

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ МЕЖЗЕРЕННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В МАТЕРИАЛАХ КОРПУСОВ РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000

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

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

E-mail: zabusov@irtm.kiae.ru; факс +7(499)196-17-01, тел. +7(499)196-99-66

Приведены экспериментальные данные по изменению концентрации фосфора на границах зерен образцов-свидетелей корпусов реакторов ВВЭР-1000 как металла шва, так и основного металла в исходном и облученном состояниях, а также после длительного температурного воздействия, полученные методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Рассмотрен вопрос влияния отпускной хрупкости при проведении восстановительного отжига корпусов реакторов данного типа. Совместный анализ данных ОЭС, результатов фрактографических исследований и механических испытаний позволил разработать подход к оценке вклада межзеренного охрупчивания в изменение механических свойств различных элементов корпуса реактора к окончанию продленного срока службы.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, деградация эксплуатационных характеристик корпусных сталей типа ВВЭР с ОЦК-решеткой под действием реакторного облучения и рабочих температур проявляется в росте пределов прочности и текучести, обусловленном образованием радиационных дефектов и радиационно-индуцированных преципитатов, а также образованием внутризеренных и зернограничных сегрегаций примесей (в первую очередь фосфора). Эти процессы сопровождаются снижением сопротивления материалов хрупкому разрушению, определяемому по сдвигу температурных зависимостей работы разрушения при ударных испытаниях образцов и, в конечном итоге, по увеличению температуры вязкохрупкого перехода (ВХП) [1, 2]. В свою очередь, повышение критической температуры хрупкости может ограничить срок службы из-за опасности хрупкого разрушения корпусов ядерных реакторов.

Несмотря на ограничение содержания примесей фосфора и меди в корпусных сталях ВВЭР-1000, результаты исследования комплектов образцов-свидетелей этих материалов выявили повышенную скорость охрупчивания металла, обусловленную высоким содержанием никеля. Помимо образования под действием облучения Ni-Mn-Si-преципитатов, приводящих к повышению предела текучести, в основном металле (ОМ) и металле шва (МШ) КР ВВЭР-1000 было отмечено повышение доли межзеренного разрушения на поверхностях разрушения образцов Шарпи. Изменение доли хрупкой межзе-

ренной составляющей в поверхности излома в зависимости от состояния материала позволяло судить о степени развития зернограничных сегрегаций, поскольку доля хрупкого межзеренного разрушения коррелирует с уровнем их развития [3].

В связи с планирующимся продлением срока службы ядерных энергетических установок, оснащенных реакторами этого типа до 60 лет и более, в том числе с использованием восстановительного отжига, вопрос о вкладе межзеренного охрупчивания в изменение механических свойств корпусных материалов при длительном воздействии облучения и повышенной температуры приобретает особую важность. Для обоснования подхода к оценке вклада межзеренного охрупчивания в изменение механических свойств различных элементов КР в данной работе было проведено исследование зависимости концентрации фосфора на границе зерна (ГЗ) материалов КР ВВЭР-1000, подвергнутых облучению и длительной температурной выдержке в составе лучевых и термокомплектов образцов-свидетелей, а также после восстановительного отжига.

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе были исследованы материалы образцов-свидетелей основного металла и металла шва корпусов реакторов ВВЭР-1000. Химический состав исследованных материалов показан в табл. 1. В табл. 2 приведены условия облучения исследованных материалов и результаты механических испытаний на растяжение и ударную вязкость.

Таблица 1

Химический состав исследованных материалов

Материал	Марка стали	Содержание примесных и легирующих элементов, мас. %									
		C	Ni	P	Cu	S	Mn	Si	Cr	Mo	V
МШ1	Св-10ХГНМАА	0,07	1,88	0,009	0,03	0,010	1,10	0,31	1,72	0,68	–
МШ2	Св-10ХГНМАА	0,06	1,64	0,008	0,03	0,008	0,76	0,36	1,72	0,63	–
ОМ1	15Х2НМФАА	0,16	1,00	0,008	0,07	0,009	0,42	0,23	1,82	0,51	0,11

Условия облучения и температурной выдержки,
механические характеристики исследованных материалов

Материал	Состояние	$\Delta T_k, ^\circ\text{C}$	$R_{p0,2}, \text{МПа}$
МШ1	Исходное	0	533
	Облучение $F \approx 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\varphi = 1 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	91	626
	Ускоренное облучение $F \approx 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\varphi = 2 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	29*	–
	Облучение $F \approx 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\varphi = 1 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ + отжиг $565 ^\circ\text{C}/100 \text{ ч}$	4*	–
МШ2	Исходное	0	489
	67 тыс. ч при $320 ^\circ\text{C}$ без облучения	34	523
	137 тыс. ч при $320 ^\circ\text{C}$ без облучения	22	505
	Облучение $F \approx 3,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$	51	636
ОМ1	Исходное	0	510
	Облучение $F \approx 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$	17	540
	Облучение $F \approx 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ + отжиг $500 ^\circ\text{C}/100 \text{ ч}$	–	–

