P14-2013-43

А. Хофман¹, А. Ю. Дидык^{*}, В. К. Семина

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА КОРРОЗИЮ И КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ В АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ

Направлено в оргкомитет международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 8–13 июля 2013 г.

¹ Национальный центр ядерных исследований, Отвоцк-Сверк, Польша; e-mail: a.hofman@cyf.gov.pl;

* E-mail: didyk@jinr.ru

Хофман А., Дидык А.Ю., Семина В.К.

Влияние облучения на коррозию и коррозионное растрескивание под напряжением в аустенитных нержавеющих сталях

Представлены процессы, происходящие при коррозионном растрескивании аустенитных сталей после облучения, описано влияние этих процессов на окружающую среду, механические свойства и радиационно-индуцированную сегрегацию в сталях, влияние нейтронного облучения на микроструктуру и микрохимические изменения сталей, приводящие к снижению их коррозионной стойкости и к повышению химической активности агрессивной среды. Показаны возможности имитации микроструктурных и микрохимических изменений, происходящих в облученных аустенитных сталях в реакторах с использованием заряженных частиц (ионов, протонов, электронов).

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2013

Hofman A., Didyk A., Semina V.

P14-2013-43

Effect of Radiation on Corrosion and Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels

This paper presents the processes occurring in corrosion cracking of austenitic steels after irradiation, effects of these processes on the environment and the mechanical properties, as well as radiation-induced segregation phenomenon: the influence of neutron irradiation on the microstructure and microchemical changes resulting in a decrease of corrosion resistance and the chemical activity of the corrosive environment. It presents the opportunity to simulate the microstructural and microchemical changes occurring in reactor-irradiated austenitic steels using charged particles (ions, protons, electrons).

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2013

введение

Одной из важных физико-химических и инженерных проблем ядерной энергетики по-прежнему является создание конструкционных материалов для энергетической зоны реактора и первичного контура охлаждения. Эти материалы, испытывающие воздействие интенсивных потоков нейтронов и гаммаизлучения в условиях контакта с агрессивной средой, должны соответствовать требованиям надежности в эксплуатации, экономичности и минимальных воздействий на окружающую среду. Реализация этих требований зависит в основном от использования материалов с высокой радиационной стойкостью, устойчивостью к механическим и тепловым нагрузкам, радиационному распуханию, растрескиванию и другим эффектам облучения. Помимо этого остается важной проблема коррозионной стойкости конструкционных материалов, используемых в ядерных объектах. Это связано с тем, что, несмотря на антикоррозионные меры, $\sim 40\%$ от общего числа отказов оборудования на атомных электростанциях обусловлено коррозией [1]. Поэтому пристальное внимание привлекают исследования влияния радиационно-химического воздействия на коррозионное растрескивание материалов, а также влияния различных типов воздействия ионизирующего излучения и на испытанный материал, и на водную химическую среду [1–5].

В работе [5] показано, что радиационно-химическое воздействие на процессы коррозии складывается из трех основных эффектов:

 — радиационного эффекта, обусловленного изменением химического потенциала коррозионной среды в результате ее радиолиза и влиянием продуктов радиолиза на конструкционные материалы под воздействием ионизирующего излучения;

— разрушительного влияния радиационного воздействия, связанного со структурой и механическими свойствами материала и окисленного поверхностного слоя, при облучении нейтронами или другими частицами высокой энергии; оно приводит к образованию в металлах вакансий, междоузельных атомов, дислокаций и других дефектов, которые вызывают радиационноусиленную диффузию примесей и легирующих добавок, а при определенных условиях могут изменить структуру и напряженное состояние в материале;

 фоторадиационного влияния, вызывающего изменения свойств полупроводниковых оксидов при поглощении энергии излучения. Устойчивость конструкционных материалов к коррозии под влиянием изменений физико-механических свойств и структуры, индуцированных нейтронным облучением, в большой степени зависит от дозы и химической активности агрессивной среды [6–9]. При особых сочетаниях микрохимического и микроструктурного состояния материала, химического состава окружающей среды и механических напряжений, действующих одновременно, происходит растрескивание в результате коррозии под напряжением. В аустенитных сталях наиболее жесткие условия возникают, когда выделение по границам зерен карбидов, обогащенных хромом, вызывает явление, известное как сенсибилизация. Важными параметрами окружающей среды являются содержание в воде кислорода, хлора, ионов серы и pH.

Механические напряжения могут быть статическими или циклически переменными и являются результатом внешних нагрузок, статических сварочных напряжений или холодной обработки. Существует пороговое напряжение или пороговая интенсивность напряжений, ниже которых растрескивание в результате коррозии под напряжением минимально или даже отсутствует. Ранее растрескивание и разрушение материала в агрессивной среде и под воздействием облучения в результате коррозионного растрескивания под напряжением (IASCC — Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking) стало одной из основных проблем [10–14]. Особенно это касается аустенитных хромоникелевых сталей, используемых в легководных реакторах (LWR) и в перспективе предназначенных для использования в реакторе синтеза. Основной фактор, приводящий к явлению IASCC, — радиационно-индуцированная сегрегация компонентов стали на границах зерен [15–18] и обеднение границ зерен хромом [19, 20].

В дополнение к разрушительному действию облучения на коррозионное растрескивание под напряжением аустенитной хромоникелевой стали имеет место радиационно-химическое воздействие облучения, связанное с радиолизом. Радиолиз воды, который происходит под действием нейтронов, γ -лучей, β - и других видов излучения, включает в себя формирование более химически активной среды и создает возможность взаимодействия продуктов радиолиза с поверхностью аустенитной хромоникелевой стали.

Цель данной работы — анализ процессов, происходящих в материале, находящемся в напряженном состоянии в агрессивной среде, под влиянием облучения нейтронами или тяжелыми ионами.

1. РАСТРЕСКИВАНИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОРРОЗИИ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ, ВЫЗВАННОЕ ОБЛУЧЕНИЕМ (IASCC)

Ионизирующее излучение, сопровождающееся коррозионным растрескиванием, вызывает более ранее разрушение материалов в агрессивных средах. Большая часть информации о IASCC [10–14], включенной в это исследование, основана на знаниях, полученных из опыта эксплуатации реакторов на легкой воде. Чтобы решить эту проблему, а также понять механизмы и прогнозировать склонность материалов к IASCC, различные организациипроизводители электричества с использованием LWR и национальные энергетические агентства создали международную группу по сотрудничеству в исследовании IASCC.

Большая часть данных о разрушении в результате IASCC в LWR связана с аустенитными сталями. На рис. 1 показано количество сварных соединений в элементах реакторов BWR (Boiling Water Reactor, реактор с кипящей водой), в которых поломка произошла в результате IASCC, как функция флюенса облучения [21].



Рис. 1. Количество сварных соединений (в %), в которых имело место растрескивание в результате IASCC, в элементах BWR как функция флюенса

Выше порогового флюенса нейтронов ~ $5 \cdot 10^{20}$ см⁻² (~ 0,8 с.н.а.) частота наблюдаемого межкристаллитного растрескивания увеличивается с увеличением флюенса. Чем выше поток нейтронов, чем выше теплопроводность охлаждающей среды и наличие растворенного кислорода, тем агрессивнее среда и более быстрое IASCC. Трещины, связанные с IASCC, образуются в материале от границы с водой и распространяются внутрь между кристаллитами. Образование трещин в результате IASCC стало серьезной проблемой для термоядерных реакторов [22, 23]. В качестве перспективных материалов для первой стенки термоядерных реакторов, таких как ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor — международный экспериментальный термоядерный реактор), рассматриваются аустенитные нержавеющие стали [24, 25].

Процесс IASCC определяют три фактора: материал, окружающая среда и напряжения. Каждый из факторов дополнительно модифицируется облучением. Облучение изменяет материал, влияя на компоненты посредством радиационно-индуцированной сегрегации (RIS - Radiation Induced Segregation), меняет отклик материала на напряжения через упрочнение и хрупкость. Ионизирующее излучение может изменять активность окружающей среды в результате радиолиза $H_2O \rightarrow e_{aq}^- \cdot OH^{pv}$, H, H_2 , H_2O_2 , H^+ . Тогда продукты радиолиза воды реагируют друг с другом. Радиолиз могут вызвать также нейтроны и γ -лучи. Нейтроны доминируют в процессах радиолиза и создают более агрессивную среду (например, большее количество кислорода, растворенного в воде). Кроме того, облучение может удалить пассивный слой и уменьшить его защитные свойства.

В число параметров окружающей среды, которые влияют на ее агрессивность, нужно включить температуру, давление, наличие растворенных компонентов и газов (в частности, кислорода), их концентрации и активности (часто определяются проводимостью) и значение рН. Изменение этих параметров влияет на изменение электрохимического потенциала. Сильное влияние растворенного кислорода на коррозионный потенциал и IASCC приводит к применению водорода в химии воды для смягчения IASCC. Водород вводится в воду, соединяется с кислородом, растворенным в воде, и другими окисляющими компонентами, снижая коррозионный потенциал водной среды; наличие благородных металлов, таких как палладий (< 1 масс. %), способствует реакции [26], а также уменьшает количество водорода, требуемого для достижения необходимых изменений коррозионного потенциала. Электрохимический коррозионный потенциал является важной мерой агрессивности окружающей среды при межкристаллитном растрескивании в результате коррозии под напряжением. Известно, что IASCC нет в среде, в которой электрохимический потенциал аустенитной нержавеющей стали менее 230 мВ.

Радиолиз охлаждающей воды существенно контролирует электрохимический коррозионный потенциал аустенитной нержавеющей стали в активной зоне BWR. Концентрация продуктов радиолиза и, следовательно, размер коррозионного потенциала очень сильно изменяется в зависимости от положения в активной зоне. Электрохимический коррозионный потенциал в различных местах трудно измерить в основном потому, что для расчета режимов работы BWR разработаны разные модели [27, 28].

В работе [28] показано, что концентрацию продуктов радиолиза воды следует рассматривать не только в массе воды в реакторе, но и в диффузионном слое на границе раздела между сталью и массой воды; это значение оказывает существенное влияние на продукты радиолиза H_2 и H_2O_2 и приводит к значительному росту электрохимического коррозионного потенциала, особенно в воде, содержащей водород. 1.1. Влияние радиационной сегрегации на IASCC. Недавние исследования IASCC сосредоточены на выявлении двух факторов, влияющих на локальную коррозию и растрескивание: радиационно-индуцированную сегрегацию и радиационно-индуцированные изменения механических свойств. В облученных материалах, таких как аустенитные нержавеющие стали, RIS основана на том, что потоки миграции точечных дефектов или кластеров дефектов (границ зерен, дислокаций сегмента и дислокационных петель, пор, выделений) взаимодействуют предпочтительно с потоками определенных компонент; в результате облучение вызывает перераспределение растворенных компонентов [29–31].

Будучи результатом неоднородности, RIS может вызвать фазовую нестабильность матрицы, выделения, связанные с облучением, сенсибилизацию, хрупкость [32] и упрочнение [33]. RIS на границах зерен может вызвать первые четыре изменения из указанных, а RIS на дислокациях, порах и выделениях может привести в итоге к упрочнению матрицы.

Одно из сильнейших влияний RIS — локальное обеднение границ зерен хромом. Снижение уровня хрома может привести к локальной неустойчивости пассивной пленки и преимущественной коррозии. Однако RIS также вызывает сегрегацию других компонентов внутри зерен — обогащение Si, P и Ni и обеднение Fe, Mo и Mn. Относительное значение количества хрома в сравнении с другими эффектами RIS неясно.

