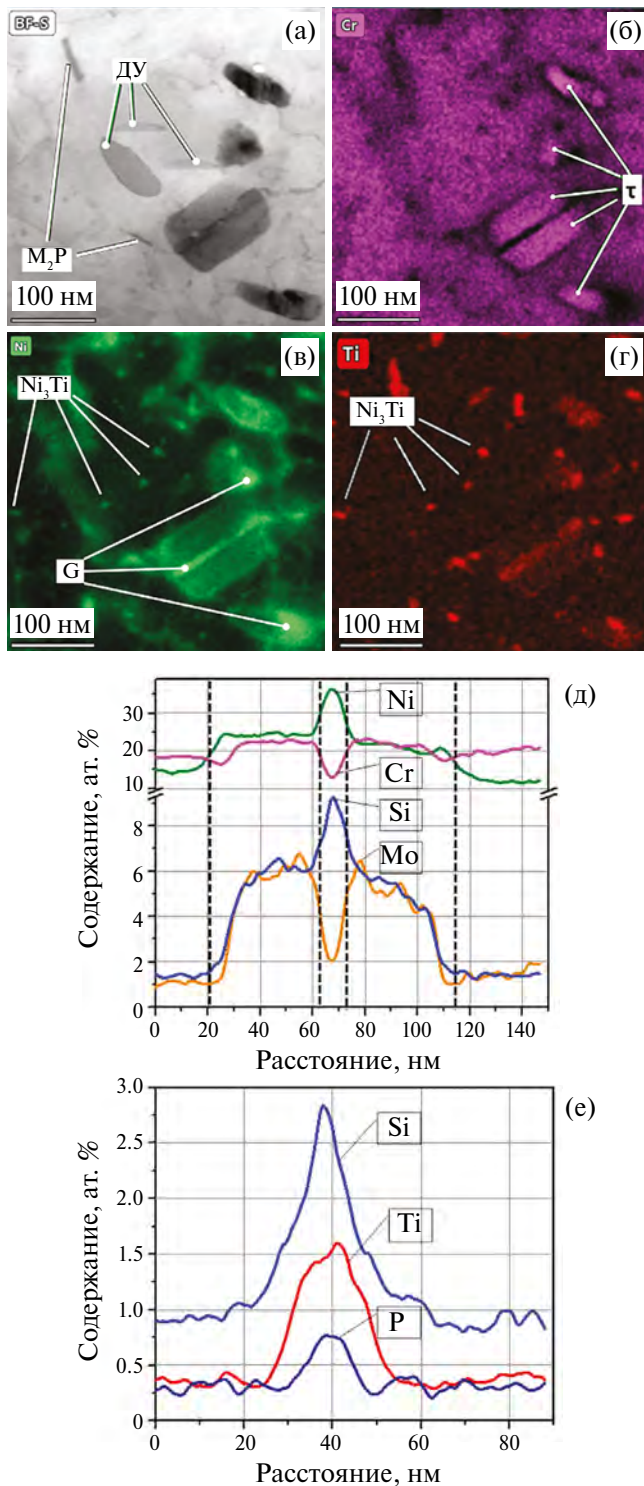


Рис. 13. Морфология выделений в стали типа Cr16–Ni19 х.д., характерная для нижнего края высокотемпературного диапазона облучения, $T_{\text{обл.}} \sim 570^\circ\text{C}$, $G \sim 1.3 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) светлопольное STEM-изображение, отмечены выделения τ -карбида, фосфиды M_2P и петли Франка (ДУ); (б–г) карты распределения Cr, Ni, Ti. Отмечены мелкодисперсные частицы Ni_3Ti и G -фазы в конгломератах с τ -карбидами; (д, е) профили распределения элементов Cr, Ni, Si, Mo, Ti, P через трехслойный конгломерат $\tau + G + \tau$ и фосфид M_2P , обогащенный Si и Ti.

