Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» АО «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ – ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени А. И. ЛЕЙПУНСКОГО»

 Φ ЭИ - 3280

В. П. Тарасиков, Э. А. Ершов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБИДА БОРА С ХРОМИСТЫМИ И ХРОМОНИКЕЛЕВЫМИ СТАЛЯМИ

В.П. Тарасиков, Э.А. Ершов

Взаимодействие карбида бора с хромистыми и хромоникелевыми сталями Препринт ФЭИ – 3280. Обнинск, 2018. – 24 с.

Целью настоящей работы является обобщение ранее проведённых исследований по взаимодействию карбида бора с хромистыми и хромоникелевыми сталями в различных средах.

В процессе работы был произведен сбор и обработка результатов исследований, по взаимодействию карбида бора с хромистыми и хромоникелевыми сталями в различных средах.

The purpose of this paper is to generalize earlier studies on the interaction of boron carbide with chromium and chromium-nickel steels in different environments.

In the process the work was carried out the collection and processing of results of researches on interaction of boron carbide with chromium and chromium-nickel steels in different environments.

Введение

Регулирование энергетических реакторов в основном осуществляется подвижными органами системы управления и защиты (СУЗ), содержащими материалы с большим сечением поглощения нейтронов.

В качестве поглотителей нейтронов используют такие материалы, как карбид бора, бориды переходных металлов и их сплавов или дисперсий на основе оксида РЗМ и др.

Карбид бора является одним из основных поглощающих материалов для органов регулирования и биологической защиты ядерных реакторов. К настоящему времени имеется достаточно много результатов исследований его свойств, технологии получения изделий и радиационной стойкости [1–9]. В данной работе при исследовании совместимости использовался синтезированный карбид бора холодного прессования плотностью $(1,9-2,0)\times10^3$ кг/м³ и горячего прессования плотностью до $2,4\times10^3$ кг/м³.

Наряду с высоким сечением поглощения нейтронов в определенной энергетической области поглощающие материалы должны отвечать следующим главным требованиям:

- 1) обладать высокой радиационной стойкостью, т.е. способностью сохранять при облучении стабильность размеров и обладать способностью удерживать продукты ядерных реакций;
- 2) поглощающие материалы в конструкциях поглощающих элементов (ПЭЛ) должны быть совместимы с материалами оболочек как при наличии контактного подслоя между поглотителем и оболочкой, так и без него при рабочих температурах;
- 3) поглощающий материал должен быть: доступным, относительно дешевым, простым в получении и легко поддаваться обработке, в том числе методами порошковой металлургии.

Материалы оболочки поглощающих элементов должны отвечать следующим требованиям:

1) обладать высокой прочностью и достаточной пластичностью, чтобы выдерживать напряжения, вызванные различными факторами, действующими как внутри, так и из вне самого ПЭЛа;

- 2) изменение свойств материала оболочки под облучением должно происходить в таких пределах, чтобы это не оказывало заметного отрицательного влияния на работоспособность ПЭЛа;
- 3) материалы оболочек должны обладать коррозионной и эрозионной стойкостью в контакте с поглощающим материалом и в среде теплоносителя, чтобы в течение всего срока работы ПЭЛа сохранялась целостность оболочки;
- 4) коэффициенты термического расширения оболочки и материала-поглотителя должны быть такими, чтобы исключалась возможность возникновения высоких напряжений при работе ПЭЛа;
- 5) ПЭЛы подвержены термоциклическим нагрузкам, обусловленным циклическим изменением температуры при переходе от одного режима работы на другой или при срабатывании аварийной защиты (АЗ), материалы оболочки должны иметь достаточное сопротивление усталости.

Наиболее полно указанным требованиям для работы в качестве оболочек ПЭЛ в эвтектическом сплаве свинец—висмут удовлетворяют стали ферритномартенситного класса ЭИ852 и аустенитные хромоникелевые стали типа ЭП302. В качестве материала оболочки ПЭЛ в натриевом теплоносителе используются аустенитные хромоникелевые стали типа ЭИ847, обладающие коррозионной стойкостью в натрии. Общая характеристика сталей, теплофизические, механические и другие свойства приведены в работе [10].

В работе рассмотрены результаты экспериментальных исследований диффузионного взаимодействия и совместимости карбида бора с хромистыми и хромоникелевыми сталями в различных средах.

1. Исследование взаимодействия карбида бора с хромистыми и хромоникелевыми сталями

В настоящей главе рассмотрено взаимодействие наиболее часто используемого в ядерных реакторах поглотителя нейтронов карбида бора — со сталями применительно к условиям работы реакторов на быстрых и промежуточных нейтронах. Исследовалось взаимодействие сталей с карбидом бора, как при непосредственном контакте, так и при наличии промежуточного контактного подслоя — натриевого и эвтектического сплава свинец—висмут. Для лучшего понимания химических и диффузионных процессов, протекающих в таких сложных многокомпонентных системах, как сталь—натрий—карбид бора проводилось исследование взаимодействия с отдельными компонентами карбида бора (бором и углеродом).

В качестве основного конструкционного материала для поглощающих элементов реакторов на быстрых нейтронах использовалась коррозионностойкая в натрии аустенитная хромоникелевая сталь ЭИ847 (0X15H15M3Б) и в настоящее время используется сталь ЧС68 (X16H15M2ГТФР), разработанная на основе стали ЭИ847. Она легирована бором, кремнием и титаном – элементами, особенно положительно влияющими на радиационное поведение стали [11].

В реакторах на промежуточных нейтронах в качестве теплоносителя используется эвтектический сплав свинец—висмут. По этой причине для оболочек поглощающих элементов использовалась, наряду с аустенитной хромоникелевой сталью ЭПЗ02, хромистая сталь ЭИ852, обладающая в пассивированом состоянии (с оксидным покрытием) достаточной коррозионной стойкостью в эвтектическом сплаве свинец—висмут до температур (600—620) °С. Для создания теплового контакта между поглощающей композицией и стальной оболочкой использовался также сплав свинец—висмут.

Изучение взаимодействия указанных материалов проводилось с использованием методов металлографического и рентгеновского анализов, рентгеноспектрального микроанализа, измерения микротвердости, прочности и пластичности, а также методов радиоактивных индикаторов.

