

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НА СКОРОСТЬ ОХРУПЧИВАНИЯ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ

О.Г. Сидоренко, В.В. Светухин, Д.Н. Сулов, В.Н. Голованов
ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
г. Димитровград Ульяновской области, Россия

Систематизированы экспериментальные данные по влиянию плотности потока нейтронов на радиационное охрупчивание феррито-перлитных сталей, используемых в качестве корпусных материалов ВВЭР. Предложена модель изменения растворимости при облучении надразмерных и подразмерных примесей. Выявлено существование граничного, исходя из существования которого можно заключить, что облучение большим флаксом (ускоренное облучение) сталей с общим содержанием вредных примесей $\Sigma (P+Sn+Sb+As+0,07 \cdot Cu) < 0,06$ мас.% дает консервативные зависимости и результаты экспериментов могут служить основанием для продления срока службы реакторов ВВЭР.

ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям одним из процессов, приводящих к радиационному охрупчиванию корпусных сталей, является старение, реализуемое путем диффузии, стимулированной облучением. Это может быть образование выделений, декорирование примесями структурных несовершенств, образование сегрегаций на границах зерен и тому подобное. В том числе некоторая часть охрупчивания может быть обусловлена собственно радиационными дефектами.

В исследованиях [1], проведенных во второй половине 80-х годов, впервые было установлено, что металл корпуса реактора ВВЭР-440 как основной, так и сварных швов, охрупчивался заметно сильнее, чем образцы, облучавшиеся со значительным опережением более высокой плотностью потока нейтронов. Данные результаты получили название «эффект флакса».

Однако последующие исследования не дали возможности сделать однозначный вывод о влиянии плотности потока нейтронов на охрупчивание корпусных сталей. Накопленные к настоящему времени результаты свидетельствуют как об уменьшении скорости охрупчивания при увеличении плотности потока нейтронов, так и об увеличении [1,2,3,4,5].

Неоднозначность информации о влиянии плотности потока на охрупчивание не позволяет в настоящий момент при продлении срока работы реакторов использовать результаты ускоренного облучения для обоснования работоспособности корпусов.

Целью работы является систематизация экспериментальных данных по влиянию флакса на радиационное охрупчивание корпусных материалов с учетом взаимодействия примесей и вакансий, принимая во внимание, что одним из эффектов облучения является повышение концентрации вакансий в матрице по сравнению с равновесной, а также создание феноменологической модели изменения растворимости примесей при облучении в реакторе.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ С ВАКАНСИЯМИ

Основной вклад в энергию взаимодействия «собственный точечный дефект-примесь» вносит упругое взаимодействие. Для случая упругого дилатационного взаимодействия между двумя точечными дефектами общее выражение для энергии имеет вид [6]:

$$U = - \left(\frac{A}{r^3} \right) \Gamma(\theta, \varphi) \Delta V_1 \Delta V_2, \quad (1)$$

где A – функция упругих постоянных решетки; r – расстояние между дефектами; $\Gamma(\theta, \varphi)$ – функция, описывающая ориентационную кристаллографическую зависимость энергии взаимодействия; $\Delta V_1, \Delta V_2$ – дилатационные объемы дефектов. Дилатационный объем для вакансий составляет $\Delta V_i = -(0,25 \dots 0,5)$ атомных объема.

Упругое взаимодействие «вакансия-примесь» существует, когда имеется несоответствие размеров примеси и матричного атома. Энергия связи «точечный дефект-примесь» положительна (т.е. при образовании комплекса общая энергия кристалла уменьшается), если размер примеси превышает размер матричного атома ($\Delta V_2 > 0$). И, наоборот, она отрицательна (т.е. при сближении примеси и вакансии общая энергия кристалла увеличивается), если размер матричного атома превышает размер примеси ($\Delta V_2 < 0$). Подразмерными и надразмерными растворенными атомами обозначаются примеси, растворение которых приводит соответственно к отрицательному или положительному изменению параметра решетки матрицы. Надразмерными примесями являются Cu, P, As, Sn, Sb, подразмерными – Ni, Co и Si [7].