*По результатам испытаний образцов мини-Шарпи

Были также исследованы образцы МШ1, подвергнутые после облучения восстановительному отжигу по режиму – $565 ^\circ\text{C}$ в течение 100 ч с последующим охлаждением со скоростью $20 ^\circ\text{C}/\text{ч}$, а также образцы ОМ1, подвергнутые после облучения отжигу – по режиму $500 ^\circ\text{C}$ в течение 100 ч с охлаждением со скоростью $20 ^\circ\text{C}/\text{ч}$. В последнем случае механические испытания не производились.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика ОЭС

Общепринятым методом исследования состава границы зерна является оже-электронная спектроскопия (ОЭС), позволяющая с высокой локальностью получать информацию об элементном составе поверхностных слоев [4]. Информационная глубина метода ОЭС составляет примерно 1...10 атомных слоев при энергиях оже-электронов в диапазоне 100...2000 эВ.

В данной работе измерения проводились на оже-спектрометре PHI 700, PHI-Ulvac (США–Япония). Образец, изготовленный в форме цилиндра (диаметром 3,2 мм и длиной 15...20 мм) с нанесенным на цилиндрическую поверхность круговым надрезом, помещался в камеру спектрометра, которая откачивалась до сверхвысокого вакуума ($\sim 5 \cdot 10^{-10}$ мбар). Для создания вакуумно-чистой поверхности, необходимой для проведения корректных измерений [4], образец перемещался в устройство для разрушения, где после охлаждения устройства жидким азотом производился его излом ударом. Охлаждение необходимо для создания условий, способствующих хрупкому разрушению материала.

Полученная поверхность разрушения помещалась под пучок электронов, создаваемый электрон-

ной пушкой прибора. Измерения производились при следующих параметрах первичного пучка: энергия электронов – 10 кэВ, ток мишени – 10 нА. Перед получением оже-спектра на изображении поверхности разрушения на мониторе в режиме сканирующего электронного микроскопа выбиралась отдельная фасетка. Чтобы избежать эффектов, связанных с изменением интенсивности пиков при повороте исследуемой поверхности относительно падающего пучка электронов, выбранная фасетка поворачивалась перпендикулярно первичному пучку. На увеличенном изображении (увеличение соответствовало полю зрения, приблизительно равному размеру фасетки – т. е. от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров) выбиралась прямоугольная область, с которой затем получался спектр. При выборе области, с одной стороны, обращалось особое внимание на то, чтобы в нее не попали участки скола, часто присутствующие на межзеренной поверхности разрушения. С другой стороны, всегда старались добиться максимального размера прямоугольной области внутри одной фасетки.

Поскольку метод является поверхностно чувствительным, особенно в отношении элементов с низкой энергией оже-электронов (например Р – информационная глубина – 1 атомный слой), слой поверхностного углеродного загрязнения может существенно повлиять на интенсивность оже-пиков [4]. Поэтому при обработке результатов отслеживалось изменение интенсивности оже-пиков С и их тонкой структуры. При росте интенсивности пика С, сопровождающегося изменением тонкой его структуры, соответствующие спектры отбраковывались. При соблюдении вышеприведенных условий (поворот исследуемой поверхности перпендикулярно пучку и отбраковка результатов, искаженных по-

верхностным загрязнением) абсолютная погрешность соотношения интенсивностей оже-пиков Р и Fe, полученная по результатам калибровочных измерений, не превышает $\pm 0,01$.

Количественный анализ производился по методике, представленной в [4], учитывающей экранирование сигнала подложки тонким слоем сегрегаций. Результаты исследования сегрегации Р на ГЗ в материалах КР показали, что для одного состояния стали значения концентрации Р на различных фасетках могут значительно отличаться. Эти отличия вызваны влиянием взаимной ориентации соседних зерен на уровень сегрегации примеси на границе между ними [4, 5]. При этом концентрация фосфора на ГЗ при определенных предпочтительных взаимных ориентациях зерен повышена по сравнению с другими ориентациями. Поэтому результаты измерений методом ОЭС представлены в виде частотных распределений, на которых отображается частота получения того или иного значения концентрации Р на ГЗ, отнормированная на количество измерений. В случае, когда распределение близко к симметричному, уровень сегрегации в данном состоянии может характеризоваться средним значением по всем измерениям. Однако в общем случае это не так, поскольку, во-первых, вероятность межзеренного разрушения по границам с более высокой концентрацией фосфора выше, следовательно, на поверхности разрушения они проявляются чаще, а, во-вторых, для многих материалов характерна неоднородная микроструктура, в том числе для МШ ВВЭР-1000, где присутствуют как более мелкие (50...100 мкм) равноосные зерна, так и крупные (до 500 мкм) столбчатые зерна, для которых уровень сегрегации может отличаться. В последнем случае уровень сегрегации, характеризующий данное состояние металла, следует оценивать по максимуму распределения. Более того, в случае МШ, когда в результате измерений выявляется различие в количественной оценке распределений, полученных отдельно для столбчатых и равноосных зерен, суммарное распределение должно быть пересчитано с учетом реальной доли этих двух типов зерен на поверхности межзеренного разрушения образцов Шарпи. Это связано с тем, что их доля на поверхности разрушения образцов, использованных для исследования методом ОЭС, может существенно отличаться в силу масштабного фактора и различных условий нагружения образцов при разрушении, но оценка состояния металлов КР в соответствии с нормативными документами производится именно на основании ударных испытаний образцов Шарпи.