Температура и продолжительность испытаний выбирались с учетом условий работы поглощающих материалов в реакторах. Однако в ряде случаев для получения данных о температурной зависимости скорости взаимодействия возникала потребность в расширении температурного интервала до более высоких температур, по сравнению с ожидаемыми температурами в реакторе.

1.1. Взаимодействие бора и углерода (графита) со сталью ЭИ847

1.1.1. Взаимодействие бора

Данные по взаимодействию чистого бора с некоторыми конструкционными материалами представлены в ряде работ [12–14], в которых были исследованы образующиеся при диффузии бора фазы, проведена оценка энергии активации, которая для у-железа составляет 21000 кал/моль.

Исследование взаимодействия бора со сталью ЭИ847 при непосредственном контакте и через натриевый слой проводилось при температурах (600, 700, 800, 900 и 1000) °C в течение времени от 1000 до 2230 часов [15].

Результаты металлографического и рентгеновского анализов и измерения микротвердости показывают, что при всех исследованных температурах взаимодействие указанных материалов сопровождается образованием интерметаллидных слоев с высокой микротвердостью, равной (13000–16000) МПа. Зона взаимодействия

состоит, в основном, из боридного соединения типа Me₂B (Me – Cr, Fe, Ni). Натрий не оказывает существенного влияния на толщину и структуру борированного слоя.

Зависимость толщины боридной фазы от температуры и времени может быть представлена единым графиком в координатах $\lg x^2/t - 1/T$ (x — толщина боридного слоя, t — время отжига, T — абсолютная температура). Параметр x^2/t имеет размерность коэффициента диффузии и непосредственно характеризует скорость роста боридного слоя. Экспериментально измеренные значения толщины боридного слоя удовлетворяют линейной зависимости в координатах $\lg x^2/t - 1/T$. Поэтому аналитически зависимость константы роста (величины x^2/t) от температуры может быть представлена уравнением Аррениуса, которое после подстановки найденных из графика числовых значений энергии активации и предэкспоненциального множителя имеет вид [15]:

$$\frac{x^2}{t} = 8.1 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right), \, \frac{M^2}{c}.$$
 (1)

Используя приведенное уравнение, можно рассчитать толщину борированного слоя для требуемых значений температуры и времени.

Образование боридных фаз на поверхности стали, приводит к существенному перераспределению её компонентов. Перераспределение компонентов стали в зоне взаимодействия исследовалось методом рентгеноспектрального микроанализа. В поверхностных слоях боридной фазы концентрация никеля несколько понижена, а хрома — повышена, по сравнению с основой. На внутренней стороне боридной фазы концентрация никеля и железа ниже, а хрома — выше, по сравнению с основой.

Различный характер распределения железа, хрома и никеля в зоне взаимодействия обусловлен различным сродством этих элементов к бору [16]. Из основных компонентов стали (Fe, Cr, Ni) хром образует наиболее, а никель наименее стойкие бориды. По этой причине в поверхностных слоях стали, в первую очередь образуются бориды хрома и железа. Образование указанных боридов ведет к обеднению поверхностного слоя никелем и повышению его концентрации на некотором расстоянии от поверхности и образованию более обогащенной никелем боридной фазы. Максимум на кривой интенсивности хрома обусловлен образованием карбидов хрома (Cr₂₃C₆) в аустенитной основе вблизи боридного слоя, так как положение максимума на кривой распределения хрома совпадает с максимумом на кривой распределения углерода. По данным рентгеновского фазового анализа наибольшее количество карбидной фазы (в основном Cr₂₃C₆) обнаружено непосредственно под боридным слоем. Распределение углерода в стали при ее насыщении бором исследовалось, с использованием изотопа С-14. Радиоактивный изотоп углерода предварительно вводился в сталь при плавке. Затем образцы стали с равномерно распределенным по объему радиоактивным изотопом углерода, насыщались бором в условиях, подобных тем, в которых исследовалось рассматриваемое в настоящем разделе взаимодействие. После испытаний с образцов снимались плоскопараллельные слои, и измерялась интегральная активность остатка. Учитывая низкую энергию спектра β-излучения радиоактивного изотопа углерода С-14 и сравнительно большую толщину слоя диффузионного перераспределения углерода, можно считать, что интегральная активность образца пропорциональна концентрации углерода.

При образовании боридов на поверхности стали, углерод оттесняется в более глубокие зоны, причем максимум на кривой распределения углерода находится непосредственно под боридным слоем. Такое явление, когда поток атомов углерода направлен против градиента концентрации, связывается с увеличением термодинамической активности углерода, аналогично увеличению активности углерода при насыщении, например, кремнием [17].

Образование боридной фазы и связанное с этим перераспределение компонентов стали, включая углерод, оказывает влияние на механические свойства стали (пределы прочности, текучести и пластичность). При увеличении температуры и продолжительности испытаний имеется тенденция к снижению механических характеристик. Однако, существенное изменение механических свойств стали, происходит только при температуре 900 °C, при которой пластичность снижается до 6,3 и 3,5 % после испытаний с натриевым и без натриевого подслоя, соответственно.

1.1.2. Взаимодействие графита со сталью ЭИ847

Взаимодействие графита с хромоникелевой сталью исследовалось как при непосредственном контакте, так и через натриевый подслой при температурах (600, 700 и 800) °C в течение времени до 10000 часов [15].

Результаты металлографического и рентгеновского анализов, рентгеноспектрального микроанализа и измерения микротвердости после испытаний указывают на различный характер взаимодействия графита со сталью в случае непосредственного контакта и при наличии натриевого подслоя.

При непосредственном контакте стали с графитом происходит взаимодействие с образованием зоны повышенной травимости по границам зерен стали. Ширина зоны взаимодействия или повышенной травимости с микротвердостью

 \sim 1230 МПа после испытаний при 600 °C в течение 10000 часов равна \sim 20 мкм. С повышением температуры испытания ширина зоны взаимодействия увеличивается и достигает (50–60) мкм при 800 °C.

