

## ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ КОРПУСОВ РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000

*М.А. Салтыков, О.О. Забусов, Б.А. Гурович, М.А. Артамонов, А.П. Дементьев,  
Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, Д.А. Журко*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: m.a.saltykov@yandex.ru; факс +7(499)196-17-01, тел. +7(499)196-99-66*

Представлены экспериментальные данные по определению сегрегации фосфора методом оже-электронной спектроскопии на поверхности границ зерен и преципитатов, расположенных на границах зерен материалов корпуса реактора ВВЭР-1000, подвергнутых длительному температурному воздействию. На облученном металле сварного шва корпуса реактора ВВЭР-1000 показано влияние преципитатов на хрупкое внутризеренное разрушение материала. Проведен анализ тонкой структуры оже-пиков углерода на границе зерна, дана качественная оценка роли углерода в механизме хрупкого межзеренного разрушения.

### ВВЕДЕНИЕ

В результате эксплуатационного воздействия мощного нейтронного излучения и/или длительной температурной выдержки материала корпуса реактора ВВЭР происходит деградация свойств металла обечаек активной зоны и сварных кольцевых швов, значительный вклад в которую вносит процесс сегрегации примесей и легирующих элементов на границы зерен (ГЗ). Это ведет к потере пластичности и увеличению склонности к хрупкому межзеренному разрушению.

Для материалов корпуса реактора ВВЭР-1000 модификации АА (особо чистая) содержание фосфора ограничено 0,01 мас.%, однако высокое содержание никеля способствует его сегрегации по ГЗ [1]. Для некоторых элементов корпуса (обечаек зоны патрубков) содержание примесей лимитируется менее жестко, и концентрация фосфора может достигать 0,014 мас.%.

В литературе [2] предполагается, что процесс сегрегации примесей по границам зерен в сталях корпусного типа – это конкурирующий процесс углерода и фосфора. Однако результаты исследований, проведенных в НИЦ «Курчатовский институт», показали, что в материалах корпуса реактора в процессе изготовления и эксплуатации образуется значительное число преципитатов размером от 1...2 до нескольких сотен нанометров [3]. При этом на ГЗ зачастую происходит преимущественное образование карбидов [4]. Показано [5], что при расположении карбидов на ГЗ в случае сегрегации примесей по границе раздела матрица/карбид зарождение микротрещин при разрушении может проходить именно по ним (рис. 1). В процессе эксплуатации при образовании преципитатов в объеме зерна показано образование сегрегаций фосфора как на границе раздела карбид/матрица, так и на поверхности мелких преципитатов, что также может способствовать образованию микротрещин при разрушении.

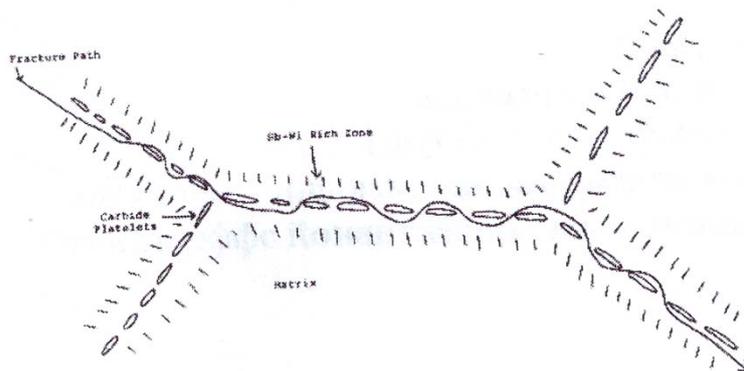


Рис. 1. Схема разрушения вдоль карбидов на ГЗ [5]

Таким образом, образование карбидов может способствовать межзеренному разрушению корпусных сталей за счет сегрегации P на границе раздела преципитат/матрица. Кроме того, аналогичный процесс сегрегации P на поверхность преципитатов может способствовать внутризеренному разрушению сталей.

В данной работе проведено исследование преципитатов на поверхности межзеренного и

внутризеренного разрушений образцов корпусных сталей, находившихся при рабочей температуре реактора-прототипа и ВВЭР-1000. Получены данные по распределению фосфора на поверхности ГЗ. Показано, что хрупкое разрушение образцов корпуса реактора распространяется по границам зерен и по преципитатам. Также проанализирована тонкая структура спектров углерода.