Изменение уровня сегрегации в процессе облучения и/или температурного воздействия может быть оценено по сдвигу распределений, т. е. по изменению положения максимума и, в случае значительного уширения распределения, по сдвигу его правого крыла. Положение левого крыла (малые концентрации Р на ГЗ) может изменяться в меньшей

степени в связи с тем, что, как уже упоминалось выше, появление этих фасеток на поверхности разрушения менее вероятно (и эта вероятность стремится к нулю при концентрации ниже определенной критической величины).

Очевидно, что для получения результата число измерений должно быть велико. В данной работе, за редкими исключениями, обусловленными малым количеством материала для исследования, в каждом состоянии было измерено более 50 фасеток, а в случае неоднородности микроструктуры и значительного разброса результатов – более 100.

2.2. Механические испытания

Испытания образцов на ударный изгиб и определение значений критической температуры хрупкости проводились в соответствии с [6–8] в материаловедческой камере на маятниковом копре РКР-300 с запасом потенциальной энергии 300 Дж.

Испытания на статическое растяжение проводились на испытательном приборе Instron с максимальной нагрузкой 100 кН и скоростью перемещения головки 2 мм/с в соответствии с ГОСТ 1497-84.

В случае материалов, подвергшихся ускоренному облучению в исследовательском реакторе, испытания на ударное растяжение производились с использованием образцов мини-Шарпи в связи с ограниченностью объема ампулы облучательного устройства, а испытания на растяжение не проводились.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в виде частотных распределений представлены результаты измерений концентрации Р на ГЗ МШ 2 в исходном состоянии, после выдержки при температуре 320 °С в составе термокомплектов образцов-свидетелей 2-й и 3-й выгрузок, а также после облучения в составе образцов-свидетелей 3-й выгрузки при 290 °С до флюенса быстрых нейтронов ($E > 0,5$ МэВ) $3,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$.

На рис. 2 приведены результаты измерений концентрации Р на ГЗ МШ1 в исходном состоянии, после облучения в составе образцов-свидетелей при 290 °С до флюенса быстрых нейтронов ($E > 0,5$ МэВ) $3,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, после облучения в исследовательском реакторе при плотности потока быстрых нейтронов приблизительно в 20 раз большей, чем в случае образцов-свидетелей, а также после восстановительного отжига облученных образцов при температуре 565 °С.

На рис. 3 показаны результаты измерений концентрации Р на ГЗ ОМ1 в исходном состоянии, после облучения в составе образцов-свидетелей при 290 °С до флюенса быстрых нейтронов ($E > 0,5$ МэВ) $0,9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, а также после отжига облученных образцов при температуре 500 °С.

Результаты механических испытаний представлены в табл. 2.

