

METALOGRAFICKÉ OVERENIE A MERANIE DISTRIBÚCIE BÓRU V OCELI ATABOR A V OBLASTI JEJ ZVAROVÝCH SPOJOV

METALLOGRAPHIC VERIFICATION AND MEASUREMENT OF BORON DISTRIBUTION IN ATABOR STEEL AND ITS WELD JOINTS

Marek Adamech, Martin Březina, Jana Petzová a Miloš Bařák

VUJE, a.s., Okružná 5, 918 64 Trnava, Slovakia

Abstrakt

Vyhoreté jadrové palivo z elektrárni typu VVER-440 sa na Slovensku skladuje v bazénoch Medziskladu Vyhoretého Paliva (MSVP) v špeciálnych kompaktných zásobníkoch typu KZ-48. Tie sú vyrobené z korozivzdornej chróm-niklovej ocele typu 304 so zaručeným obsahom bóru min. 1.10 hm. %, ktorý slúži ako absorbér tepelných neutrónov. Požadovaný obsah bóru v oceli však môže potenciálne klesnúť v dôsledku jeho fluktuácie v základnom materiáli počas samotnej výroby, v procese zvarovania absorpčných puzdier alebo absorpciou tepelných neutrónov. Pomocou metód svetelnej, riadkovej a transmisnej mikroskopie, ako aj za použitia spektroskopických metód bolo cieľom overiť distribúciu bóru vo vzorkách z vybraných tavieb plechov, vrátane aplikácie zvarových spojov metódami použitými pri samotnej výrobe absorpčných puzdier pre kompaktný zásobník KZ-48.

Abstract

Spent nuclear fuel from a VVER-440-type power plant is stored in Slovakia in the Interim Spent Fuel Storage (ISFS) pools in special KZ-48 compact racks. They are made of chromium-nickel stainless steel with guaranteed boron content min. 1.10 wt. %, which serves as a thermal neutron absorber. However, the required boron content in steel may potentially decrease due to its fluctuation in the base material during production itself, in the process of welding of absorbent cases or by absorption of thermal neutrons. The aim of the study is to verify the distribution of boron content in selected steel samples, including the application of experimental welding joints by using the same welding methods used for the manufacture of the absorbent cases for the KZ-48 compact racks. Methods of optical (OM), scanning (SEM) and transmission microscopy (TEM) as well as spectroscopic methods (ICP-MS, GDOES) were used.

Úvod

V súčasnej dobe je vyhorené palivo z elektrárni typu VVER-440 na Slovensku skladované v MSVP, ktorý je umiestnený v lokalite Jaslovské Bohunice. Palivo sa skladuje „mokrým spôsobom“, čo znamená, že palivové články vyhoreného paliva sú umiestnené v bazénoch pod vodnou hladinou v špeciálnych zásobníkoch. Z potreby predĺženia doby skladovania paliva a navýšenia skladovacej kapacity bolo navrhnuté riešenie v podobe vzájomného priblíženie palivových článkov. Z hľadiska jadrovej bezpečnosti je potrebné, aby pri zmenšení vzdialenosti nedošlo k vzniku kritického súboru a rozbehu reťazovej štiepnej reakcie. Z tohto dôvodu musel byť do navrhovaných kompaktných zásobníkov použitý materiál s absorbérom tepelných neutrónov. Ako konštrukčne najjednoduchšie riešenie sa ukázalo použitie nehrdzavejúcej ocele so zvýšeným, definovaným obsahom prírodného bóru, čo zaručilo dosiahnutie požadovanej podkritickosti vyhoreného paliva v bazénoch MSVP. Absorpčné puzdra kompaktných zásobníkov sú vyrábané zo špeciálnej bórovej ocele označovanej napr. obchodným názvom ATABOR. Obsah bóru v tejto oceli bol prísne kontrolovaný, aby nedošlo k použitiu plechov s nižším obsahom, ako je predpísaná minimálna hodnota (tabuľka 1).