## 1. МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе были исследованы металл шва (МШ) и основной металл (ОМ) корпуса реактора

ВВЭР-1000. Химический состав, условия облучения и температурные выдержки представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Химический состав исследованных материалов

Материал	Марка стали	Содержание примесных и легирующих элементов, мас. %								
		C	Cr	Mo	Ni	Mn	P	Cu	Si	S
ОМ1	25Х3НМ	0,24	3,30	0,40	1,07	0,49	0,018	0,10	0,28	0,04
ОМ2	15Х2НМФАА	0,17	2,02	0,52	1,18	0,39	0,010	0,05	0,26	0,012
МШ2	Св-10ХГНМАА	0,06	1,72	0,63	1,64	0,76	0,008	0,03	0,36	0,008

Таблица 2

Условия облучения и температурные выдержки материалов корпуса реактора ВВЭР-1000

Материал	Состояние
ОМ1	10950 суток при средней температуре 276 °С
ОМ2	5694 суток при температуре 320 °С
МШ2	Облучение $F \approx 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$

## 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование уровня межзеренных сегрегаций фосфора производилось методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Этот метод является наиболее информативным при исследовании сегрегаций на поверхностях материалов и границах раздела [1] благодаря малой толщине анализируемого слоя и высокому пространственному разрешению.

Изучение сегрегаций, толщина которых составляет несколько атомных слоев, на поверхностях хрупкого межзеренного разрушения требует соблюдения ряда условий:

- все измерения должны проходить при сверхвысоком вакууме (не хуже  $10^{-8}$  Па);
- наличие условий для получения вакуумно-чистой поверхности;
- высокое разрешение, позволяющее получать спектры с поверхности малых преципитатов.

Исследования методом ОЭС проведены на спектрометре РН1 700 производства ULVAC-RNI (Япония), который удовлетворяет всем современным требованиям при исследовании поверхностей образцов и позволяет:

- анализировать поверхность образца глубиной в несколько атомных слоев;
- осуществлять излом и исследование образцов в камере прибора;
- достигать разрешающей способности не хуже 10 нм при 20 кэВ/1 нА;
- строить карты распределения элементов на поверхности исследуемой области.

Измерения проводились при следующих режимах:

- для границ зерен: при энергии пучка первичных электронов 10 кэВ и токе мишени <10 нА;
- исследование мелких преципитатов (несколько десятков нанометров) – при энергии пучка 20 кэВ и токе мишени 3 нА.

Методика изучения поверхности хрупкого межзеренного разрушения образцов корпусных сталей включала следующие этапы:

- 1 – разрушение образца непосредственно в вакуумной камере спектрометра в условиях сверхвысокого вакуума для получения вакуумно-чистой поверхности;
- 2 – поиск подходящего зерна с наличием межзеренного разрушения;
- 3 – ориентирование плоскости фасетки перпендикулярно первичному пучку;
- 4 – выбор объекта – граница зерна или малые преципитаты на поверхности межзеренного разрушения.

Получение изображений поверхности разрушения и определение плотности преципитатов на сколах и шлифах изучаемой поверхности проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 40VP производства Zeiss (Германия).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный участок межзеренного разрушения по ГЗ образцов ОМ1 показан на рис. 2. Зерна имеют равноосный характер, размер, как правило, не превышает 100 мкм. Видно, что на поверхности фасеток присутствуют преципитаты и ямки, на месте которых, по-видимому, находились преципитаты, оставшиеся после разрушения на второй половине образца. Их размер составляет от нескольких десятков до сотен нанометров. С помощью ОЭС был проведен анализ отдельных преципитатов на поверхности ГЗ. Характерные оже-спектры поверхности преципитата на ГЗ и поверхности ГЗ, не содержащей преципитатов, представлены на рис. 3.

Поверхность зерна обогащена фосфором, углеродом, никелем и хромом. Видно, что по сравнению с поверхностью ГЗ поверхность преципитата обогащена углеродом, хромом и фосфором. Очевидно, что данный преципитат является карбидом с высоким содержанием хрома.

На поверхности данного карбида концентрация сегрегировавшего фосфора выше, чем на ГЗ (спектр с поверхности ГЗ снят с точки, расположенной непосредственно рядом с карбидом).

На рис. 4 показано оже-изображение распределения железа, углерода и хрома на

поверхности фасетки, изображение которой приведено на рисунке. Рисунок также показывает, что преципитаты являются карбидами с высоким содержанием хрома.

