

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР “КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ”

На правах рукописи

Салтыков Михаил Алексеевич

**РАЗВИТИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ ФОСФОРА В
МАТЕРИАЛАХ КОРПУСОВ РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000 ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ОБЛУЧЕНИЯ И ДЛИТЕЛЬНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ВЫДЕРЖЕК**

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание научной степени
кандидата технических наук

Москва - 2013

Работа выполнена в Федеральном Государственном бюджетном учреждении
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Научный руководитель: Забусов Олег Олегович, к.ф.-м.н

**Официальные
оппоненты:** Рязанов Александр Иванович, д.ф.-м.н.,
проф., НИЦ Курчатовский институт.

Печенкин Валерий Александрович, к.т.н.,
ГНЦ ФЭИ.

Ведущая организация: ОАО ОКБ «Гидропресс»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2013 г. в ____ часов на
заседании диссертационного совета Д 520.009.06 НИЦ «Курчатовский
институт» по адресу: 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский
институт»

Автореферат разослан «_____» _____ 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор

В.Г.Мадеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность:

Деградация эксплуатационных характеристик корпусных сталей ВВЭР с ОЦК решеткой под действием реакторного облучения и рабочих температур обусловлена образованием радиационных дефектов и радиационно-индуцированных преципитатов, а также зернограничных сегрегаций примесей (в первую очередь фосфора). Эти процессы сопровождаются увеличением температуры вязко-хрупкого перехода (T_k), которая определяется по сдвигу температурных зависимостей работы разрушения при ударных испытаниях образцов Шарпи с V-образным надрезом. Повышение T_k может ограничить срок службы ядерного реактора из-за опасности хрупкого разрушения его корпуса.

В связи с планируемым продлением срока службы ядерных энергетических установок, оснащенных реакторами ВВЭР-1000, до 60 лет и более, в том числе с использованием восстановительного отжига, вопрос о вкладе зернограничного охрупчивания в изменение механических свойств корпусных материалов при длительном воздействии облучения и повышенной температуры приобретает особую важность.

До настоящего момента не проводились работы по оценке возможного влияния отпускной хрупкости на эксплуатационные характеристики обечаек патрубковой зоны, в которых содержание примесей, в частности фосфора, может значительно превышать их содержание в облучаемых элементах корпуса реактора. Исследования, проведенные в ИРМТ КЦЯТ НИЦ «Курчатовский институт» показали, что длительная температурная выдержка приводит к повышению доли межзеренного разрушения в хрупкой составляющей излома термокомплектов образцов-свидетелей ВВЭР-1000. В связи с этим, для обоснования подхода к оценке вклада зернограничного охрупчивания в изменение механических свойств встает вопрос о прямом измерении концентрации примесных и легирующих элементов (в первую очередь, фосфора) на границах зерен материалов термокомплектов образцов-свидетелей. Исследование образцов-свидетелей при температурных выдержках 200000 часов и более и проведение специальных калибровочных экспериментов позволит в дальнейшем связать изменение концентрации фосфора на границах зерен с изменением механических характеристик сталей.

Поскольку теория равновесной зернограничной сегрегации неадекватно описывает процессы, происходящие в сталях подобного типа при температурах эксплуатации обечаек патрубковой зоны (~ 320 °С), необходимо проведение исследования структуры границ зерен с целью определения возможности протекания неравновесных процессов, связанных с перераспределением примесей по элементам микроструктуры.

Для облучаемых элементов корпусов реакторов ВВЭР-1000 до сих пор не проводились систематические исследования развития радиационно- и термически-стимулированных зернограничных процессов, не было показано

наличие значимых сегрегационных эффектов, связанных с радиационной составляющей. Актуальность проведения прямых измерений концентрации фосфора на границах зерен лучевых комплектов образцов-свидетелей и ускоренно облученных в исследовательском реакторе образцов основного металла и металла шва корпусов реакторов обусловлена необходимостью получения исходных данных для прогнозирования вклада зернограничного охрупчивания в деградацию свойств корпусных материалов, а также для обоснования методики оценки механических свойств корпуса реактора к завершению продленного срока службы с использованием ускоренного облучения.

При обосновании режимов восстановительного отжига, предлагаемых для продления срока службы корпусов реакторов с повышенным содержанием никеля, необходимо проведение исследований, позволяющих оценить степень возврата уровня зернограничных сегрегаций фосфора, поскольку при охлаждении корпуса реактора материал проходит через интервал температур максимальной отпускной хрупкости.

Всё вышесказанное определяет актуальность данной работы, в которой методом оже-электронной спектроскопии проведено измерение концентрации фосфора на границах зерен материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000, подвергнутых облучению и длительной температурной выдержке в составе лучевых и термокомплектов образцов-свидетелей, ускоренному облучению в исследовательском реакторе ИР-8, а также после восстановительного отжига.