При наличии натриевого подслоя между графитом и сталью во время испытаний при $600\,^{\circ}$ С в течение 10000 часов образуется зона шириной ~ 100 мкм с повышенной микротвердостью. При $700\,^{\circ}$ С толщина слоя, по микроструктуре и микротвердости науглероженной зоне, достигает ~ 250 мкм.

Проведенные исследования показывают, что различие во взаимодействии стали с графитом при непосредственном контакте и наличии натриевого подслоя обусловлено различным характером перераспределения компонентов стали и углерода. При непосредственном контакте стали с графитом происходит заметный перенос хрома из стали на графитовые блочки и образование на их поверхности равномерного слоя карбида хрома ($Cr_{23}C_6$) толщиной ~10 мкм. Количество карбидной фазы на поверхности оболочек не увеличивается. Карбид хрома $Cr_{23}C_6$ обнаружен рентгенографически в стали только на глубине ~60 мкм. При наличии натриевого слоя между сталью и графитом происходит интенсивный перенос углерода на сталь и ее науглероживание.

Механические свойства стали после испытаний при непосредственном контакте с графитом изменяются незначительно. При наличии натриевого подслоя между сталью и графитом происходит значительно более существенное изменение её механических свойств. Это, прежде всего, проявляется в очень низких значениях предела прочности и относительного удлинения при комнатной температуре после испытаний при (700 и 800) °C в течение 10000 часов.

1.2. Взаимодействие карбида бора со сталью ЭИ847

Взаимодействие карбида бора со сталью ЭИ847 исследовалось при температурах (600, 700, 800 и 900) °С в течение времени до 10000 часов, как и в рассмотренных выше случаях, при непосредственном контакте и наличии промежуточного натриевого подслоя [15].

Результаты металлографического анализа показывают, что при непосредственном контакте карбида бора со сталью 90847 при температурах до $800\,^{\circ}$ С и времени до (5000-10000) часов не происходит заметного изменения микроструктуры стали.

При наличии натриевой прослойки на поверхности стальных образцов образуется слои интерметаллида, толщина которого после испытаний при $600\,^{\circ}\mathrm{C}$ и времени $2000\,$ часов составляет $\sim \! 10\,$ мкм и увеличивается с ростом температуры и

времени. Аналитически температурная зависимость скорости роста слоя (величина x^2/t) может быть представлена уравнением [15]:

$$\frac{x^2}{t} = 1.8 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right), \, \frac{M^2}{c} \,. \tag{2}$$

Из сравнения уравнений (1) и (2) видно, что энергия активации процесса диффузионного роста интерметаллидного слоя при контакте стали с бором и карбидом бора одинакова (21000 кал/моль). Однако, абсолютная величина скорости роста слоя выше (~ в 4 раза) для случая, когда в контакте находятся сталь и бор.

По данным измерения микротвердости зона взаимодействия при контакте стали с карбидом бора состоит из двух однофазных слоев, микротвердость внешнего слоя равна 33700 МПа, внутреннего слоя — 17300 МПа. Это согласуется с результатами рентгеновского анализа, согласно которому внешний слой состоит из борида типа Me_2B (Me - Fe, Cr, Ni) с тетрагональной кристаллической решеткой (a = 0.516 нм и c = 0.418 нм). Внутренний слой состоит из интерметаллида сложного состава, предположительная формула которого Me_4B_3 или Me_5B_4 (Me - Mo, Cr, Ni, Fe). Химический состав борида на стали ЭИ847 после взаимодействия с карбидом бора при наличии натриевого подслоя следующий: Fe - 60 %, Cr - 15 %, Ni - 6.5 %, Mo - 1.8 % и B - 13 %, остальное, по–видимому, углерод, кремний, ниобий и другие примеси.

Следует отметить, что фазовый состав зоны взаимодействия в различных участках стальных образцов одинаков, независимо от того, находились ли эти участки в непосредственной близости от карбида бора (непосредственный контакт или натриевая прослойка толщиной \sim 0,1 мм) или были разделены сравнительно толстым слоем натрия (\sim 10–20) мм. Это указывает на то, что в образовании зоны взаимодействия существенную роль играет растворение бора в натрии и равномерное заполнение им всего объема. Величина равновесной концентрации бора в натрии, при контакте карбида бора — сталь, определялась химическим анализом натрия после испытаний при температурах (600, 700, 800 и 900) °C в течение 350 часов. По данным анализа [15] содержание бора в натрии составляло (1,8·10⁻²; 8,5·10⁻²; 1,7·10⁻² и 1,1·10⁻²) мас. % при температурах (600, 700, 800 и 900) °C, соответственно.

Результаты исследования перераспределения компонентов стали в зоне взаимодействия методом рентгеноспектрального микроанализа показывают, что характер перераспределения основных компонентов стали при ее контакте с карбидом бора аналогичен рассмотренному выше перераспределению при насыще-

нии стали бором. Однако, следует иметь ввиду, что при контакте стали с карбидом бора, происходит не только борирование, но и науглероживание стали. Происходит как бы наложение двух процессов: переноса бора и углерода, которые рассматривались выше в отдельности для условий, когда сталь находилась в контакте либо с бором, либо с графитом.

Изучение переноса углерода из карбида бора в сталь и его распределение в стали по глубине проводилось с использованием метода радиоактивных изотопов. Радиоактивный изотоп углерода С-14 вводился в карбид бора при плавке в дуговой печи. Слиток размельчался в порошок, которым в стальном контейнере засыпались образцы из стали ЭИ847 прямоугольной формы. После этого контейнер заполнялся натрием, герметизировался и отжигался при температурах (600, 700, 800 и 900) °С в течение времени от 200 до 840 часов. После отжига проводился металлографический анализ для определения толщины боридного слоя и радиометрический послойный анализ для определения распределения углерода по глубине.

Концентрация углерода в поверхностном слое, толщина которого совпадает с толщиной слоя боридной фазы, очень низка. Все количество углерода сосредоточено, в основном, за боридным слоем. При этом концентрация углерода резко возрастает и достигает максимума на границе между боридным слоем и основной стали, а затем плавно снижается. По данным рентгеновского анализа зона с высоким содержанием углерода содержит повышенное количество карбида хрома $Cr_{23}C_6$, по сравнению с основой стали. Следует, конечно, иметь в виду, что повышение количества карбидной фазы произошло не только за счет переноса углерода из карбида бора на сталь, но и благодаря вытеснению углерода из поверхностных слоев стали вглубь при образовании боридной фазы.