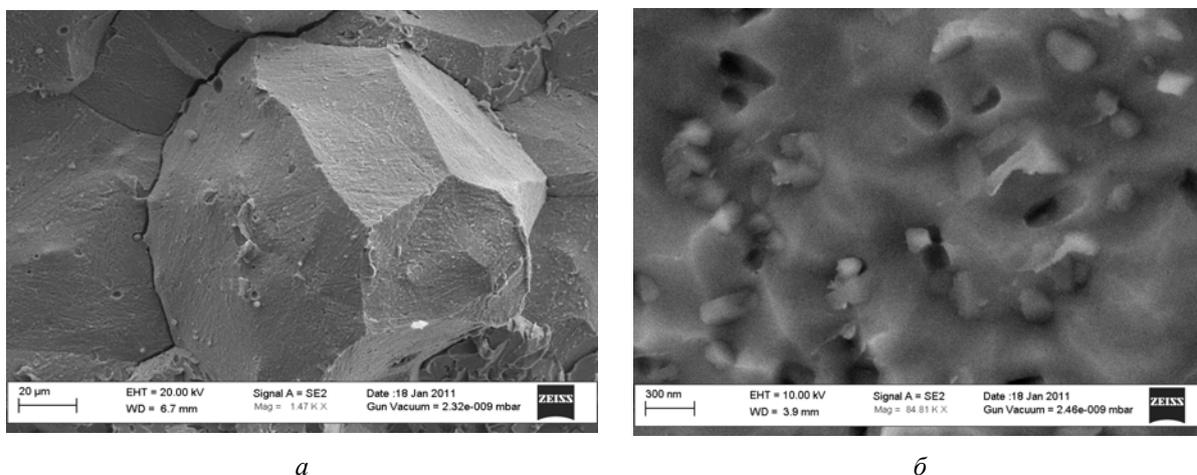


Рис. 2. Участок межзеренного разрушения образца верхней крышки корпуса реактора-прототипа: x1500 (а); x85000 (б)

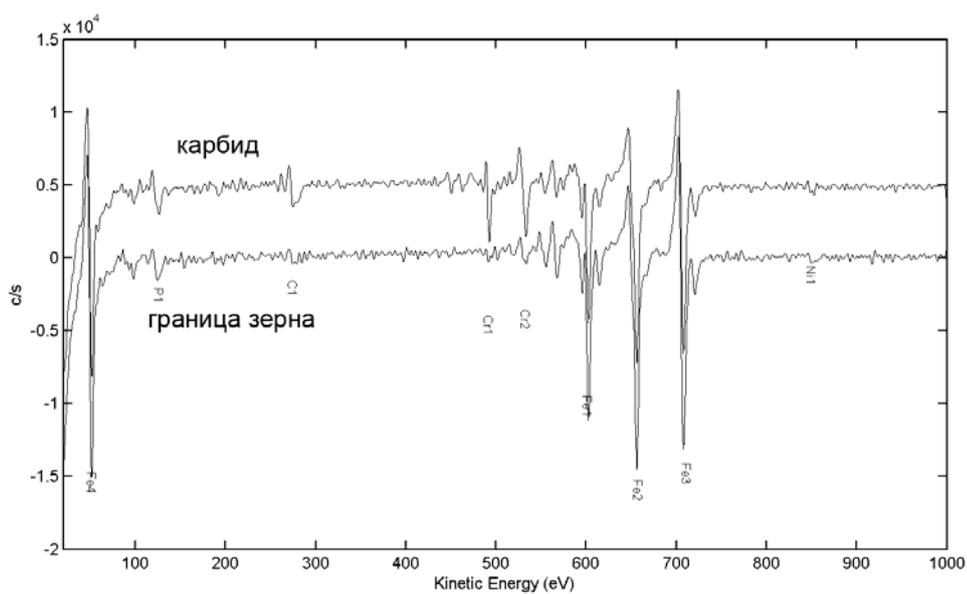


Рис. 3. Оже-спектры поверхности межзеренного разрушения материала верхней крышки реактора-прототипа: граница зерна и преципитат

