

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И РАСПЛАВА ФТОРИДНЫХ СОЛЕЙ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТИПА ХАСТЕЛЛОЙ

**В. М. Ажажа, А. С. Бакай, Ю. П. Бобров, А. Н. Довбня,  
С. Д. Лавриненко, Н. Н. Филипенко, И. А. Петельгузов, В. И. Савченко**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», (ННЦ ХФТИ), Украина, Харьков*

На основе высокочистых металлов в ННЦ ХФТИ получены сплавы типа Хастеллой. Изучены коррозионные и механические свойства полученных сплавов. Проведены исследования поверхностного состава и распределения элементов по глубине образцов высоконикелевых сплавов после электронного облучения со средней энергией 9,6 МэВ в расплаве фторидов натрия и циркония при температуре 650 °С в течение 700 ч. Исследуемые сплавы имеют хорошую коррозионную стойкость в расплаве фторидов при 650 °С. Скорость коррозии сплавов незначительна после 700-часовой выдержки без облучения. Облучение значительно влияет на коррозию. Результаты исследований химического состава, структуры, механических и коррозионных свойств сплавов после облучения в расплаве солей показали, что сплавы типа Хастеллой могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов для жидкосолевых реакторов.

### 1. Введение

Концепция развития атомной энергетики, наряду с решением проблем продления срока эксплуатации действующих реакторов, предусматривает проведение исследований по перспективным ядерным технологиям и созданию новых типов реакторов, на основе которых будет планироваться развитие ядерной энергетики на ближайшие годы. Перспективным и безопасным видом атомных реакторов является высокотемпературный жидкосолевой реактор (ЖСР). Такой тип реактора, кроме производства электроэнергии, способен осуществлять дожигание отработанного ядерного топлива. ЖСР могут работать при температурах до 1000 °С при давлении в контуре циркуляции топливной смеси в несколько атмосфер. Теплоносителем в ЖСР является расплав солей фторидов лития, натрия, циркония с примесями фторида урана или плутония [1 - 3].

### 2. Получение образцов и методы исследования

Развитие ЖСР существенно зависит от того, насколько успешно может быть решена проблема конструкционных материалов, которые должны удовлетворять ряду специальных требований, а именно:

- обладать высокой коррозионной стойкостью в расплавах солей фторидов;
- быть достаточно радиационно-стойкими;
- иметь достаточную жаропрочность;
- быть технологическими (деформироваться, обрабатываться, свариваться и т.п.).

Высоконикелевые сплавы типа Хастеллой (российский аналог ХН80МТ) (никель - основа, молибден - 11,7; хром - 6,7; титан - 0,47; алюминий - 0,83; железо - 1,5; марганец - 0,5; кремний - 0,15 мас. %) были изготовлены в ННЦ ХФТИ на основе высокочистых металлических компонентов. Для получения высокочистых никеля, молибдена, ниобия, титана и железа использовался метод сверхвысоковакуумной электронно-лучевой плавки [4]. Для очистки хрома и алюминия применялся высоковакуумный отжиг. Марганец рафинировался методом вакуумной дистилляции. Выплавка сплава проводилась индукционной плавкой в атмосфере аргона. Слитки сплава выливались методом низкоскоростного литья в водоохлаждаемую медную изложницу. После механической обработки проводилась высокотемпературная прокатка до толщины 1 и 0,3 мм с промежуточными отжигами. Прокат проходил следующую термическую обработку: гомогенизирующий отжиг при температуре 1100 °С, выдержка в течение 1 ч на воздухе с последующей закалкой в воду; старение при температуре 675 °С в течение 50 ч в атмосфере аргона [5, 6]. После чего для коррозионных, радиационных и механических испытаний на электроискровом станке вырезались образцы. Перед испытаниями поверхность образцов шлифовалась.