Зависимости интегральной активности от расстояния, можно использовать для оценки величины коэффициентов диффузии углерода в стали в процессе ее насыщения бором и углеродом. Расчет коэффициента диффузии можно провести с использованием решения уравнения для постоянного источника на границе между боридным слоем и сталью:

$$C(x,t) = C_0(1 - \operatorname{erf} z),$$
 (3)

где C(x,t) – концентрация углерода на расстоянии x от плоскости x=0, на которой поддерживается постоянная концентрация C_0 , t – время, erf z – интеграл ошибок, $z=\frac{x}{2}\sqrt{Dt}$, D – коэффициент диффузии.

Несложными преобразованиями (дифференцирование с последующим логарифмированием) можно получить уравнение, удобное для графического определения коэффициента диффузии:

$$\ln\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \operatorname{const} = \frac{x^2}{4Dt}.$$
(4)

Из уравнения (4) видно, что логарифм величины $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ линейно зависит от квадрата расстояния с тангенсом угла наклона 1/4Dt. Поэтому, найдя из графика тангенс угла наклона прямой, можно вычислить коэффициент диффузии по соотношению $D = \frac{1}{4}t \cdot \mathrm{tg}\alpha$.

Следует отметить, что коэффициенты диффузии, полученные рассмотренным методом в экспериментах по переносу углерода из карбида бора в сталь, могут быть полезны только для оценки глубины проникновения углерода в сталь. Применение этих коэффициентов для анализа процесса диффузии углерода в металлах и сплавах затруднительно, так как эти коэффициенты получены из кривых распределения, зависящих от диффузионного перемещения многих компонентов (бора, железа, хрома, никеля и др.) в процессе взаимодействия стали с карбидом бора. В частности, образование боридного слоя на поверхности стали при низкой растворимости углерода в нем является, в некотором смысле, диффузионным барьером, снижающим диффузионный поток углерода в сталь. Кроме того, связывание поступающего в сталь углерода в карбиды хрома также должно уменьшать глубину проникновения углерода, так как создаются условия для его накопления в поверхностных (боридных) слоях. Исходя только из этого, можно предположить, что значения коэффициентов диффузии, полученные в экспериментах по переносу углерода из карбида бора, не характеризуют истинную диффузионную подвижность углерода в стали и могут быть сильно заниженными.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены дополнительные эксперименты для определения коэффициентов диффузии углерода в стали. Коэффициенты диффузии определялись при температурах (700, 800, 850, 900, 950 и 1000) °С. В качестве источника радиоактивного углерода использовалась паста с изотопом С-14, которая наносилась на одну из сторон образца прямо-угольного сечения. Диффузионный отжиг проводился в герметичных кварцевых ампулах, предварительно вакууммированных до остаточного давления ~10⁻² Па. После диффузионного отжига с активной поверхности образца снимались слои, и измерялась интегральная активность остатка. Для расчета коэффициента диффу-

зии использовалось решение второго уравнения Фика для случая диффузии из постоянного источника (3). Учитывая низкое значение энергии β -излучения радиоактивного изотопа углерода C-14 ($E=0,155~\mathrm{MpB}$) и сравнительно большую глубину диффузии (до 120 мкм при 1000 °C за 0,5 часа), можно заменить величину концентрации в уравнении (3) величиной интегральной активности образца. Тогда расчетное уравнение принимает вид:

$$J = J_0(1 - \operatorname{erf} z), \tag{5}$$

где J_0 и J — интегральная активность образца с поверхности и после снятия слоя, соответственно.

Температурная зависимость коэффициента диффузии может быть представлена уравнением:

$$D = 1.5 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{37600}{RT}\right) \frac{M^2}{c}.$$
 (6)

Величина энергии активации для диффузии углерода в исследуемой стали (37600 кал/моль) несколько выше соответствующей величины для γ -железа (31350–32400 кал/моль) [17]. По-видимому, это различие обусловлено влиянием хрома, так как по данным работ [17, 18], легирование γ -железа карбидообразующими элементами ведет к снижению скорости диффузии углерода. Величина частотного фактора (1,5·10⁻⁵ м²/с) близка к соответствующей величине для γ -железа ((6–1)·10⁻⁵ м²/с) [18].

Как отмечалось выше, возможной причиной заниженных значений коэффициентов диффузии, полученных в экспериментах по переносу углерода, может быть образование боридного слоя, выполняющего роль диффузионного барьера для углерода. Боридный слой может быть барьером для диффузии углерода при условии низкой растворимости углерода в боридной фазе и низкой диффузионной подвижности углерода в боридной фазе по сравнению со сталью. Низкая растворимость углерода в боридной фазе подтверждается полученными выше данными по распределению углерода в стали после испытаний в контакте с бором и карбидом бора. Для определения соотношения коэффициентов диффузии углерода в боридной фазе и стали авторы [15] провели дополнительные эксперименты. При этом выполнялось требование, чтобы состав и структура боридов, в которых исследуется диффузии углерода, были такими же, как боридов, образующихся в процессе взаимодействия стали с карбидом бора. Коэффициент диффузии углерода в боридной фазе значительно меньше, чем в стали. Низкая растворимость и меньшие значения коэффициентов диффузии подтверждают пред-

положение о том, что боридный слой является некоторым диффузионным барьером для углерода.

В заключение следует рассмотреть вопрос о механизме переноса бора и углерода из карбида бора через натрий в сталь. В общем случае сложный процесс переноса бора и углерода можно представить состоящим из ряда последовательных стадий, важнейшими из которых являются следующие:

- реакция между карбидом бора и натриевой средой, в результате которой бор и углерод переходят в натрий в атомарной или молекулярной форме;
- диффузионное перемещение атомов и/или молекулярных комплексов в натрии;
- диффузионное проникновение атомов бора и углерода в сталь с образованием химических соединений.

Имеющиеся экспериментальные данные и расчеты термодинамического потенциала реакций дают возможность конкретизировать указанные стадии процесса переноса бора и углерода через натрий на сталь.