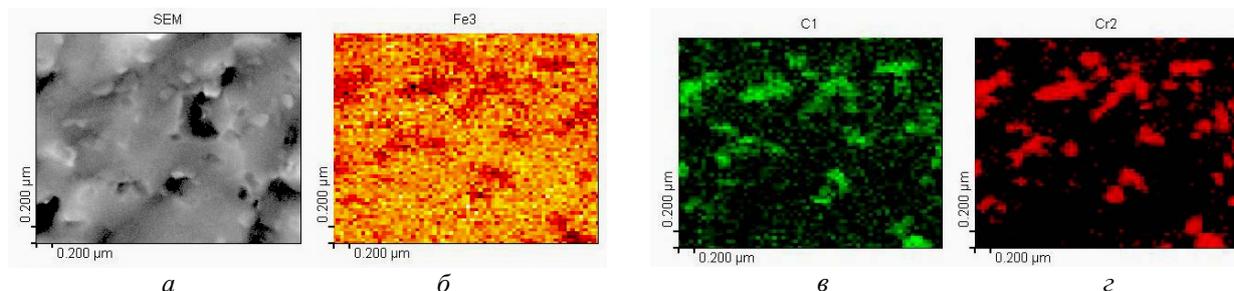
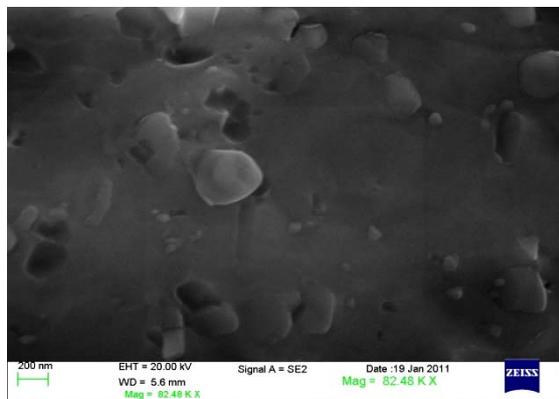
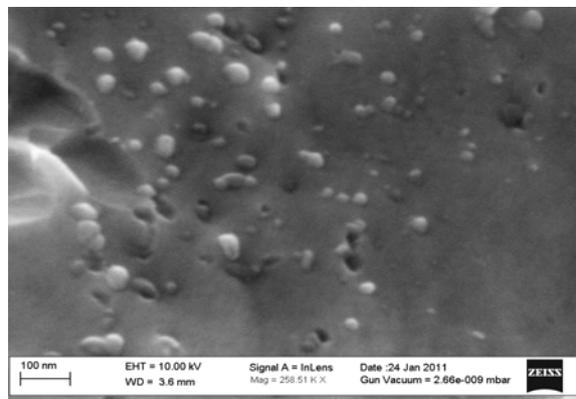


Рис. 4. Изображение поверхности межзеренного разрушения образца верхней крышки корпуса реактора-прототипа: а – изображение в режиме сканирующего электронного микроскопа; б – оже-изображение распределения железа по поверхности; в – оже-изображение углерода; г – оже-изображение хрома

Измерения концентрации элементов на ГЗ проведены для образцов-свидетелей (ОС) ОМ2 корпуса реактора ВВЭР-1000. Сравнение оже-спектров с поверхности межзеренного и внутризеренного разрушения показало, что ГЗ обогащена фосфором, углеродом, никелем, молибденом и хромом, причем пик углерода обычно имеет вид, характерный для карбидов [1].



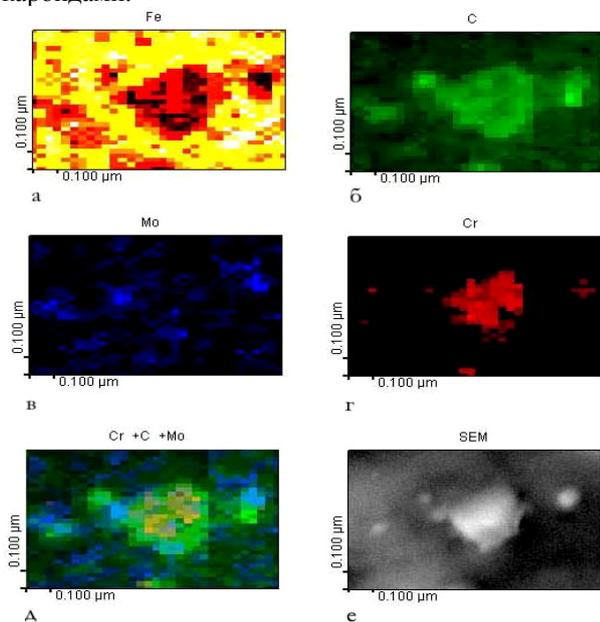
*a*



*б*

*Рис. 5. Поверхность межзеренного разрушения образца термокомплекта корпуса реактора ВВЭР-1000: а –  $\times 83000$ ; б –  $\times 260000$*