Методика испытаний в солевом расплаве состава  $50\text{ZrF}_4 + 50\text{NaF}$  (мол. %) заключалась в определении степени взаимодействия образцов сплава Хастеллой с расплавом солей при длительной изотермической выдержке в ампулах из пироуглерода. Испытания проводились в среде инертного газа – аргона высокой чистоты. Скорость взаимодействия материала с расплавом солей оценивалась по из-

менению массы [7]. Нагрев и выдержка образцов проходила в атмосфере аргона при температуре 650 °С в расплаве солей в течение 100 ... 700 ч. Исследовали также образцы сплавов, подвергавшихся в расплаве отмеченного выше состава при 650 °С длительному (700 ч) облучению на линейном ускорителе электронов ЛУЭ-10 с энергией 10 МэВ и мощностью 5 кВт (плотность тока 0,5 мА/см<sup>2</sup>).

Для оценки влияния интенсивности электронного облучения на никель-молибденовые сплавы в ампулы из углерод-углеродного композиционного материала, заполненной расплавленной эвтектической смесью фторидов натрия и циркония, загружали по шесть образцов сплава заданного состава. Значения удельного энерговыделения электронного пучка на входе в первый образец оценивались величиной 5,0 кэВ/ат, а на выходе из последнего – 64 эВ/ат [7].

Микроструктура образцов исследовалась на металлографическом микроскопе ММР-4. Исследования изменения химического состава по глубине образца проводили методом вторично-ионной масс-спектрометрии на приборе МС-7201. Рентгеноструктурные исследования сплавов были выполнены на установке ДРОН4-07. Химический состав соли после проведения коррозионных испытаний проводился на масс-спектрометре ЭМАЛ-2.

### 3. Результаты и их обсуждение

Изменение массы образцов от времени выдержки в солевом составе представлено на рис. 1. Видно, что эта зависимость имеет нерегулярный характер: с увеличением привеса после 200 ч испытаний и постепенным его уменьшением при последующих испытаниях в течение 700 ч. По-видимому, это отражает сложность кинетики взаимодействия фторидных солей со сплавом типа Хастеллой. При исследовании поверхности образцов методом оптической микроскопии наблюдали островки рыхлых образований, которые могут быть продуктом взаимодействия солевого расплава со сплавом. Эти образования не удавалось удалить при вакуумном отжиге при температуре 650°С. Наличие таких образований, по-видимому, является одной из причин увеличения массы.

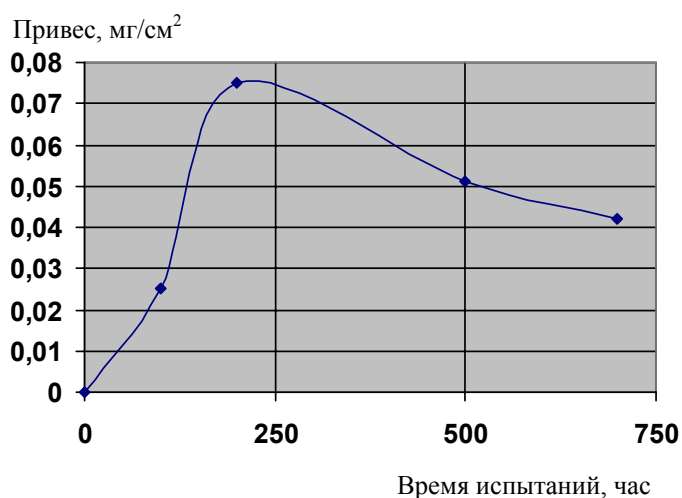


Рис. 1. Зависимость величины привеса при выдержке образцов сплава типа Хастеллой в солевом расплаве при температуре 650 °С.

На рис.2 представлена микроструктура края образцов после коррозионных испытаний в течение 100 и 700 ч в плоскости, перпендикулярной прокатке. Каких-либо заметных следов межкристаллитной коррозии на образцах не обнаружено. Средняя величина зерна в образцах сплавов зависит от времени нахождения в расплаве солей и составляет 11, 12,6, 14 и 21 мкм после 100, 200, 500 и 700 ч коррозионных испытаний.

Механические свойства образцов сплава после коррозионных испытаний представлены в табл. 1. Видно, что они практически не изменяются при увеличении времени выдержки образцов в расплаве солей.