Рассмотрим перенос углерода. На первой стадии этого процесса должна проходить реакция между карбидом бора и натрием или содержащимися в нем примесями с образованием атомарного углерода. Учитывая, что в натрии всегда присутствует кислород, в основном, в виде оксидов, можно рассмотреть реакцию между карбидом бора и оксидом натрия:

$$B_4C + 8Na_2O = 4NaBO_2 + 12Na + C.$$
 (7)

Термодинамический потенциал этой реакции, рассчитанный для температуры 800 °C, равен — 44,4 ккал/моль. Отрицательная величина свободной энергии указывает на возможность протекания этой реакции, в результате которой образуется свободный углерод, перенос которого через натрий на стальную оболочку может происходить по предложенному в работах [19, 20] механизму.

В жидком натрии молекулы оксида натрия диссоциируют на ионы:

$$Na_2O \rightarrow 2Na^{+1} + O^{-2}$$
. (8)

На поверхности раздела карбид бора натрий ионы кислорода вступают в реакцию со свободным углеродом, с образованием оксида:

$$C + O^{-2} \to CO. \tag{9}$$

Оксид углерода распределяется по всему объему натрия, а на поверхности стали распадается на кислород и углерод:

$$CO \to C === O + 2Na \to Na_2O + C^-.$$
 (10)

Образующийся атомарный углерод вступает в реакцию с компонентами стали, и образует, карбиды или твердый раствор в стали.

Рассмотренный механизм переноса углерода из карбида бора в натрий на сталь не является единственно возможным, так как еще не получены прямые экспериментальные подтверждения. Однако зависимость степени науглероживания стали в натрии от концентрации растворенного кислорода [19–25] подтверждает участие кислорода в процессе переноса углерода.

Что касается бора, то можно указать несколько возможных механизмов его переноса из натрия на сталь.

1. Образующийся по реакции (7) между карбидом бора и оксидом натрия борат может распадаться с образованием оксидов бора и натрия:

$$2NaBO_2 \rightarrow B_2O_3 + Na_2O. \tag{11}$$

Образовавшийся борный ангидрид, как известно [25], может восстанавливаться натрием с образованием элементарного бора:

$$B_2O_3 + 6Na = 3Na_2O + 2B. (12)$$

Свободный бор, растворяясь в натрии за счет диффузии или конвекционного переноса, достигает поверхности стали. На границе раздела сталь — натрий, растворенный в натрии бор, может вступать в реакцию с компонентами стали с образованием боридов хрома, железа, никеля и т. д. или боридов сложного состава.

В рассмотренном механизме переноса бора важную роль играет также содержащийся в натрии кислород. При этом кислород, участвуя в промежуточных реакциях, остается в натрии, что обеспечивает непрерывность общего процесса переноса бора.

2. В обычно используемом карбиде бора содержится некоторое количество борного ангидрида B_2O_3 ((0,5–1,5) мас. %), который может восстанавливаться натрием с образованием элементарного бора по реакции (12).

Этот механизм соответствует конечной стадии рассмотренного выше процесса, начиная с реакции (12).

3. В карбиде бора может содержаться некоторое количество свободного бора ((0,1-0,2)) мас. %), который, растворяясь в натрии, за счет диффузии или конвекционного обмена переносится на сталь.

Следует отметить, что перенос бора может происходить по всем трем описанным механизмам одновременно. Однако, основная часть бора переносится на оболочку, по–видимому, за счет бора, образующегося по реакции (8).

Перенос бора по реакции (11) и (12) должен быть незначительным, поскольку, во-первых, общее количество борного ангидрида и бора незначительно, и, во-вторых, борный ангидрид и свободный бор распределяются по всему объему брикетов карбида бора достаточно равномерно, а реакции с натриевой средой, как правило, идут с поверхности.

В таблице 1 представлены основные результаты по исследованию характера взаимодействия карбида бора со сталью ЭИ847 в различных условиях [15].

Таблица 1 – Взаимодействие карбида бора со сталью ЭИ847

	1		I	ı
Темпера- тура, °С	Время,	Сталь ЭИ847 + карбид бора	Сталь ЭИ847 + Cr + карбид бора + Na	Примечания
		натриевый подслой	воздушный зазор	
600	2000	Глубина взаимод. (3–5) мкм. Борид Me_2B (Me–Cr, Fe, Ni). Изменение структуры на глубину \sim (50–80) мкм	Взаимодейст. нет	
	5000	Глубина взаимод. \sim 10 мкм. Борид Me_2B (Me–Cr, Fe, Ni). Изменение структуры на глубину $100-110$ мкм	Глубина вза- имодействия <10 мкм	
700	2000	Глубина взаимод. \sim 50 мкм. Бориды $Me_2B + Me_4B_3$ или Me_5B_4 , Me – Cr , Fe , Ni . На глубине 20 мкм — аустенит и следы Me_2B	Взаимодейст. нет	
	5000	Характер взаимодействия – та- кой же. Глубина взаимод. ~90 мкм. Образование боридов	Взаимодейст. нет	
	10000	Взаимодейст. нет	Взаимодей- ствия с обо- лочкой нет	Толщина по- крытия исх. ~25–30 мкм
800	2000	Глубина взаимод. ~(120–130) мкм. Бориды Ме ₄ В ₃ или Ме ₅ В ₄ , где Ме–Сг, Fe, Ni, Mo и Ме ₂ В, Ме–Сг, Fe, Ni.	Взаимодей- ствия нет	Взаимодей- ствия с обо- лочкой нет. На пов-ти фа- за CrB. Тол- щина покрыт. 5 мкм
	5000	Характер взаимодействия – та- кой же. Глубина взаим. ~180 мкм.	Взаим. ~10 мкм с пов-ти следы фазы MeBO ₃	Характер взаимодей- ствия – тот же

Механические свойства кольцевых образцов стали, измеренные при соответствующих температурах после испытаний на совместимость, представлены в таблице 2 [15]. Существенного изменения механических свойств стали не наблюдается. Следует отметить лишь незначительное уменьшение относительного удлинения.