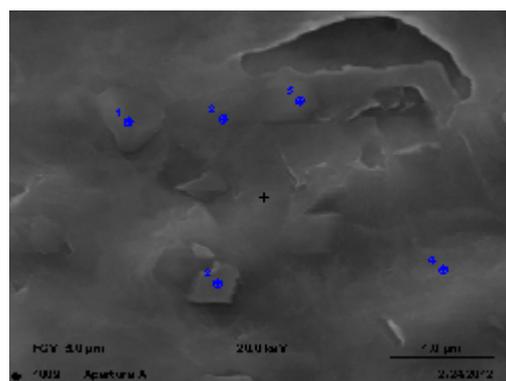
На рис. 6 представлены оже-изображения распределений элементов по поверхности ГЗ, включающей преципитаты. Анализ изображений и соответствующих спектров показал, что преципитаты обогащены по сравнению с составом ГЗ углеродом, хромом и молибденом, т. е. являются карбидами.



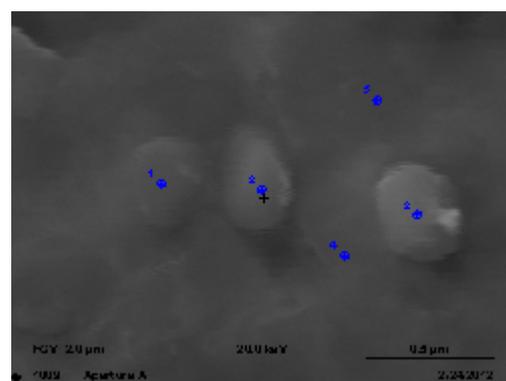
*Рис. 6. Изображения поверхности межзеренного разрушения образца термокомплекта ОМ2 корпуса реактора ВВЭР-1000:*

- а – оже-изображение железа;*
- б – оже-изображение углерода;*
- в – оже-изображение молибдена;*
- г – оже-изображение хрома; д – оже-изображение хрома, углерода и молибдена; е – изображение в режиме сканирующего электронного микроскопа*

Характерное изображение поверхности межзеренного разрушения образца термокомплекта ОС показано на рис. 5. На поверхности зерен видны преципитаты размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров и ямки от преципитатов, оставшихся при разрушении на другой половине образца.



*a*



*б*

*Рис. 7. Участки межзеренного разрушения образца термокомплекта ОМ корпуса реактора ВВЭР-1000*

Проведено исследование в точках, расположенных на поверхности карбидов, обнаруженных на межзеренной поверхности разрушения и рядом с ними (рис. 7). В табл. 3 приведены интенсивности оже-пиков элементов, присутствующих в спектрах, которые получены в

каждой точке. Поскольку условия получения спектров в каждой точке были идентичны, можно сравнивать абсолютные интенсивности пиков, полученных в разных точках. Из этих данных видно,

что на поверхности карбидов сигнал фосфора интенсивнее, а значит, и его концентрация на поверхности раздела карбид/матрица больше, чем непосредственно на ГЗ.

Таблица 3

Интенсивности основных элементов на преципитатах и на ГЗ

Номер точки	Участок	I <sub>P</sub>	I <sub>C</sub>	Вид С	I <sub>Cr</sub>	I <sub>Ni</sub>	I <sub>Fe</sub>	I <sub>Mo</sub>
1	Рис. 7,а	875	2812	карбид	2614	381	14788	761
2	Рис. 7,а	1460	2684	карбид	4287	371	14956	1082
3	Рис. 7,а	477	1650	–	938	382	17046	419
4	Рис. 7,а	267	661	–	356	637	22519	355
5	Рис. 7,а	747	2309	карбид	4963	424	14985	1115
1	Рис. 7,б	1025	2929	карбид	5295	382	14953	918
2	Рис. 7,б	930	2871	карбид	5168	776	18052	874
3	Рис. 7,б	1035	2241	карбид	6134	603	21239	791
4	Рис. 7,б	705	1095	–	440	547	17504	558
5	Рис. 7,б	673	1318	–	949	489	19008	616

В табл. 4 приведен элементный состав карбидов, рассчитанный по методике, приведенной в [1] без учета ослабления сигнала слоем сегрегации Р.