Процесс растворения примесей в твердом теле при постоянном давлении сопровождается изменением свободной энергии Гиббса: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, где ΔH – энтальпия растворения; ΔS – изменение энтропии; T – температура. Принимая во внимание, что

при повышении температуры увеличивается концентрация вакансий C_v : $C_v \sim \exp(-E_v/kT)$, рассмотрим взаимодействие примеси и вакансии.

Надразмерная примесь. Изменение энтальпии растворения ΔH пропорционально U . В случае надразмерной примеси изменение энтальпии при взаимодействии вакансии и примесного атома по формуле (1):

$$\Delta H (V+Примесь) < \Delta H (V)+\Delta H (Примесь).$$

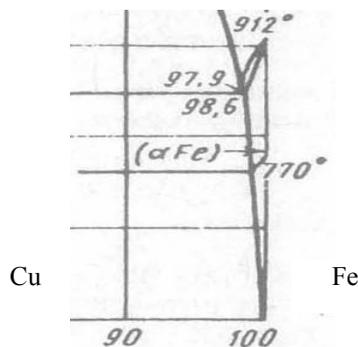


Рис. 1. Растворимость меди в α -железе [8]

Фосфор, мышьяк, сурьма и олово относятся к примесным элементам, их содержание в корпусных сталях составляет, как правило, несколько тысячных процента. Данные работ [9] свидетельствуют о том, что повышение содержания этих примесных элементов в стали от тысячных до сотых долей процента может значительно увеличивать степень ее охрупчивания с соответствующим усилением травимости границ зерен пикриновой кислотой и возрастанием доли межзеренного хрупкого разрушения. Наблюдается взаимосвязь между охрупчиванием стали и зернограницной сегрегацией примесей. Более того, во многих работах установлено, что повышение температуры хрупко-вязкого перехода ΔT_k , которое характеризует степень охрупчивания, прямо пропорционально повышению концентрации охрупчивающей примеси на границах зерен $C_{границ}$. На рис. 3 приведены примеры, подтверждающие справедливость таких зависимостей для различных примесных элементов в хромоникелевых сталях.

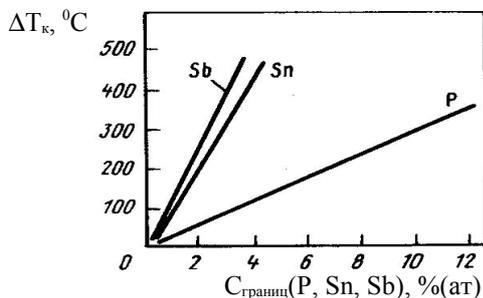


Рис. 3. Связь между повышением критической температуры хрупко-вязкого перехода для развития обратимой отпускной хрупкости Cr-Ni стали 3340 и обогащением границ зерен фосфором, оловом, сурьмой [9]

Следовательно, существование комплекса вакансия-примесь энергетически более выгодно. При увеличении температуры ΔG уменьшается из-за энтропийного вклада, а так же в результате повышения вероятности образования комплексов вакансия – примесь. Следовательно, растворимость надразмерной примеси увеличивается при повышении температуры. Примеры растворимости надразмерных примесей приведены на рис.1 и 2.

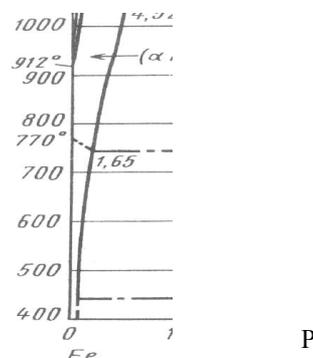


Рис. 2. Растворимость фосфора в α -железе [8]

Подразмерная примесь. В случае подразмерной примеси изменение энтальпии при взаимодействии вакансии (V) и примесного атома по формуле (1):

$$\Delta H (V + примесь) > \Delta H (V) + \Delta H (примесь).$$

Следовательно, существование комплекса вакансия-примесь невыгодно. Этот случай взаимодействия между примесями и вакансиями является более сложным. При первоначальном увеличении температуры ΔG уменьшается вследствие энтропийного вклада, следовательно, растворимость примеси увеличивается. При дальнейшем увеличении температуры существенно возрастает концентрация вакансий и, соответственно, повышается вероятность взаимодействия примесей с вакансиями, приводящего к увеличению энтальпии растворения. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению равновесной растворимости подразмерной примеси.