Цель работы

Целью данной работы является определение основных закономерностей развития зернограничных сегрегации фосфора и оценка их вклада в изменение механических характеристик облучаемых и необлучаемых элементов корпусов реакторов ВВЭР-1000 вплоть до 60 лет эксплуатации.

Для достижения поставленной цели решались следующие научно – технические задачи:

- анализ литературных данных по физическим закономерностям процесса зернограничной сегрегации фосфора под действием длительных температурных выдержек и нейтронного облучения в сталях и сплавах железа и его влиянию на механические характеристики сталей, используемых для изготовления корпусов реакторов водо-водяного типа и их сварных соединений;
- отбор материалов корпусных сталей в исходном состоянии, после различных по длительности температурных выдержек и/или облучения в условиях эксплуатации реакторной установки;
- разработка методики исследования образцов корпусных сталей с помощью оже-электронной спектроскопии;
- получение экспериментальных зависимостей изменения концентрации фосфора на границах зерен для различных материалов корпусов реакторов, подвергавшихся воздействию эксплуатационных факторов и восстановительных отжигов;

– исследование влияния тонкой структуры границ зерен на процесс зернограницной сегрегации фосфора в корпусных материалах необлучаемых элементов корпуса реактора ВВЭР-1000 при длительной эксплуатации;

– расчетная оценка изменения концентрации фосфора в материалах облучаемых и необлучаемых элементов корпуса реактора с учетом планируемого продления сроков службы до 60 лет.

Научная новизна и практическая значимость работы

1. Впервые в мире проведено систематическое исследование процессов зернограницной сегрегации фосфора в материалах различных элементов корпусов реакторов водо-водяного типа на различных этапах эксплуатации.
2. Получены данные по развитию отпускной хрупкости в необлучаемых элементах корпусов реакторов ВВЭР-1000 под действием длительных выдержек при температуре эксплуатации.
3. Получены данные по распределению фосфора по элементам микроструктуры границы зерна, в частности по поверхности карбидов, что позволило обосновать физическую модель зернограницной сегрегации фосфора при температуре эксплуатации верхней обечайки патрубковой зоны корпуса реактора ВВЭР-1000.
4. Показан значимый эффект облучения на уровень развития зернограницной сегрегации фосфора в материалах образцов-свидетелей корпусов реакторов ВВЭР-1000.
5. Показано, что положение об аддитивности вкладов облучения и термической выдержки, принятое в нормативной документации, не является физически обоснованным с точки зрения процесса зернограницной сегрегации и может привести к недооценке уровня охрупчивания материалов корпуса реактора при использовании ускоренного облучения.
6. Показано, что восстановительный отжиг облученных материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 по предлагаемому НИЦ «Курчатовский институт» режиму приводит практически к полному возврату концентрации фосфора на границах зерен.

Методология и методы исследования

В работе представлены результаты исследования поверхности границ зерен и преципитатов с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Данный метод позволяет определять химический состав элементов на глубине до нескольких атомных монослоев и обладает высокой пространственной разрешающей способностью.

С помощью ОЭС были получены спектры основных примесных и легирующих элементов на поверхности хрупкого межзеренного разрушения и проведены оценки уровня зернограницной сегрегации фосфора в облучаемых и необлучаемых материалах корпусных сталей ВВЭР-1000.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности процесса зернограничной сегрегации фосфора в условиях эксплуатации необлучаемых и облучаемых элементов корпусов реакторов ВВЭР-1000.
2. Особенности протекания процессов зернограничной сегрегации фосфора, обусловленных тонкой структурой границ зерен, в материалах корпусов реакторов ВВЭР-1000 под действием длительной температурной выдержки.
3. Обоснование неконсервативности аддитивного подхода к оценке изменения критической температуры хрупкости облучаемых элементов корпусов реакторов ВВЭР-1000 за счет зернограничного охрупчивания при использовании ускоренного облучения в исследовательских реакторах.
4. Оценки уровня развития зернограничной сегрегации фосфора в корпусных материалах под действием облучения и/или длительной температурной выдержки к концу продленного срока службы с использованием полуэмпирической модели.
5. Оценка влияния восстановительного отжига на уровень зернограничной сегрегации фосфора в металле сварного шва с повышенным содержанием никеля.

Личный вклад автора при выполнении диссертационной работы:

1. Автор принимал активное участие в разработке методики проведения измерений материалов данного типа методом оже-электронной спектроскопии и методики обработки результатов измерений.
2. Автором лично выполнено несколько тысяч измерений концентрации примесных и легирующих элементов на границах зерен образцов сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000 в исходном состоянии, после длительных термических выдержек в составе термокомплектов образцов-свидетелей, после облучения в составе образцов-свидетелей и ускоренного облучения в исследовательском реакторе ИР-8, а также после восстановительного отжига.
3. Автор принимал участие в исследовании распределения фосфора по микроструктурным элементам границы зерна с использованием метода оже-электронной спектроскопии.
4. Автор принимал участие в обработке и анализе экспериментальных результатов и результатов механических испытаний.
5. Автором произведена оценка диффузионных параметров и развития сегрегационных процессов под действием длительных температурных выдержек и облучения с использованием полуэмпирической модели, основанной на модели равновесной сегрегации Маклина.