Таблица 4

Атомные концентрации элементов в преципитатах

Номер точки	C	Cr	Ni	Mo	Fe
1	26,72	7,13	1,21	3,23	60,00
2	23,95	10,97	1,11	4,32	56,99
5	21,05	13,36	1,3	4,55	58,35
1	25,29	13,11	1,1	3,54	55,13
2	22,25	11,49	2,01	3,03	59,74
3	16,2	12,72	1,46	2,56	6,54

Полученные данные показывают, что на поверхности межзеренного разрушения находятся карбиды по стехиометрии, близкие к Me<sub>3</sub>C. На каждом содержание фосфора выше, чем на ГЗ, что может способствовать разрушению материала за счет зарождения микротрещин на границе раздела преципитат/матрица и увеличению доли хрупкой межзеренной составляющей в изломе.

Литературные данные [1, 6] показывают, что тонкая структура оже-пиков углерода может нести ценную информацию о его химическом состоянии. В частности, в литературе можно найти форму пика, характерную для карбидов, образованных элементами, входящими в состав стали корпуса реактора [1]. Однако, как показано в [6], стандартный метод обработки оже-спектров, а именно использование дифференциальных спектров, приводит к потере части такой информации. В данной работе был проведен анализ формы пиков С в интегральном виде. Он показал (рис. 8), что независимо от конкретного типа материала корпуса реактора (ОМ или МШ, различных химических составов) в большинстве случаев пик углерода на поверхности межзеренного разрушения имеет карбидный вид (спектр 427) и вид, который показан спектром 457. При этом, пик на спектре 457 может быть представлен как сумма карбидного пика 427 и того же пика, смещенного в сторону меньших

энергий на 4,5 эВ. Такое смещение может произойти по причине зарядки, возникающей за счет значительного числа вторичных электронов при отсутствии электрического контакта объекта, с поверхности которого снимается спектр, и подложки. Рассматриваемые спектры были получены не с отдельных карбидов, а с поверхностей отдельных фасеток, содержащих как значительное число карбидов, так и непосредственно ГЗ. Поэтому можно предположить, что при разрушении образцов часть карбидов, хотя и осталась на поверхности разрушения, но была немного смещена из своего положения с образованием трещины между их поверхностью и матрицей и потерей электрического контакта, что усугубляется наличием слоя сегрегации Р.

Пики углерода, не соответствующие карбидному состоянию, также встречаются при исследовании поверхности разрушения, но частота их появления на порядок реже, чем карбидных пиков. Поэтому можно считать, что появляющийся на оже-спектрах пик углерода по большей мере имеет карбидное происхождение, а непосредственно образование сегрегации атомарного С на ГЗ не является определяющим процессом, и, таким образом, процесс конкуренции между атомами Р и С на ГЗ не играет существенной роли, в то время как карбиды могут, наоборот, способствовать межзеренному охрупчиванию материалов КР.

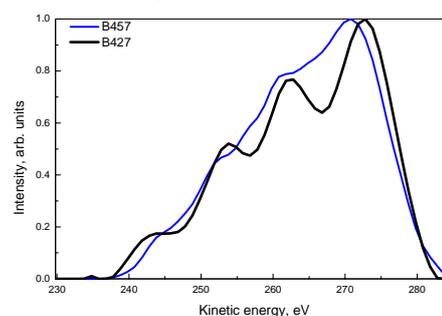


Рис. 8. Характерный вид оже-пиков углерода на поверхности межзеренного разрушения образца стали КР ВВЭР-1000

Еще одним важным результатом такого анализа является вывод о том, что количественная оценка углерода с использованием традиционной методики обработки оже-пика в дифференциальном виде

может приводить к существенным ошибкам из-за отмеченной выше зарядки. На рис. 9 показаны оже-пики С в интегральном и дифференциальном виде.