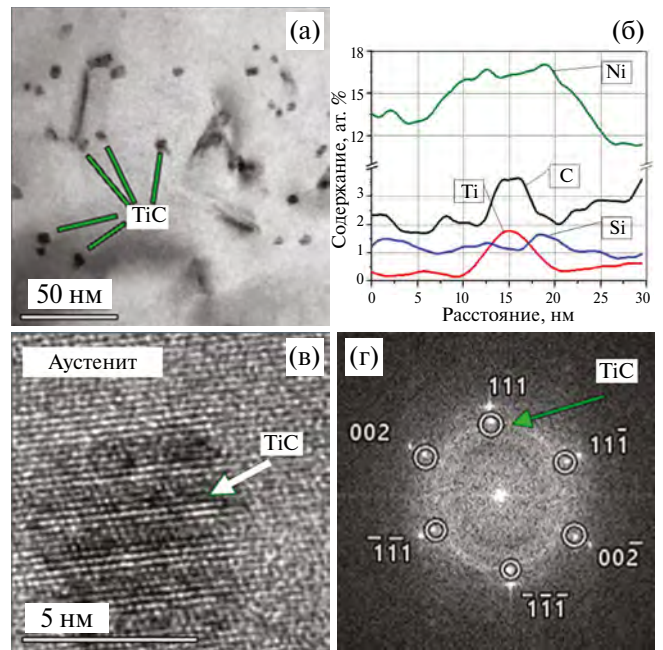


Рис. 14. Выделения мелкодисперсных TiC в стали типа Cr16–Ni19 х.д., $T_{\text{обл.}} \sim 630^\circ\text{C}$, $G \sim 0.6 \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а) морфология мелкодисперсных карбидов; (б) профиль распределения элементов Ti, C, Ni, Si через частицу вторичного карбида титана; (в, г) ПЭМ ВР и соответствующее ФП с расшифровкой, полученные на частице когерентного карбида. Идентифицированные рефлексы принадлежат оси зоны $[-1 \ -1 \ 0]$ аустенитной матрицы, кружками обведены соответствующие рефлексы TiC с параметром решетки $a \sim 0.433$ нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов показывает, что облучение стали типа Cr16–Ni19 х.д. приводит к существенному изменению микроструктуры материала. Дислокационная структура претерпевает значительную перестройку при незначительных дозах облучения ~ 0.1 сна, в образцах при скоростях генерации атомных смещений $G \sim 5 \cdot 10^{-9}$ сна/с и температуре эксплуатации $\sim 370^\circ\text{C}$ структурное состояние материала оболочек характеризуется относительно однородным распределением дислокаций, т. е. отсутствует ячеистая структура, характерная для распределения дислокаций в необлученном х.д. состоянии.

С ростом температуры облучения дислокационная структура эволюционирует от равномерно распределенной сетки дислокаций к образованию дислокационных стенок и формированию вторичной ячеистой структуры. Сначала в окрестности границ зерен наблюдаются локально разориентированные области, обусловленные процессами полигонизации, которые с ростом температуры усиливаются, захватывая весь объем зерна и формируя субзеренную структуру. Средняя плотность внутризеренных