Кроме того, сегрегация у микроструктурных дефектов может привести к увеличению склонности материала к локальной коррозии (точечной коррозии) в условиях низкой температуры облучения. В реакторах с водяным охлаждением (WWR) при T < 300 °C типичные профили концентраций RIS очень узкие, шириной менее 10 нм. Для определения RIS на границах зерен имеются два метода микроанализа: оже-электронная спектрометрия (ОЭС) поверхности межкристаллитных трещин и аналитическая электронная микроскопия (АЭМ). Последний метод — сочетание растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Типичные детали экспериментов, связанные с измерениями состава таких узких участков, приведены в ряде обзоров и статей [34-36]. Оба метода имеют относительные преимущества и недостатки и должны использоваться с большой осторожностью и с соблюдением необходимых условий. Радиоактивность материала, облученного нейтронами, создает дополнительные трудности, связанные с необходимостью подготовки радиоактивных образцов, сбором и утилизацией радиационных отходов, опасностью облучения персонала и вероятностью радиоактивного загрязнения аналитических инструментов. Кроме того, радиоактивное излучение образца может вносить помехи в измерения. Это особенно важно для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, когда детектор располагается очень близко к образцу. В случаях высоких уровней активности необходимо минимизировать размер образца для микроанализа или использовать метод спектрометрии потерь энергии электрона с параллельным сбором (PEELS), на который не влияет активность образца.

Симонен и Брюеммер [37] сравнили моделирование профилей RIS на границах зерен с фактическими измерениями. На рис. 2 показано такое сравнение концентрации Сг и Ni в зависимости от дозы в условиях, типичных для BWR. Зависимость концентрации обоих элементов от дозы хорошо моделируется. Уровень никеля при высоких дозах иногда ниже рассчитанного, но это отклонение можно уменьшить с помощь небольших изменений коэффициентов диффузии Cr, Ni и Fe.



Рис. 2. Сравнение измеренного содержания Сг и Ni на границах зерен (точки) как функция дозы (с. н. а.) в нержавеющей стали серии 300, облученной в реакторе BWR (288 °C), и значения, рассчитанные на основе модели радиационно-индуцированной сегрегации Киркендалла (кривые) [37]

Такая модель прогнозирования профиля концентрации RIS в диапазоне 250–500 °C позволяет выполнить экстраполяцию за пределы полученных экспериментальных данных. Расчеты проводились для условий (< 200 °C, 10^{-6} с. н. а./с), характерных для ITER. При низких температурах RIS меньше, и это связано с доминированием рекомбинации между высокой концентрацией вакансий и внедренных атомов.

На рис. 3 показано сравнение большого числа измерений количества хрома на границах зерен для сталей серии 300, облученных нейтронами, составленное Брюеммером и Симоненом [37]. Большинство данных [38–40] основано на исследованиях, выполненных методом АЭМ, хотя также включено несколько измерений методом ОЭС [36]. Видно, что с увеличением дозы степень обеднения хромом увеличилась до насыщения. Другой интересный результат в том, что начальный уровень хрома в низких дозах



Рис. 3. Сравнение минимальной концентрации Cr на границе зерна, измеренной с помощью растрового просвечивающего электронного микроскопа, как функция флюенса нейтронов в большом количестве зерен для нержавеющих сталей серии 300. С правой стороны для сравнения показано номинальное содержание Cr в этих сталях

 $(< 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} (0.8 \text{ с.н. а.}))$ превышает уровень хрома в объеме сплава. Такое обогащение хромом может быть связано с обогащением этим элементом границ зерен необлученного материала [10].

Было исследовано количество хрома на границах зерен для стали серии 300 после облучения нейтронами и ионами. В то же время остаются некоторые несоответствия в результатах и нет полного понимания влияния загрязнения окружающей среды на RIS [41]. Знания о IASCC были получены в основном из результатов деформации растяжения при малых скоростях, которые позволяют определить, может ли облученная аустенитная сталь разрушиться межкристаллитно в водной среде.

1.2. Влияние изменения механических свойств, вызванного облучением, на IASCC. Брюеммер и Симонен определяли дозовую зависимость межкристаллитного растрескивания и обнаружили, что пороговая доза нейтронов для IASCC — $(0,2-3) \cdot 10^{21}$ см⁻², т. е. 0,2–0,4 с. н. а. [37]. Для определения влияния других параметров, кроме флюенса облучения, изучали предел текучести сталей 304 и 316 и обнаружили серьезные изменения радиационного упрочнения стали. На рис. 4 показано сравнение степени IASCC в зависимости от предела текучести облученных сталей [37]. Выше порога текучести 500–600 МПа IASCC увеличивается с упрочнением. Хотя корреляция между IASCC и пределом текучести может быть прямой (оба параметра зависят от



Рис. 4. Корреляция между степенью IGSCC и пределом текучести облученных нейтронами сталей 304 и 316 при пострадиационных испытаниях с малой скоростью деформации [37]

дозы, как обеднение границ зерен хромом), корреляция с пределом текучести кажется лучше, чем это предусматривает флюенс. Кроме того, этот подход объясняет некоторые расхождения при использовании флюенса в качестве показателя для IASCC: сплав, который отличается низким пороговым флюенсом для IASCC, как правило, имеет более высокий предел текучести. Следует отметить, что стали 304 и 316 — материалы, которые находятся значительно выше порога, но характеризуются хорошей устойчивостью к IASCC. По крайней мере в одном случае [42] сопротивление IASCC совпадает с более высокой радиационной сегрегацией кремния.

Проанализировав текущую информацию, пришли к выводу, что обеднение границ зерен хромом в результате RIS до $\sim 16\%$ является необходимым, но не достаточным условием для IASCC [37]. Кроме того, необходимо упрочнить матрицу до критического предела текучести между 450 и 800 МПа. Есть множество факторов, которые влияют на предел текучести облученных материалов, в том числе исходная микроструктура, т.е. размер зерна, плотность дислокаций, упрочняющие выделения и т.д.