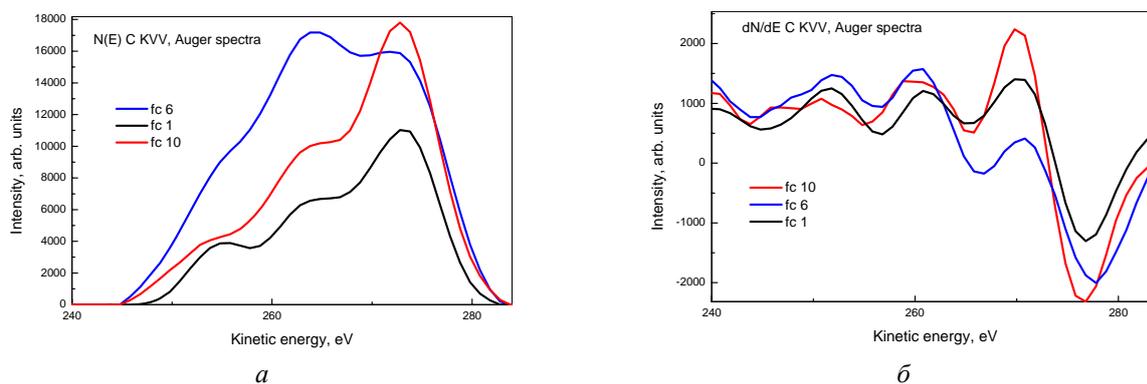


Рис. 9. Оже-пики углерода с поверхности межзеренного рахрушения стали корпуса реактора ВВЭР-1000: а – в интегральном и б – в дифференциальном видах

Стандартный метод предполагает определение интенсивности пика как разность между максимумом и минимумом дифференциального пика. Как видно из рис. 9,а, площадь интегрального пика приблизительно на 1/3 больше, чем площадь пика fc10 за счет смещения части пика из-за зарядки. При этом интенсивность дифференциального пика fc10 значительно выше. В случае, когда зарядка отсутствует, дифференциальный метод адекватно оценивает интенсивности пиков. Таким образом, при проведении количественного анализа углерода на поверхности разрушения сталей корпуса реактора методом ОЭС следует либо проводить предварительный качественный анализ тонкой структуры пиков, либо использовать специальные методики оценки по интегральным пикам.

под действием эксплуатационных факторов происходит не только на ГЗ, но и в объеме зерна. Кроме того, под действием облучения происходит образование мелких Ni-Mn-Si-преципитатов, на которых также может происходить сегрегация Р. Как и в случае ГЗ, эти сегрегации могут привести к зарождению микротрещин под действием напряжений и способствовать внутризеренному разрушению.

Как уже отмечалось выше, образование карбидов с сегрегацией Р на поверхности межфазного раздела

Для определения влияния преципитатов на разрушение материалов корпуса реактора был исследован МШ2 ОС корпуса реактора ВВЭР-1000. На рис. 10 представлены фотографии поверхности шлифа (а) и хрупкого излома по телу зерна (б), на которых подсчитали количество преципитатов, характерный размер которых составил несколько нанометров.

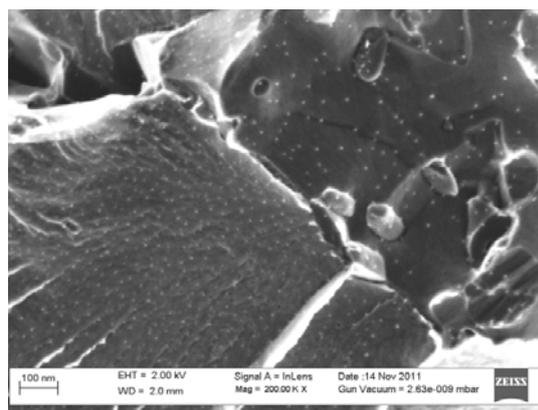
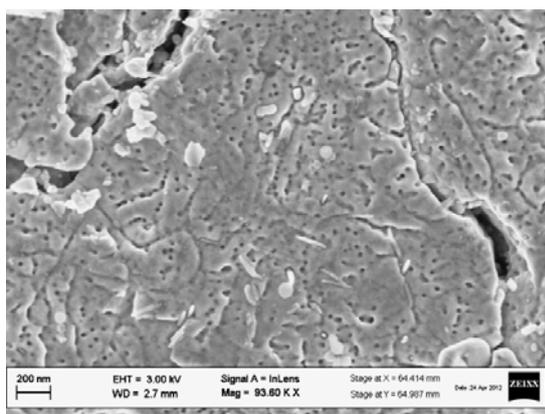


Рис. 10. Преципитаты на поверхности шлифа (а) и хрупкого внутризеренного разрушения (б) МШ2 ОС корпуса реактора ВВЭР-1000

Плотность наблюдаемых на изображениях преципитатов на поверхности хрупкого внутризеренного разрушения составляет  $7,3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ , что примерно в 6 раз меньше, чем плотность преципитатов на шлифе  $1,3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Следовательно, распространение трещины при хрупком

внутризеренном разрушении образцов идет главным образом по преципитатам. Наличие сегрегации фосфора на их поверхности ведет к уменьшению адгезии на границе преципитат–матрица, проявляя свое негативное воздействие на материал корпуса реактора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При работе реактора его корпус подвергается длительным воздействиям таких эксплуатационных факторов, как облучение и повышенная температура, в процессе которых происходит сегрегация фосфора на ГЗ и на границах раздела precipитат/матрица.