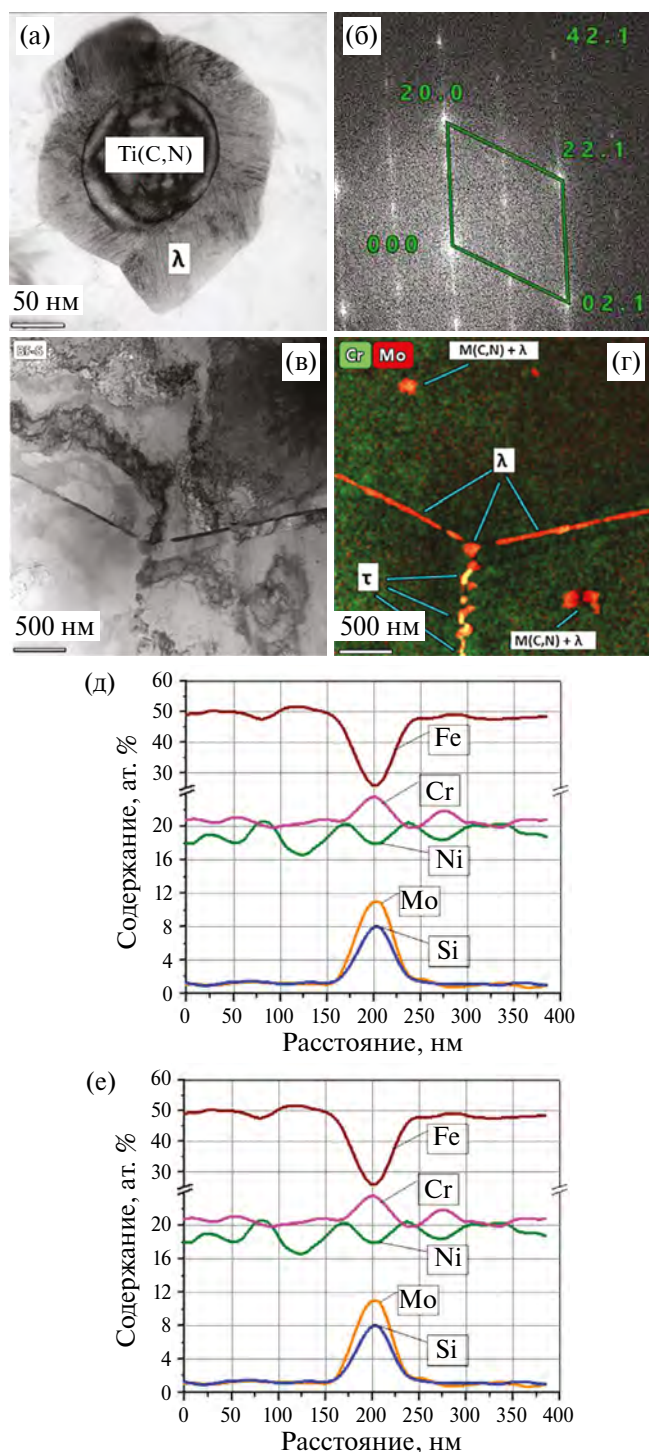


Рис. 15. Фаза Лавеса в стали типа Cr16–Ni19 х.д. в области максимальных температур облучения, $T_{\text{обл}} \sim (625\text{--}630)^\circ\text{C}$, $G \sim (0.6\text{--}0.8) \cdot 10^{-6}$ сна/с: (а, б) морфология и ФП с расшифровкой изображения высокого разрешения фазы Лавеса (λ), сформированной на периферии частицы первичного карбонитрида $M(C,N)$; (в, г) STEM-изображение в окрестности тройного стыка зерен и соответствующая составная карта распределения Cr и Mo, отмечены зернограничные выделения фазы Лавеса и τ -карбида и внутризеренные выделения фазы Лавеса на первичных карбонитридах; (д, е) профили распределения Fe, Mo, Cr, Ni, Si по сечению через частицы фазы Лавеса (д) и τ -карбида (е).

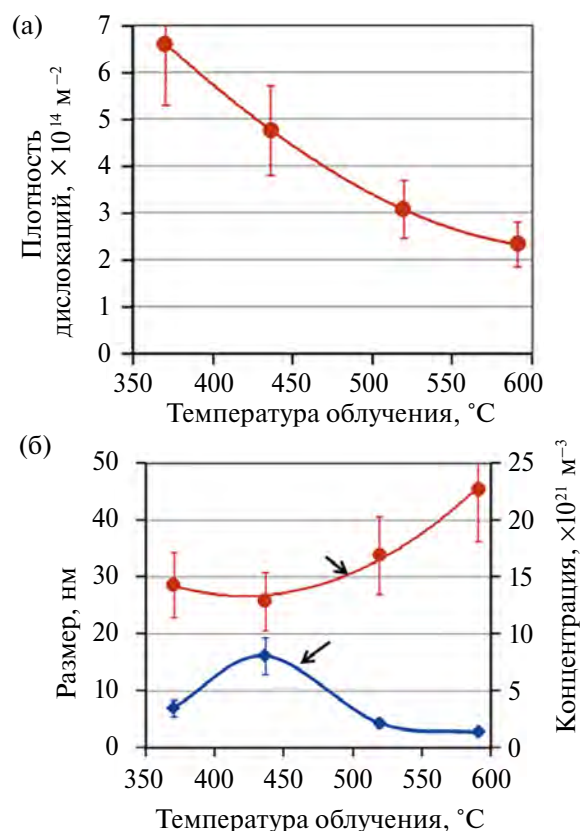


Рис. 16. Зависимости плотности дислокаций (а), среднего размера и концентрации петель Франка (б) от температуры облучения в стали типа Cr16–Ni19 х.д.

дислокаций с ростом температуры облучения монотонно снижается (рис. 16а).