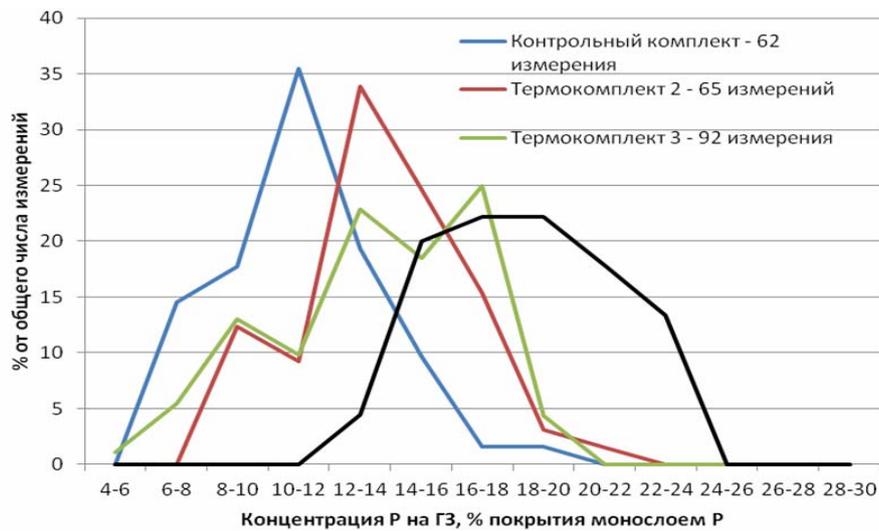


Рис. 1. Концентрация P на ГЗ МШ2 в различных состояниях

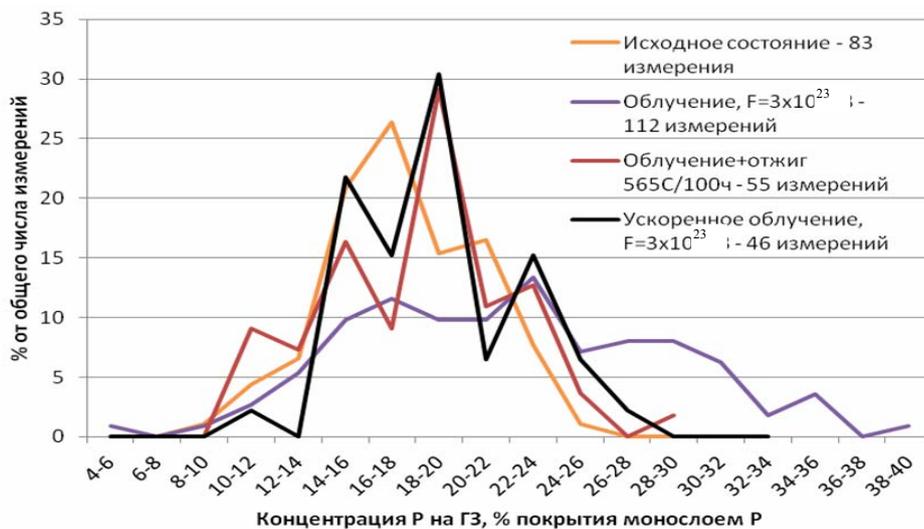


Рис. 2. Концентрация P на ГЗ МШ1 в различных состояниях

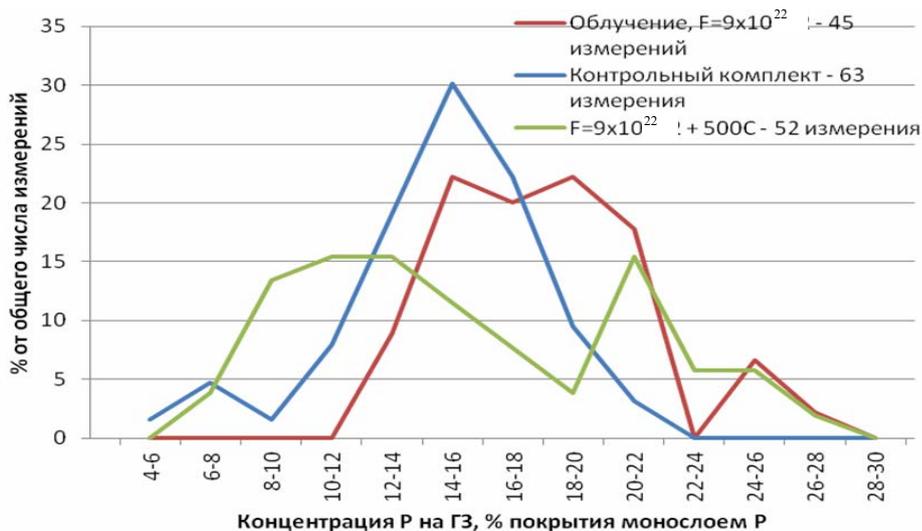


Рис. 3. Концентрация P на ГЗ OM1 в различных состояниях

3.1. Влияние длительного термического воздействия

Было проведено исследование контрольных комплектов и термокомплектов образцов-

свидетелей МШ2. Также были исследованы термокомплекты 2-й и 3-й выгрузок, находившихся под действием температуры 320 °С в течение 67 тыс. и 137 тыс. ч соответственно.

Результаты измерения концентрации Р на ГЗ, представленные на рис. 1, показали, что максимумы частотных распределений для термокомплектов сдвинуты по сравнению с контрольным комплектом: 10...12 % покрытия монослоем Р для контрольного комплекта, 12...14 и 16...18 % для 2-го и 3-го термокомплектов соответственно. По положению правого крыла также произошел сдвиг распределения термокомплектов, хотя разница между 2-м и 3-м термокомплектами менее существенна. При этом произошел заметный сдвиг критической температуры хрупкости: 34 и 22 °С для 2-го и 3-го термокомплектов соответственно, при увеличении доли межзеренного разрушения на поверхности разрушения образцов Шарпи от 0 до 15...50 % для 3-го комплекта по результатам фрактографических исследований. Значения пределов текучести для всех трех состояний не отличаются в пределах разбросов, характерных для данного типа материалов. Это означает, что в процессе длительной температурной выдержки не произошло образование значительного количества мелких преципитатов, способных привести к упрочнению ферритной матрицы. Таким образом, сдвиг критической температуры хрупкости в значительной мере обусловлен межзеренной сегрегацией Р.

