

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР “КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ”

На правах рукописи

Фролов Алексей Сергеевич

**ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И СЛУЖЕБНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СТАЛЕЙ ДЛЯ
КОРПУСОВ РЕАКТОРОВ С ПОВЫШЕННОЙ МОЩНОСТЬЮ И
СРОКОМ СЛУЖБЫ**

Специальность 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая
проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2013

Работа выполнена в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт”

Научный руководитель: доктор технических наук,
главный научный сотрудник КЦЯТ ИРМТ
Кулешова Евгения Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
заместитель генерального директора –
научный руководитель по физико-
энергетическому блоку ЗАО «Наука и
инновации»
Рисованный Владимир Дмитриевич

кандидат физико-математических наук,
заместитель начальника центра ГНЦ РФ
ИТЭФ
Рогожкин Сергей Васильевич

Ведущая организация: ОАО ОКБ «Гидропресс»

Защита диссертации состоится «__» _____ в __ ч. __ мин. на заседании диссертационного совета Д 520.009.06 в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” по адресу: 123182, г. Москва, г. Москва, пл. Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ “Курчатовский институт”

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор
Мадеев

В.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время при проектировании ядерных энергетических реакторов нового поколения особое внимание уделяется выбору конструкционных материалов, способных обеспечить работоспособность следующего поколения реакторных установок с повышенным ресурсом и мощностью. Прежде всего, речь идет о корпусных сталях, так как корпус реактора (КР) является основным несменяемым элементом, определяющим ресурс ЯЭУ.

Сталь 15X2МФА вполне удовлетворяла требованиям, которые предъявлялись к материалу корпусов ВВЭР-440 первых двух поколений, однако, для реакторов более высокой единичной мощности, отличающихся повышенными габаритами корпусов (ВВЭР-1000), применение этой стали стало проблематичным, поскольку не обеспечивался необходимый уровень прочности и однородности механических свойств по сечению. В этой связи для корпусов реакторов ВВЭР-1000 была разработана новая сталь марки 15X2НМФА. Дополнительное легирование никелем заметно улучшило вязкость и повысило прокаливаемость стали, но, в то же время, при высоком содержании данного элемента (на верхнем пределе по ТУ) привело к недостаточной стойкости стали против радиационного и теплового охрупчивания.

Поэтому для устранения указанных недостатков ЦНИИ КМ «Прометей» разработал стали 15X2МФА-А модификаций А и Б с пониженным содержанием никеля (0,2-0,4% и 0,6-0,8% соответственно) в качестве основного металла, а в качестве металла сварного шва - стали Св-09ХГМТА, Св-10ХМФТУ-А и Св-15Х3ГМФТА.

Изменение механических свойств корпусных сталей под действием эксплуатационных факторов (длительных термических выдержек и нейтронного облучения) обусловлено эволюцией микроструктуры – возможным изменением фазового состава, формированием зернограницных сегрегаций примесных элементов (в первую очередь фосфора), а также образованием радиационно-индуцированных элементов структуры (дислокационных петель и преципитатов). В то же время, свойства материалов в исходном состоянии, помимо химического состава, определяются такими макропараметрами как, например, размер зерна.

Поскольку для предложенных материалов практически не имелось базы данных по их радиационной стойкости и термической стабильности, возникла необходимость проведения комплекса исследований, включающего макро-и микроструктурные, электронно-микроскопические, фрактографические и оже-спектроскопические исследования, а также определение механических свойств образцов указанных сталей в состояниях поставки, после ускоренного нейтронного облучения и различных

температурных выдержек. Сравнение полученных результатов по термической и радиационной стойкости новых сталей, в том числе, с аналогичными результатами для сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000 позволит обосновать возможность их безопасного использования в качестве материалов корпусов реакторов поколения III+.

Цель работы

Целью настоящей работы явилась оценка фазово-структурного состояния и служебных характеристик новых композиций сталей корпусов реакторов с повышенной мощностью и ресурсом.

Для этого были решены следующие задачи:

- проведена сравнительная оценка макро- и микроструктурных параметров в образцах указанных материалов в состоянии поставки;
- выполнен анализ трансформации микроструктуры образцов новых сталей под действием длительных температурных выдержек вплоть до 7500 ч при температуре 330°C, которая соответствует расчетной температуре для образцов-свидетелей термокомплектов ВВЭР-ТОИ;
- разработан режим и проведена ступенчатая термообработка в интервале максимального развития обратимой отпускной хрупкости и выполнена оценка эволюции структурно-фазового состояния после данной термообработки для определения их термической стабильности;
- исследована эволюция структурно-фазового состояния новых материалов в результате ускоренного нейтронного облучения вплоть до флюенсов $\sim 100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ для оценки их радиационной стойкости.
- выполнен сравнительный анализ полученных данных по микроструктуре и механическим свойствам новых композиций сталей в сопоставлении со сталями КР ВВЭР-1000.

Научная новизна работы и практическая значимость работы

- Впервые проведены фазово-структурные исследования новых композиций сталей в различных состояниях (поставки, после различных термических выдержек и нейтронного облучения), предназначенных для корпусов реакторов повышенной мощности и ресурса и показана их лучшая термическая стабильность и радиационная стойкость по сравнению с материалами корпусов реакторов ВВЭР-1000.
- Полученные в работе данные приняты в качестве базисных при обосновании возможности использования этих сталей в качестве конструкционных материалов ядерных энергетических реакторов поколения III+.

Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты обоснованы совокупностью структурных исследований новых композиций сталей с использованием современных аналитических методов (оптической микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), оже-электронной спектроскопии (ОЭС)), подтвержденных результатами механических испытаний.

Основные положения, выносимые на защиту

- Сравнительный анализ структурно-фазового состояния новых композиций сталей в состоянии поставки.
- Оценка влияния длительных температурных выдержек при 330°C на структурно-фазовое состояние новых материалов;
- Выбор режима охрупчивающей термообработки на обратимую отпускную хрупкость и оценка ее влияния на трансформацию микроструктуры новых сталей;
- Исследование эволюции наноструктуры образцов новых сталей в процессе ускоренного нейтронного облучения в исследовательском реакторе ИР-8.
- Анализ эволюции микроструктуры образцов для оценки вклада различных механизмов в деградацию механических свойств новых сталей в условиях длительной эксплуатации корпусов реакторов поколения III+.
- Сравнительная оценка радиационной стойкости и термической стабильности исследованных материалов.

Личный вклад автора

- Автор принимал активное участие в экспериментальных исследованиях, выборе методов их решения и анализе полученных результатов.
- Автором лично выполнены макро- и микроструктурные, фрактографические а также электронно-микроскопические исследования образцов новых сталей в состояниях поставки, после ускоренного облучения в исследовательском реакторе ИР-8, после различных по длительности выдержек при 330°C, а также после провоцирующей термообработки в интервале максимального развития обратимой отпускной хрупкости.
- Автором лично проведены расчет режима провоцирующей термообработки для оценки стойкости новых материалов к тепловому охрупчиванию.
- Автором лично выполнен анализ результатов структурных исследований в сопоставлении с полученными результатами механических испытаний, проведена оценка термической стабильности и радиационной стойкости новых сталей по сравнению с материалами корпусов реакторов ВВЭР-1000.

- При непосредственном участии автора разработана методика темнопольной съемки радиационно-индуцированных преципитатов в материалах КР.

Апробация работы

Основные результаты диссертации опубликованы в 21 статье и докладах, из них 7 публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК. Материалы докладывались и обсуждались на 14 международных и всероссийских конференциях.

Публикации

Список основных публикаций представлен в конце автореферата.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и решаемые задачи, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Материалы корпусов реакторов типа ВВЭР, их эксплуатационные характеристики, ресурс и методы его оценки и прогнозирования (литературный обзор)» представлен анализ литературных данных по радиационному охрупчиванию материалов корпусов реакторов типа ВВЭР под действием эксплуатационных факторов.

Рассмотрены два основных механизма радиационного охрупчивания:

- Упрочняющий механизм, связанный с образованием таких радиационно-индуцированных элементов структуры как дислокационные петли и наноразмерные преципитаты, обогащенные примесными и легирующими элементами.
- Неупрочняющий механизм, обусловленный накоплением сегрегаций примесей (в первую очередь, фосфора) по межфазным границам и границам зерен, что снижает когезивную прочность последних.

В результате совместного влияния этих двух механизмов под действием нейтронного облучения и длительных температурных выдержек происходит деградация механических свойств корпусных материалов. Это выражается, прежде всего, в сдвиге критической температуры хрупкости (ΔT_K) в область более высоких температур с одновременным увеличением условного предела текучести $\Delta \sigma_{0,2}$, по которым (наряду с вязкостью разрушения) на сегодняшний день производится оценка радиационного охрупчивания материалов данного класса.

Помимо этого рассмотрены основные методы оценки структурного состояния и механических свойств материалов КР.

Анализ современной литературы показал что:

- Радиационное охрупчивание материалов корпусов реакторов типа ВВЭР-440 (сталей 15Х2МФА и Св-10ХМФТ), в основном, связано с образованием Си-содержащих преципитатов и радиационных дефектов, что в конечном итоге приводит к упрочнению материала. Причем с увеличением флюенса быстрых нейтронов при облучении происходит сначала рост, а затем снижение (вследствие исчерпания меди в матрице стали) плотности преципитатов с одновременным возрастанием их среднего размера. В то же время, дозовая зависимость плотности дислокационных петель носит линейный характер вплоть до флюенсов $100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, после чего наблюдается ее резкий рост.