После облучения в материале оболочек всегда присутствуют радиационно-индуцированные дислокационные петли Франка с ДУ. С ростом температуры средний размер петель монотонно увеличивается, а концентрация снижается, выходя на плато в области температур ($520\text{--}530$) $^\circ\text{C}$ (рис. 16б). Границы зерен изначально равновесные (прямолинейные) с ростом температуры облучения начинают мигрировать, образуя локальные изгибы.

При всех температурах облучения наблюдается сегрегация легирующих элементов Ni и Si на границах зерен и дислокациях. С ростом температуры облучения к сегрегационным процессам добавляются процессы фазообразования радиационно-стимулированные и радиационно-индуцированные. К радиационно-стимулированным относятся фазы, которые могут образовываться в необлученном сплаве при длительном старении, например при более высокой температуре или более длительной выдержке, к таким фазам следует отнести сложные карбиды типа $M_{23}C_6$ и M_6C , фазу Лавеса (AB_2),

фосфиды типа Fe_2P , вторичные мелкодисперсные монокарбиды [10, 11]. К радиационно-индуцированным фазам относятся фазы, которые не обнаруживались в необлученном состоянии, например интерметаллидные G -фаза и γ' -фаза, мелкодисперсные никелиды титана (Ni_3Ti). В табл. 1 приведены фазы, обнаруженные при различных температурах облучения как внутри зерен, так и по границам зерен и выделений первичных карбонитридов.

С ростом температуры облучения размер внутризеренных выделений G -фазы и сложных ГЦК-карбидов увеличивается, а концентрация уменьшается, растет неоднородность их распределения по объему материала. При температурах выше $510^\circ C$ эти фазы образуются в виде конгломератов с общими границами.

Размер выделений γ' -фазы на основе Si увеличивается с ростом температуры облучения от $420^\circ C$ до $520^\circ C$, где достигает своего максимума, дальнейший рост температуры облучения приводит к незначительному снижению размера. С ростом температуры облучения эта фаза все больше обогащается Ti. При температурах выше $540^\circ C$ наблюдаются мелкодисперсные фазы никелида титана (Ni_3Ti) и карбида титана (TiC). При температурах облучения выше $485^\circ C$ в теле зерен в стали типа Cr16–Ni19 х.д. наблюдается

образование фосфидов, размер которых увеличивается с ростом температуры облучения, фосфиды обогащаются Si и Ti.

По границам зерен выпадают выделения G -фазы и сложных ГЦК-карбидов, с ростом температуры облучения заполненность границ зерен выделениями увеличивается и начинают преобладать карбиды $M_{23}C_6$, достигая особенно больших размеров (более 200 нм) в тройных стыках зерен при температурах выше $540^\circ C$. С ростом температуры облучения карбиды обогащаются Si, Ti и P. При температурах выше $590^\circ C$ на границах зерен наблюдаются выделения фазы Лавеса, которая при температуре $\sim 630^\circ C$ становится преобладающей.

При температурах облучения выше $420^\circ C$ на границах некоторых первичных карбонитридов наблюдаются выделения G -фазы и сложных ГЦК-карбидов, с ростом температуры облучения количество первичных карбонитридов, на границах которых наблюдаются выделения вторых фаз, увеличивается. При температурах выше $590^\circ C$ на границах первичных карбонитридов образуются выделения фазы Лавеса.

На рис. 17 приведено изменение концентрации основных элементов в составе аустенитной матрицы в зависимости от температуры облучения на примере оболочек двух твэлов,

Таблица 1. Выделения вторых фаз в стали тип Cr16–Ni19 х.д. при различных параметрах облучения

Температурный диапазон, °C	$G, \times 10^6$ сна/с	Выделения вторичных фаз					
		внутризеренные		зернограницные		на первичных M(C, N)	
		тип	размер, нм	тип	Заполненность границ	тип	толщина, нм
420—455	1.1—1.4	G	20—40	преобладают G	неоднородная	G	до 30
		$M_{23}C_6$		$M_{23}C_6$		$M_{23}C_6$	
		γ'	10—15				
485—550	1.5—1.6	G	30—50	G	неоднородная	G	30
		$M_{23}C_6$	70—120				
		M_6C	до 30	преобладают $M_{23}C_6$		$M_{23}C_6$	
		γ'	20—30				
		M_xP	10—50				
570—600	1.6—1.2	G	50	G	Высокая, особенно крупные в тройных стыках зерен	$M_{23}C_6$	не определено
		$M_{23}C_6$	до 200				
		M_6C	до 200	преобладают $M_{23}C_6$			
		γ'	10—25				
		M_xP	20—80				
		Ni_3Ti	10—20				
		TiC	5				
590—630	0.8—0.6	M_xP	20—80	преобладают Fe_2Mo $M_{23}C_6$	Высокая	Fe_2Mo	до 150
		TiC	5				