Степень достоверности и апробация работы

Сформулированные в диссертационном исследовании положения, выводы и рекомендации обоснованы значительным количеством проведенных измерений, результаты которых согласуются с данными, полученными с использованием сканирующей электронной микроскопии и с результатами

механических испытаний. На основании проведенной методической и экспериментальной работы в настоящее время разрабатывается методика предприятия по измерению концентрации фосфора на границах зерен в сталях корпусного типа.

Основное содержание диссертационной работы и ее результатов было доложено на 4 конференциях и полностью отражено в 8 научных работах, которые приведены в конце автореферата.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, изложены научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы цели и решаемые задачи, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных, посвященных исследованию влияния облучения и длительных температурных выдержек на склонность сплавов железа и малоуглеродистых низколегированных сталей к проявлению отпускной хрупкости.

Анализ представленных в литературе экспериментальных данных связанных с определением изменения уровня зернограницных сегрегаций показал, что систематические исследования неупрочающих механизмов в основном металле (ОМ) и металле шва (МШ) корпусных сталей при температурах 290-320 °С ранее не проводились. Также отсутствуют данные связывающие изменение механических характеристик исследуемых материалов с концентрацией примеси (фосфора) по границам зерен при температурах эксплуатации реакторной установки.

Во второй главе изложена разработанная в рамках данной работы методика измерений концентрации фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения методом ОЭС которая включает следующие этапы:

- Поиск подходящего участка хрупкого межзеренного разрушения;
- Исключение из исследуемой области следов скола и крупных преципитатов;
- Правильное ориентирование плоскости фасетки относительно пучка.

Так как концентрация фосфора на поверхности границы зерна (C_p) может зависеть от взаимной ориентации зерен, которые ее образуют и от структурной неоднородности материала, результаты измерений представлены в виде частотных распределений, интервал которых подобран в соответствии с величиной абсолютной погрешности измерений интенсивности оже-пика фосфора, отнормированного на интенсивность оже-пика железа.

Также во второй главе приведены данные по химическому составу (таблица 1) и условиям облучения и термических выдержек (таблица 2) изученных материалов. В работе были проведены исследования образцов-свидетелей ОМ и МШ корпусов реакторов ВВЭР-1000 нескольких АЭС в исходном состоянии, после различных режимов облучения и термических выдержек.

Таблица 1 - Химический состав исследованных материалов

АЭС	Химический состав, вес. %									
	C	Ni	P	Cu	S	Mn	Si	Cr	Mo	V
ОМ реактора-прототипа	0,24	1,07	0,018	0,10	0,04	0,49	0,28	3,30	0,40	-
МШ 1-го блока Балаковской АЭС	0,07	1,88	0,009	0,03	0,010	1,10	0,31	1,72	0,68	
МШ 1-го блока Калининской АЭС	0,04	1,76	0,010	0,04	0,006	0,98	0,28	1,71	0,66	
ОМ 2- блока Калининской АЭС	0,16	1,09	0,006	0,04	0,011	0,43	0,26	2,05	0,51	0,10
МШ 2-го блока Калининской АЭС	0,06	1,64	0,008	0,03	0,008	0,76	0,36	1,72	0,63	-

Таблица 2 - Механические характеристики, условия облучения и температурной выдержки исследованных материалов

Материал	Состояние	$\Delta T_K, ^\circ C$	$R_{p0,2}, MPa$
ОМ реактора-прототипа	260 тыс. ч при 276 $^\circ C$, без облучения	165	612
МШ 2-го блока Калининской АЭС	исходное	0	489
	67 тыс. ч при 320 $^\circ C$, без облучения	34	523
	137 тыс. ч при 320 $^\circ C$, без облучения	22	505
	облучение $F \approx 3,0 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (137 тыс. ч)	51	636
ОМ 2-го блока Калининской АЭС	исходное		–
	67 тыс. ч при 320 $^\circ C$, без облучения	15	–
	137 тыс. ч при 320 $^\circ C$, без облучения	–	–
МШ 1-го блока Калининской АЭС	исходное	0	–
	облучение $F \approx 3 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\phi = 1,8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	69	–
	ускоренное облучение, $F \approx 5 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\phi = 1,8 \times 10^{17} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	64	–
МШ 1-го блока Балаковской АЭС	исходное	0	533
	облучение $F \approx 3 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$	91	626
	облучение $F \approx 3 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ + отжиг 500 $^\circ C$ /100 ч	4 ¹	–

¹ по результатам испытаний образцов мини-Шарпи

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования зернограницных сегрегаций фосфора в корпусных сталях облучаемых и необлучаемых элементов ВВЭР-1000 в различных состояниях.