При низкой температуре облучения в микроструктуре доминируют мелкие дислокационные петли и кластеры дефектов [43, 44], что приводит к упрочнению матрицы. Есть несколько возможностей, при которых состав сплава может повлиять на радиационное упрочнение. Примеси, такие как кремний и фосфор, могут привести к росту зародышей кластеров дефектов. Сегрегация на дислокационных петлях может привести к увеличению прочности, так как движение скоплений дислокаций, образующих небольшие различия в составе матрицы, может повлиять на стабильность кластеров и вызвать при высоких флюенсах микроструктуру сетки дислокаций. Таким образом, модификация состава сплава или термомеханическая обработка, вызывая уменьшение радиационного упрочнения, может снизить склонность к IASCC.

1.3. IASCC в условиях термоядерного реактора ITER. В рамках мер, предлагаемых для водоохлаждаемых реакторов ITER, аустенитные нержавеющие стали можно облучить при более низких температурах (от 50 до 200 °C), чем в легководных реакторах (LWR). Белл и др. [45] провели испытание при малой скорости деформации для стали 316, облученной до ~ 7 с. н. а. при температурах от 60 до 400 °C и отношении He/c. н. а. — 15 аррт/с. н. а., типичном для термоядерного реактора. Образцы, облученные при 400 °C, показали небольшое равномерное удлинение, низкое общее удлинение (< 5%) и межкристаллитное коррозионное растрескивание под напряжением (IGSCC — InterGranular Stress Corrosion Cracking). При 300 °C материал показал похожие равномерное и общее удлинения и частичное IGSCC (~ 10%). Материал, облученный при 60 и 200 °C, в обоих случаях показал транскристаллитное разрушение со значительным равномерным удлинением (< 10%) и общим удлинением 27 и 13% соответственно.

В материале, облученном при 200 °C, установили 100 %-е транскристаллитное разрушение, а IGSCC не обнаружили. Электрохимические исследования показали, что материал был сенсибилизирован облучением в соответствии с расчетами Симонена и др. [38]. Кодама и др. [46] обнаружили, что IASCC произошло в стали 304, облученной при 50 °C, когда испытания с малой скоростью деформации проводились в водной среде при 288 °C. Жакоб [47] показал, что наличие атомарного водорода в активной зоне реактора может быть фактором для взаимодействия IASCC в компонентах LWR. Вероятность водородного растрескивания может иметь место в стали 316, рассматриваемой в качестве материала первой стенки термоядерных реакторов. Источником водорода может быть плазма, значительный уровень водорода (~ 2300 аррт при 45 с.н.а.) дает реакция (n, p) [48]. До конца не ясно, будет ли IASCC при низких температурах в таких реакторах, как ITER. Похоже, что более низкие температуры облучения могут привести к тому, что окружающая среда будет менее агрессивной, чем в LWR. С другой стороны, более высокие дозы (~ 30 с. н. а.), источник атомарного водорода, актуальный химический состав воды, достигнутые в этом реакторе, — причины, по которым может произойти IASCC; их нужно учитывать при разработке ITER и других реакторов.

Таким образом, ясно, что существуют три фактора, способствующие IGSCC и IASCC: напряжения, материал и окружающая среда. Облучение может изменить каждый из этих факторов и механизмов, которые действуют при образовании межкристаллитных трещин.

Для того чтобы свести к минимуму IASCC в LWR, а также в термоядерных реакторах, необходимо исследовать механизмы IASCC и уменьшение величины факторов, влияющих на IASCC [45–48]. Это относится к контролю химического состава воды, выбору термически нечувствительных материалов, минимизации уровня напряжений и водорода. Модификация материала должна идти в направлении контроля примесей и выделений. Если критическим параметром является, например, упрочнение, параметры сплава нужно изменить так, чтобы уменьшить радиационное упрочнение.

2. КОРРОЗИЯ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ОБЛУЧЕННОЙ НЕЙТРОНАМИ

Нейтронное облучение влияет на коррозию конструкционных материалов и сварных соединений в результате микроструктурных и микрохимических изменений, вызванных облучением, а также влияния продуктов радио-



Рис. 5. Типичная коррозия в поперечном сечении стали 304, облученной нейтронами в LWR при температуре 563 K и находившейся в кипящем растворе $HNO_3 + Cr^{6+}$ в течение 6 ч



Рис. 6. Зависимость глубины межкристаллитной коррозии от флюенса нейтронов в стали 304, облученной в LWR при температуре 563 К и находившейся в кипящем растворе $HNO_3 + Cr^{6+}$ в течение 6 ч



Рис. 7. Сводные данные коррозии, представленные в виде отношения глубины межкристаллитной коррозии в облученных и необлученных образцах

лиза. Известно, что в аустенитной нержавеющей стали коррозионная стойкость при высоких температурах воды зависит от состава материала, особенно на границах зерен. Радиационно-индуцированная сегрегация на границах зерен может изменить коррозионную стойкость. Хотя некоторые исследования [49–51] показали, что облучение вызывает изменения в коррозионном поведении аустенитной нержавеющей стали, понимание этого явления еще не полное. На рис. 5 [52] показано влияние межкристаллитной коррозии нержавеющей стали 304 в кипящем растворе HNO₃ + Cr⁶⁺, а на рис. 6 — зависимость средней и максимальной глубины межкристаллитной коррозии от флюенса. При флюенсе нейтронов выше $5 \cdot 10^{21}$ см⁻² (E > 1 МэВ) глубина коррозии стремится к насыщению. На рис. 7 представлены результаты коррозионных испытаний, на рис. 8 — типичные микроструктуры на границах зерен, а на рис. 9 — содержание хрома, никеля, кремния и фосфора (как отношение концентрации на границах зерен и в матрице) в зависимости от флюенса. Содержание никеля, кремния и фосфора на границах зерен увеличивается, а концентрация хрома уменьшается с увеличением флюенса.