- Темп охрупчивания материалов КР ВВЭР-440 определяется, в первую очередь, содержанием таких примесей как медь и фосфор, что привело к большему охрупчиванию металлов сварных швов по сравнению с основным металлом (содержание Си и Р в сварных соединениях достигает 0,20% и 0,051% соответственно). Поэтому для корпусов реакторов типа ВВЭР-440 впоследствии были использованы более чистые по примесям стали – 15Х2МФА-А и Св-10ХМФТУ.

- Увеличение содержания никеля в материалах КР ВВЭР-1000 (до 1,0-1,3% в основном металле (сталь 15Х2НМФА) и 1,3-1,9% в металле сварного шва (сталь Св-10ХГНМАА) способствовало интенсификации процессов развития обратимой отпускной хрупкости. Кроме того, под облучением, наряду с радиационными дефектами, происходит образование Ni-Mn-Si-кластеров размером $\sim 1-2$ нм высокой плотности, что приводит к значительному упрочнению данных материалов. Причем дозовая зависимость плотности данных выделений не выходит на насыщение вплоть до флюенсов $100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

- Из-за более высокого содержания никеля в стали, темп радиационного охрупчивания металла сварных швов корпусов ВВЭР-1000 заметно выше по сравнению с основным металлом.

Таким образом, обоснована необходимость применения материалов с низким содержанием никеля и примесей (меди и фосфора) для изготовления корпусов реакторов большей мощности и ресурса.

В настоящее время совершенствование технологического процесса отливки и обработки крупногабаритных изделий позволяет изготавливать обечайки корпусов водо-водяных энергетических реакторов толщиной до 600 мм из сталей с низким содержанием никеля (0,2-0,6%), с одновременным обеспечением равномерности структуры и свойств материала по всему сечению. Тем не менее, необходимо формирование большей базы данных для анализа термической стабильности и радиационной стойкости новых сталей, получение которой явилось целью данной диссертационной работы.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» представлены химический состав и схемы вырезки образцов новых материалов из

темплетов, а также описание методов их структурных исследований и обработки полученных данных.

Среди использованных методов оценки структурно-фазового состояния были:

- Макроструктурные исследования с использованием оптической микроскопии с целью определения среднего размера зерна и проверки на наличие избыточного феррита по границам бывших аустенитных зерен.

- Микроструктурные исследования, включающие анализ карбидной, карбонитридной и нитридной составляющих, оценку плотности и средних размеров радиационно-индуцированных дислокационных петель и преципитатов с использованием высокоразрешающей ПЭМ (для изучения упрочняющих механизмов охрупчивания).

- Для оценки плотности и размеров радиационно-индуцированных преципитатов при личном участии автора была разработана методика получения и обработки темнопольных ПЭМ-изображений указанных выделений применительно к материалам КР ВВЭР.

- Фрактографические исследования с использованием РЭМ изломов образцов новых материалов после испытаний на ударный изгиб для оценки степени зернограницного охрупчивания по доле хрупкого межзеренного разрушения после различных термических обработках и нейтронного облучения.

- ОЭС для определения уровня зернограницной концентрации фосфора.

Полученные результаты структурных исследований новых композиций сталей в различных состояниях подтверждались результатами механических испытаний на ударный изгиб и статическое растяжение, а также измерениями микротвердости и твердости.

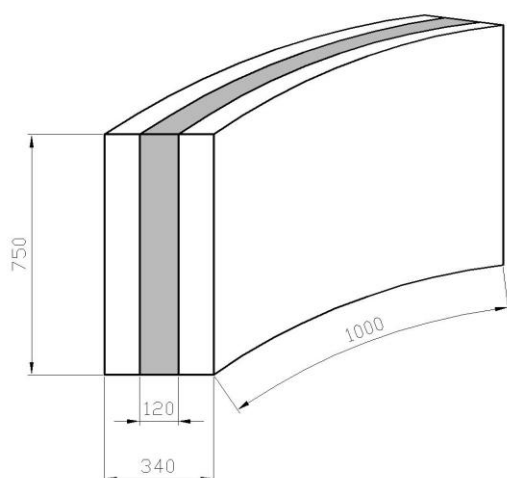
В диссертационной работе исследованы 10 композиций материалов – 6 основных металлов (ОМ) и 4 металла сварных швов (МШ), составы которых представлены в таблице 1. Основным металлом ко всем сварным швам был 15X2МФА-А мод. А пок. 902429 (ОМ-2). Материал группы ОМ-6 (15X2НМФАА класс 1) в настоящее время используется в качестве корпусной стали реакторов ВВЭР-1200 (проект АЭС-2006) и рассматривался в данной работе для сравнительной оценки термической стабильности новых материалов.

Все группы основных металлов после основной термообработки были подвергнуты дополнительному, а металлы сварных соединений – послесварочному отпуску.

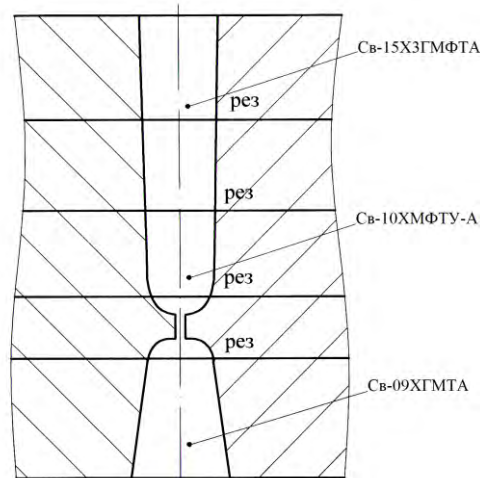
Образцы для исследований и заготовки для проведения термообработок вырезались из средней трети темплетов пробного кольца обечайки, изготовленной ОАО «Ижорские заводы», по схеме, показанной на рисунке 1.

Таблица 1 – Химический состав исследованных материалов

Обозн.	Материал	Пок.	Химический состав (плавочный), массовая доля элементов, %										
			C	Mn	P	S	Cr	Ni	Si	Cu	Mo	V	Nb
ОМ-1	15Х2МФА-А Мод. А	КА9001	0,17	0,41	0,006	0,007	2,76	0,25	0,36	0,06	0,65	0,27	0,029
ОМ-2	15Х2МФА-А Мод. А	902429	0,17	0,43	0,005	0,003	2,88	0,34	0,27	0,03	0,68	0,26	-
ОМ-3	15Х2МФА-А Мод. А	902131	0,17	0,43	0,005	0,003	2,88	0,34	0,27	0,03	0,68	0,26	-
ОМ-4	15Х2МФА-А Мод. Б	707893	0,18	0,42	0,004	0,003	2,88	0,71	0,26	0,03	0,71	0,30	-
ОМ-5	15Х2МФА-А Мод. Б	707934	0,17	0,46	0,005	0,003	2,80	0,66	0,28	0,03	0,72	0,31	-
ОМ-6	15Х2МФА-А класс 1	707521	0,16	0,45	0,004	0,004	2,08	1,18	0,29	0,04	0,62	0,10	-
МШ-1	Св-09ХГМТА	С-20781 С-20816	0,07	1,01	0,007	0,007	1,61	0,69	0,39	0,02	0,63	0,02	-
МШ-2	Св-09ХГМТА	С-20024	0,04	0,98	0,009	0,007	1,56	0,59	0,31	0,02	0,56	0,01	-
МШ-3	Св-10ХМФТУ-А	ЕВ- 57355	0,05	1,10	0,008	0,007	1,55	0,22	0,4	0,05	0,54	0,21	-
МШ-4	Св-15ХЗГМФТА	С-20022	0,07	0,97	0,008	0,006	2,13	0,09	0,35	0,01	0,61	0,19	-



а – схема вырезки темплетов
основного металла



б – схема вырезки темплетов
сварных швов

Рисунок 1 – Схема вырезки темплетов исследованных материалов

В третьей главе «Термическая стабильность новых композиций сталей» представлены результаты исследования образцов новых композиций сталей в следующих состояниях: исходном, после различных по длительности выдержках при температуре 330°C и после ступенчатой термообработки на обратимую отпускную хрупкость. При этом анализировали изменения структурных параметров и их влияние на механические характеристики под действием указанных выше факторов.

Исследование макро- и микроструктуры в состоянии поставки

Поскольку средний размер зерна материала оказывает влияние на предел текучести и, соответственно, на критическую температуру хрупкости в исходном состоянии, были проведены исследования макроструктуры методом оптической микроскопии (см. таблицу 2). Показано, что исследованные основные металлы имеют размеры зерен 25-65 мкм (что в несколько раз ниже, чем в ВВЭР-1000), а в сталях групп МШ макроструктура представлена как равноосными зернами размером 50-65 мкм, так и

столбчатыми зернами с размером ~200 мкм. При этом матрица как основных металлов, так металлов сварных швов представлена бейнитом отпуска, а избыточного феррита по границам зерен не обнаружено.