Влияние длительных изотермических выдержек на уровень зернограничных сегрегаций

В процессе эксплуатации реакторной установки необлучаемые элементы корпусов реакторов ВВЭР-1000, такие как обечайки зоны патрубков, подвергаются длительному термическому воздействию (при температуре 320 °С) в отсутствии облучения.

Исследования термокомплектов (ТК) образцов-свидетелей (ОС) материалов корпусов ВВЭР-1000, проведенные в НИЦ «Курчатовский институт», показали увеличение доли зернограничного разрушения в хрупкой составляющей излома при неизменных размерах и плотности карбидных выделений. Эти данные являются свидетельством протекания зернограничных процессов и отсутствия причин для проявления упрочняющего механизма, хотя именно он считался основным при изменении механических свойств корпусных сталей после длительных изотермических выдержек.

Результаты измерений уровня зернограничной сегрегации образцов-свидетелей температурных комплектов ОМ и МШ 2-го блока Калининской АЭС представлены в виде частотных распределений количества получаемых измерений от концентрации фосфора на поверхности хрупкого разрушения в процентах покрытия монослоем.

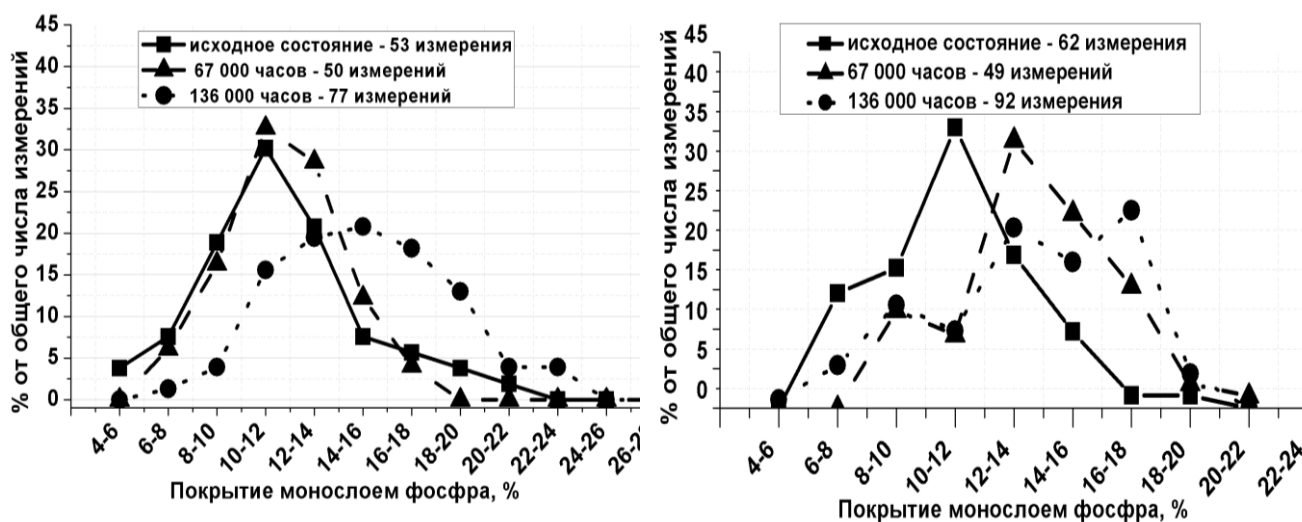


Рисунок 1 – Концентрация фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения ОМ (а) и МШ (б) ТК ОС 2-го блока Калининской АЭС при различных временах выдержки

Согласно полученным результатам изменение концентрации фосфора сопровождается сдвигом правого края распределения в сторону больших значений. Уровень зернограничной сегрегации фосфора в МШ возрастает под действием температуры сильнее, чем в ОМ, что может быть вызвано как повышенным содержанием никеля (основного элемента, способствующего развитию сегрегационных процессов), так и структурной неоднородностью МШ, характеризующейся наличием столбчатых и равноосных зерен. Получены данные, из которых видно, что для термокомплектов МШ 2-го блока

Калининской АЭС концентрация фосфора на границах столбчатых зерен выше, чем на равноосных (рисунок 2).

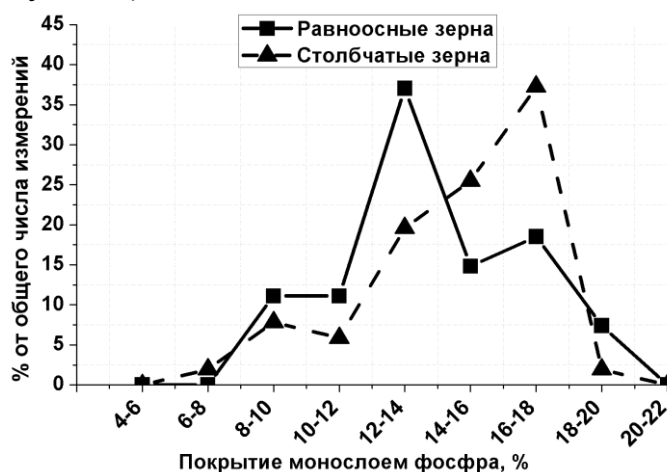


Рисунок 2 – Концентрация фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения МШ ОС 3-го ТК 2-го блока Калининской АЭС по границам столбчатых и равноосных зерен