Все приведенные в таблице значения механических характеристик являются средними по результатам измерений на трех образцах

Таблица 2 – Механические свойства кольцевых образцов стали ЭИ847 после испытаний на совместимость с карбидом бора

Время	Voltopug	600 °C			700 °C			800°C			
испыт., ч	Условия испытаний	$\sigma_{\scriptscriptstyle B} \ M\Pi a$	σ _т ΜΠа	δ %	σ _в МПа	σ _т ΜΠа	δ %	σ _в МПа	$\sigma_{\scriptscriptstyle T}$ M Πa		
	Исходное состояние	380	355	10,9	395	370	10,1	247	203		
2000	контрольные	420	410	10,6	380	310	5,2	255	_		
	ст. ЭИ847 + В ₄ С	420	410	9,4	410	390	9,7	275			
	ст. ЭИ847+Na + B ₄ C	440	430	7,0	350	325	9,1	255	_		
	ст. ЭИ847 + Na (сечение № 4; 2, 3 см. рис. 1)	390	370	9,9	400	370	9,6	303			
5000	контрольные	420	355	12,4	345	330	12,6	_	_		
	ст. ЭИ847 + В ₄ С	425	375	11,4	385	335	6,3	_	_		
	ст. ЭИ847+Na+B ₄ C	430	370	l	345	310	8,5	_	_		
10000*	контрольные	_	_		630	540	12,7	_	_		
	ст. ЭИ847 + В ₄ С	ı	_	l	665	600	13,9	_			
	ст. ЭИ847 + Cr, контрольные			I	635	590	11.9		_		
	ст. ЭИ847 + Cr + Na + В ₄ С	_	_	_	600	490	10,9	_	_		
* Испыта	* Испытания механических свойств проводились при комнатной температуре										

Следует отметить, что характер взаимодействия стали ЭИ847 с карбидом бора при наличии натрия и толщина образующихся боридных фаз не зависят от плотности карбида бора. Исследование взаимодействия порошкового карбида бора разных сортов и карбида бора плотностью $(1,6; 1,8; 2,0; 2,3) \times 10^3 \, \mathrm{kr/m^3}$ при 900 °C в течение 200 часов показало, что во всех случаях отмечается образование на поверхности стали боридов толщиной (90-100) мкм.

Изменения механических свойств кольцевых образцов стали в зависимости от легирующего элемента карбида бора также не наблюдается.

Было рассмотрено взаимодействие аустенитной стали ЭИ847 с карбидом бора разной плотности и технологии изготовления в интервале температур (650-900) °C после кратковременных выдержек в течение 200 и 500 часов. Было отмечено, что при 650 и 700 °C прослеживается обратная зависимость ширины зоны взаимодействия от плотности карбида бора – чем выше плотность карбида бора, тем уже ширина борированной зоны. При 900 °C эта зависимость подавляется интенсивным выходом бора в натрий. Зоны взаимодействия практически не отличаются друг от друга по ширине при любой плотности карбида бора. Лучшая совместимость стали с карбидом бора высокой плотности объясняется тем, что у высокоплотного карбида бора меньше поверхность контакта с натрием, это снижает перенос бора и углерода на сталь. Полученные результаты подтверждены в работе [17]. При 650 °C за время 2400 часов зона взаимодействия стали с карбидом бора $\gamma = 1,9 \times 10^3$ кг/м³ в полтора раза больше по сравнению с карбидом бора $\gamma = 2,3 \times 10^3$ кг/м³.

Влияние облучения на совместимость оболочек поглощающих элементов (ПЭЛ) с карбидом бора проводилось при исследовании стержней СУЗ быстрых реакторов БН-350 и БН-600 в работах [26–27]. Конструкция ПЭЛ негерметичная, во время загрузки стержня в реактор происходило заполнение зазора между поглотителем и оболочкой реакторным натрием. Оболочки изготавливались из нержавеющей стали (ЭИ-847, толщина 0,7 мм), в качестве поглотителя использовался горячепрессованный карбид бора с плотностью $(2,1–2,3)\times10^3$ кг/м³. Было показано, что облучение снижает уровень температуры начала взаимодействия поглотителя с оболочкой по сравнению с получеными в стендовых условиях (500–550) °C на (100–120) °C. С повышением уровня выгорания интенсивность взаимодействия возрастает. В реакторе БН-600 слой взаимодействия между В₄С и оболочкой (ЭИ-847) после облучения в течение 7500 часов в области смягченного и быстрого спектра составило 80 и 100 мкм, соответственно. Температура облучения около 430 °C, среднее выгорание – 17×10^{27} захв./м³.

При исследовании ПЭЛ стержней СУЗ реактора БН-600 с оболочкой из стали ЧС68 при отработке ресурса 500 эффективных суток (12000 часов) при рабочих температурах (390–520) °C и выгорании до $18,3\times10^{27}$ захв./м³ взаимодействия карбида бора с оболочкой не обнаружено [27].

Для исследования влияния кислорода в натрии на характер взаимодействия карбида бора со сталью в натрии вводили дозированные порции перекиси натрия Na_2O_2 . Установлено в частности, что при $650\,^{\circ}\text{C}$ за $500\,$ часов ширина зоны взаи-

модействия на стали увеличивается со 150 до 215 мкм для карбида бора $\gamma = 1.9 \times 10^3$ кг/м³ при увеличении содержания кислорода в натрии с 10^{-3} мас. % до 10^{-2} мас. %. Увеличение концентрации кислорода в натрии приводит не только к более интенсивному переносу бора и углерода из карбида бора на сталь, но и оказывает влияние на механические характеристики образцов из карбида бора разной плотности и технологии изготовления, а в отдельных случаях приводит к их разрушению.

Следует отметить также и то, что в процессе испытания на совместимость при одном и том же содержании кислорода обнаруживается обратная зависимость размерной стабильности образцов из карбида бора от его плотности. Так, при содержании кислорода в натрии $\sim 1 \times 10^{-3}$ мас. % более плотный карбид бора $(2,3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3)$ разрушился на отдельные кусочки, образцы меньшей плотности $(2,09 \times 10^3 \text{ кг/м}^3)$ имели отдельные трещины, а образцы плотностью $1,9 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ сохранили первоначальный вид.