Исследование материалов корпуса реактора ВВЭР-1000, подвергшихся длительному температурному воздействию методом оже-электронной спектроскопии, показало наличие сегрегации фосфора, как на поверхности ГЗ и на precipитатах, расположенных на ГЗ. Показано, что эти precipитаты являются карбидами типа  $Me_3C$  с высоким содержанием Сг, причем уровень сегрегации Р на их поверхности выше, чем на самой ГЗ, что может способствовать межзеренному охрупчиванию материала.

Анализ тонкой структуры оже-пиков С показал, что конкурирующие процессы сегрегации углерода и фосфора на поверхности ГЗ образцов материалов корпуса реактора не играют заметной роли.

Анализ поверхности хрупкого внутризеренного разрушения облученного материала корпуса реактора ВВЭР-1000 показал, что распространение трещины идет в основном по малым precipитатам за счет уменьшения адгезии на границах межфазного раздела precipитат/матрица вследствие сегрегации на них фосфора.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: «Мир», 1987, 600 с.
2. Z. Lu, F.G. Faulkner, R.B. Jones, P.E.J. Flewitt. Radiation- and Thermally-Induced Phosphorus Inter-Granular Segregation in Pressure Vessel Steels // *Journal of ASTM International*. 2005, v. 2, N8, p. 180-194.
3. B.A. Gurovich, E.A. Kuleshova, O.V. Lavrenchuk, K.E. Prikhodko, Ya.I. Shtrombakh. The principal structural changes proceeding in Russia pressure vessel steels as a result of neutron irradiation, recovery annealing and re-irradiation // *JNM*. 1999, v. 264, p. 333-353.
4. B.A. Gurovich, E.A. Kuleshova, Ya.I. Shtrombakh, O.O. Zabusov, E.A. Krasikov. Intergranular and intragranular phosphorus segregation in Russian pressure vessel steels due to neutron irradiation // *JNM*. 2000, v. 279, p. 259-272.
5. John. F. Moulder, A. Joshi. Atomistic details of the fracture path in temper – embrittled low alloy steel // *Metall. Trans. A*. 1998, v. 9A, p. 219-29.
6. G. Panzner, W. Diekmann. The bonding state of carbon segregated to  $\alpha$ -iron surfaces and on iron carbide surfaces studied by electron spectroscopy // *Surface science*. 1985, v. 160, p. 253-270.

*Статья поступила в редакцию 04.09.2012 г.*

## ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ РУЙНУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ КОРПУСІВ РЕАКТОРІВ ВВЕР-1000

*М.А. Салтиков, О.О. Забусов, Б.А. Гурович, М.А. Артамонов, А.П. Дементьев, Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, Д.А. Журко*

Наведено експериментальні дані за визначенням сегрегації фосфору методом оже-електронної спектроскопії на поверхні границь зерен і precipитатів, розташованих на межах зерен матеріалів корпусу реактора ВВЕР-1000, які піддавались тривалому температурному впливу. На опромінену металі зварного шва корпусу реактора ВВЕР-1000 показано вплив precipитатів на крихке внутрішньозеренне руйнування матеріалу. Проведено аналіз структури оже-пиків вуглецю на границі зерна, дано якісну оцінку ролі вуглецю в механізмі крихкого міжзеренного руйнування.

## MICROSTRUCTURE PECULARITIES OF VVER-1000 REACTOR PRESSURE VESSEL MATERIALS FRACTURE SURFACES

*M.A. Saltykov, O.O. Zabusov, B.A. Gurovich, M.A. Artamonov, A.P. Dementjev, E.A. Kuleshova, S.V. Fedotova, D.A. Zhurko*

The experimental data are presented on determination of phosphorus segregation on grain boundaries and precipitation surfaces located on grain boundaries of VVER-1000 reactor pressure vessel (RPV) materials subjected to continuous thermal exposures using Auger-electron spectroscopy. The influence of precipitates on the brittle transgranular fracture of an irradiated VVER-1000 RPV weld metal is shown. Auger peaks fine structure of carbon on grain boundaries was carried out, a qualitative evaluation of carbon role in the brittle intergranular fracture mechanism is presented.