Napriek tomu je potenciálne možné, že pri absorpcii tepelných neutrónov môže dôjsť v dôsledku jadrových reakcií k postupnému znižovaniu obsahu bóru v uvedených oceliach. Ďalšou možnosťou poklesu obsahu bóru je proces zvarovania absorpčných puzdier. V neposlednom rade

môže dôjsť k fluktuáciám obsahu bóru v základnom materiáli počas jeho výroby. Všetky tieto úvahy viedli k riešeniu experimentálnej úlohy s cieľom overiť distribúciu ^{10}B v zvarovom spoji absorpčných puzdier [1, 2].

Materiál a metódy

Analýzou archívnej sprievodnej technickej dokumentácie bolo na základe chemického zloženia a spôsobu výroby (výrobca, použitá technológia zvarovania) vybratých na analýzu 10 tabuliek. Výroba skúšobných vzoriek pozostávala z aplikácie experimentálnych zvarových spojov pomocou plazmy, laseru a elektrónového lúča, teda metód použitých aj pri originálnej výrobe. Analýza bola doplnená o simuláciu neštandardných stavov - stehovanie a oprava zvaru, ako aj o originálny zvarový spoj vyrobený pomocou plazmy. Skúšobne vzorky boli podrobené dôkladnej materiálovej analýze v miestach základného materiálu (ZM), experimentálneho zvarového kovu (ZK), teplom ovplyvnenej oblasti (TOO), rovnako ako v miestach simulovaných neštandardných stavov.

Výsledky boli získané použitím svetelnej, riadkovej (REM/EDX) a transmisnej mikroskopie (TEM), doplnené o spektroskopické metódy (ICP-MS a GDOES). Pozorovaniu na svetelnom a riadkovačom mikroskope predchádzala dôsledná metalografická príprava. Pre pozorovanie v TEM boli pripravené dvojstupňové extrakčné repliky a tenké fólie.

Výsledky a diskusia

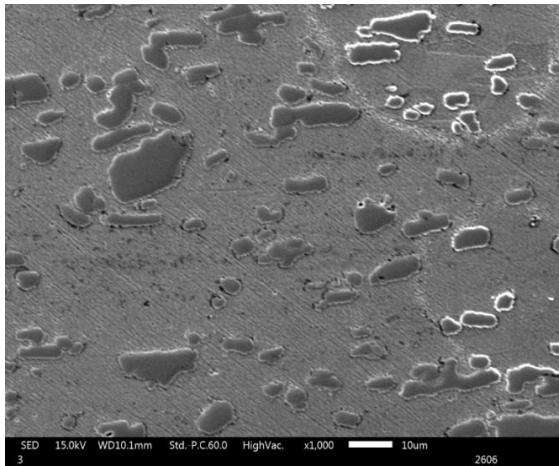
Mikroštruktúra základného materiálu má polyedrickú morfológiu (obr. 1) a matrica je tvorená austenitom. Hranice zrna sú čisté bez prítomnosti sekundárne vylúčených fáz. V austenitických zrnách možno pozorovať aj žihacie dvojčatá, ktorých prítomnosť je typická pre zliatiny s kubickou plošne-centrovanou kryštálovou mriežkou. V matrici boli pozorované masívne častice nepravidelného tvaru (identifikované na základe elektrónovej difrakcie ako boridy M_2B a $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ (obr. 1 a obr. 2)), ktorých veľkosť je v intervale 5 až 20 μm . Pomocou metódy ICP-MS bol stanovený obsah bóru vo vzorke základného materiálu na 1,23 % a pomer $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$: 19,84/80,16, čo odpovedá prírodnému bóru. Na obr. 3 je zobrazený hĺbkový profil bóru meraný vo vzorke ZM.

Mikroštruktúra ZK vo všetkých vzorkách má dendritickú morfológiu (obr. 4 a obr. 5), pričom dendrity sú tvorené austenitom a v medzidendritickom priestore je vylúčené eutektikum. Ich vzájomný podiel sa mení v závislosti od analyzovanej vzorky a použitej metódy zvarovania. Na základe získaných elektrónových difrakčných spektier je možné určiť, že eutektikum je tvorené zmesou fáz δ -feritu, karboridu $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, a boridov M_2B , pričom možno predpokladať, že môže obsahovať aj austenit a malý podiel M_3B . Pomocou metódy ICP-MS bol stanovený obsah bóru vo vzorke zvarového kovu na 1,28 % a pomer $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$: 19,93/80,07 v súlade s izotopovým rozložením prírodného bóru.