Анализ микродифракционных картин от фазовых выделений в образцах в исходном состоянии показал наличие в материалах ОМ и МШ карбидных выделений типа Me_7C_3 на основе хрома и железа - $(Fe_{4,4}Cr_{2,5}Mo_{0,1})C_3$. Во всех ОМ, а также в структуре МШ-3 и МШ-4 обнаружены карбонитриды ванадия $V(C,N)$, в ОМ-1 карбонитриды ниобия Nb_2CN , а в МШ-1 и МШ-2 - карбиды на основе молибдена Mo_2C и нитриды хрома CrN . Также во всех МШ присутствуют неметаллические включения MnS и SiO_2 , а в образцах групп ОМ- $MnSiO_3$ (см. таблицу 2). На рисунке 2 представлены ПЭМ-изображения основных фазовых выделений в исследованных материалах.

Таблица 2 – Параметры структуры исследованных композиций в исходном состоянии

Материал	Средний размер зерна, мкм	Фазовый состав
ОМ-1	22±1	Бейнит Карбиды типа $(Fe_{4,4}Cr_{2,5}Mo_{0,1})C_3$ Карбонитриды $V(C,N)$ и Nb_2CN Неметаллические включения $MnSiO_3$
ОМ-2	62±4	Бейнит Карбиды типа $(Fe_{4,4}Cr_{2,5}Mo_{0,1})C_3$ Карбонитриды $V(C,N)$ и Nb_2CN Неметаллические включения $MnSiO_3$
ОМ-3	56±4	
ОМ-4, ОМ-5, ОМ-6	35±4	
МШ-1, МШ-2	Равн. 65±3 Ст. 218±3	Бейнит Карбиды типа $(Fe_{4,4}Cr_{2,5}Mo_{0,1})C_3$ Карбиды типа Mo_2C Нитриды типа CrN Неметаллические включения MnS и SiO_2
МШ-3	Равн. 50±2 Ст. 184±3	Бейнит Карбиды типа $(Fe_{4,4}Cr_{2,5}Mo_{0,1})C_3$ Карбонитриды $V(C,N)$ Неметаллические включения MnS и SiO_2
МШ-4	Равн. 59±3 Ст. 184±20	

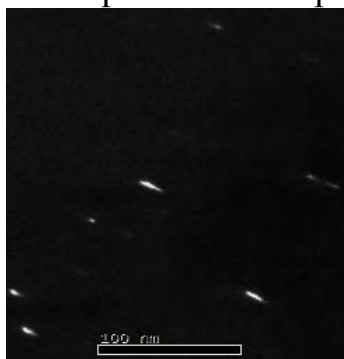
Показано, что плотность указанных выше фаз зависит от химического состава материалов. При этом основной упрочняющей фазой (кроме МШ-1 и МШ-2) являются карбонитриды ванадия (за счет их высокой плотности и малых размеров по сравнению с выделениями других типов), а в образцах МШ-1 и МШ-2 – нитриды хрома.

Фрактографические исследования доли хрупкого межзеренного разрушения в изломах образцов Шарпи показали, что в исходном состоянии в образцах ОМ не наблюдается хрупкого межзеренного разрушения, в отличие от металлов швов, в которых эта доля (v) составила 10-15%. Это свидетельствует о наличии сегрегации фосфора на границах зерен МШ уже в исходном состоянии, что, вероятно, обусловлено их замедленным охлаждением при прохождении интервала развития отпускной хрупкости после проведения послесварочного отпуска.

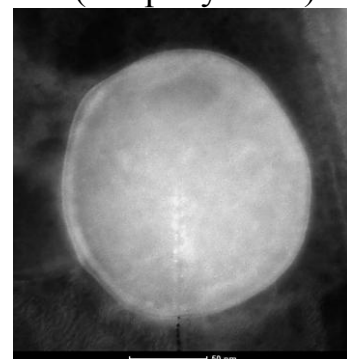
Наличие значимого уровня зернограницных сегрегаций фосфора, приводящего к появлению хрупкого межзеренного разрушения в образцах МШ уже в состоянии поставки, подтверждено данными, полученными с использованием метода оже-электронной спектроскопии¹ (см. рисунок 3).



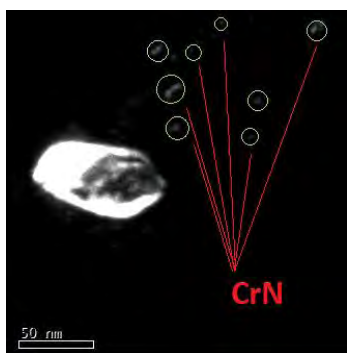
а – ПРЭМ-изображение карбидов типа Me_7C_3



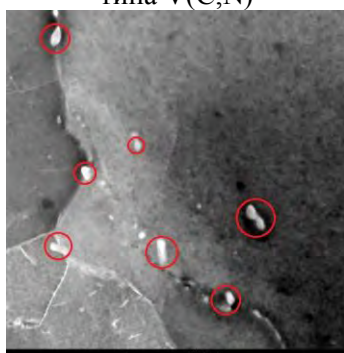
б – Темнопольное ПЭМ-изображение карбонитридов типа $V(C,N)$



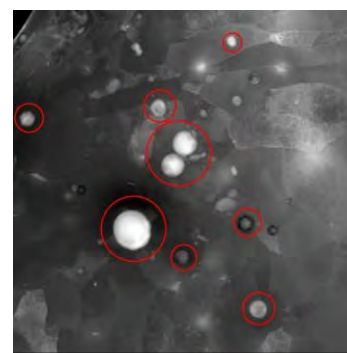
в – ПРЭМ-изображение карбонитридов типа $Nb_2(C,N)$



г – Темнопольное ПЭМ-изображение нитридов типа CrN



д – ПРЭМ-изображение карбидов типа Mo_2C



е – ПРЭМ-изображение неметаллических включений MnS

Рисунок 2 – Основные фазы в исходном состоянии в ОМ и МШ

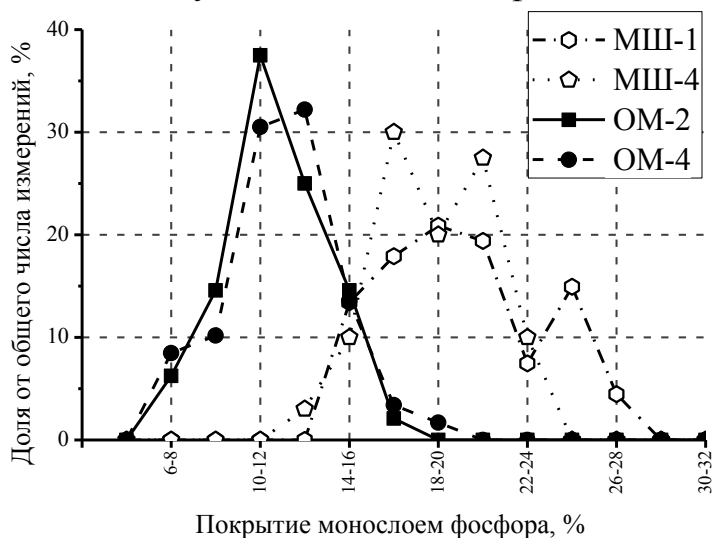


Рисунок 3 – Уровень зернограницной сегрегации фосфора в образцах МШ-1, МШ-2, ОМ-2 и ОМ-4 в исходном состоянии

¹ Здесь и далее данные оже-электронной спектроскопии получены совместно с к.ф.-м.н. Забусовым О.О. и Салтыковым М.А.

Исследование эволюции микроструктуры новых композиций сталей в процессе длительных экспозиций при 330°C

Для оценки структурного состояния образцов-свидетелей термокомплектов из новых композиций сталей ОМ-2, ОМ-4, ОМ-6, МШ-1, МШ-3 и МШ-4 после воздействия на них рабочей температуры, характерной для ВВЭР ТОИ – 330°C, были проведены экспозиции при этой температуре в течение 2000-7500 ч.

На основе ПЭМ-анализа установлено, что в процессе термических выдержек при 330°C заметного изменения фазового состава во всех исследованных группах образцов не происходит – как размер, так и плотность основных упрочняющих фаз остаются на уровне исходных значений (см. рисунки 4 и 5).