Подобный рост концентрации Р на ГЗ при длительном воздействии температуры выдержки термокомплектов образцов-свидетелей выглядит неожиданным с точки зрения кинетики равновесной сегрегации Р – оценка по модели МакЛина, модифицированной с учетом косегрегации Ni [4], не дает заметного изменения концентрации Р на ГЗ за такие периоды времени. Этот эффект можно объяснить возможным неравновесным характером диффузии фосфора в данных материалах – по линейным дислокациям или перераспределением фосфора с поверхности раздела карбид/матрица на границу зерна, поскольку на поверхности карбидов был обнаружен повышенный уровень сегрегации Р [10].

3.2. Влияние нейтронного облучения

Результаты измерения концентрации Р на ГЗ в материале облученных образцов-свидетелей МШ1, МШ2 и ОМ1 показали, что во всех случаях произошел заметный сдвиг частотных распределений в сторону увеличения концентрации фосфора: с 16...18 % покрытия монослоем Р до 22...24 % в случае МШ1, с 10...12 до 16...20 % для МШ2, с 12...16 до 16...20 % для ОМ1. При этом во всех случаях произошло заметное уширение распределений с ярко выраженным смещением правого крыла распределений облученных материалов в сторону больших концентраций Р на 6...8 % по отношению к исходному состоянию. Из рис. 1 видно, что существенный сдвиг для материала 3-го лучевого комплекта образцов-свидетелей МШ2 произошел и по отношению к соответствующему термокомплекту. Таким образом, во всех исследованных материалах при облучении происходила радиационно-стимулированная диффузия фосфора, которая привела к повышению концентрации этого элемента по границам зерен по сравнению с материалом в ис-

ходном состоянии и после выдержки без облучения при эксплуатационных температурах КР. Уширение пика можно объяснить тем, что в исходном материале только при наиболее благоприятной взаимной ориентации зерен уровень межзеренной сегрегации превышает критический уровень, при котором межзеренное разрушение становится энергетически выгодным. При интенсивной радиационно-стимулированной диффузии этот порог превышает и для других взаимных ориентаций зерен.

На рис. 2 помимо результатов, полученных для образцов-свидетелей МШ1, представлены результаты для образцов этой стали, облученных до того же флюенса быстрых ($E > 0,5$ МэВ) нейтронов в исследовательском реакторе при плотностях потока, в 20 раз превышающих плотность потока при облучении в каналах КР ВВЭР-1000. Видно, что сдвиг распределения в этом случае незначителен (не более 2 % покрытия монослоем), уширения не происходит. Очевидно, что радиационно-стимулированная диффузия происходит и при ускоренном облучении, однако для выхода фосфора на ГЗ необходимо время, которого при облучении в исследовательском реакторе в течение нескольких месяцев (по сравнению с ≈ 12 годами облучения в составе образцов-свидетелей) оказывается недостаточно для существенного изменения концентрации Р на ГЗ.

Из табл. 2 видно, что при облучении происходит сдвиг критической температуры хрупкости и повышение предела текучести. Таким образом, сдвиг обусловлен как упрочнением ферритной матрицы в результате образования под действием облучения мелких преципитатов и радиационных дефектов, так и межзеренным охрупчиванием материала за счет радиационно-стимулированной сегрегации Р на ГЗ. Однако в случае ускоренного облучения МШ1 сдвиг критической температуры хрупкости значительно ниже, что связано с «эффектом флакса», проявляющимся, в первую очередь, в меньшей степени межзеренного охрупчивания.

Этот эффект необходимо учитывать при использовании ускоренного облучения для прогноза состояния КР, использование которого неизбежно в связи с планируемым продлением срока службы реакторов ВВЭР-1000 до 60 лет. Для решения этой задачи в НИЦ «Курчатовский институт» проводится комплекс работ, включающих проведение ускоренного облучения корпусных сталей в исследовательском реакторе ИР-8 с созданием соответствующей базы данных результатов механических испытаний, исследование тонкой структуры этих материалов с использованием методов трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, ОЭС, анализ базы данных испытаний образцов-свидетелей КР ВВЭР-1000. Измерение концентрации Р на ГЗ позволит рассчитать параметры радиационно-стимулированной диффузии Р и создать полуэмпирическую модель кинетики сегрегации, адекватно описывающую этот процесс.

3.3. Влияние восстановительного отжига

Для ряда энергоблоков ВВЭР-1000 с предельно высоким содержанием Ni в МШ продление срока

службы планируется с использованием восстановительного отжига КР. Отжиг КР реакторов ВВЭР-440 производился при температуре 475 °С в течение 100 ч, однако сталь, используемая для изготовления сварного шва КР ВВЭР-1000, проявляет склонность к отпускному охрупчиванию за счет образования сегрегаций Р на ГЗ. Отжиг облученного МШ данного типа при 475 °С приводит к исчезновению радиационно-индуцированных дефектов и преципитатов, но эта температура близка к максимуму отпускной хрупкости для данного типа материалов [7]. Чтобы избежать существенного недовозврата свойств при отжиге, в НИЦ «Курчатовский институт» был обоснован другой режим отжига: 565 °С в течение 100 ч.