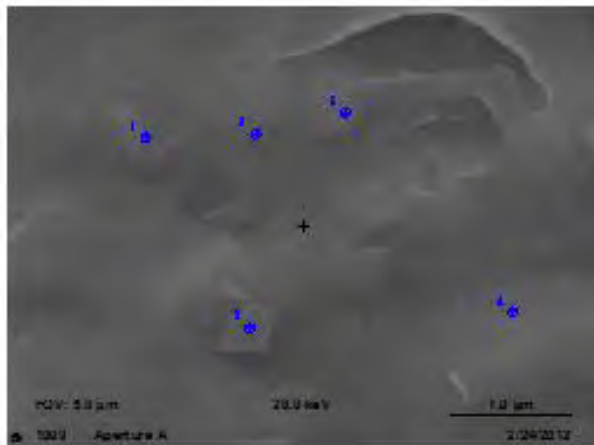
Результаты оценок измерений концентрации фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения ОМ и МШ ТК ОС 2-го блока Калининской АЭС представлены в таблице 3. Поскольку распределения для ОМ имеют симметричный вид, для их количественной характеристики использовались средние значения. В случае несимметричных распределений сложной формы, полученных для МШ, в качестве количественной характеристики использовалось положение максимума.

Таблица 3 - Оценки измерений концентрации фосфора в корпусных сталях 2-го блока Калининской АЭС

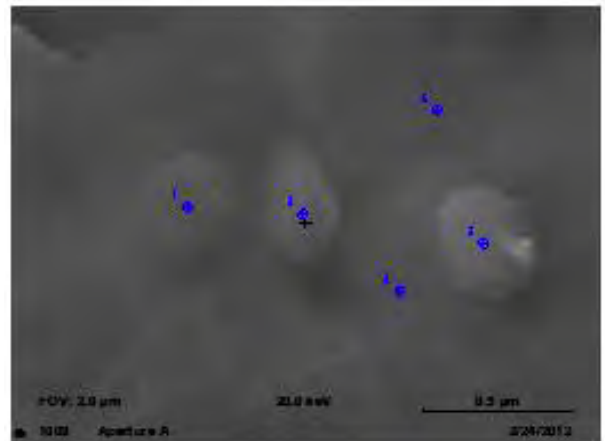
Материал	Исходное состояние	67 000 часов	136 000 часов
% покрытия монослоем фосфора			
ОМ	11	12	15
МШ	11	15	17

Полученные результаты измерений показывают, что длительная изотермическая выдержка при температуре 320 °С приводит к значимым изменениям зернограницной концентрации фосфора по границам зерен.

Как показали расчетные оценки по модели для Маклина равновесной сегрегации, объемная диффузия при температурах эксплуатации ВВЭР-1000 не должна приводить к значимым изменениям C_p , поэтому в данной работе рассмотрена возможность действия неравновесных механизмов. Как показали фрактографические исследования, в процессе изготовления стали на границах зерен образуется значительное число карбидов с характерными размерами в 100-500 нм. На поверхности границ зерен термокомплекта ОС КР ВВЭР-1000 были сняты оже-спектры примесных легирующих элементов в точках, расположенных на карбидных выделениях и рядом с ними (рисунок 3).



а



б

Рисунок 3 – Изображение анализируемых точек на поверхности карбидов и рядом с ними, расположенным по границе зерна ОС ОМ ВВЭР-1000

В таблице 4 приведены интенсивности оже-пиков элементов на поверхности границ зерен ТК ОМ 2-го блока Калининской АЭС. Поскольку условия получения спектров в каждой точке были идентичны, можно сравнивать абсолютные значения их интенсивностей.

Таблица 4 - Интенсивность оже-линий элементов на поверхности границ зерен и карбидных выделений

Точка	Область	I_P	I_C	I_{Cr}	I_{Ni}	I_{Fe}	I_{Mo}
Точка 1 (Рисунок 4 а)	карбид	875	2812	2614	381	14788	761
Точка 2 (Рисунок 4 а)	карбид	1460	2684	4287	371	14956	1082
Точка 3 (Рисунок 4 а)	ГЗ	477	1650	938	382	17046	419
Точка 4 (Рисунок 4 а)	ГЗ	267	661	356	637	22519	355
Точка 5 (Рисунок 4 а)	карбид	747	2309	4963	424	14985	1115
Точка 1 (Рисунок 4 б)	карбид	1025	2929	5295	382	14953	918
Точка 2 (Рисунок 4 б)	карбид	930	2871	5168	776	18052	874
Точка 3 (Рисунок 4 б)	карбид	1035	2241	6134	603	21239	791
Точка 4 (Рисунок 4 б)	ГЗ	705	1095	440	547	17504	558
Точка 5 (Рисунок 4 б)	ГЗ	673	1318	949	489	19008	616

Согласно представленным результатам измерений концентрация фосфора повышена на карбидных выделениях, что может привести к его перераспределению на границу зерна в процессе длительных температурных выдержек.