Методом вторично-ионной масс-спектрометрии проведено исследование поверхностного состава исходного образца сплава и распределения элементов по глубине образцов после коррозионных испытаний. Типичный спектр вторичных ионов показывает наличие всех элементов (включая изотопы), входящих в состав сплава.

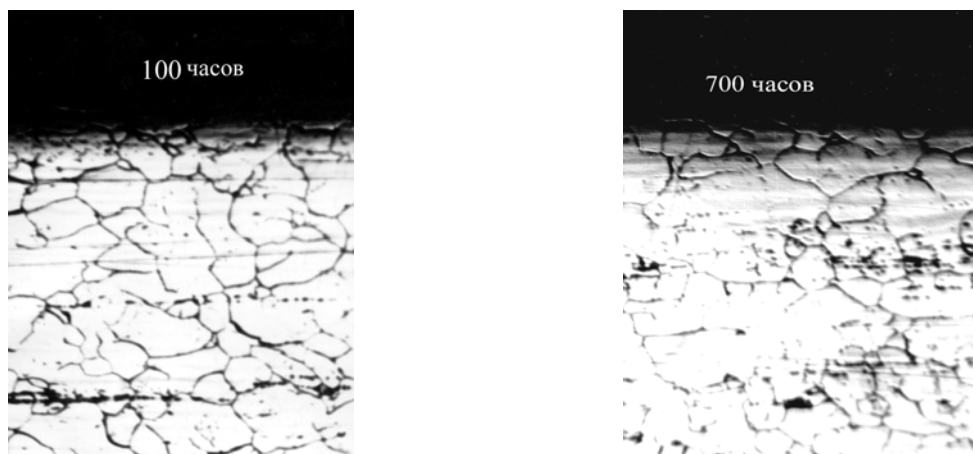


Рис. 2. Микроструктура образцов сплавов типа Хастеллой после коррозионных испытаний при 650 °С в течение 100 и 700 ч. Ув. 380.

Таблица 1. Результаты механических испытаний при 25, 450 и 650 °С образцов сплава типа Хастеллой после коррозии при 650 °С в течение 100, 200, 500 и 700 ч

Время испытания, ч	$T_{исп.}, ^\circ C$	$\sigma_B, МПа$	$\sigma_{0,2}, МПа$	$\delta, \%$
Исходный	25	930	430	60
100		1100	840	41
200		1080	810	45
500		1080	890	43
700		1070	875	43
Исходный	450	710	314	62
100		800	400	50
200		800	450	50
500		820	450	50
700	800	460	50	
Исходный	650	397	288	14
100		502	420	8,0
200		510	435	8,7
500		490	420	10,0
700	510	440	9,0	

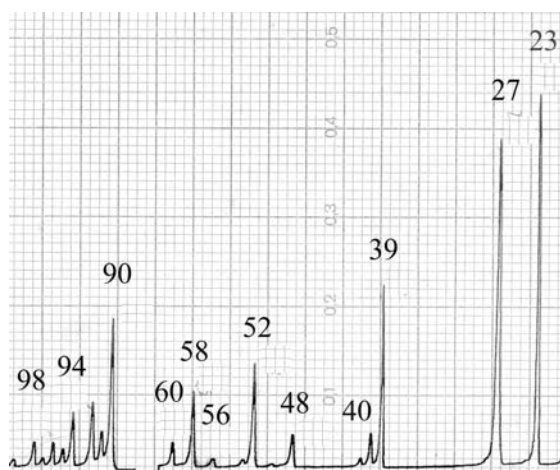


Рис. 3. Типичный спектр вторичных ионов из образца сплава типа Хастеллой после выдержки в расплаве солей фторидов натрия и циркония при температуре 650 °С в течение 100 ч.