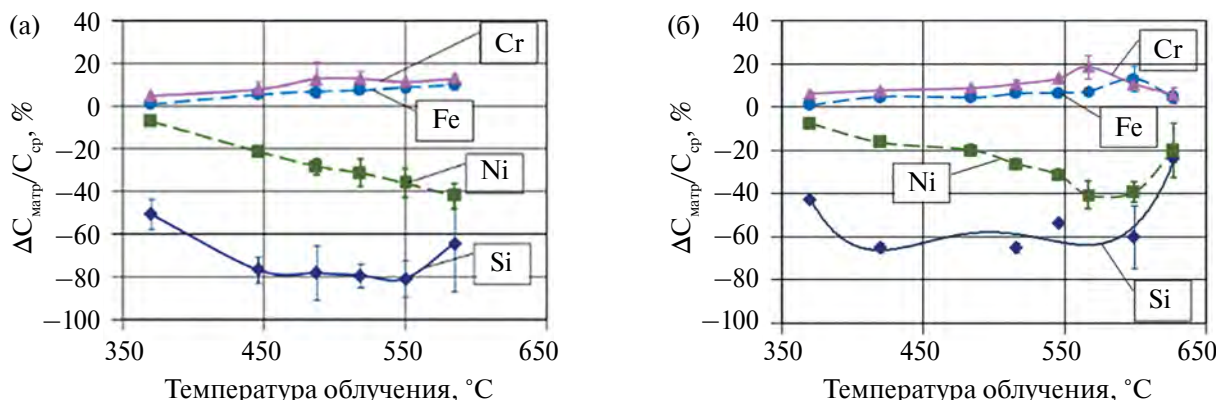


Рис. 17. Относительное изменение концентрации основных элементов в составе аустенитной матрицы в зависимости от температуры облучения в образцах оболочек твэлов #1 (а) и #2 (б) из стали типа Cr16–Ni19 х.д.

облученных до близких максимальных повреждающих доз, но несколько отличающихся распределением температуры по высоте оболочек. Установлено, что с ростом температуры и скорости набора дозы за счет распада твердого раствора происходит существенное обеднение аустенитной матрицы по Ni и Si и соответствующее увеличение доли Cr и Fe.

Минимальные значения относительного изменения концентрации никеля приходятся на температурный диапазон (550–570)°C для одной оболочки и (570–600)°C – для другой. Для кремния зависимость концентрации от температуры на обеих оболочках имеет осциллирующий характер. В верхней части оболочек, где температура достигает максимальных значений, а скорость набора дозы падает, объемная доля выделений радиационно-индуцированных фаз заметно ниже, чем в предыдущем температурном диапазоне, поэтому обеднение твердого раствора по кремнию и никелю происходит в меньшей степени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные о микроструктуре материала оболочек твэлов из стали типа Cr16–Ni19 х.д. после облучения в реакторе БН-600 при разных температурах и скоростях генерации атомных смещений.

Материал оболочек твэл из стали типа Cr16–Ni19 х.д. в процессе эксплуатации претерпевает существенные структурно-фазовые изменения, обусловленные ускоренными за счет облучения диффузионными процессами. Установлено, что даже при относительно низких температурах эксплуатации оболочки твэла на участке газовой полости (~370°C) и минимальных повреждающих дозах ($\leq (0.1–0.3)$ сна)

происходит эволюция исходной дислокационной структуры и наблюдается процесс расслоения твердого раствора аустенитной матрицы – наиболее подвижные элементы Ni и Si сегрегируют на дислокациях, межзеренных границах, на межфазных границах аустенит – М(С, N).