Результаты механических испытаний (таблица 2) показали, что длительная выдержка термокомплектов при температуре 320 °С не приводит к изменению пределов текучести, выходящему за пределы погрешностей измерений, характерных для данного типа материалов, при этом происходит рост критической температуры хрупкости (T_K). Но для второго и третьего термокомплектов это повышение находится в пределах разбросов, поэтому для оценок изменения T_K при длительной температурной выдержке,

соответствующей продленному сроку службы КР, необходимо построить калибровочную зависимость сдвига T_k от C_p на основании:

- 1) анализа баз данных механических испытаний термокомплектов с проведением дополнительных измерений методом ОЭС;
- 2) механических испытаний четвертых термокомплектов, находившихся в реакторе при температуре 320°C в течение ~200000 ч, с измерением C_p методом ОЭС;
- 3) механических испытаний образцов после охрупчивающей термообработки с измерением C_p методом ОЭС.

В литературе приводится зависимость сдвига критической температуры хрупкости от изменения зернограничной концентрации фосфора для Ст-Мо сталей:

$$\Delta T_k = \left[42 + 78 \cdot \ln \left(\frac{d}{d_0} \right) \right] \cdot \Delta C_p^{\Gamma 3}, \quad (1)$$

где d – размер зерна в мкм, d_0 – характерная величина, равная 1 мкм. При среднем размере зерна 100 мкм для расчетных значений концентрации получим сдвиг T_k на 4 °С на каждый 1% покрытия монослоем фосфора. Это позволяет нам сделать приблизительную оценку сдвига T_k от времени выдержки при температуре 320 °С.

Влияние облучения на уровень зернограничных сегрегации

Известно, что радиационно-стимулированная диффузия приводит к повышению уровня зернограничной сегрегации, но ранее прямые измерения для материалов КР ВВЭР-1000 не проводились. Результаты измерений концентрации фосфора для МШ 2-го блока Калининской АЭС в исходном состоянии, после облучения (при $T=290$ °С) и термических выдержек (при $T=320$ °С) представлены на рисунке 4.

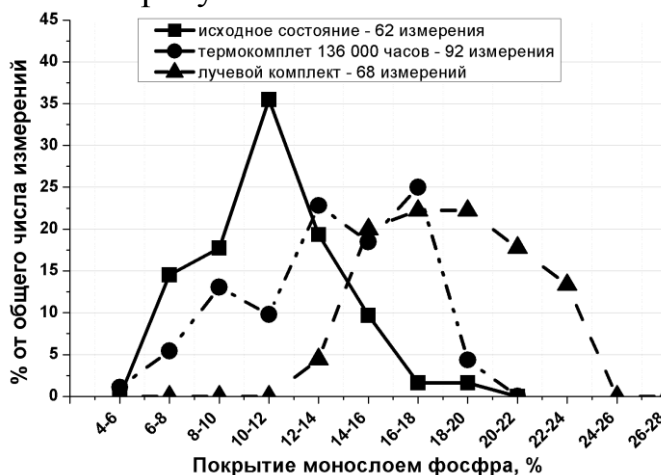


Рисунок 4 – Концентрация фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения МШ ТК ОС Калининской АЭС 2 в различных состояниях

Из рисунка видно, что облучение корпусных материалов приводит к увеличению зернограничной концентрации фосфора как по отношению к исходному состоянию, так и по отношению к термокомплекту.

Оценочные значения уровня зернограничной сегрегации фосфора по максимумам распределений представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Оценки концентрации фосфора в материалах корпусных сталей после облучения и термического воздействия

Материал	Исходное состояние	Термокомплект (136 000 ч.)	Лучевой комплект (136 000 ч.)
	% покрытия монослоем фосфора		
МШ 2-го блока Калининской АЭС	11	17	19

Значимое смещение распределения концентрации фосфора на границах зерен образцов лучевых комплектов по сравнению с образцами температурных комплектов, особенно по положению правого края распределения, свидетельствует о наличии радиационно-стимулированной диффузии фосфора к границам зерен.

На рисунке 5 представлены результаты измерений концентрации фосфора на ГЗ МШ 1-го блока Балаковской АЭС. Показано, что для данного материала облучение также способствует увеличению уровня зернограничной сегрегации, проявляющегося в сдвиге правого края распределения в область больших значений концентраций. Результаты измерений (максимумы частотных распределений) приведены в таблице 7.