Рис. 8. Типичная микроструктура вблизи границ зерен в облученной стали 304



Рис. 9. Зависимость содержания кремния, фосфора, никеля и хрома на границах зерен в стали 304 от флюенса нейтронов

Полученные данные свидетельствуют о том, что межкристаллитная коррозия сталей 304 и 304L в растворе $HNO_3 + Cr^{6+}$ под действием нейтронного облучения усиливается. Известно, что коррозия облученной хромоникелевой аустенитной нержавеющей стали в растворе $HNO_3 + Cr^{6+}$ зависит от содержания примесей, в частности, кремния и фосфора. Хром не влияет на коррозию в этом растворе [53]. Межкристаллитная коррозия вызвана сегрегацией примесей на границах зерен, и облучение усиливает ее в сталях 304 и 304L, межкристаллитная коррозия увеличивается с флюенсом. Это явление тесно связано с радиационно-индуцированной сегрегацией фосфора и кремния на границах зерен. Влияние фосфора и кремния на эволюцию микроструктуры и микрохимии во время облучения было изучено в разных сплавах, но их роль до конца не ясна. Известно, что эти элементы усиливают зарождение петель междоузельного типа и изменяют сегрегацию основных элементов, таких как хром и никель, при 573 К [9].

В работе [16] исследовано влияние фосфора, кремния и облучения на растрескивание в результате коррозии под напряжением (SCC — Stress Corrosion Cracking) и межкристаллитной коррозии (IGC — InterGranular Corrosion) сплава Fe19Cr9NiMn и сплава JPCA (Japanese Prime Candidate Alloy) (с составом (в масс. %): 0,055 C, 0,53 Si, 1,88 Mn, 0,024 P, 0,009 S, 15,27 Ni, 15,80 Cr, 2,66 Mo, 0,24 Ti, 0,004 N), облученных нейтронами до $5,3 \cdot 10^{20}$ см⁻² (E > 1 МэВ).

Результаты показали, что кремний и фосфор могут повлиять на IASCC, и в испытаниях материалов для элементов конструкций водяного охлаждения необходимо учитывать влияние небольших добавок на коррозионную стойкость материалов, используемых в зоне облучения.

Вследствие изменений структуры и физико-механических свойств, вызванных нейтронным облучением, коррозионная стойкость материалов очень явно зависит от дозы и химической активности агрессивной среды. После нейтронного облучения образцов на воздухе (температура облучения 300 °C) окисленный слой имел толщину ~ 10 мкм и был прочно связан с металлом. Исследования распределения легирующих элементов [19] показали, что облученный материал отличается от исходного пониженным содержанием легирующих элементов на границе со слоем окисленного металла. Это обусловлено — интенсификацией переноса ионов металлов через окисленный слой в

результате нейтронного облучения, вызывающего образование дефектов;

 — изменением границ раздела металл – окисленный слой и окисленный металл – химическая среда;

 — поверхностным зарядом оксида в результате облучения, а также увеличением проводимости при поглощении энергии облучения.

Рассмотрим экспериментальные данные о влиянии нейтронного облучения и γ -излучения на коррозионное растрескивание хромоникелевой аустенитной нержавеющей стали в различных водных растворах [17].

Растрескивание облученных образцов стали X16H15M36 наблюдается после 10–20 ч, в образцах стали X20H19M46 — после 100–125 ч, а в образцах сплава 03X20H45M4 — после 1400–1800 ч. Металлографические исследования микроструктуры показали, что трещины в образцах в исходном состоянии и после облучения были транскристаллическими.

Исследования в автоклавах для хромоникелевой аустенитной нержавеющей стали, выполненные при 300–350 °С в водном растворе с меньшей концентрацией ионов хлора (1,8 г/кг Cl), показали уменьшение вязкости разрушения. Вязкость разрушения уменьшается и с ростом флюенса нейтронов. Например, в стали X16H15M36, облученной нейтронами при 300 °С до $3 \cdot 10^{20}$ см⁻², транскристаллитное разрушение наблюдается после 1100 ч, а после облучения до флюенса нейтронов $1 \cdot 10^{21}$ см⁻² при той же температуре — после 380–530 ч. При тех же условиях, при пластической деформации образца ($\sigma \ge \sigma_{0,2}^{\rm irr}$, $\varepsilon = 1,5-2\%$) сталь разрушается за меньшее время. Одновременно наблюдается переход от транскристаллитного разрушения к межкристаллитному. Это объясняется процессами релаксации напряжений в зерне и перекрытием этих процессов на границах зерен. Объем металла на границах зерен становится анодом по отношению к остальному объему, и эти области становятся очагами ускоренного разрушения при постоянном контакте с агрессивной средой.

В работе [18] показано, что при температуре 144 °C, т. е. при температуре кипения 42 %-го раствора MgCl₂, под облучением нейтронами процессы релаксации и ползучести значительно активизируются. Кроме влияния облучения на коррозионное растрескивание хромоникелевой аустенитной стали необходимо проанализировать радиационно-химическое воздействие облучения, связанное с радиолизом. Нейтронное облучение снижает сопротивление коррозионному растрескиванию в 42 %-м растворе MgCl₂; для объяснения этого

явления было изучено взаимодействие продуктов радиолиза с поверхностью изучаемой стали. Полученные результаты дают основание полагать, что как результат химического взаимодействия процесс радиационно-коррозионного растрескивания характеризуется на первом этапе переходом ионов трехвалентного железа в раствор. Таким образом, воздействие нейтронов и гаммаизлучения приводит к снижению сопротивления хромоникелевой аустенитной стали коррозионному растрескиванию в водных хлорсодержащих средах. Присутствие в растворе (вследствие радиолиза) активных радикалов хлора стимулирует местное взаимодействие с поверхностью аустенитных материалов и особенно с компонентой железа. Кроме того, в результате этого взаимодействия изменяется химическая активность коррозионной среды, и коррозия развивается с участием каталитического механизма [20].