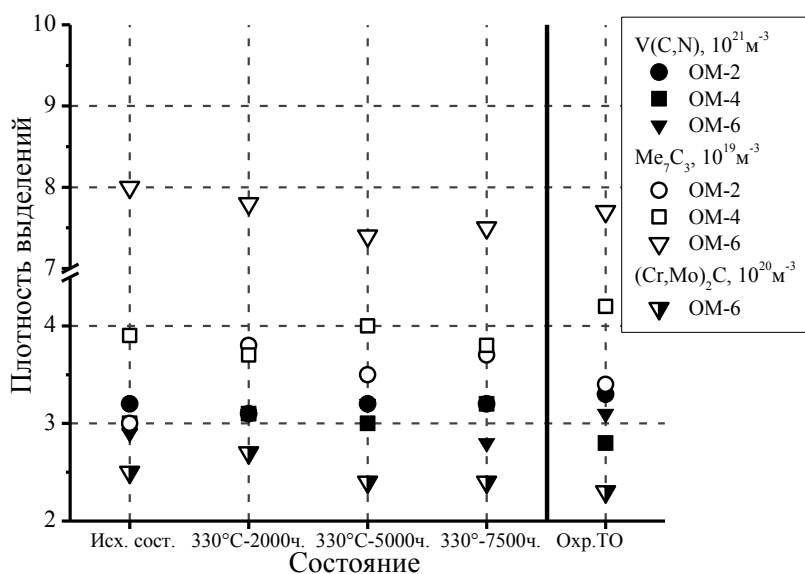


Рисунок 4 – Фазовая стабильность металлов групп **ОМ** в процессе различных выдержек при 330°C и охрупчивающей термообработки

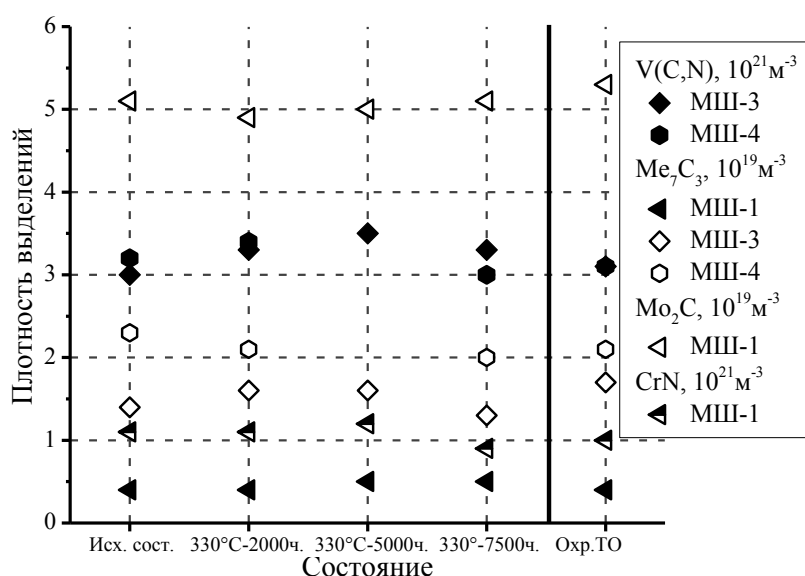


Рисунок 5 – Фазовая стабильность металлов групп **МШ** в процессе различных выдержек при 330°C и охрупчивающей термообработки

Фрактографические исследования показали, что доля хрупкого межзеренного разрушения для данных материалов в процессе рассмотренных экспозиций существенно не увеличивается, что свидетельствует об

отсутствии нарастания зернограницных сегрегаций примесей в процессе изотермической выдержки, что подтверждается также данными оже-электронной спектроскопии.

Таким образом, структурных предпосылок для изменения механических свойств при температуре 330°С в течение 2000-7500 ч не выявлено.

Исследование эволюции микроструктуры после охрупчивающей термообработки

Для выявления склонности новых композиций сталей различного состава к развитию отпускной хрупкости (образованию зернограницных сегрегаций примесей) данные материалы были подвергнуты провоцирующей охрупчивающей термообработке в температурном интервале развития отпускной хрупкости, своем для каждой композиции. Для этого, с целью выхода на максимальную скорость накопления фосфора для всех групп образцов, использовали ступенчатую термическую обработку, включающую весь возможный температурный диапазон максимального развития отпускной хрупкости для исследуемых сталей с учетом особенностей их химического состава.

На основании анализа литературных данных был произведен выбор коэффициента диффузии фосфора в железе, для которого экспериментально полученные значения относятся к интервалу температур интенсивного развития отпускной хрупкости для данного класса сталей – 470-500°С. При расчете режима термообработки длительность пребывания на каждой из температурных ступенек рассчитывалась, исходя из равенства диффузионных путей фосфора на всех ступенях. Выбранный окончательный режим охрупчивающей термообработки (см. рисунок 6) обеспечил итоговый расчетный диффузионный путь фосфора не менее 25мкм.

Провоцирующей термообработке были подвергнуты образцы ОМ-2, ОМ-4, ОМ-6, МШ-1, МШ-3 и МШ-4.

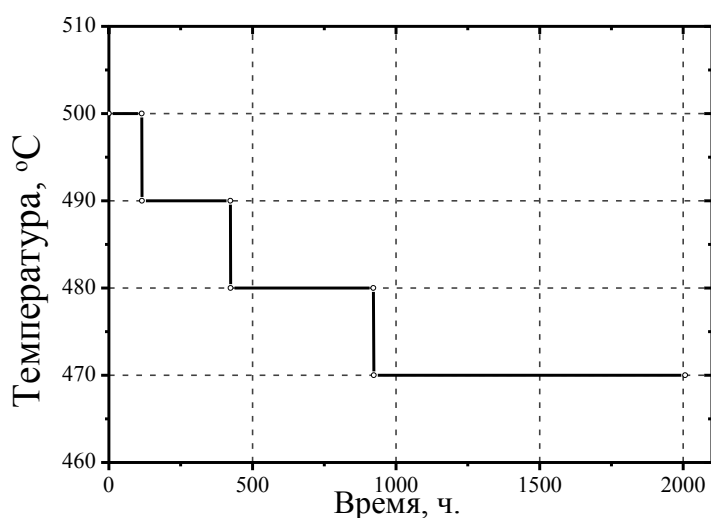


Рисунок 6 – Схема окончательного режима охрупчивающей термообработки

Проведенные ПЭМ-исследования показали, что плотности и размеры карбидных, нитридных и карбонитридных выделений практически не изменились, что свидетельствует о фазовой стабильности указанных материалов после охрупчивающей термической обработки (см. рисунки 4 и 5), а также об отсутствии структурных предпосылок для изменения предела текучести.

Как показали фрактографические исследования, для материалов группы **ОМ** с низким содержанием никеля (ОМ-2 и ОМ-4) заметной сегрегации фосфора на границах не происходит. Доля хрупкого межзеренного разрушения (v) для данных образцов после охрупчивающей термообработки составляет не более 5%, а сдвиг максимума на кривой частотной зависимости числа измерений от величины покрытия монослоем фосфора составляет порядка 5-6% (см. рисунок 7), что не должно оказать существенного влияния на сдвиг критической температуры хрупкости.

Однако в стали ОМ-6 (15Х2НМФА-А класс 1) с содержанием никеля 1,18% после провоцирующей охрупчивающей термообработки обнаружено повышение доли хрупкого межзеренного разрушения до 30%, а также уровня зернограницной сегрегации фосфора на 10-12% покрытия монослоем фосфора. Это свидетельствует о большем развитии зернограницных сегрегаций примесей по сравнению с исследованными новыми композициями ОМ с низким содержанием никеля. Следовательно, при длительной эксплуатации корпуса реактора, изготовленного из стали 15Х2НМФА-А класс 1 необходимо будет учитывать возможный вклад неупрочняющего механизма в ее охрупчивание.

Для металлов сварных швов **МШ** наблюдается рост доли хрупкого межзеренного разрушения на 10%, обусловленный зернограницными сегрегациями фосфора, что также подтверждается данными оже-электронной спектроскопии (см. рисунок 7). Из рисунка 7 видно, что уровень сегрегации фосфора в образцах групп МШ после охрупчивающей термообработки увеличился на 10-20%.

Таким образом, по результатам структурных исследований можно сделать вывод о том, что большую термическую стабильность демонстрируют материалы ОМ с меньшим содержанием никеля. Так, рассмотренные материалы групп ОМ (с содержанием никеля менее 0,71%) продемонстрировали достаточную термическую стабильность, в то время как материалы групп МШ, а также ОМ-6 (с концентрацией Ni 1,18%) более склонны к развитию отпускной хрупкости при провоцирующей термической обработке.

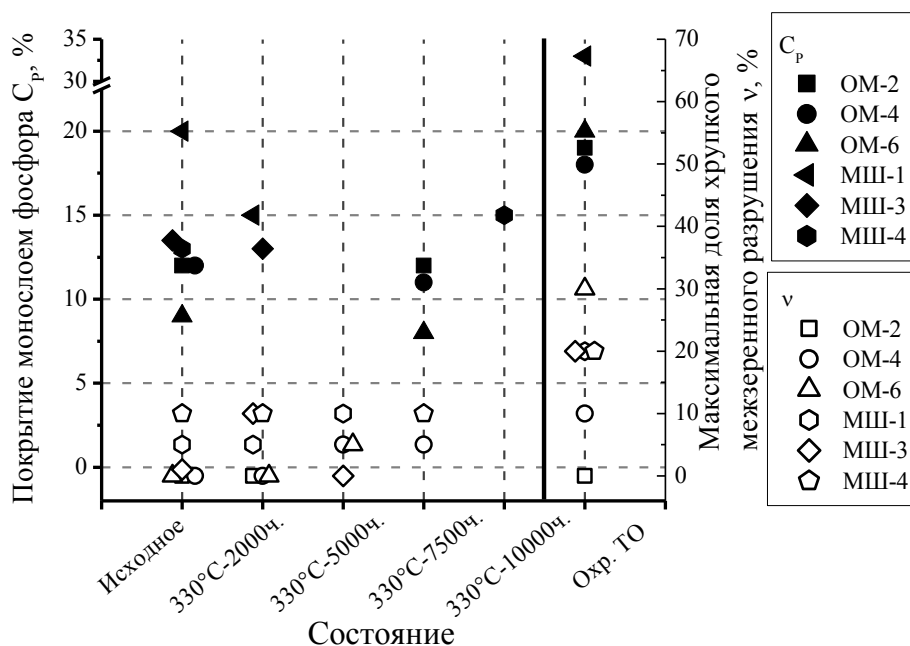


Рисунок 7 – Развитие сегрегаций фосфора после различного температурного воздействия