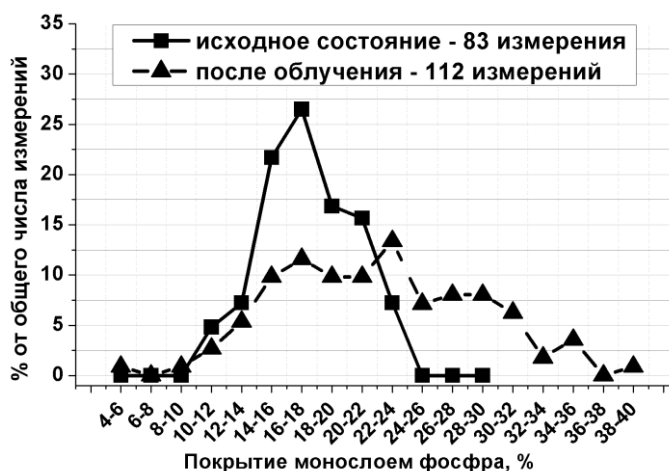


Рисунок 5. – Концентрация фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения МШ Балаковской АЭС 1 в различных состояниях

Таблица 7 - Оценки измерений уровня зернограничной концентрации фосфора

Материал	Исходное состояние	Лучевой комплект
	% покрытия монослоем фосфора	
МШ 1-го блока Балаковской АЭС	18	23

Полученные результаты показывают, что изменение зернограничной концентрации фосфора в процессе облучения сопровождается не только

сдвигом максимума распределения, но и его уширением относительно исходного состояния.

Несмотря на то, что подобный результат кажется очевидным, ранее для КР ВВЭР-1000 он получен не был, а литературные данные показывают, что облучение не всегда приводит к значимому изменению концентрации фосфора на границе зерна.

Влияние температуры и облучения на общий сдвиг критической температуры хрупкости

Единственным способом прогнозирования изменений механических свойств корпусных сталей после облучения до больших флюенсов, соответствующих продленному сроку службы, является ускоренное облучение образцов в исследовательских реакторах.

Согласно нормативным документам для консервативной оценки охрупчивания материалов корпусов реакторов принят подход, основанный на аддитивности вкладов облучения и температурного воздействия:

$$\Delta T_k(F,t) = \Delta T_F(F) + \Delta T_t(t) + \delta T_k, \quad (2)$$

где δT_k – запас на неоднородность свойств.

В соответствии с ПНАЭ Г-7-002-86 зависимость $\Delta T_F(F)$ имеет вид:

$$\Delta T_F(F) = A_F \cdot \left(\frac{F}{F_0}\right)^m, \quad (3)$$

где A_F – коэффициент радиационного охрупчивания.

$$\Delta T_t(t) = \left(\Delta T_t^{inf} + b_T \cdot \exp\left(\frac{t_T - t}{t_{OT}}\right) \right) \cdot th\left(\frac{t}{t_{OT}}\right), \quad (4)$$

где ΔT_t^{inf} – сдвиг критической температуры хрупкости при $t \rightarrow \infty$;

b_T, t_{OT}, t_T - константы материала, зависящие от температуры старения.

На рисунке 6 представлены изменения концентрации фосфора на границах зерен лучевого комплекта и ускоренно дооблученного термокомплекта образцов-свидетелей МШ 1-го блока Калининской АЭС.

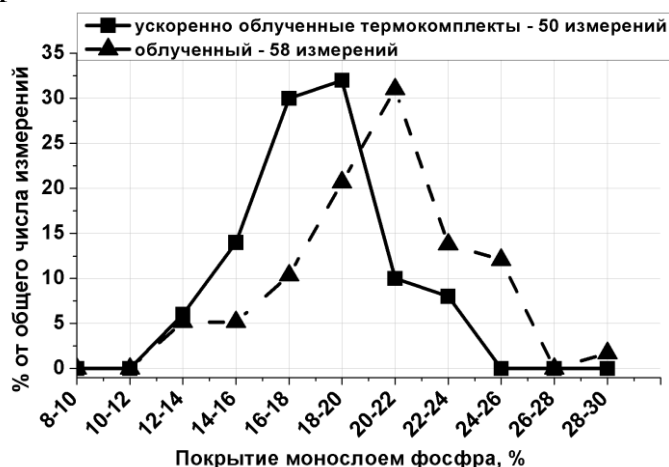


Рисунок 6 – Концентрация фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения ОС МШ 1-го блока Калининской АЭС в различных состояниях

Концентрационное распределение для ОС термокомплектов, которые в течение 126 000 часов находились при температуре 320 °С и затем были ускоренно дооблучены до большего значения флюенса в реакторе ИР-8 ($F \approx 5 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\phi = 1,8 \times 10^{17} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$) находится левее, чем лучевой комплект ОС ($F \approx 3 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $\phi = 1,8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Оценка концентраций для каждого состояния приведена в таблице 8.