При радиационно-химическом воздействии снижение сопротивления коррозионному растрескиванию всех исследованных хромоникелевых сталей существенно зависит от содержания никеля и оптимальных добавок титана или ниобия и микродобавок иттрия, т.е. высоконикелевые коррозионно-стойкие сплавы являются наиболее перспективными для ответственных узлов высокотемпературных реакторов.

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ И МИКРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА IASCC

Нейтронное облучение конструкционных материалов в активной зоне реактора приводит к микроструктурным и микрохимическим изменениям аустенитных сплавов, что вызывает ускорение процесса образования трещин в результате коррозии под напряжением. Конкретный механизм, контролирующий склонность к IASCC, не определен из-за трудностей и затрат, связанных с исследованием сплавов, облученных нейтронами. Из-за высокой радиоактивности в образцах, облученных нейтронами, требуется либо длительное время «охлаждения», либо проведение исследований в «горячих камерах» [49, 54], что связано с высокими затратами и существенным увеличением времени, необходимого для выполнения анализа.

Облучение заряженными частицами (ионами, протонами или электронами) имеет преимущества по сравнению с нейтронным облучением: активация образцов низкая и требуется гораздо меньше времени, чтобы достичь определенного уровня повреждения.

В 1970-х гг. облучение заряженными частицами (особенно тяжелыми ионами) было использовано для моделирования нейтронного повреждения по программе быстрых реакторов. Ионное облучение также было использовано для моделирования повреждений, вызванных нейтронами с энергией 14 МэВ, и имитации присутствия гелия в условиях термоядерного реактора. В последнее время на первый план при изучении растрескивания в результате коррозии под напряжением, ускоренного облучением нейтронами, вышло использование заряженных частиц. В практическом смысле проблема в основном связана с ускоренным процессом межкристаллитного растрескивания компонентов из аустенитных нержавеющих сталей в LWR. Было установлено, что нейтронное облучение приводит к увеличению межкристаллитного разрушения при флюенсах выше $5 \cdot 10^{20}$ см⁻² [55]. Существование порога показывает, что наблюдаемое поведение связано с радиационными изменениями в сплаве, которые могут включать микроструктурные и микрохимические изменения. Недостаток облучения тяжелыми ионами для имитации микроструктурных и микрохимических изменений, подобных тем, которые создаются при облучении нейтронами, — их малый пробег и, следовательно, малая глубина проникновения ионов; это вызывает трудности при исследовании таких явлений, как сегрегация по границам зерен и механические свойства исследуемых материалов. Поэтому были развиты методы испытаний миниатюрных образцов для определения изменений механических свойств [13, 56, 57]. В ОИЯИ (Дубна) эта проблема не столь острая благодаря возможности использования тяжелых ионов с очень высокой энергией (например, 100-120 МэВ/а.е.м. на ускорителе У-400); это позволяет, например, для алюминия получить пробег ~ 1 мм (недостатком является активность после облучения). Для создания изменений, вызванных нейтронами, были использованы и протоны. Интересующий уровень повреждений можно достигнуть облучением в течение нескольких дней (за 20-30 ч для тяжелых ионов, для нейтронов необходимо нескольких лет), протоны с энергией 3,4 МэВ имеют пробег ~ 40 мкм.

Особый случай — использование электронов при исследовании RIS. Известно, что RIS на границах зерен может вызвать значительное ухудшение физических, химических и механических свойств аустенитных сталей. Явления при облучении электронами тесно связаны с точечными дефектами, образующимися при столкновении частиц высоких энергий с атомами в сплаве. Граница зерна — это место, где такое сложное явление сегрегации происходит вследствие существования высокой концентрации точечных дефектов. Информации о радиационных явлениях на границах зерен не хватает, и поэтому очень полезно для их исследования использовать электроны [55].

При использовании заряженных частиц для имитации эффектов, вызванных нейтронами, возникла проблема сравнения результатов экспериментов по облучению нейтронами и заряженными частицами. Эти проблемы подробно обсуждались в работе [58]. Был выполнен эксперимент по облучению с различными типами частиц, температурами, флюенсами, чтобы определить, оказывает ли данное облучение такое же действие, как облучение нейтронами. Результаты компьютерного моделирования показали, что ожидаемая величина сегрегации является сильной функцией эффективности и скорости смещения при фиксированной дозе. Облучение заряженными частицами обеспечивает более высокую эффективность, чем облучение нейтронами, и, как правило, дает более высокую скорость смещения при меньших дозах, необходимых для достижения того же эффекта облучения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Амаев А. Д. и др. Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1997. 312 с.
- Эдстрем И. О., Форсман Л. А. Исследования по коррозионному растрескиванию нержавеющих сталей и никелевых сплавов // Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. Т. 2. М.: Мир, 1968. С. 284–285.
- Cypp C. P. Effects of Neutron Irradiation on Post-Irradiation Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel // Phys. Met. of Stress Corrosion Fracture. N. Y., 1959. P. 270.
- 4. Davies M. Y. Corrosion in the Nuclear System // AERE. 1985. 11 p.
- Бялобжевский А. В. Общие закономерности коррозии металлов под действием радиоактивного излучения // Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. Т. 4. М.: Мир, 1968. С. 294–300.
- 6. *Паршин А. М., Тихонов А. Н.* Коррозия металлов в ядерном энергомашиностроении. СПб.: Политехника, 1994. 96 с.
- Горынин И. В. и др. Влияние радиационно-химических воздействий на коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сплавов // Вопр. ат. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Харьков: ХФТИ АН УССР, 1983. Вып. 3(26). С. 45–53.
- 8. Колотыркин Я. М. Металлы и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
- Fukuya K. et al. Stress Corrosion Cracking and Intergranular Corrosion of Neutron Irradiated Austenitic Stainless Steels // J. Nucl. Mater. 1992. V.191–194. P.1007– 1011.
- Jacobs A. J., Wozadlo G. P. Irradiation-Assisted Corrosion Stress Cracking Susceptibility of Core Component Materials // Proc. Intern. Conf. on Nuclear Power Plant Aging Availability Factors and Rehability Analysis (ASM, Metals Park, OH). 1985. P. 173–182.
- Norris D. I. R., Baker C., Titchmarsh J. M. Compositiona Profiles at Grain Boundaries in 20%Cr/25%Ni/Nb Stainless Steel // Radiation-Induced Sensitization of Stainless Steels (Proc. Symp. held at Berkeley Nucl. Lab. on 23 Sept. 1986, CEGB, INIS-GB-90) / Ed. D. I. R. Norris. Berkeley Nuclear Laboratory, Berkeley, Gloucestershire, GL13 9PB, 1987. P. 86–98.
- Hanninen H., Aho-Mantila I. Environmental-Sensitive Cracking of Reactor Internals // Proc. 3rd Intern. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors / Eds. G.J. Theus and J. R. Weeks (The Metallurgical Society, Warrendale, P.A.). 1988. P. 77–92.
- Andresen P. L. et al. State of Knowledge of Radiation Effects on Environmental Cracking in Light Water Reactor Core Materials // Proc. 4th Intern. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors / Ed. D. Cubicciotti (Houston, TX: NACE, 1990). P. 1.83–1.121.