Таким образом, функция растворимости подразмерной примеси имеет максимум на диаграмме состояния. Однако на ней этот максимум может быть не отображен из-за того, что может находиться в температурной области, не указанной на диаграмме. Чем больше разница между размерами атомов подразмерной примеси и растворителя, тем ниже должен находиться максимум растворения. Пример растворимости подразмерной примеси Ni приведен на рис. 4.

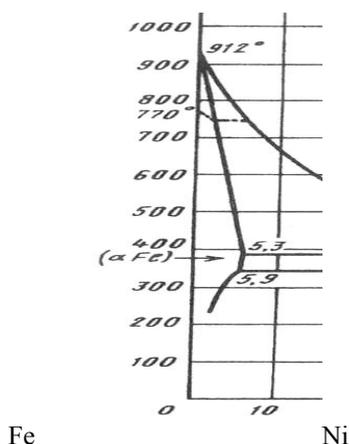


Рис. 4. Растворимость никеля в α -железе [8]

2. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПРИМЕСЕЙ

При температуре облучения 250...300°C, характерной для работы корпусов реакторов с водой под давлением, концентрация вакансий в материале как равновесных, так и возникающих при облучении, на несколько порядков выше концентрации междуузлий. Это вызвано тем, что энергия образования междуузлий значительно выше энергии образования вакансий, а энергия активации диффузии ниже по сравнению с энергией активации диффузии вакансий. Поэтому взаимодействие примеси и вакансии более вероятно.

Таким образом, образованная при облучении концентрация вакансий может соответствовать концентрации вакансий при некоторой температуре, большей, чем температура облучения. Следствием этого является то, что в условиях облучения растворимость примесных элементов в матрице α -Fe соответствует растворимости при более высокой температуре, чем температура облучения.

В области температур облучения концентрация вакансий пропорциональна числу дефектов, создаваемых источником за единицу времени [10] и в конечном итоге плотности потока нейтронов. Если предположить, что предельная растворимость примесей, в первом приближении, прямопропорциональна концентрации вакансий в объеме, то можно получить, что повышение плотности потока нейтронов приводит к сильному повышению концентрации вакансий. Значение растворимости надразмерной примеси в матрице α -Fe при этом должно увеличиваться (рис. 5), а значение растворимости подразмерной примеси – уменьшаться (при нахождении в соответствующей температурной области).

Температура

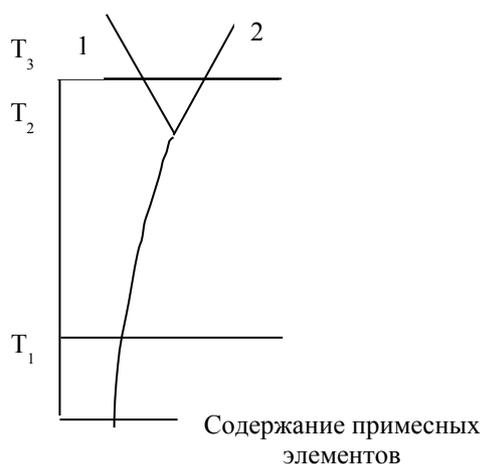


Рис. 5. Схематичное изображение содержания примесных элементов в матрице α -Fe при различных температурах в случае подразмерных (1) и надразмерных примесей (2); T_1 – температура облучения;

T_2 – эффективная температура при ϕ_1 ;

T_3 – эффективная температура при ϕ_2 ($\phi_1 < \phi_2$)

Поскольку сегрегационные процессы зависят от превышения растворимости примеси над равновесной ($C - C_{\text{растворим.}}$) [6] при условиях эксплуатации, то выделения вторых фаз при облучении в твердом теле зависят от размера примеси и в обоих случаях протекают по высокотемпературному типу. Как показано выше, предел растворимости примесей при облучении, в свою очередь, зависит от плотности потока.