Для проведения количественного анализа нормировалось соотношение амплитуды пиков отдельных элементов соответственно данным химического анализа. На рис. 3 приведен спектр вторичных ионов с поверхности образца после проведения коррозионных испытаний в расплаве солей при температуре 650 °С в течение 100 ч. Основное отличие типичного спектра исходного сплава от приведенного заключается в появлении после коррозии большого пика натрия (масса 23), а также сопутствующих масс 39 и 40 (NaO, NaOH), которые пропорциональны величине пика натрия, а также масс, связанных с изотопами циркония масс 90, 91, 92, 94 и 96, и сопутствующих, например масса 106 (отвечает  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ ). Следует отметить, что в спектре был обнаружен незначительный пик фтора (масса 19). Пиков, соответствующих фторидам (NaF, ZrF<sub>4</sub>), не было зафиксировано. На образцах после коррозионных испытаний было исследовано распределение основных составляющих сплава типа Хастеллой – никеля (массы 60 и 58), мо-

либдена (основной изотоп – масса 98), хрома (основной изотоп – масса 52), титана (основной изотоп – масса 48) и алюминия (масса 27) по глубине образца.

На рис.4 приведено распределение концентрации титана и хрома по глубине образца после выдержки 700 ч в расплаве солей при температуре 650 °С как в условиях облучения, так и без облучения. Значения удельного энерговыделения электронного пучка на образцах оценивались величиной 5066 и 64 эВ/ат. Из рис. 4, а видно, что титан практически не вымывается с поверхности образца, даже происходит увеличение его концентрации в приповерхностном слое 3 ... 10 мкм. Концентрация титана на поверхности вырастает под действием облучения (особенно сильно при дозе облучения 64 эВ/ат, рис. 4, б). Из рис. 4, г следует, что после коррозионных испытаний без облучения хром вымывается с поверхности образца почти на глубину до 10 мкм. Под действием облучения происходит увеличение содержания хрома вблизи поверхности на глубину до 15 мкм.

Результаты распределения натрия и циркония по глубине образца после различного времени выдержки в расплаве солей приведены на рис. 5. Видно, что в результате коррозии (без облучения) в расплаве фторидов натрия и циркония проникновение этих элементов внутрь сплава происходит на глубину около 5 мкм. Облучение увеличивает глубину проникновения натрия и циркония внутрь образцов на глубину до 20 мкм.