- Andresen P. L. Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking // Stress Corrosion Cracking / Ed. R. H. Jones (ASM International, Metals Park, OH). 1992. P. 183.
- Fox M. R., Hull A. B., Kassner T. F. Stress Corrosion Cracking of Candidate Structural Materials in Simulated First-Wall/Aqueous Coolant Environments // Fusion Technol. 1991. V. 19. P. 1619–1628.
- Jacobs A. J. et al. Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking and Grain Boundary Segregation in Heat Treated Type 304 SS // Effect of Irradiation on Materials. Proc. 14th Intern. Symp. (Andover, Mass.) / Eds.: N. H. Packan, R. E. Stoller, A. S. Kumas. ASTM–STP 1046 (ASTM, 1990). P. 424–436.
- Asano K., Fukuya K., Nakata K. Changes of Grain Boundary Composition Induced by Neutron Irradiation on Austenitic Stainless Steel // Proc. 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactor / Eds.: D. Cubicciotti, E. P. Simonen, R. Gold (La Grange Park, IL: INS, 1992). P. 838.
- Chung H. M. et al. Irradiation-Induced Sensitization and Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel Core-Internal Conponents // Ibid. P. 850.
- Bruemmer S. M., Charlot L. A., Simonen E. P. Grain Boundary Chemistry Effect on Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking // Corrosion. 1990. V. 90. No. 506.
- Jacobs A. J. et al. Influence of Grain-Boundary Composition of the IASCC Susceptibility of Type 348 Stainless Steel // Proc. 4th Intern. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors / Ed. D. Cubicciotti (Houston, TX: NACE, 1990). P. 14.21.
- Gordon G. M., Brown K. S. Dependence of Crevied BWR Component IGSCC Behavior on Coolant Chemistry // Ibid. P. 14.46–14.62.
- 22. Baker C. C. U.S. ITER Shielf and Blanket Design Activity // Fusion Technol. 1989. V. 15. P. 849.
- Jones R. H. Fusion Reactor Material, Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/4. ORNL, 1988. P. 184–188.
- 24. Okamoto P. R., Harkness S. D., Laidler J. J. // ANS Trans. 1973. V. 16. P. 70.
- Kenik E. A. Radiation-Induced Segregation in Irradiated Type 304 Stainless Steels // J. Nucl. Mater. 1992. V. 187. P. 239–246.
- Kim Y.-J. et al. The Application of Noble Metals in Light-Water Reactor // J. Metals. 1992. V. 44. P. 14–18.
- Yeh T. K., Macdonald D. D., Motta A. T. Modeling Water Chemistry, ECP and Crack Rate in the BWR Heat Transport Circuits. P. 1. The damage-PREDICTOR algorithm // Nucl. Sci. Eng. 1995. V. 121. P. 468–482.
- Ishigure K., Nukii T., Ono S. Analysis of Water Radiolysis in Relation to Stree Corrosion Cracking of Stainless Steel at High Temperature Effect of Water Radiolysis of Limiting Current Densities of Anodic and Cathodic Reactions Under Irradiation // J. Nucl. Mater. 2006. V. 350. P. 56–65.
- Wiedersich H., Lam N. Q. Theory of Radiation-Induced Segregation // Phase Transformations During Irradiation / Ed. F. V. Nolfi, Jr. Applied Science Publishers, LTD, New York, 1983. P. 1.
- Perks J. M., Marwick A. D., English C. A. Fundamental Aspects of Irradiation-Induced Segregation in Fe–Cr–Ni Alloys // Symp. on Radiation-Induced Sensitization of Stainless Steels (held at Berkeley Nucl. Lab. on Sept. 23, 1986, CEGB, INIS-GB-90) /

Ed. D.I.R. Norris. Berkeley Nuclear Laboratory, Berkeley, Gloucestershire, GL13 9PB, 1987. P. 15.