На рис. 2 представлены результаты измерения концентрации Р на ГЗ МШ1, подвергнутые восстановительному отжигу по такому режиму. Видно, что положение максимума распределения смещается в сторону меньших концентраций Р на ГЗ, лишь немного не возвращаясь в исходное состояние при практически полном возврате критической температуры хрупкости к исходному значению. Ширина распределения также практически восстанавливается. Отжиг привел к практически полному возврату критической температуры хрупкости. Это означает, что число мелких преципитатов, по крайней мере, уменьшилось до незначимого уровня, произошла аннигиляция радиационных дефектов, а уровень зернограничной сегрегации Р снизился практически до исходного состояния.

В соответствии с упомянутой выше моделью равновесной сегрегации уровень равновесной сегрегации, образовавшейся в процессе конечной термообработки шва (выдержка при 650 °С в течение 12 ч), для данного МШ должен приблизительно равняться 5 % покрытия монослоем Р, а при температуре отжига – менее 10 %. Тем не менее, результаты эксперимента показывают, что пик распределения в первом случае соответствует 16...18 %, а во втором – 18...20 % покрытия монослоем Р. В связи с этим следует вспомнить, что обе термообработки завершаются медленным (≈ 20 °С/ч) охлаждением, проходящим в интервале максимума отпускной хрупкости для данной стали. Можно предположить, что высокий уровень сегрегации Р на ГЗ в обоих случаях формируется именно в процессе охлаждения, а незначительная разница между исходным и отожженным состояниями (16...18 и 18...20 % соответственно) определяется более низким равновесным значением при температуре конечной обработки по сравнению с равновесным значением при температуре восстановительного отжига (5 и 10 % соответственно).

Однако помимо МШ при восстановительном отжиге КР температурному воздействию будет подвергаться и ОМ, расположенный ниже и выше нагревательной печи. При этом температура нагрева на определенной высоте будет попадать на максимум отпускной хрупкости, который находится в диапазоне температур 480...500 °С. При обосновании режима отжига необходимо убедиться, что в этих зо-

нах нагрев не вызовет дополнительного межзеренного охрупчивания. Поэтому для ОМ1 было проведено измерение концентрации Р на ГЗ в исходном состоянии (контрольный комплект образцов-свидетелей), в облученном состоянии ($F = 9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) и после отжига при 500 °С в течение 100 ч с последующим охлаждением со скоростью ≈ 20 °С/ч. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Оценка показала, что зоны обечайки КР, в которых при отжиге температура будет находиться в диапазоне максимума отпускной хрупкости, расположены значительно выше и ниже активной зоны, и флюенс быстрых нейтронов на них не будет превышать $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (при флюенсе на МШ $\approx 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$). Несмотря на сравнительно невысокую дозу облучения, оно привело к увеличению концентрации Р на ГЗ и уширению частотного распределения. Последующий отжиг привел к частичному возврату уровня межзеренной сегрегации Р. В НИЦ «Курчатовский институт» были проведены механические испытания облученных образцов-свидетелей ОМ КР ВВЭР-1000, подвергшихся отжигам в течение 100 ч в диапазоне температур от 450 до 550 °С. Результаты определения остаточного сдвига критической температуры хрупкости по результатам механических испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3
Остаточный сдвиг критической температуры хрупкости после отжигов в диапазоне температур

Температура отжига, °С	450	500	515	550
ΔT_k , °С	14	7	9	-7

Полученные результаты показывают, что отжиг облученного ОМ в диапазоне температур максимума отпускной хрупкости не приводит к дополнительному охрупчиванию материала.

3.4. Влияние легирующих элементов

В литературе [4, 12] отмечается, что ряд элементов, например Ni, способствует сегрегации Р на ГЗ, в то время как атомы С и Р при совместной сегрегации конкурируют за место на ГЗ. Таким образом, межзеренная сегрегация С может приводить к снижению концентрации Р на ГЗ.

Измерения концентрации легирующих элементов (С, Ni, Cr, Mo) выявили увеличение концентрации на ГЗ в облученном МШ по сравнению с исходным состоянием для Ni и, возможно, Cr. При этом, как показано в [10], стандартный метод обработки пика С не позволяет корректно определить интенсивность в случае материалов КР и в ряде случаев приводит к ее недооценке.

На рис. 4 представлены результаты измерений интенсивности пиков Р и легирующих элементов, отнормированных на интенсивность пика железа, на ГЗ (одна точка – одна фасетка) МШ1 в исходном и облученном состояниях. Очевидна тенденция к повышению концентрации Р на ГЗ с повышением концентрации Ni и Cr. Для других элементов подобной тенденции не выявлено.