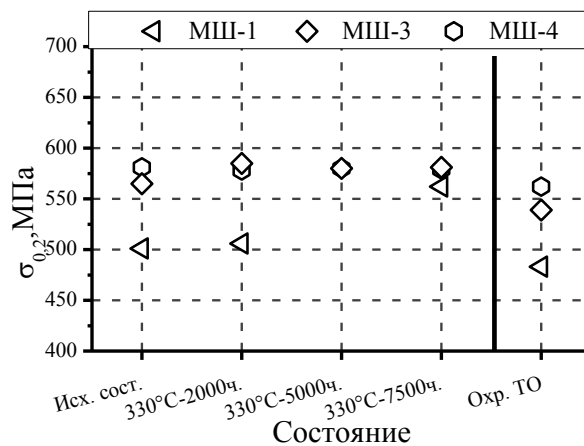
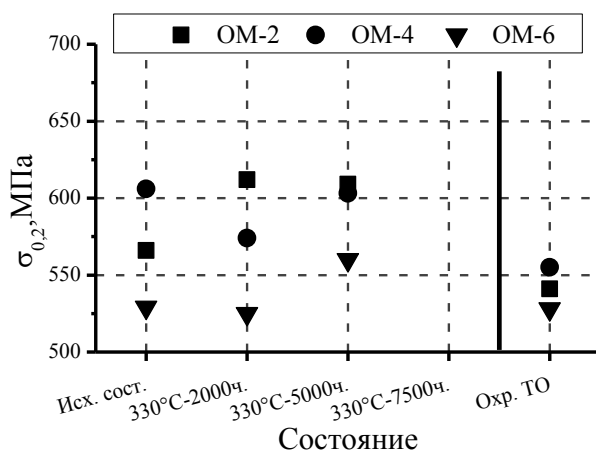
Механические свойства новых композиций сталей после различных экспозиций при 330°C и охрупчивающей термической обработки

На рисунках 8,а,б, представлено изменение условного предела текучести $\sigma_{0,2}^2$ под действием длительных (до 7500 ч) экспозиций при 330°C, а также после провоцирующей охрупчивающей термообработки. Анализ результатов показывает, что, с учетом разброса данных, значимого изменения предела текучести не наблюдается, что в целом объясняется отсутствием какой-либо трансформации фазового состава. Для подтверждения отсутствия сдвига предела текучести и постоянства фазового состава для некоторых материалов были проведены измерения твердости (см. рисунки 8,в,г) и микротвердости (см. рисунки 8,д,е) образцов различных композиций, которые показали постоянство этих значений в процессе температурного воздействия.

На рисунках 8,ж,з показано изменение критической температуры хрупкости после различного температурного воздействия для образцов исследованных сталей по сравнению со сталями ВВЭР-1000, а также 15X2НМФА-А класс 1. Представленные результаты коррелируют с результатами структурных исследований. Видно, что провоцирующая охрупчивающая термообработка привела к сдвигу критической температуры хрупкости тем большему, чем выше содержание никеля в стали. При этом новые композиции сталей продемонстрировали существенно меньший сдвиг T_k по сравнению со сталями ВВЭР-1000. Так, сдвиг для основных металлов новых композиций не превышает 10°C, в то время как для стали 15X2НМФА-А класс 1 он составляет 36°C. Для сварных швов новых композиций сдвиг

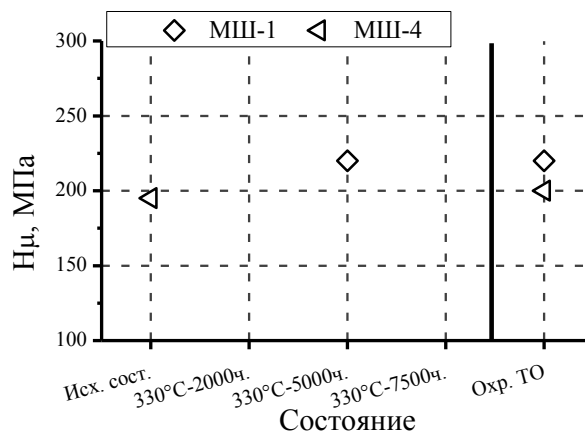
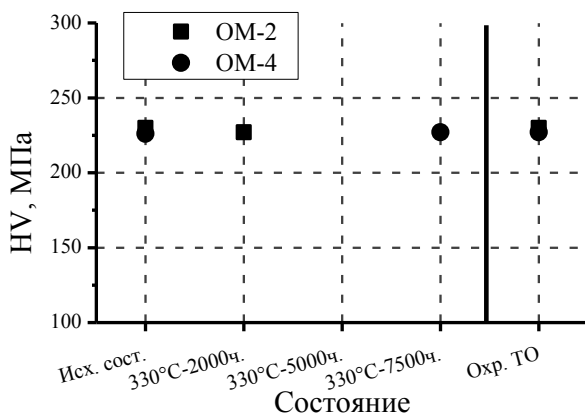
² Данные механических испытаний (за исключением твердости и микротвердости) получены сотрудниками ИРМТ под руководством Журко Д.А.

выше, чем для основных металлов и составляет 15-22 °С, однако, сдвиг для сварных швов ВВЭР-1000 с содержанием никеля 1,77% после охрупчивающей обработки может достигать 58°С.



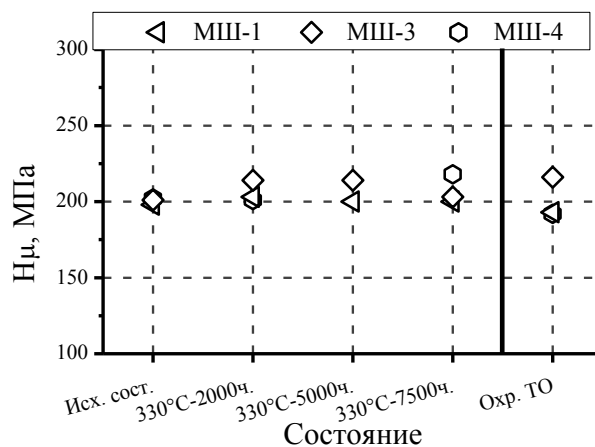
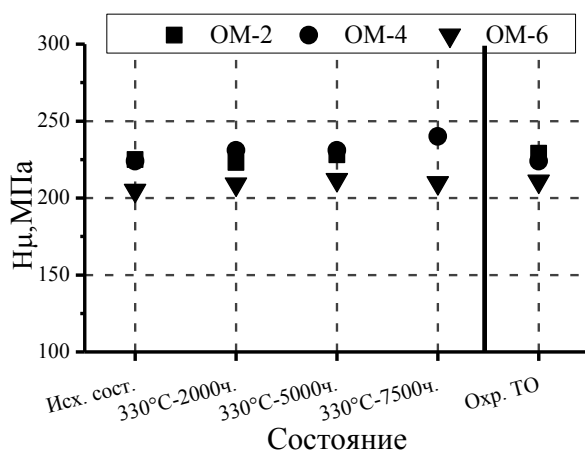
а – предел текучести группы ОМ

б – предел текучести группы МШ



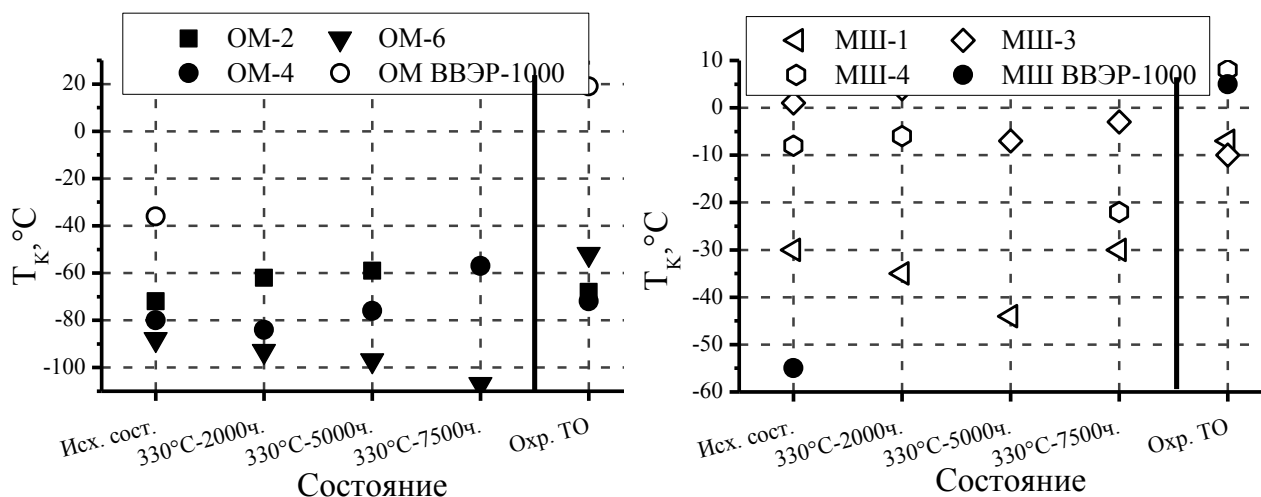
в – твердость группы ОМ

г – твердость группы МШ



д – микротвердость группы ОМ

е – микротвердость группы МШ



ж – критическая температура хрупкости группы ОМ

з – критическая температура хрупкости группы МШ

Рисунок 8 – Механические свойства новых сталей после различных выдержек при 330°C и охрупчивающей термообработки

Таким образом, уменьшение содержания никеля в новых композициях сталей привело к снижению склонности данных материалов к зернограничному охрупчиванию по сравнению с Ni-содержащими сталями и тем самым повысило их термическую стойкость. Однако, необходима оценка не только теплового, но и радиационного охрупчивания данных материалов.