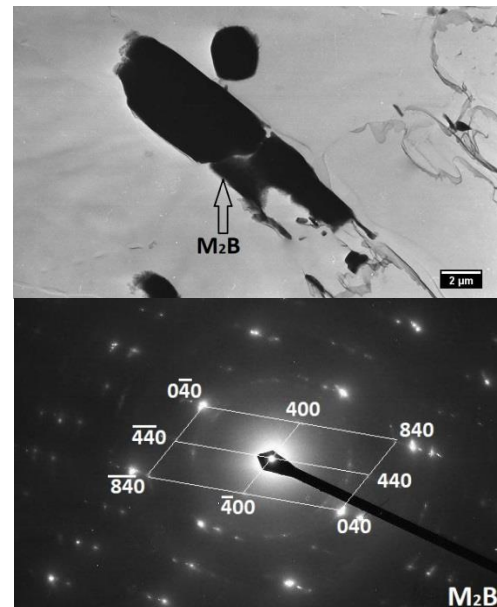
V prípade zvarových spojov zvarovaných plazmou sa v TOO v blízkosti hranice natavenia pozorovali štruktúrne zložky eutektikum a matrica a iba ojedinele výskyt boridov. V závislosti od použitej technológie zvarovania sa mení aj plošné zastúpenie mikroštruktúrnych zložiek. V TOO nastalo čiastočne rozpúšťanie masívnych častíc nepravidelného tvaru (obr. 6) a na hranici stavenia sa zasa pozoroval zvýšený podiel eutektika. V prípade zvarovania s vysokou rýchlosťou ohrevu, ako laser a elektrónový lúč sa v mikroštruktúre TOO nachádzajú čiastočne rozpustené a nerozpustené boridy. Hranice austenitických zrn, ktoré susedili so ZK, boli naleptané intenzívnejšie a TEM analýza potvrdila precipitáciu boridu M_2B prípadne $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ (obr. 7). V procese zvarovania sa v TOO čiastočne rozpúšťali masívne častice a pri ochladzovaní ZS sa realizovala opätovná precipitácia sekundárnych fáz (M_2B , $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ prípadne M_3B).

Závery

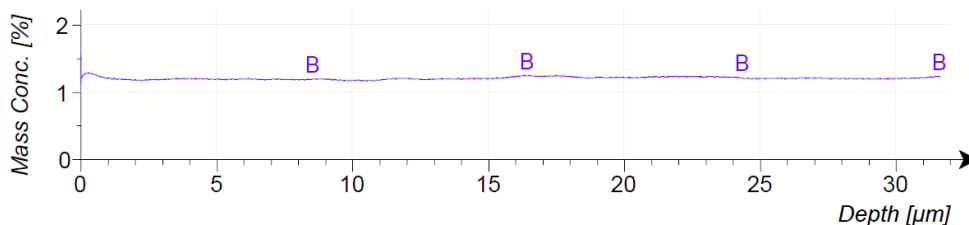
- Pozorovania mikroštruktúry vzoriek v REM a TEM preukázali maticu ZM tvorenú austenitom a prítomnosť masívnych častíc boridov nepravidelného tvaru. Dendrity v ZK sú tvorené austenitom a v medzidendritickom priestore je vylúčené eutektikum (zmes δ -feritu a boridov). V TOO nastalo čiastočne rozpúšťanie masívnych častíc nepravidelného tvaru a na hranici stavenia sa zasa pozoroval zvýšený podiel eutektika. Boli identifikované častice M_2B , $M_{23}(C,B)_6$ prípadne M_3B .
- Na základe uskutočnených meraní GDOES je možné konštatovať, že hmotnostný podiel bóru v rámci analyzovanej hĺbky profilu v ZM neklesá pod stanovenú hodnotu 1,1 hm. %.
- Výsledky hmotnostnej spektrometrie (ICP-MS) potvrdili vyhovujúci obsah bóru v ZM a ZK, ako aj zachovaný prírodný pomer izotopov $^{10}B/^{11}B : 20/80$.
- V budúcnosti by bolo vhodné zamerať sa na analýzu korózných vlastností bórových ocelí (a ich ZS) a prípadného nepriaznivého vplyvu bóru na medzikryštalovú koróziu.