Эксперимент проводился на карбиде бора с малым содержанием металлических примесей. В более ранних исследованиях [15] с использованием карбида бора, который содержал больше металлических примесей, подобных результатов не наблюдалось. Имеющийся экспериментальный материал не позволяет однозначно выявить факторы, влияющие на механические свойства карбида бора. Для снижения скорости взаимодействия карбида бора со сталями в среде натрия при температурах 700 и 800 °C следует применять защитные покрытия.

Было показано [15], что хромовое покрытие толщиной (30–35) мкм, которое наносилось электролитически на внутреннюю поверхность оболочки из стали ЭИ847, надежно защищало сталь от взаимодействия с карбидом бора при температуре 800 °C в течение 5000 часов. За это время толщина покрытия уменьшалась до (10–15) мкм за счет растворения хрома в натрии. На поверхности хромового покрытия обнаружена фаза Cr₂B, которая является термодинамически устойчивым соединением. Нанесение хромовых покрытий является способом защиты сталей от взаимодействия с карбидом бора.

Заключение

1. Взаимодействие элементарного бора со сталью ЭИ847 ведет к образованию боридов Me_2B , $(Cr, Ni, Mo)_4B_2$ или $(Cr, Ni, Mo)_5B_4$.

Температурная зависимость скорости роста боридной фазы может быть представлена уравнением:

$$\frac{x^2}{\tau} = 8.1 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right), \frac{M^2}{c}.$$

- 2. Карбид бора не взаимодействует со сталью ЭИ847 при непосредственном контакте и наличии воздушного зазора при 800 °C за 5000 часов и при 700 °C за 10000 часов. Механические свойства стали изменяются несущественно.
- 3. При испытаниях на совместимость карбида бора в натрии происходит растворение и перенос бора на оболочку с образованием сложных боридных фаз типа (Cr, Ni, Mo)₅B₄ или (Cr, Ni, Mo)₄B₃. Образование боридов ведет к перераспределению компонентов стали относительному снижению концентрации железа и никеля и повышению концентрации хрома на границе сталь боридная фаза. Температурная зависимость скорости роста боридной фазы может быть представлена уравнением:

$$\frac{x^2}{\tau} = 1.8 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right), \frac{M^2}{c}.$$

В композициях сталь — карбид бора с натриевым подслоем уже при температуре $600\,^{\circ}$ С в течение $5000\,$ часов замечено образование боридного слоя толщиной $\sim\!10\,$ мкм. При увеличении температуры испытаний слой взаимодействия растет и достигает при температуре $800\,^{\circ}$ С за $2000\,$ часов $\sim\!(120-130)\,$ мкм. Однако изменение прочностных свойств стальных оболочек незначительно.

- 4. Нанесение хромового покрытия толщиной (25–30) мкм на внутреннюю поверхность стальной оболочки предотвращает взаимодействие оболочки и карбида бора с натриевым подслоем при температуре 800 °C в течение 5000 часов.
- 5. Изучено диффузионное взаимодействие карбида бора со сталью ЭИ847 как при непосредственном контакте, так и в присутствии натриевого подслоя в интервале температур (600–800) °C в течение до 10000 часов.

Показано, что карбид бора не взаимодействует со сталью ЭИ847 при непосредственном контакте при температурах в течение до 5000 часов.

При наличии натриевого подслоя между карбидом бора и оболочкой наблюдается борирование и науглероживание стали, что приводит к существенному перераспределению компонентов стали и снижению пластичности оболочки после испытаний при температурах выше 600 °C.

- 6. Защитное хромовое покрытие толщиной ~25 мкм нанесённое на поверхность стали ЭИ847, полностью исключает взаимодействие стали с компонентами карбида бора при наличии натриевого подслоя: перераспределения компонент стали не наблюдается после испытаний при 800 °C в течение 5000 часов. Механические свойства стали остаются при этом на высоком уровне.
- 7. Исследована растворимость бора и углерода из карбида бора в натрии. Показано, что после испытаний при температуре 600 и $700\,^{\circ}$ С в течение 5000 часов концентрация бора в натрии изменяется от 0,1 до 0,5 мас. %. Концентрация углерода в испытаниях при 600 и $700\,^{\circ}$ С в течение 350 часов составляет $\sim (0,02-0,04)$ мас. %.

Рассматривается механизм переноса бора и углерода через натриевый подслой, осуществляемый за счет химических реакций карбида бора с окислами натрия.

- 8. Проведено изучение диффузии углерода в стали ЭИ847 из источника углерода в связанном состоянии (B₄C) и «стандартного» источника углерода (C-14 наносится на поверхность), насыщения ее углеродом. Полученные результаты показывают, что образующиеся на поверхности стали бориды, являются диффузионным барьером для проникновения углерода в сталь, поскольку коэффициенты диффузии углерода, как показано в эксперименте, в боридной фазе существенно ниже, чем в стали при соответствующих температурах.
- 9. Облучение снижает уровень температуры начала взаимодействия горячепрессованного карбида бора (плотностью $(2,1-2,3)\times10^3$ кг/м³) с оболочкой стали ЭИ847 по сравнению с полученными в стендовых условиях (500-550) °C на (100-120) °C. С повышением уровня выгорания бора интенсивность взаимодействия возрастает.
- 10. При исследовании ПЭЛ стержней СУЗ реактора БН-600 с оболочкой из стали ЧС-68 при отработке ресурса 500 эффективных суток (12000 часов) при рабочих температурах (390–520) °C и выгорании до $18,3\times10^{27}$ захв./м³ взаимодействия карбида бора с оболочкой не обнаружено.
- 11. Исследовано влияние легирования карбида бора карбидообразующими элементами (Cr, Ti, Zr, Ta) и некоторыми другими элементами и соединениями (ZrO₂, ZrB₆, Cu, Fe, C) на совместимость со сталью ЭИ847 при наличии натриевого подслоя. Показано, что при легировании карбида бора Cr, Ti, Zr, Ta образуются бориды соответствующих металлов. Заметного влияния легирования карбида бора на характер и глубину взаимодействия со сталью ЭИ847 не наблюдается.