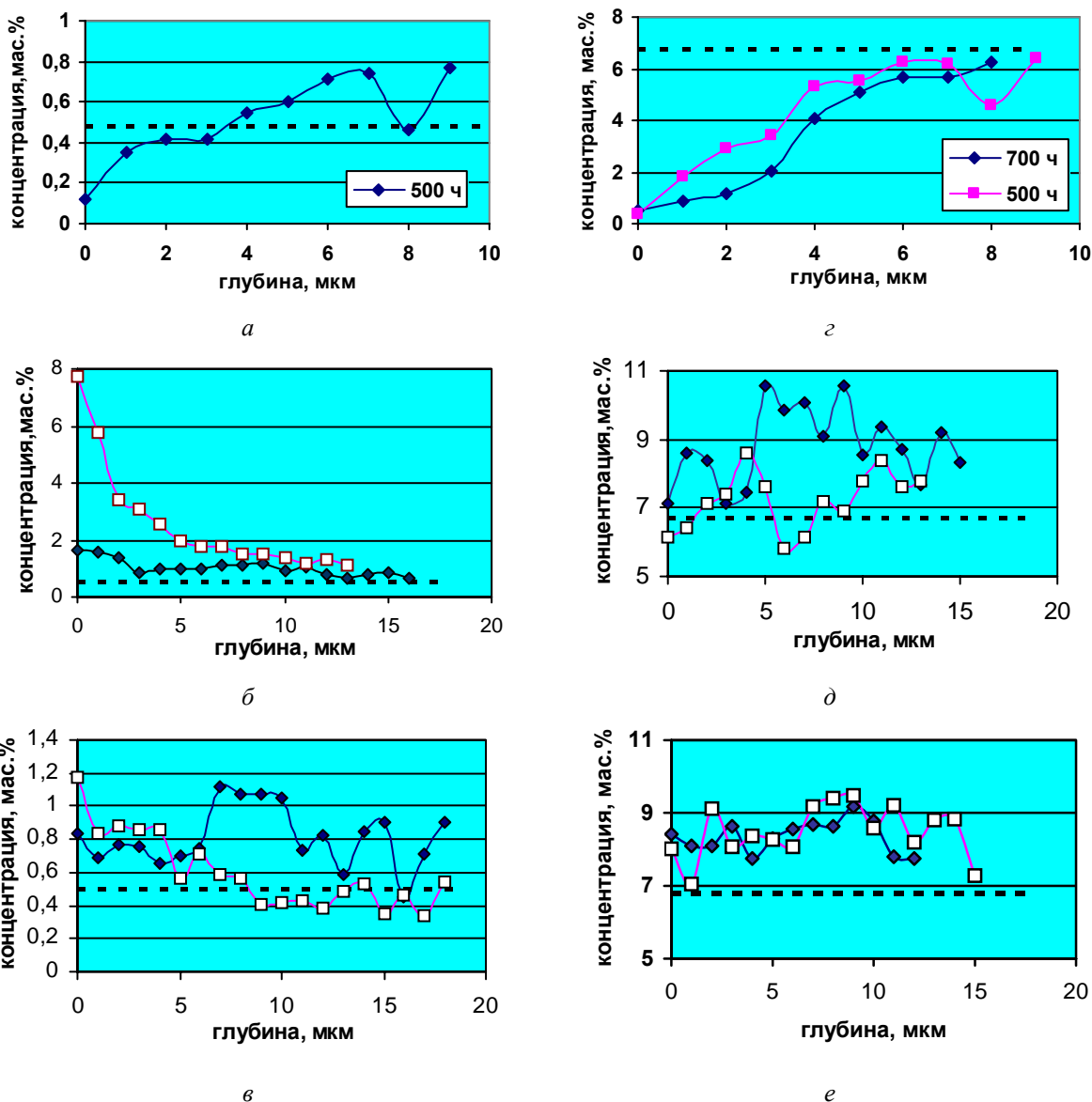


Рис. 4. Изменение концентрации титана (а, б, в) и хрома (г, д, е) по глубине образца сплава типа Хастеллой после коррозионных испытаний в расплаве солей при температуре 650 °С в течение разных промежутков времени (а, г) и облученных при дозах 64 эВ/ат (б, д) и 5066 эВ/ат (в, е):  $\blacklozenge$  – поверхность, обращенная к пучку электронов;  $\square$  – обратная сторона; пунктирной линией показана начальная концентрация титана в сплаве. Результаты отдельных измерений соединены линиями для лучшей наглядности.