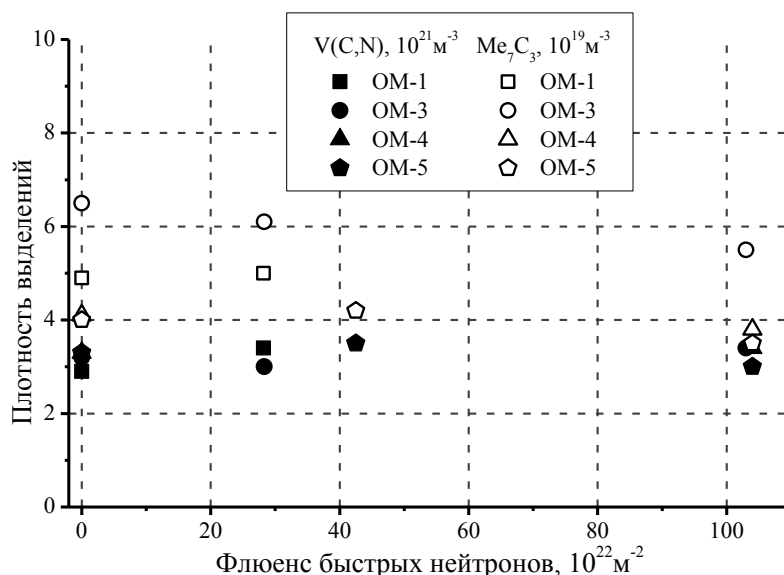
В четвертой главе «Радиационная стойкость новых сталей» приведены исследования эволюции микроструктуры новых сталей после ускоренного нейтронного облучения в исследовательском реакторе ИР-8, а также соответствующие результаты механических испытаний.

Исследование эволюции микроструктуры после ускоренного нейтронного облучения

Образцы групп ОМ-1, ОМ-3, ОМ-4, ОМ-5, МШ-1, МШ-2 и МШ-4 прошли цикл ускоренного облучения в исследовательском реакторе ИР-8 при температуре облучения 290°C и плотностью нейтронного потока $(1-4)10^{16} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что приблизительно в 100-200 раз больше значений плотности потока, предполагаемых для образцов-свидетелей ВВЭР-ТОИ.

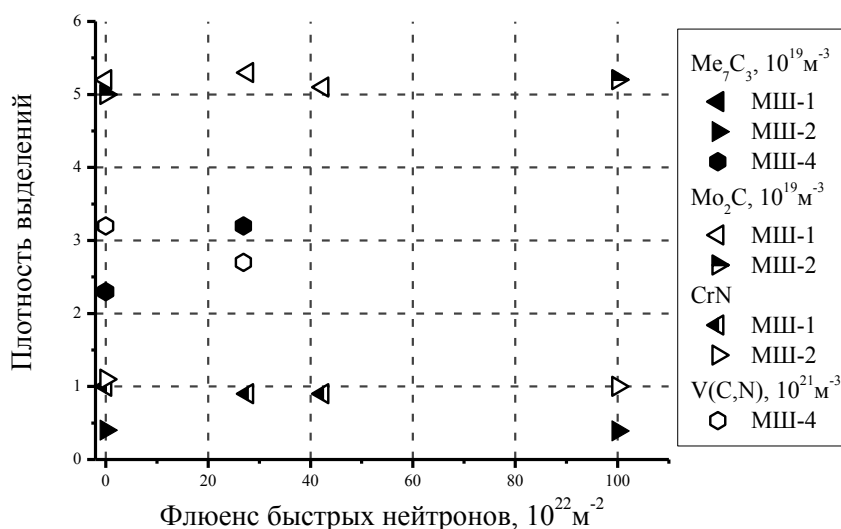
Проведенные ПЭМ-исследования показали, что изменений в плотностях и размерах карбидов, карбонитридов и нитридов под облучением не происходит, что отражено на рисунках 9 и 10.

В исследованных облученных образцах обнаружены такие радиационно-индуцированные элементы структуры, как преципитаты и дислокационные петли (см. рисунок 11), плотность которых растет с увеличением флюенса быстрых нейтронов, а размеры изменяются незначительно.



а – для групп ОМ

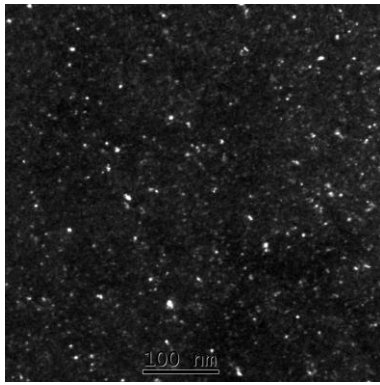
Рисунок 9 – Стабильность упрочняющих карбидных, карбонитридных и нитридных фаз под действием ускоренного нейтронного облучения в образцах ОМ



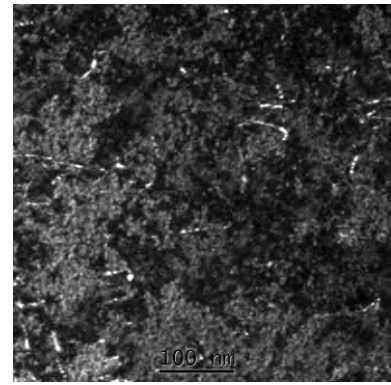
б – для групп МШ

Рисунок 10 – Стабильность упрочняющих карбидных, карбонитридных и нитридных фаз под действием ускоренного нейтронного облучения в образцах МШ

При этом дислокационные петли в исследованном интервале флюенсов быстрых нейтронов не оказывают существенного влияния на прочностные характеристики ввиду их малой плотности, которая примерно соответствует аналогичным значениям для корпусных сталей ВВЭР-1000, и составляет $\sim (1-7) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ при среднем размере 3-6 нм.



а – Типичное темнопольное ПЭМ-изображение преципитатов



б – Типичное темнопольное ПЭМ-изображение дислокационных петель

Рисунок 11 – Радиационно-индуцированные элементы структуры

Из всех элементов структуры максимальная плотность характерна именно для преципитатов (размером 2-3 нм), что определяет их превалирующий вклад в изменение прочностных характеристик материалов под облучением. На рисунке 12 представлена зависимость сдвига условного предела текучести от плотности преципитатов, построенная на основании данных, полученных при облучении флюенсами быстрых нейтронов в диапазоне $(27,7-104,0) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Статистический анализ показал, что коэффициент корреляции Пирсона составил 0,74, что позволяет говорить о заметной связи между указанными величинами.

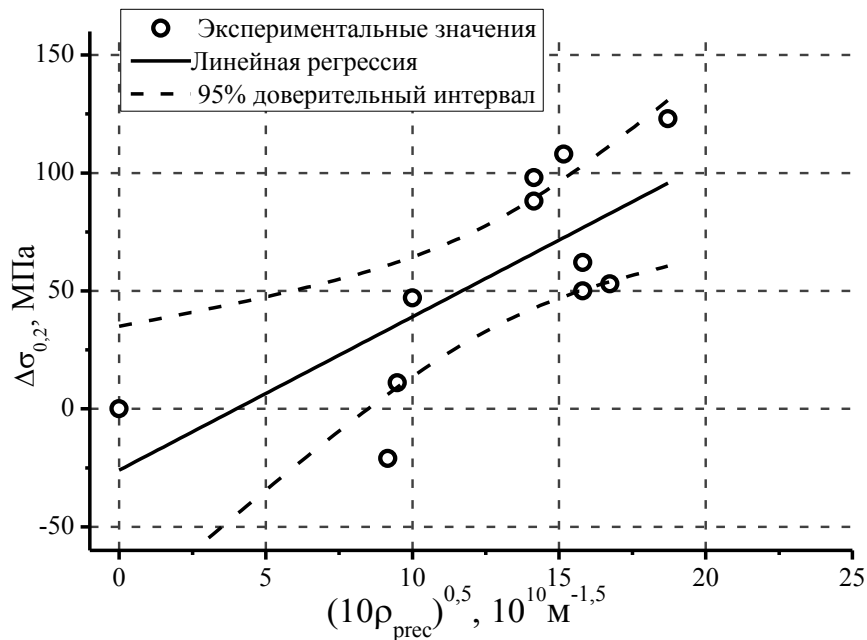


Рисунок 12 – Зависимость упрочнения под облучением от корня из плотности радиационно-индуцированных преципитатов (по модели Орована)

На рисунке 13 представлена зависимость плотности преципитатов от суммарного содержания никеля и марганца в образцах, облученных до примерно одного уровня флюенса быстрых нейтронов ($E > 0,5 \text{ МэВ}$) порядка $100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$. Проведенный статистический анализ показал, что коэффициент

корреляции Пирсона между указанными величинами составил более 0,9, что свидетельствует о том, что Ni и Mn входят в состав данных выделений.