Список литературы

- 1. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов. Пер. с англ. / Под ред. Арабея Б.Г. и Чекунова В.В. М.: Атомиздат, 1965, 450 с.
- 2. Материалы и горючее для высокотемпературных ядерных энергетических установок. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1966.
- 3. Кислый П.С., Кузнецова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988, 216 с.
- 4. Гольцев В.П. Действие облучения на поглощающие материалы. Минск: Наука и техника, 1975, 152 с.
- 5. Труды совещания МРГБР МАГАТЭ «Поглощающие материалы и стержни регулирования быстрых реакторов». Димитровград, 4–8 июня, 1973. Аннотационный отчёт, 1974, 350 с.
- 6. Труды совещания МРГБР МАГАТЭ «Поглощающие материалы и стержни регулирования быстрых реакторов», Обнинск, 7–10 июня 1983 г., JWGFR/48, JAEA, Vienna, 1984, 165 р.
- 7. Absorber materials, control rods and designs of shutdown system for advanced liquid metal fast reactors, Proceeding of a Technical Committee meeting held in Obninsk, Russian Federation, 3–7 July 1995, JAEA–TECDOC–884, 1996, 247 p.
- 8. Бобков В.П., Блохин А.И., Румянцев В.Н., Соловьев В.А., Тарасиков. В.П. Справочник по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий. Том 3. Свойства поглотителей нейтронов. Книга 1 Поглощающие элементы на основе бора и его соединений. / Под общей редакцией доктора технических наук, профессора В.М. Поплавского. М., ИздАТ, 2013. 632 с., ISBN: 978-5-86656-268-8.
- 9. Бобков В.П., Блохин А.И., Румянцев В.Н., Соловьев В.А., Тарасиков. В.П. Справочник по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий. Том 3. Свойства поглотителей нейтронов. Книга 2 Поглощающие материалы на основе редкоземельных металлов, гафния, серебра, кадмия, индия. / Под общей редакцией доктора технических наук, профессора В.М. Поплавского. М., ИздАТ, 2014. 816 с., ISBN: 978-5-86656-270-1.
- 10. Бобков В.П., Блохин А.И., Румянцев В.Н., Соловьев В.А., Тарасиков В.П. Справочник по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий. Том 5. Свойства реакторных сталей и сплавов. / Под общей редакцией доктора технических наук, профессора В.М. Поплавского. Москва, ИздАТ, 2014. 584 с., ISBN: 978-5-86656-272-5.

- 11. Решетников Ф.Г. Состояние и перспективы разработки радиационно стойких конструкционных материалов для активных зон быстрых реакторов в СССР. / Ф.М. Митенков, М.Ф. Троянов. Радиационное материаловедение. Труды Международной конференции по радиационному материаловедению. Алушта. 22–25 мая 1990 г. Харьков: ХФТИ. 1990. Т.1. С.15–23.
- 12. Эпик А.П. Исследование условий образования и некоторых свойств карбидных и боридных покрытий на тугоплавких металлах: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Киевский политехнический институт, Киев, 1964, 15 с.
- 13. Самсонов Г.В., Эпик А.П. К вопросу о параметрах реакционной диффузии бора и углерода в тугоплавкие переходные металлы // Физика металлов и металловедение, 1962, том 14, вып. 3, с. 479–481.
- 14. Жунковский Г.Л. Исследование процессов диффузионного насыщения тугоплавких металлов углеродом и бором в вакууме: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. (320). АН УССР, Институт проблем материаловедения. Киев: [б. и.], 1969. 25 с.: ил.
- 15. Смирнов В.П., Беспалов А.Г., Золотухин Б.Н., Павлинов Л.В. Взаимодействие бора и карбида с аустенитной хромоникелевой сталью в среде натрия: Препринт ФЭИ № 119, Обнинск, 1969, 24 с.
- 16. Hägg G, Kiessling R. Distribution equilibria in som e ternary systems Me₁-Me₂-B and the relative strength of the transition-metal-boron bond. The Journal of the Institute of Metals, 1952-53, September, vol.81, p. 57-60.
- 17. Щербединский Г.В., Шайдуров В.И. Диффузия в металлах и сплавах. Тула: Тульский политехнический институт, 1968, 156 с.
- 18. Грузин П.Л., Костоносов В.Г., Платонов Н.А. Проблемы материаловедения и физики металлов. М.: Металлургиздат, 1955, вып. 4. 670 с.
- 19. Ляшенко В.С., Невзоров Б.А. Механизм переноса углерода в натрии, Corrosion of Reactor Materials, International Atomic Agency, Vienna, 1962, p. 374–408.
- 20. Невзоров Б.А., Старков О.В. О контролирующей стадии переноса углерода в натрии. / Сборник «Исследования по материалам для ядерных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями», 1967 г., вып. 1, с. 44–53.
- 21. Андреев П.А. и др. Жидкометаллические теплоносители ядерных реакторов. Ленинград: Судпромгиз, 1959.
- 22. Gurinsky D.H., Weeks J.R., Klamut C. Jatal Corrosion in Liquid Metal Systems. Третья международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1964, Доклад № 244 (США).

- 23. Luner Ch., Cosgarea A., Feder H.M. Solubility of Carbon in Solium, Конференция по коррозии реакторных материалов, Вена, 1966 г., Доклад SM-85/23.
- 24. Weeks J.R., Klamut C.J., Gurinsky D.H. Corrosion by the Alkali Metals. Corrosion in Liquid Metal Systems. Третья международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1964, Доклад № SM–85/40.
- 25. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: изд-во АН УССР, 1960. 590 с.
- 26. Климов В.Д., Вознесенский Р.М., Тарасиков В.П. и др. Послерадиационные исследования стержней аварийной защиты (АЗ) реактора БН-350. Доклад на совещании специалистов МРГБР МАГАТЭ, Обнинск, 7-10 июня 1983, IWGFR/48, IAEA, VIENNA, 1984.
- 27. Tarasikov V.P., Voznesenski R.M., Rudenko V.A. The experience of post irradiation investigations of the BN-600 Control rods. Proceeding of a Technical Committee meeting held in O bninsk, R ussian Federation, 3-7 July 1995, JA EA TECDOC-884, 1996, p.153-160.

Подписано к печати 05.10.2018 г. Формат 60×84 $^1/_{16}$. Усл. п. л. 0,7. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 32 экз. Заказ № 273.