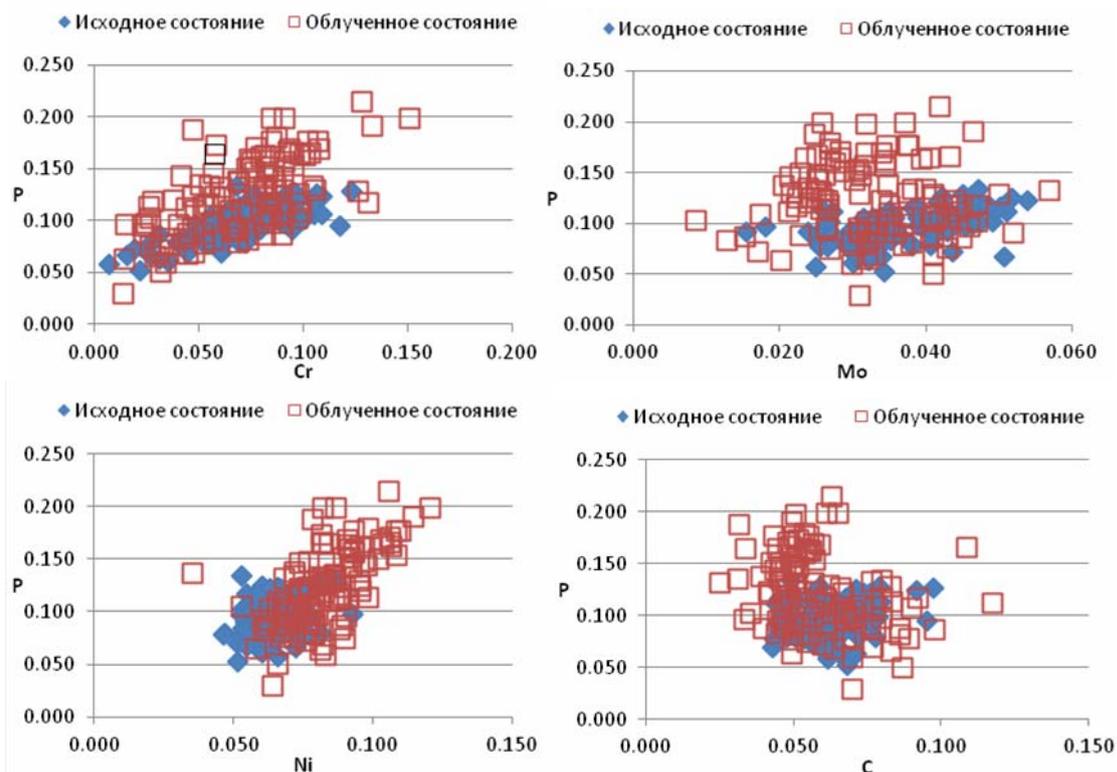


Рис. 4. Зависимость концентрации P от концентрации легирующих элементов на ГЗ МШП

При анализе полученных результатов необходимо учитывать, что на поверхности межзеренного разрушения присутствует значительное число карбидов типа Me_3C , в состав которых входят Fe, Cr и незначительное количество Mo размером от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Возможный вклад таких преципитатов в межзеренное охрупчивание металлов корпусного типа подробно рассматривается в [10]. Однако следует отметить, что концентрация фосфора на границе межфазного раздела преципитат/матрица для карбидов, расположенных на ГЗ, гораздо выше, чем на самой ГЗ. Таким образом, в случае Ni мы имеем дело непосредственно с сегрегацией этого элемента на ГЗ, и результат, показанный на рис. 4, подтверждает литературные данные – сегрегация Ni на ГЗ способствует сегрегации P. Данные по измерению Cr также позволяют предположить аналогичный эффект, тем более, что и он отмечен в литературе [4, 11]. Кроме того, как показано в [10], значительная часть Cr входит в состав карбидов Me_3C , образовавшихся на ГЗ, причем уровень сегрегации P на поверхности этих карбидов был в несколько раз выше, чем на поверхности ГЗ, не содержащей карбиды.

Можно предположить, что корреляция между концентрацией Cr и P в значительной степени обусловлена сегрегацией на ГЗ, не содержащей карбиды, поскольку корреляции между концентрацией P и C не выявлено. С другой стороны, поскольку большая часть C на ГЗ находится именно в виде карбидов [10], отмеченная в [12] конкуренция атомов P и C при межзеренной сегрегации не оказывает существенного влияния, что подтверждается и данными, представленными в [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение концентрации P на ГЗ методом ОЭС в материалах КР ВВЭР-1000 показало, что под действием эксплуатационных факторов (облучения и длительного температурного воздействия) в сталях происходит межзеренная сегрегация примесей и легирующих элементов, приводящая к охрупчиванию материалов. Развитие обратимой отпускной хрупкости приводит к повышению критической температуры хрупкости необлучаемых элементов КР с повышенным содержанием P.