Таким образом, при повышении плотности потока разность концентраций ($C - C_{\text{растворим.}}$) уменьшается для надразмерных примесей и, следовательно, уменьшается охрупчивание, связанное с выпадением вторых фаз надразмерных примесей, наиболее существенно влияющих на охрупчивание, прежде всего зернограничное.

Стали с большим содержанием надразмерных примесей (P, As, Sn, Sb, 0,07·Cu) для одного и того же флюенса при повышении плотности потока должны характеризоваться понижением величины сдвига температуры хрупко-вязкого перехода. Однако если концентрация этих примесей мала и они могут быть полностью растворены, то такие стали при повышении плотности потока должны характеризоваться повышением ΔT_k .

Рассуждая аналогично, можно получить, что с повышением плотности потока нейтронов сильно понижается растворимость подразмерных примесей в α -железе и скорость выпадения вторых фаз, в том числе зернограничных, пропорциональная разности между концентрацией примесного элемента в матрице и пределом растворимости этого элемента ($C - C_{\text{растворим.}}$), увеличивается при повышении плотности потока, следовательно, увеличивается охрупчивание, связанное с выпадением вторых фаз подразмерных примесей.

В таблице приведены результаты влияния плотности потока на скорость изменения сдвига температуры хрупко-вязкого перехода, а следовательно, степени охрупчивания различных корпусных сталей, а также суммарное содержание надразмерных примесей ($\Sigma(P, Sn, Sb, As, 0,07 \cdot Cu)$).

Данные таблицы позволяют сделать вывод о наличии некоего граничного значения суммарного содержания в корпусных сталях надразмерных примесей $\Sigma(P+Sn+ Sb+As+0,07 \cdot Cu)$, которое находится в диапазоне от 0,06 до 0,084 мас.%. В зависимости от этого значения исследованные стали можно разделить на две группы по влиянию изменения плотности потока на скорость радиационного охрупчивания

корпусных сталей. Для сталей с суммарным содержанием надразмерных примесей больше 0,08 мас.% увеличение плотности потока нейтронов уменьшает ΔT_k , в то время как для других феррито-перлитных сталей высокой чистоты увеличение плотности потока нейтронов увеличивает скорость охрупчивания.

Учет содержания только одной любой надразмерной (например, меди) примеси без учета содержания других аналогичных примесей не дает возможности установить взаимосвязь между скоростью охрупчивания и изменением плотности потока нейтронов.

Влияние плотности потока нейтронов на скорость изменения сдвига температуры хрупко-вязкого перехода

Тип стали (хим. состав указан в ссылке)	Массовое содержание, % Ni/Cu	Массовое содержание, % P/ $\Sigma(P, Sn, Sb, As, 0,07 \cdot Cu)$	Плотность потока нейтронов, см ⁻¹ ·с ⁻¹ .	Флюенс нейтронов, см ⁻¹	Сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода, °C
Атомный ледокол «Ленин» (ОМ) 15Х2МФА [11]	0,35/0,09	0,018/0,134*	4·10 ¹⁰	4·10 ¹⁹	90
			4·10 ¹¹		55
			[11]		
Атомный ледокол «Ленин» (СШ) 15Х2МФА [11]	0,35/0,15	0,035/0,156*	4·10 ¹⁰	1,5·10 ¹⁹	100
			4·10 ¹¹		60
			[11]		
А212В [12]	0,20/0,15	0,006/0,144**	2·10 ¹⁰	0,5·10 ¹⁹	40
			1·10 ¹³		10
			[12]		
ВВЭР-440 (СШ) 15Х2МФА [1]	0,40/0,10	0,028/0,145*	4·10 ¹¹	10 ²⁰	130
			4·10 ¹²		100
			[1]		
22NiMoCr37 [3]	0,75/0,16	0,013/0,084	Не указано	Не указано	Увел. ф, умен. ΔT_k
			[3]		
15Х2НМФА-А [13]	1,25/0,10	0,010/0,037	Не указано	Не указано	Увел. ф, увел. ΔT_k
			[4]		
А302В [14]	0,19/0,13	0,015/0,051**	8·10 ¹¹	5·10 ¹⁹	151
			17·10 ¹¹		225
			[15]		
А508 класс 3 [16]	0,75/0,03	0,004/0,047	0,3·10 ¹¹	0,2·10 ¹⁹	16
			27·10 ¹¹		36
			[16]		

*суммарное содержание As, Sn, Sb взято равным 0,11 (ВВЭР-440) [13];

**без учета содержания Sb

В свою очередь, для сталей с большим содержанием в материале подразмерных примесей из-за уменьшения их растворимости при увеличении флукса вероятно их ускоренная сегрегация, что может привести к увеличению скорости охрупчивания таких сталей при одном и том же флюенсе.