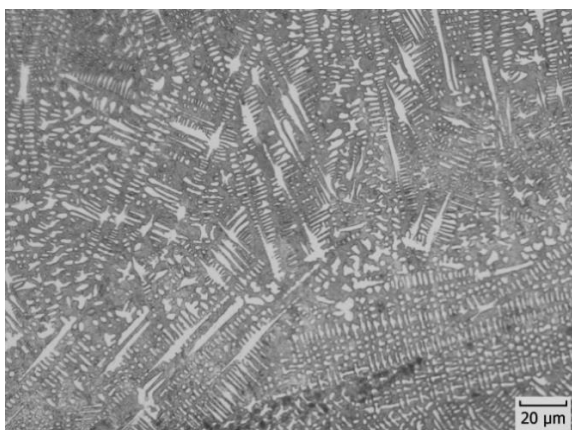
Obr. 1: Mikroštruktúra ZM s polyedrickou morfológiou (REM)



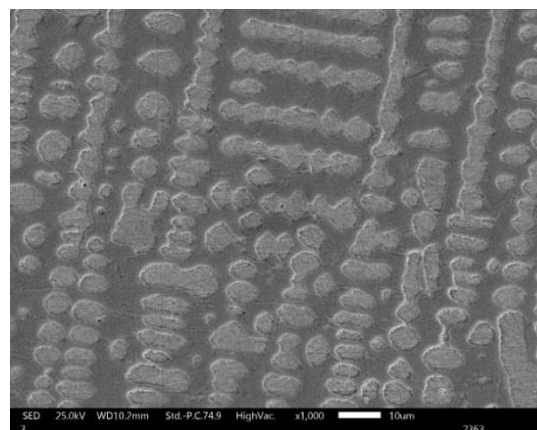
Obr. 2: Mikroštruktúra základného materiálu (TEM), častice identifikované pomocou elektrónovej difrakcie ako borid M_2B



Obr. 3: Hĺbkový profil bóru vo vzorke ZM (GDOES)



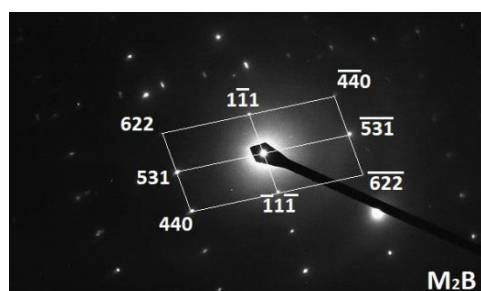
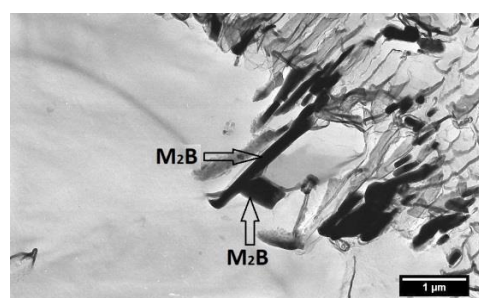
Obr. 4: Mikroštruktúra ZK (svetelná mikroskopia)



Obr. 5 Mikroštruktúra ZK – detail (REM)



Obr. 6: TOO – v blízkosti masívnej častice zvýšená hustota častíc s rôznou morfológiou (TEM)



Obr. 7: Častice identifikované pomocou elektrónovej difrakcie ako borid M_2B

Tabuľka 1: Požadované chemické zloženie bórovej ocele

Oceľ	Obsah prvkov [hmot. %]									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N	Co	B
ATABOR	max. 0,03	max. 2,0	max. 0,75	max. 0,045	max. 0,03	18,0 ÷ 20,0	12, ÷ 15,0	max. 0,10	max. 0,20	1,10 ÷ 1,30

Literatúra

- [1] (1996): *Dokumentácia pre schvaľovací proces kompaktného zásobníka (KZ), technická správa, MSVP-VYZ TZ 01-96*. Jaslovské Bohunice.
- [2] (1996): *Dokumentácia pre schvaľovací proces kompaktného zásobníka (KZ), bezpečnostná dokumentácia, MSVP-VYZ TZ 01596*. Jaslovské Bohunice.