При более высоких температурах и повреждающих дозах за время эксплуатации происходят более существенные фазовые превращения, в результате которых появляются выделения сложных ГЦК-карбидов ($M_{23}C_6$, M_6C) и интерметаллидов (фазы – G, Лавеса), мелкодисперсные выделения γ' , Ni_3Ti , M_2P , MC.

Вследствие этих процессов меняются и физико-химические свойства материала оболочки твэла, происходит распухание оболочки, деградация механических свойств.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поролло С.И., Конобеев Ю.В., Шулепин С.В. Анализ поведения оболочек твэлов БН-600 из стали 0X16H15M3BP при высоком выгорании топлива // Атомная энергия. 2009. Т. 106. № 4. С. 188–194.
2. Целищев А.В., Агеев В.С., Буданов Ю.П., Иолтуховский А.Г., Митрофанова Н.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Шкабура И.А., Забудько Л.М., Козлов А.В., Мальцев В.В., Повстанко А.В. Разработка конструкционной стали для твэлов и ТВС быстрых натриевых реакторов // Атомная энергия. 2010. Т. 108. № 4. С. 217–221.
3. Митрофанова Н.М., Чурюмова Т.А. Сталь ЭК164 – конструкционный материал оболочек твэлов реакторов БН // ВАНТ. 2019. № 2(98). С. 100–109.
4. Портных И.А., Панченко В.Л. Характеристики радиационной пористости и структурно-фазового состояния реакторной аустенитной стали 07C–16Cr–19Mo–2Mn–2Ti–Si–V–P–B после нейтронного облучения при температурах

- 440–600°C до повреждающих доз 36–94 сна // ФММ. 2016. Т. 117. № 6. С. 632–644.
5. Yakoubovsky K., Mitsuishi K., Nakayama Y., Furuya K. Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy // *Microsc. Res. Tech.* 2008. V. 71. № 8. P. 626–631.
 6. Zhang H.-R., Egerton R.F., Malac M. Local thickness measurement through scattering contrast and electron energy-loss spectroscopy // *Micron.* 2012. V. 43. № 1. P. 8–15.
 7. Hamada S., Suzuki M., Maziasz P.J., Hishinuma A., and Tanaka M.P. The Microstructural Evolution and Swelling Behavior of Type 316 Stainless Steel Irradiated in HFIR // *Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium. Volume 1/ ASTM STP 1046.* N.H. Packan, R.E. Stoller, and A.S. Kumar Eds. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. 1989. P. 172–184.
 8. Морозова Г.И. Феномен γ' -фазы в жаропрочных никелевых сплавах // *ДАН. СССР.* 1992. Т. 325. № 6. С. 1193–1197.
 9. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Из-во АН СССР, 1947. 237 с.
 10. http://iprc2010.niiar.ru/sites/default/files/safety20/43_churyumova_t.a._russkiy_niiar.ppt
[http://vniinm.ru/materialy-konferentsiy/molodezhnaya-konferentsiya-2021/09.ЧурюмоваТ.А.\(АОВНИИИМ\)23.06.2021.pdf](http://vniinm.ru/materialy-konferentsiy/molodezhnaya-konferentsiya-2021/09.ЧурюмоваТ.А.(АОВНИИИМ)23.06.2021.pdf)

THE EVOLUTION OF THE MICROSTRUCTURE OF Cr16–Ni19 STEEL UNDER IRRADIATION IN THE LOW ENRICHMENT ZONE OF A FAST NEUTRON REACTOR. THE EFFECT OF NEUTRON IRRADIATION CONDITIONS ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE

V. L. Panchenko^{1,*}, I. A. Portnykh¹, and A. E. Ustinov¹

¹JSC “Institute of Nuclear Materials”, Zarechny, Sverdlovsk region, 624250 Russia

*e-mail: panchenko_vl@irmatom.ru

Microstructural studies of samples made from various sections of fuel element shells were carried out after irradiation in the low enrichment zone of a fast neutron reactor with a sodium coolant to damaging doses of over 100 dpa. At different sites, the rate of generation of atomic displacements varied from 0.5×10^{-8} to 1.6×10^{-6} dpa/s, the irradiation temperature ranged from 370 to 630°C. The structural and phase state of the shell samples is investigated, the evolution of the composition and morphology of the secretions of the second phases and the austenitic matrix is shown.

Keywords: fuel element, neutron irradiation, austenitic steel type Cr16–Ni19, microstructure, radiation-induced segregation, phase composition