При отсутствии облучения растворимость никеля при 300°С в α -железе достаточно высока (около 4%), однако при облучении равновесие сдвигается в область высоких температур по диаграмме состояния, что приводит к уменьшению его растворимости. Поэтому, при малой концентрации никеля он полностью растворится в твердом растворе при облуче-

нии и не оказывает определяющего значения на скорость радиационного охрупчивания. Однако при повышении его содержания выше этого предела избыточный никель начинает сегрегировать, ускоряя охрупчивание сталей. Ограничение содержания в корпусной стали никеля (1 %) хорошо согласуется с экспериментальными данными [5,17] по влиянию никеля на радиационное охрупчивание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена феноменологическая модель изменения растворимости надразмерных и подразмерных примесей при облучении, на основе которой проведен анализ экспериментальных данных облучения корпусных сталей как отечественных, так и зарубежных при различных плотностях потока. Выявлено существование граничного значения содержания в стали надразмерных примесей.

Исходя из существования граничного значения, можно заключить, что облучение большим фляксом (ускоренное облучение) сталей с общим содержанием вредных примесей $\Sigma (P+Sn+Sb+As+0,07\cdot Cu) < 0,06$ мас.% дает консервативные зависимости и результаты экспериментов могут служить основанием для продления срока службы реакторов ВВЭР.

При содержании вредных примесей $\Sigma (P+Sn+Sb+As+0,07\cdot Cu) > 0,08$ мас.% ускоренное облучение не будет являться консервативным, поэтому учет результатов ускоренных экспериментов требует дополнительных исследований по созданию математических моделей, учитывающих состав корпусных сталей и условия облучения для разработки и введения поправочного коэффициента, учитывающего плотность потока нейтронов.

Оценка влияния концентрации никеля с позиций предложенной модели показывает, что никель при концентрации до 1 мас.% не имеет определяющего значения на изменение прочностных свойств корпусных сталей, однако при превышении этого предела он также может ускорять процессы радиационного охрупчивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.А. Платонов, Е.А. Красиков. Новые подходы к прогнозу охрупчивания материала корпусов реакторов ВВЭР // *Сб. докладов IV межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Димитровград, 15-19 мая 1996 г.* Т.1, с. 52–71.
2. Т.Н. Колесова, В.К. Шамардин, А.М. Печерин. Влияние технологических факторов и условий облучения на радиационное охрупчивание корпусных сталей // *Сб. докладов III межотраслевой конференции по реакторному материаловедению, Димитровград, 27-30 октября 1992 г.* Т.1, с. 335–348.
3. Т.Н. Колесова, Г.Д. Лядов, А.М. Печерин, В.К. Шамардин. Влияние параметров нейтронного облучения на радиационное охрупчивание корпусных