Восстановительный отжиг после облучения по режиму 565 °C в течение 100 ч с последующим охлаждением со скоростью 20 °C/ч приводит к возврату механических характеристик МШ КР ВВЭР-1000 со значительным снижением концентрации P на ГЗ. Отжиг облученного ОМ в диапазоне максимума отпускной хрупкости приводит к уменьшению концентрации P на ГЗ и не вызывает охрупчивания металла.

Показано, что сегрегация никеля и хрома на ГЗ способствует сегрегации P. К росту межзеренного охрупчивания может также приводить сегрегация фосфора на поверхности карбидов, находящихся на ГЗ. Не обнаружено признаков влияния конкуренции мест на ГЗ между P и C, отмеченного в литературе.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №14.518.11.7007).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.Н. Алексеенко, А.Д. Амаев, И.В. Горынин и В.А. Николаев. *Радиационное повреждение стали корпусов водо-водяных реакторов*. М.: «Энергоатомиздат», 1981, 191 с.

2. J.R. Hawthorne. *Treatise on Materials Science and Technology*. Academic Press, N.-Y., 1983, v. 25, p. 461-524.
3. C. Naudin, J.M. Frund, A. Pineau. Intergranular fracture stress and phosphorus grain boundary segregation of a Mn-Ni-Mo steel // *Scr. Mater.* 1999, v. 40(9), p. 1013-1019.
4. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: «Мир», 1987, 598 с.
5. G.O. Williams, V. Randle, J.R. Cowan, P. Spellward. The role of misorientation and phosphorus content on grain growth and intergranular fracture in iron-carbon-phosphorus alloys // *Journal of Microscopy*. 2004, v. 213, pt 3, p. 321-327.
6. ПНАЭ Г-7-002-86. *Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок*. М.: «Энергоатомиздат», 1989.
7. РД ЭО 0598-2004. *Методика определения критической температуры хрупкости материалов корпусов реакторов по результатам испытаний малоразмерных образцов на ударный изгиб*.
8. ГОСТ 9454-78. *Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженной, комнатной и повышенной температурах*.
9. ГОСТ 1497-84. *Металлы. Методы испытаний на растяжение*.
10. М.А. Салтыков, М.А. Артамонов, О.О. Забусов, Б.А. Гурович, А.П. Дементьев. Особенности микроструктуры поверхности разрушения материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 // *Тезисы докладов XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 сентября 2012 г., Алушта*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2012.
11. Л.М. Утевский, Е.Э. Гликман, Г.С. Карк. *Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа*. М.: «Металлургия», 1987, 222 с.
12. Z. Lu, F.G. Faulkner, R.B. Jones, P.E.J. Flewitt. Radiation- and Thermally-Induced Phosphorus Intergranular Segregation in Pressure Vessel Steels // *Journal of ASTM International*. 2005, v. 2, N 8, p. 180-194.
13. Sang-Gyu Park, Ki-Hyoung Lee, Ki-Deuk Min, Min-Chul Kim, Bong-Sang Lee. Influence of the thermodynamic parameters on the temper embrittlement of SA508 Gr.4N Ni-Cr-Mo low alloy steel with variation of Ni, Cr and Mn contents // *Journal of Nuclear Materials*. 2012, v. 426, p. 1-8.

Статья поступила в редакцию 04.09.2012 г.

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНА МІЖЗЕРЕННА СЕГРЕГАЦІЯ В МАТЕРІАЛАХ КОРПУСІВ РЕАКТОРІВ ВВЕР-1000

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

Наведено експериментальні дані щодо зміни концентрації фосфору на межах зерен зразків-свідків корпусів реакторів ВВЕР-1000 як металу шва, так і основного металу у вихідному та опромінену станах, а також після тривалого температурного впливу, які отримано методом оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Розглянуто питання впливу відпускнуї крихкості при проведенні відновного відпалу корпусів реакторів даного типу. Спільний аналіз даних ОЕС, результатів фрактографічних досліджень і механічних випробувань дозволив розробити підхід до оцінки вкладу міжзеренного окрихчування в зміну механічних властивостей різних елементів корпусу реактора до закінчення продовженого терміну служби.

IRRADIATION STIMULATED INTERGRANULAR SEGREGATION IN VVER-1000 REACTOR PRESSURE VESSEL MATERIALS

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

Auger-electron spectroscopy (AES) experimental data on changes of grain boundary segregation changes in VVER-1000 reactor pressure vessels (RPV) surveillance specimens both weld and base metals in initial and irradiated states and after continuous thermal exposure are presented. The problem of the reversible temper embrittlement effect at recovery annealing procedure of these RPV is considered. The analysis of AES results together with fractographic study and mechanical tests results made it possible to work out an approach to assessment of intergranular embrittlement contribution in changes of mechanical properties of different RPV elements by the end of extended service life.