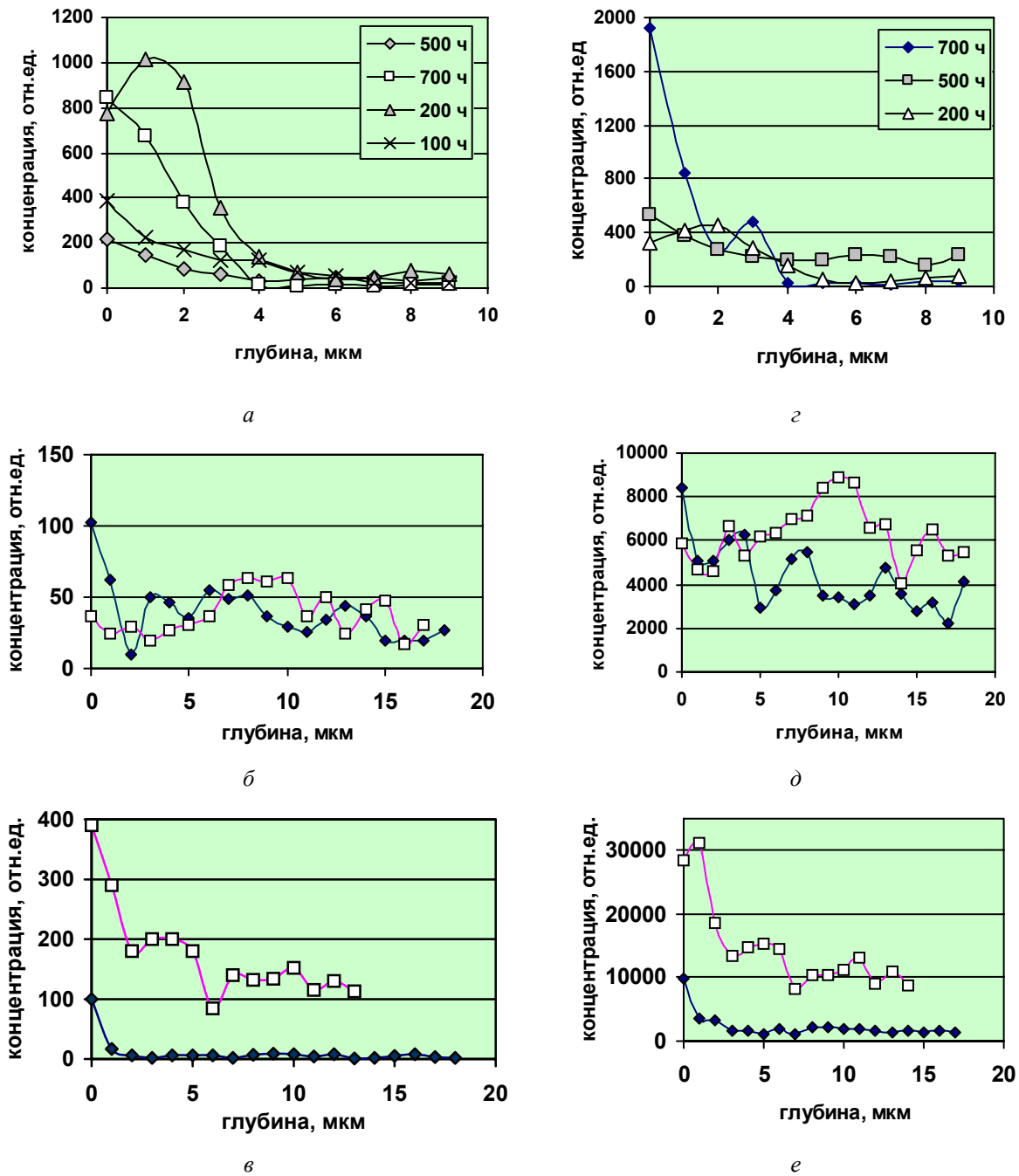


Рис. 5. Изменение концентрации циркония (а, б, в) и натрия (г, д, е) по глубине образца сплава типа Хастеллой после коррозионных испытаний в расплаве солей при температуре 650 °С в течение разных промежутков времени (а, г) и облученных при дозах 64 эВ/ат (б, д) и 5066 эВ/ат (в, е): ◆ – поверхность, обращенная к пучку электронов; □ – обратная сторона.

Анализ полученных данных по композиционному изменению по глубине образцов показывает значительную композиционную неоднородность состава образцов. Например, данные по перераспределению титана и хрома в образцах сплава без облучения и после электронного облучения (см. рис. 4). Для образцов, выдержанных в расплаве солей без облучения, наблюдаются незначительные изменения состава. Величина и разброс композиционной неоднородности зависят от величины дозы. Данные, приведенные на рис. 5, показывают большой разброс данных, но они отчетливо показывают, что глубина проникновения циркония и натрия зависит от величины удельного энерговыделения. Оба этих элемента диффундируют в основном по границам зерен [9]. Полученные данные показывают, что скорость коррозии для облученных в расплаве солей образцов сплава типа Хастеллой повышается с увеличением выделившейся энергии, т.е. она чувствительна к величине удельного энерговыделения.

Методом лазерной масс-спектрометрии проведен химический анализ исходного расплава солей и расплава после проведения коррозионных испытаний. После коррозионных испытаний соль обогащается практически всеми металлами, входящими в состав сплава. В табл. 2 приведено содержание титана, хрома, марганца, железа, никеля и молибдена в первоначальном расплаве фторидов натрия и циркония и в расплаве солей после выдержки в нем образцов сплава типа Хастеллой при температуре 650 °С в течение 500 ч.