- сталей /Обзор. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1984, 36 с.
4. В.Н. Голованов, В.К. Шамардин. К вопросу прогнозирования радиационного ресурса стали 15X2НМФАА /*Семинар специалистов по радиационному охрупчиванию и его снижению. Глочестер, Англия, 14-17 мая 2001.*
5. L. Debarberis, F. Sevini, B. Acosta, A. Kryukov. Fluence Rate Effects on Irradiation Embrittlement of Model Alloys /*Specialist Meeting irradiation embrittlement and mitigation. Gloucester, England, UK, 14-17 May, 2001.* IAEA Working Documents IWG-LMNPP-2001, Vienna, Austria.
6. Л.И. Иванов, Ю.М. Платов. *Радиационная физика металлов и ее приложения.* М.: Интерконтакт, «Наука», 2002, с. 300.
7. Л.И. Миркин. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов /*Справочник.* М.: «Машиностроение», 1979. 134 с.
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* /Под ред. Н.П. Лякишева. М.: «Машиностроение», 1997. Т.2.
9. Л.М. Утевский, У.Э. Гликман, Г.С. Карк. *Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа.* М.: «Металлургия», 1987, 222 с.
10. И.А. Ахизер, Л.Н. Давыдов. *Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов.* Киев: «Наукова думка», 1985, с. 144.
11. П.А. Платонов, Я.И. Штротбах и др. Исследование радиационного повреждения корпусов реакторов прототипов ВВЭР и судовых ЯЭУ, выведенных из эксплуатации // *Заводская лаборатория.* 2003, т. 69, № 10, с. 57–60.
12. Dale E. Alexander, L.E. Rehn, K. Farrell, R.E. Stoller. Gamma-ray (electron) irradiation effect on tensile properties of ferritic alloys // *J. of Nucl. Mater.* 1996, v. 228, p. 68–76.
13. J.R. Hawthorne, M.A. Sokolov, W.L. Server. *Exploratory Test of 288 0C Radiation Resistance of Two USSR-Produced Pressure Vessel Steels* /ASTM STP 1366, 2000, p. 16–32.
14. R.K. Nanstad, D.E. McCabe, M.A. Sokolov. *English C.A., Ortner S.R. Investigation of Temper Embrittlement in Reactor Pressure Vessel Steels Following Thermal Aging? Irradiation, and Thermal Annealing* /ASTM STP 1405, 2001, p. 356–382.
15. J.A. Wang. *Analysis of Irradiation Data for A302B and A533B Correlation Monitor Materials* /ASTM STP 1366, 2000, p.33–55.
16. Y. Xu, X. Jia, C. Zhang, G. Ning, and Q. Yu. *The Effects of Flux on Radiation Embrittlement of Low-Copper Pressure Vessel Steels* /ASTM STP 1366, 2000, p. 118–126.
17. А.В. Николаева, Ю.А. Николаев, А.М.Крюков, Ю.Н. Королев. Охрупчивание низколегированной конструкционной стали под действием нейтронного облучения // *Атомная энергия.* 2000, т. 88, №4, с. 271–276.

ВПЛИВ ЗМІНИ РОЗЧИННОСТІ ДОМШОК ПРИ ОПРОМІНЕННІ НА ШВИДКІСТЬ ОХРУПЧИВАННЯ ФЕРРИТО-ПЕРЛІТНИХ СТАЛЕЙ

О.Г. Сідоренко, В.В. Светухін, Д.М. Суслов, В.М. Голованов

Систематизовані експериментальні результати по впливі щільності потоку нейтронів на радіаційне окрихчування феррито-перлітних сталей, використовуваних як корпусні матеріали ВВЭР. Запропоновано модель зміни розчинності при опроміненні надрозмірних і подразмерных домішок. Виявлено існування граничного, виходячи з існування якого, можна укласти, що опромінення більшим флаксом (прискорене опромінення) сталей із загальним змістом шкідливих домішок $(P+Sn+Sb+As+0,07Cu) < 0,06$ мас. % дає консервативні залежності, і результати експериментів можуть служити підставою для продовження терміну служби реакторів ВВЭР.

INFLUENCE OF VARIABILITY OF IMPURITIES SOLUBILITY UNDER IRRADIATION ON EMBRITTLEMENT RATE OF FERRITIC-PERLITIC STEELS

O.G. Sidorenko, V.V. Svetukhin, D.N. Suslov, V.N. Golovanov

Systematization of experimental data on radiation embrittlement of vessel materials at different neutron flux based on interaction of impurities and vacancies are presented. A model to solubility change description of oversize and undersize impurities under irradiation is proposed. The presence of the boundary values of oversize "harmful" impurities has been revealed. It is suggested that high flux irradiation of steels with the total content of harmful impurities $\Sigma(P, Sn, Sb, As, 0.07Cu) < 0.06$ gives conservative dependencies and the experimental results can serve as a basis for extending the reactor life-time.