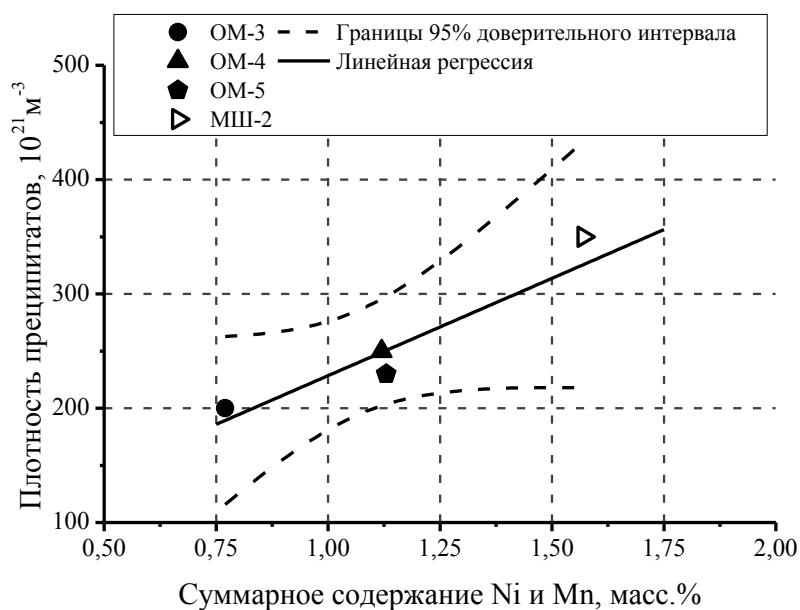


Рисунок 13 – Зависимость плотности радиационно-индуцированных преципитатов от содержания Ni и Mn в новых сталях, ускоренно облученных в ИР-8 до флюенса порядка $100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при флюксе $(1,35-4,0) \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Следует отметить, что плотность преципитатов в рассмотренных материалах значительно ниже, чем в металле сварных швов КР ВВЭР-1000, ускоренно облученных до близких флюенсов, что связано, прежде всего, с меньшей концентрацией Ni в исследованных сталях.

Таким образом, показано, что изменение химического состава новых композиций сталей (в первую очередь, снижение концентрации никеля) позволило снизить темп нарастания плотности преципитатов под действием нейтронного облучения, и, следовательно, уменьшить вклад упрочняющего механизма в радиационное охрупчивание.

Механические свойства новых композиций сталей после ускоренного нейтронного облучения

Анализ результатов механических испытаний и структурных исследований **ОМ** показал, что в процессе облучения для всех материалов (кроме ОМ-1) наблюдается повышение значений как предела текучести, так и критической температуры хрупкости. При этом значения сдвигов критической температуры хрупкости для исследованных основных металлов новых композиций ниже, чем для материалов ВВЭР-1000 (см. рисунок 14), также ускоренно облученных, что подтверждает результаты структурных исследований. Меньший темп радиационного охрупчивания новых сталей по сравнению с материалами ВВЭР-1000 обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, для новых сталей характерен меньший темп

накопления радиационно-индуцированных преципитатов. Во-вторых, снижение содержания никеля привело к меньшему темпу накопления зернограницных сегрегаций фосфора, особенно в ОМ. В-третьих, уменьшение размера зерна в материалах групп ОМ привело как к снижению критической температуры хрупкости в исходном состоянии T_{K0} , так и к меньшим ее сдвигам в процессе нейтронного облучения. Совокупность этих факторов и обуславливает большую радиационную стойкость новых композиций сталей.

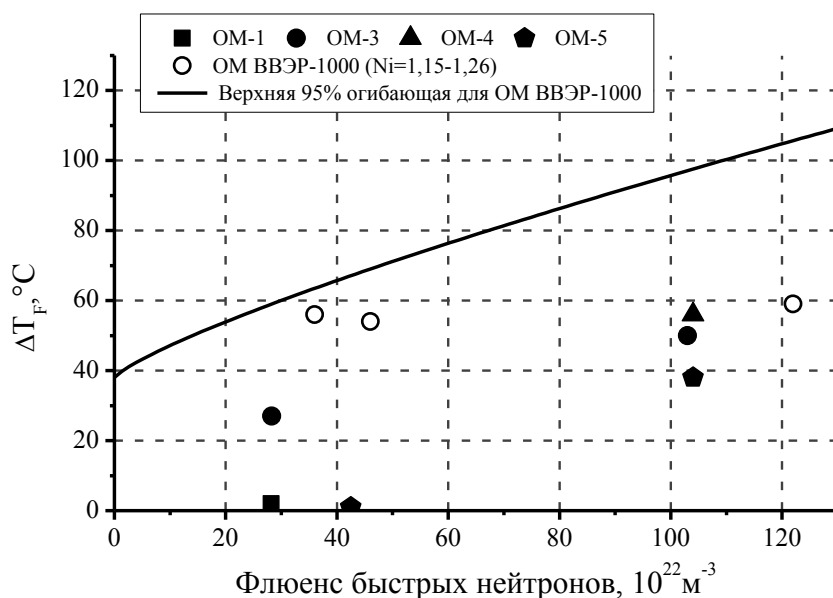


Рисунок 14 – Сдвиг критической температуры хрупкости новых композиций сталей групп **ОМ** в сравнении с материалами КР ВВЭР-1000 под действием ускоренного нейтронного облучения

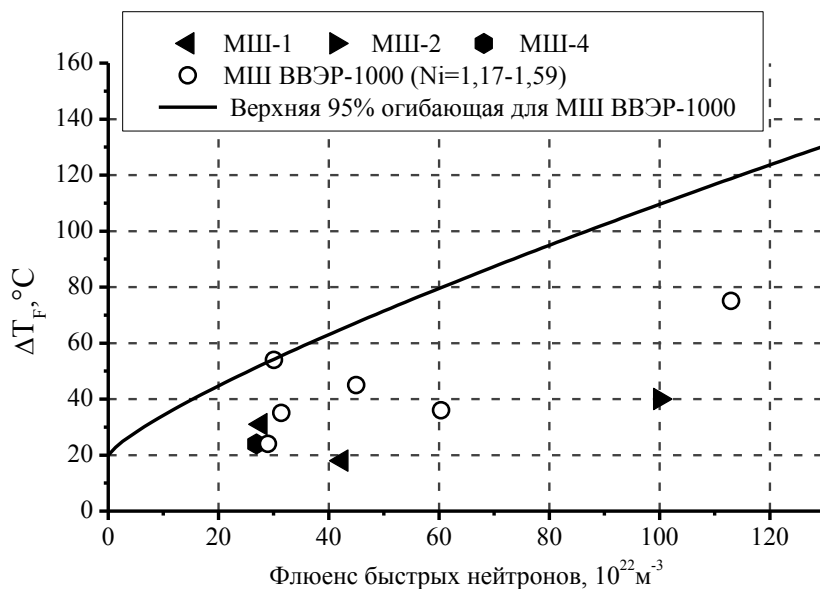


Рисунок 15 – Сдвиг критической температуры хрупкости новых композиций сталей групп **МШ** в сравнении с материалами КР ВВЭР-1000 под действием ускоренного нейтронного облучения

Для МШ новых композиций полученные величины сдвигов критической температуры хрупкости (см. рисунок 15) также лежат ниже по сравнению с аналогичными значениями для материалов ВВЭР-1000. Однако не до конца отработанный режим охлаждения после проведения послесварочного отпуска группы МШ (особенно для МШ-1) не в полной мере выявили преимущества снижения содержания никеля для металлов сварных швов.

Поскольку исследование радиационной стойкости проводилось с применением ускоренных облучений, при анализе результатов необходимо учитывать возможный эффект флакса. Анализ литературных данных показал, что эффект флакса для корпусных сталей ВВЭР-440, в которых содержание никеля было не более 0,4%, наблюдался только в случае довольно высокого содержания меди (более 0,13%) и фосфора, а для ВВЭР-1000 – для металлов сварных швов с высоким содержанием никеля (1,35-1,9%). Поэтому для рассматриваемых новых композиций сталей с более низким содержанием никеля и меди можно предположить, что эффект флакса будет либо незначим, либо мал. Тем не менее, проверить это предположение можно будет только после появления базы данных по образцам-свидетелям из новых композиций сталей.

На основании результатов структурных исследований и механических испытаний, можно сделать предварительный вывод о том, что материалы ОМ с содержанием никеля (0,25- 0,66)% обладают лучшей радиационной стойкостью по сравнению с ОМ ВВЭР-1000, что выражается, прежде всего, в меньших сдвигах критической температуры хрупкости при облучении до флюенсов порядка $40 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$. Однако для окончательного выбора лучшей композиции основного металла необходимо расширение базы данных по облучению.

Поскольку при проектировании корпуса реактора ВВЭР-ТОИ все сварные швы выведены из активной зоны, радиационное воздействие на данные материалы будет сведено к минимуму. Вследствие этого сравнительный анализ сварных соединений необходимо проводить, исходя из соображений их термической стабильности.