Таблица 2. Изменение содержания примесей металлов в расплаве солей после коррозионных испытаний при 650 °С в течение 500 ч

Расплав солей	Содержание примесей, мас. %					
	Титан	Хром	Марганец	Железо	Никель	Молибден
Исходный	<0,0005	0,0039	<0,0005	0,021	0,0031	<0,004
После коррозии	0,007	0,15	0,01	0,21	0,05	0,015

Проведен фазовый анализ сплава типа Хастеллой после коррозионных испытаний в среде теплоносителя NaF-ZrF<sub>4</sub> при 650 °С в течение 100, 200, 500 и 700 ч. Согласно полученным данным, в образцах, прошедших коррозионные испытания, обнаружена фаза Ni<sub>3</sub>Al(Ti) с кубической решеткой, сопровождаемая наличием соединений с иной стехиометрией – NiAl или Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Обнаружены также соединения Ni<sub>3</sub>Mo. После экспозиции 100 ч наблюдаются слабые линии у подножия линии (111) никелевой основы, которые отвечают соединениям никеля с алюминием и молибденом NiAl ( $2\theta = 44,6^\circ$ ;  $d = 2,032\text{Å}$ ) и Ni<sub>3</sub>Mo ( $2\theta = 42,8^\circ$ ,  $d = 2,113\text{Å}$ ) соответственно. Начиная с экспозиции в 200 ч, обнаруживаются следы NiCr. Кроме никельсодержащих интерметаллидов, на поверхности образцов обнаружены следы теплоносителя с кристаллической структурой, соответствующей соединению 7NaF·6ZrF<sub>4</sub>. Наиболее явно вторичные фазы обнаруживаются на образце с экспозицией 500 ч. При этом сформированные включения наблюдаются в этом образце лишь как Ni<sub>3</sub>(Al, Ti). В результате облучения меняется фазовый состав сплавов по сравнению со сплавами после коррозионных испытаний без облучения. В образцах после облучения выявляется лишь фаза Ni<sub>3</sub>Mo и остатки составного фторида 7NaF·6ZrF<sub>4</sub>.

#### 4. Выводы

На основе высокочистых металлических компонентов получен высоконикелевый сплав типа Хастеллой. В результате коррозионных испытаний сплава в расплаве фторидов циркония и натрия при 650 °С не обнаружено образования каких-либо пленок в процессе коррозии в течение 700 ч. Процесс коррозии сплава в расплавах фторидов циркония и натрия характеризуется слабым взаимодействием компонентов смеси со сплавом, проникновением атомов циркония и натрия в сплав на глубину до 3 ... 5 мкм за время 700 ч, отсутствием оксидных пленок на поверхности, а также уменьшением концентрации хрома в приповерхностном слое сплава на глубину до 10 мкм. Скорость коррозии для облученных в расплаве солей образцов сплава типа Хастеллой повышается с увеличением энерговыделения. Проведенные коррозионные испытания не привели к значительному изменению механических свойств сплава.

Механические свойства образцов после коррозионных испытаний практически не изменяются при увеличении времени выдержки в расплаве солей. Методом вторично-ионной масс-спектрометрии проведено исследование поверхностного состава исходного образца сплава и распределения элементов по глубине образцов после коррозионных испытаний. Проведен фазовый анализ исследуемого сплава после коррозионных испытаний в среде теплоносителя при 650 °С в течение 100 ... 700 ч, как в условиях облучения, так и без облучения.