- Anthony T. R. Solute Segregation and Stresses Around Growing Voids in Metals // Proc. Radiation-Induced Voids in Metals and Alloys / Eds.: J.W. Corbett, I. C. Ianiello (US Atomic Energy Commission Symp.). Series 26. 1971. P. 630.
- Kesternich W., Nandedkar R. V. On the Role of Helium in High Temperature Embrittlement of Irradiated Austenitic Steels // Effects of Radiation on Materials, Proc. 14th Intern. Symp. / Eds.: N. H. Packan, R. E. Stoller, A. S. Kumar (ASTM STP 1046, Philadelphia 1990). P. 284–294.
- Grossbeck M. L., Maziasz P. J., Rowcliffe A. F. Modeling of Strengthening Mechanisms in Irradiated Fusion Reactor First Wall Alloys // J. Nucl. Mater. 1992. V. 191–194. P. 808–812.
- Seah M. P. Quantification and Measurement by Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy // Vacuum. 1986. V. 36(7–9). P. 399–407.
- Titchmarsh J. M., Vatter I. A. // Radiation-Induced Sensitization of Stainless Steels / Ed. D. I. R. Norris. Berkeley Nuclear Laboratory, Berkeley, Gloucestershire, GL13 9PB, 1987. P. 74.
- 36. Carter R. D. et al. Effects of Proton Irradiation on the Microstructure and Microchemistry of Type 3041 Stainless Steel // J. Nucl. Mater. 1993. V. 205. P. 361–373.
- Simonen E. P., Bruemmer S. M. Radiation Hardening and Irradiation-Induced Chromium Depletion Effects on Intergranular Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels // Corrosion. 1993. V. 93, No. 615 (NACE: Houston, Tx).
- Simonen E. P., Jones R. H., Bruemmer S. M. Radiation Effects on Grain Boundary Chemistry Relevant to Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels // J. Nucl. Mater. 1992. V. 191–194. P. 1002–1006.
- Stoller R. E. Modeling the Influence of Irradiation Temperature and Displacement Rate on Hardening Due to Point Defect Clusters in Ferritic Steels // Effects of Radiadion on Materials, 16th Int. Symp. ASTM-STP 1175 / Eds.: A.S. Kumar, D.S. Gelles, R. K. Nanstad, E. A. Little (ASTM Philadelphia, PA, 1994). P. 394–423.
- Kenik E.A. Elemental Inhomogeneities Developed in Stainless Steels by Radiation-Induced Segregation // J. Nucl. Mater. 1993. V. 205. P. 317–323.
- Kenik E. A., Jones R. H., Bell G. E. C. Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking // J. Nucl. Mater. 1994. V.212–215. P. 52–59.
- Jacobs A. J. et al. High-Temperature Solution Annealing as an IASCC Mitigating Technique // Proc. 5th Intern. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactor / Eds.: D. Cubicciotti, E. P. Simonen, R. Gold (La Grange Park, IL: INS, 1992). P.917–934.
- Hofman A., Kochacski T., Malczyk A. The Application Miniature Tensile Specimens to Determine Mechanical Properties of Irradiated Austenitic Stainless Steel // Rap. IAE-2452/VI. Otwock-Świerk, 1995.
- Zinkle S. J., Maziasz P. J., Stoller R. E. Dose Dependence of the Microstructural Evolution in Neutron-Irradiated Austenitic Stainless Steel // J. Nucl. Mater. 1993. V. 206. P. 266–286.
- Bell G. E. C. et al. // Fusion Reactor Materials Semiannual Report for Period Ending September 30, 1991, DOE/ER-0313/11 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1992). P. 253.

- Kodama M. et al. Stress Corrosion Cracking and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels Irradiated at 323 K // J. Nucl. Mater. 1994. V. 212–215. P. 1509–1514.
- Jacobs A. J. et al. The Correlation of Grain Boundary Composition in Irradiated Stainless Steel with IASCC Resistance // Proc. 6th Intern. Symp. on Environmental Degradation of Materials In Nuclear Power Systems — Water Reactors / Eds.: R. Gold, E. P. Simonen. The Mineral, Metals and Materials Soc., Warrendale, PA, 1993. P. 597–604.
- Jones R. H. Fusion Reactor Materials Semiannual Report for Period Ending March 31, 1991, DOE/EP-0313/12, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1992). P. 213.
- Jacobs A. J. et al. Radiation Effects on Stress Corrosion and Other Selected Properties of Type 304 and Type 316 Stainless Steels // Proc. 3rd Intern. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors / Eds.: G. J. Theus, J. R. Weeks (The Metallurgical Society, Warrendale, P.A.). 1988. P. 673–680.
- Garzgrolli F. et al. Deformability of Austenitic Stainless Steels and Ni-Based Alloys // Ibid. P. 657–664.
- Fukuya K. et al. Mechanical Properties and IASCC Susceptibility in Irradiated Stainless Steels // Ibid. P. 565–572.
- Nakahigashi S. et al. Effects of Neutron Irradiation on Corrosion and Segregation Behavior in Austenitic Stainless Steels // J. Nucl. Mater. 1991. V. 179–181. P. 1061– 1064.
- 53. *Abe S. et al.* Presented in the Spring Meeting of The Iron and Steel Institute of Japan, April 1989.
- Caskey G. R. et al. Effect of Irradiation on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel // Proc. Corrosion 90 (NACE, Cincinnati, O.H. 1990). P. 504.
- 55. Hofman A. et al. Radiacyjne umocnienie stali austenitycznej OH18N10T napromieniowanej ciĸïkimi jonami. Raport IAE-2137/VI.
- 56. Хофман А. Радиационно-термические эффекты изменения физико-механических свойств реакторных материалов при облучении нейтронами и заряженными частицами высоких энергий. Raport IAE-49/A, Отвоцк-Сверк, 1999.
- Watanabe S. et al. Misorientation Dependence of Grain Boundary Segregation Under Electron Irradiation in an Austenitic Stainless Steel // J. Phys. IV. 2000. V. 10 (P6). P. 173–178.
- Was G. S., Allen T. Intercomparison of Microchemical Evolution Under Various Types of Particle Irradiation // J. Nucl. Mater. 1993. V. 205. P. 332–338.

Получено 19 апреля 2013 г.

Редактор Е. В. Сабаева

Подписано в печать 23.07.2013. Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,43. Уч.-изд. л. 1,76. Тираж 230 экз. Заказ № 58029.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6. E-mail: publish@jinr.ru www.jinr.ru/publish/