Выводы

1 Проведены комплексные микроструктурные исследования и механические испытания 9 композиций новых сталей корпусов реакторов типа ВВЭР в различных состояниях: исходном, после различных по длительности экспозиций при 330°C, после провоцирующей охрупчивающей термообработки на обратимую отпускную хрупкость, а также после нейтронного облучения вплоть до флюенсов $100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

2 Установлена стабильность упрочняющих фаз – карбидов, карбонитридов и нитридов во всех исследованных материалах под действием термических выдержек при 330°C различной длительности вплоть до 7,5 тыс. ч.

3 Показано, что проведенная по выбранному режиму охрупчивающая термообработка в интервале максимального развития обратимой отпускной хрупкости не приводит к эволюции упрочняющих фаз в исследованных новых композициях сталей.

4 Экспериментально показано, что в композициях основного металла в результате провоцирующей охрупчивающей термообработки накопления фосфора на межзеренных границах практически не происходит.

5 Отсутствие в новых композициях **основных металлов** фазовых превращений при рабочей температуре корпуса реактора, а также значимого увеличения уровня зернограницных сегрегаций в процессе провоцирующей охрупчивающей термообработки выражается в отсутствии сдвига критической температуры хрупкости при температурном воздействии и свидетельствует об их термической стабильности.

6 Выявлено, что в новых композициях **сварных швов** уровень сегрегации фосфора довольно высокий уже в исходном состоянии и нарастает после провоцирующей охрупчивающей термообработки. Это связано, вероятно, с неоптимально проведенным послесварочным отпуском.

7 Анализ результатов структурных исследований и механических испытаний показывает, что материалы ОМ с содержанием никеля (0,25-0,66)% обладают лучшей радиационной стойкостью по сравнению с ОМ ВВЭР-1000 Большая радиационная стойкость новых композиций ОМ с низким содержанием никеля по сравнению с материалами ВВЭР-1000 обусловлена как меньшим вкладом в радиационное охрупчивание упрочняющего механизма (более низким темпом нарастания плотности преципитатов), так и неупрочняющего механизма (меньшим уровнем зернограницных сегрегаций фосфора) по мере увеличения флюенса быстрых нейтронов при облучении.

8 Поскольку сварные швы корпуса ВВЭР-ТОИ выведены из активной зоны, для металлов сварных соединений определяющим параметром является их термическая стабильность. Из рассмотренных МШ при температурном воздействии меньшей склонностью к образованию зернограницных сегрегаций фосфора при постоянстве фазового состава обладает МШ-3 с содержанием никеля 0,22%.

Основные публикации по теме диссертации:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, О.О. Забусов, С.В. Федотова, К.Е. Приходько, А.С. Фролов, Д.А. Мальцев, М.А. Салтыков. Радиационно-индуцированные структурные эффекты, наблюдаемые в сталях корпусов реакторов ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации, восстановительного отжига

и повторного ускоренного облучения // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2011. №3. С. 3-13.

2. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, Д.А. Мальцев, С.В. Федотова, А.С. Фролов, О.О. Забусов, М.А.Салтыков. Структурные исследования стали 15Х2НМФАА и ее сварных соединений после длительных термических выдержек и облучения при рабочей температуре корпуса реактора // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2012. №4. С.110-121.

3. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, А.С. Фролов, Д.А. Мальцев. Фазовые превращения в материалах образцов-свидетелей в процессе длительных температурных выдержек при рабочих температурах корпусов реактора ВВЭР-1000 // Тяжелое машиностроение. 2012. №7. С.22-26.

4. С.В. Федотова, Д.А. Мальцев, А.С. Фролов. Физические механизмы охрупчивания конструкционных сталей с ОЦК-решеткой в условиях эксплуатации атомных энергетических реакторов // Физическое образование в вузах. 2012. Т18. №1. С.63.

5. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, А.С. Фролов, Д.А. Журко, Д.Ю. Ерак, Д.А. Мальцев, В.М. Комолов. Структурные исследования сталей корпусов реакторов для нового поколения реакторов типа ВВЭР // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах. 2013. №2(84). С.69-75.

6. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, Д.А. Мальцев, С.В. Федотова, А.С. Фролов. Связь служебных характеристик сталей корпусов реакторов с эволюцией их наноструктуры под действием рабочих температур и облучения // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах. 2013. №2(84). С.3-10.

7. В. Gurovich, E. Kuleshova, O.Zabusov, S. Fedotova, A.Frolov, M.Saltykov, D.Maltsev. Influence of structural parameters on the susceptibility of VVER-1000 reactor pressure vessel steels to reversible temper embrittlement // Journal of Nuclear Materials. Elsevier Science Publishing Company, Inc., Volume 435. Issues 1–3. April 2013. P.25–31.

Материалы конференций:

1. А.С. Фролов, С.В. Федотова. Влияние размера зерна стали 15Х2НМФА на критическую температуру хрупкости.– В материалах IX Курчатовской молодежной научной школы, Россия, Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 22-25 ноября 2010.

2. Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, Д.А. Мальцев, А.С. Фролов. Микроструктурные исследования фазовых превращений в сталях корпусов реакторов в процессе длительных температурных выдержек при рабочих температурах корпуса реактора ВВЭР-1000.– В материалах IX Курчатовской

молодежной научной школы, Россия, Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 22-25 ноября, 2010.

3. Д.А. Мальцев, С.В. Федотова, А.С. Фролов. Структурные исследования стали 15Х2МФА-А модификации А категории прочности КП-45 для перспективных ядерных реакторов. – В материалах Конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам – 2011, Россия, Подольск, ОКБ «Гидропресс», 16-17 марта 2011.

4. Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, А.С. Фролов. Макроструктура как фактор, влияющий на критическую температуру хрупкости корпусных сталей. – В материалах Конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам – 2011, Россия, Подольск, ОКБ «Гидропресс», 16-17 марта 2011.

5. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, Д.А. Мальцев, А.С. Фролов. Влияние химического состава и структурных параметров сталей корпусов реакторов ВВЭР на склонность к охрупчиванию, обусловленному образованием зернограницных сегрегаций, в том числе в условиях, характерных для длительной эксплуатации энергетических установок.– В материалах 7-й международной научно-технической конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР», Россия, Подольск, ОКБ «Гидропресс», 17-20 мая 2011.

6. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, К.Е. Приходько, А.С. Фролов, С.В. Федотова, Д.А. Мальцев. Структурные исследования новой стали для корпусов реакторов повышенной мощности и ресурса в исходном и облученном состояниях.– В материалах 9-й международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ'11), Россия, Санкт-Петербург, ЦНИИ КМ «Прометей», 22-24 июня 2011.

7. Б.А.Гурович, Е.А.Кулешова, О.О.Забусов, С.В.Федотова, А.С.Фролов, Д.А.Мальцев, М.А.Салтыков. Структурные параметры, влияющие на склонность к развитию отпускной хрупкости теплостойких сталей при длительной эксплуатации изделий из них.– В материалах 9-й международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ'11), Россия, Санкт-Петербург, ЦНИИ КМ «Прометей», 22-24 июня 2011.

8. Я.И. Штромбах, Б.А.Гурович, Е.А.Кулешова, Д.А. Журко, Д.Ю. Ерак, А.С.Фролов, Д.А. Мальцев, И.В.Теплухина. Структурные исследования новых сталей корпусов реакторов нового поколения с повышенной мощностью и ресурсом.– В материалах XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Россия, Пушкин, ЦНИИ КМ «Прометей», 5-8 июня 2012.

9. Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, А.С. Фролов. Макроструктура как фактор, влияющий на критическую температуру хрупкости корпусных сталей.– В материалах 3-й ежегодной Конференции молодых специалистов

по ядерным энергетическим установкам, Россия, Подольск, ОКБ «Гидропресс», 16-17 марта 2011.

10. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, А.С. Фролов, Д.А. Мальцев. Фазовые превращения в материалах образцов-свидетелей в процессе длительных температурных выдержек при рабочих температурах корпусов реактора ВВЭР-1000.– В материалах международной научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии для атомного, энергетического и тяжелого машиностроения», Россия, Москва, НПО «ЦНИИТМАШ», 15-16 декабря 2011.

11. Я.И. Штроббах, Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, Д.А. Мальцев, С.В. Федотова, А.С. Фролов. Механизмы деградации и хрупкое разрушение сталей корпусов реакторов при их длительной эксплуатации.– В материалах Девятнадцатой европейской конференции по механике разрушения ECF-19 Казань, Россия, 26-31 августа 2012.

12. Б.А.Гурович, Е.А.Кулешова, Д.А.Мальцев, С.В.Федотова, А.С. Фролов. Связь служебных характеристик сталей корпусов реакторов с эволюцией их наноструктуры под действием рабочих температур и облучения.– В материалах 20-ой Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта, 5-10 сентября 2012.

13. Б.А.Гурович, Е.А.Кулешова, Д.А.Мальцев, С.В.Федотова, А.С. Фролов. Структурные исследования сталей корпусов реакторов для нового поколения реакторов типа ВВЭР.– В материалах 20-ой Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта, 5-10 сентября 2012.

14. Б.А.Гурович, Е.А.Кулешова, А.С. Фролов, И.В. Теплухина. Термическая стабильность новых сталей для корпусов реакторов поколения III+.– В материалах Ежегодной конференции молодых ученых и специалистов "Новые материалы и технологии" (КМУС-2013), Россия, Санкт-Петербург, ЦНИИ КМ «Прометей», 17-19 июня 2013.