Результаты проведенных испытаний показали, что полученный на основе высокочистых компонентов сплав типа Хастеллой может быть рекомендован в качестве материала топливного контура жидкосолевых реакторов.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ, проект 294.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блинкин В.Л., Новиков В.М.* Жидкосольевые ядерные реакторы. - М.: Атомиздат, 1978. - 112 с.
2. *Новиков В.М., Игнатъев В.В., Федулов В.И., Чередников В.Н.* Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. - М.: Энергоатомиздат, 1990. - 192 с.
3. *Гримс У.Р.* Проблемы подбора материалов для реакторов с расплавленными солями // *Материалы и горючее для высокотемпературных ядерных энергетических установок.* - М.: Атомиздат, 1966. - С. 69 - 98.
4. *Ажажа В.М., Бобров Ю.П., Вирич В.Д. и др.* Рафинирование никеля методом электронно-лучевой плавки // *Вест. Харьков. ун-та. Сер. физ.: "Ядра, частицы, поля".* - 2003. - № 601, вып. 2(22). - С. 118 - 122.
5. *Ажажа В.М., Бобров Ю.П., Вьюгов П.Н. и др.* Разработка сплава для топливного контура жидкосольевых реакторов // *Там же.* - 2004. - № 619, вып. 1(23). - С. 87 - 94.
6. *Ажажа В.М., Бакай А.С., Лавриненко С.Д. и др.* Сплавы для жидкосольевых реакторов // *Тр. XVI Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению.* 6 - 11 сент. 2004 г., Алушта, Крым. - Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004. - С. 271 - 272.
7. *Ажажа В., Бакай А., Бобров Ю. и др.* Исследование коррозионной стойкости и механических свойств жаростойкого и жаропрочного никелевого сплава // *Механика разрушения материалов и прочность конструкций.* - Львов: Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины. - 2004. - С. 659 - 666.
8. *Bakai A.S., Bratchenko M.I., Dyuldia S.V.* Modeling of electron beam absorption profiles in simulative experiments on studies of radiation resistance of Hastelloy in the ambience of molten fluorides // *Тр. XVI Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению.* 6 - 11 сент. 2004 г., Алушта, Крым. - Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004. - С. 274 - 275.
9. *Azhazha V.M., Bakai A.S., Gurin I.V. et al.* Study of materials for reactors employing molten fluoride salt or Pb-Bi coolant using an electron irradiation test facility // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* - 2005. - № 4. - С. 3 - 19.

### THE INFLUENCE OF THE ELECTRON IRRADIATION AND FLUORINE SOIL MELT TO THE PROPERTIES OF HASTALLOYS

**V. M. Azhazha, A. S. Bakay, Yu. P. Bobrov, A. N. Dovbnia,  
S. D. Lavrinenko, N. N. Pilipenko, I. A. Petelguzov, V. I. Savchenko**

Hastelloy-type alloys were prepared at NSC KIPT on the basis of high-purity metal components. Corrosion and mechanical properties of alloys were investigated. The surface composition and compositional content variation in subsurface layers of high nickel-content alloys after their electron irradiation with the average energy 9,6 MeV in the melt of sodium and zirconium fluoride salts at the temperature 650 °C for 700 hours had been studies. Hastelloy alloys have good corrosion resistance in fluoride salt at 650 °C. The corrosion rate of alloys is negligible after 700 hour exposure without irradiation. Irradiation considerably impacts the corrosion. The results of investigations of chemical composition, structure, mechanical and corrosion properties of the alloys without and under irradiation in fluoride salt show that Hastelloy-type alloys can be used as structural material for the fuel loop of molten salt reactors.

### ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ І РОЗПЛАВУ ФТОРИДНИХ СОЛЕЙ НА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ТИПУ ХАСТЕЛЛОЙ

**В. М. Ажажа, О. С. Бакай, Ю. П. Бобров, А. М. Довбня,  
С. Д. Лавриненко, М. М. Пилипенко, І. А. Петельгузов, В. І. Савченко**

На основі високочистих металів у ННЦ ХФТІ одержано сплави типу Хастеллой. Вивчено корозійні та механічні властивості одержаних сплавів. Проведено дослідження поверхневого складу й розподіл елементів по глибині зразків високонікелевих сплавів після електронного опромінення з середньою енергією 9,6 MeV у розплаві фторидів натрію і цирконію при температурі 650 °C протягом 700 год. Досліджувані сплави мають хорошу корозійну стійкість у розплаві фторидів при 650 °C. Швидкість корозії сплавів незначна після 700-годинної витримки без опромінення. Опромінення значно впливає на корозію. Результати досліджень хімічного складу, структури, механічних і корозійних властивостей сплавів після опромінення в розплаві солей показали, що сплави типу Хастеллой можуть бути рекомендовані як конструкційні матеріали для рідкосольових реакторів.