Таблица 8 - Оценки измерений уровня зернограничной концентрации фосфора

Материал	Термокомплект + ускоренное облучение в ИР-8	Лучевой комплект
	% покрытия монослоем фосфора	
МШ 1-го блока Калининской АЭС	19	22

Полученные результаты показывают, что в образцах лучевых комплектов происходит значимое увеличение уровня зернограничной сегрегации фосфора. Согласно результатам механических испытаний сдвиги критической температуры хрупкости исследуемых образцов не отличаются в пределах погрешности измерений. Несмотря на то, что разница во флюенсах значительна, в случае ускоренного облучения образцов термокомплекта уровень сегрегации фосфора значительно ниже, чем в случае лучевого комплекта. Таким образом, если учитывать радиационно-стимулированное зернограничное охрупчивание, применимость аддитивного подхода не подтверждается полученными данными.

Полученные данные показывают, что длительность ускоренного облучения недостаточна для заметного проявления процессов, приводящих к зернограничной сегрегации фосфора. Это необходимо принимать во внимание путем введения поправок на время облучения, полученных с помощью анализа базы данных испытаний ОС и ускоренно-облученных образцов.

Влияние отжига на восстановление свойств корпусных материалов ВВЭР-1000

Для восстановления свойств материала КР с высоким содержанием никеля ИРМТ КЦЯТ НИЦ «Курчатовский институт» предложил режим отжига 565 °С в течение 100 часов с последующим медленным охлаждением. Поскольку при охлаждении материал проходит через интервал температур максимальной отпускной хрупкости, необходимо убедиться, что отжиг по этому режиму не приводит к повышению концентрации фосфора на границах зерен, что при повторном облучении может вызвать значительное зернограничное охрупчивание.

В материале МШ 1-го блока Балаковской АЭС были измерены уровни зернограничной концентрации фосфора в исходном, облученном и отожженном состояниях (рисунок 7).



Рисунок 7 – Концентрация фосфора на поверхности хрупкого межзеренного разрушения МШ 1-го блока Балаковской в различных состояниях

Как было отмечено выше, облучение привело к значительному уширению распределения за счет сдвига правого края. Отжиг привел к снижению ширины распределения практически до исходного значения и значительному возврату положения максимума. Результаты оценок измерений, определяемых по положению максимумов распределений, представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Оценки измерений уровня зернограничной концентрации фосфора

Материал	Исходное состояние	Отожженное	Лучевой комплект
	% покрытия монослоем фосфра		
МШ 1-го блока Балаковской АЭС	17	19	23

Разница уровней зернограничной концентрации фосфора отожженных образцов по сравнению с исходным состоянием связана с тем, что основной процесс сегрегации происходит, по-видимому, при медленном охлаждении с температуры конечной термообработки которая в первом случае составляет 565 °С, а во втором – 650 °С. При этом, равновесная концентрация фосфора на границе зерна при 565°С составляет 8-9 ат. %, а при 650°С – 5-6 %, т.е. в первом случае процесс сегрегации фосфора начинается с более высокого значения.

В четвертой главе приведена оценка кинетики сегрегации примеси облучаемых и необлучаемых элементов КР.

На основании полученных в главе 3 результатов в настоящее время разрабатывается новая модель, в которой неравновесные механизмы, связанные со структурой ГЗ, являются основными при термическом охрупчивании при температуре 320 °С. Модель основана на том, что в процессе изготовления стали образуется большое количество карбидов на поверхности границ зерен и в процессе эксплуатации реакторной установки идет перераспределение фосфора с их поверхности на поверхность границы зерна.

В данной работе оценка кинетики проведена с использованием функциональной зависимости Маклина, где диффузионные параметры подбирались эмпирически на основании результатов экспериментов:

$$C_p(t) = B + (C - B) \cdot (1 - \exp(-A^2 \cdot t) \cdot \operatorname{erfc}(A \cdot \sqrt{t})) \quad (3)$$

где $C_p(t)$ – концентрация фосфора на границе зерна на момент времени t ;
 B – концентрация фосфора на границе зерна в начальный момент времени;
 C – равновесная концентрация фосфора при заданной температуре;

A – диффузионный параметр: $A = \frac{2 \cdot \sqrt{3600 \cdot D}}{\alpha \cdot \eta}$

α - ширина границы зерна;

η - коэффициент обогащения фосфором;

D - коэффициент диффузии фосфора.

В третьей главе были получены оценки концентрации фосфора для материалов термокомплектов ОС ОМ 2-го блока Калининской АЭС (таблица 3) и для лучевых комплектов ОС МШ 2-го блока Калининской АЭС (таблица 6) и МШ 1-го блока Балаковской АЭС (таблица 7). Так как в необлучаемых элементах КР (обечайки зоны патрубков) концентрация фосфора может достигать значений в два раза превышающих значения для образцов ТК, с учетом подобранных диффузионных параметров была сделана поправка на большее содержание фосфора в стали. Полученные зависимости изменения уровня зернограницной концентрации фосфора к концу продленного срока службы для термокомплектов ОМ КР 2-го блока Калининской АЭС (0,008 вес. % фосфора) и материалов обечаек патрубка (0,014 вес. % фосфора), которые представлены на рисунке 8.

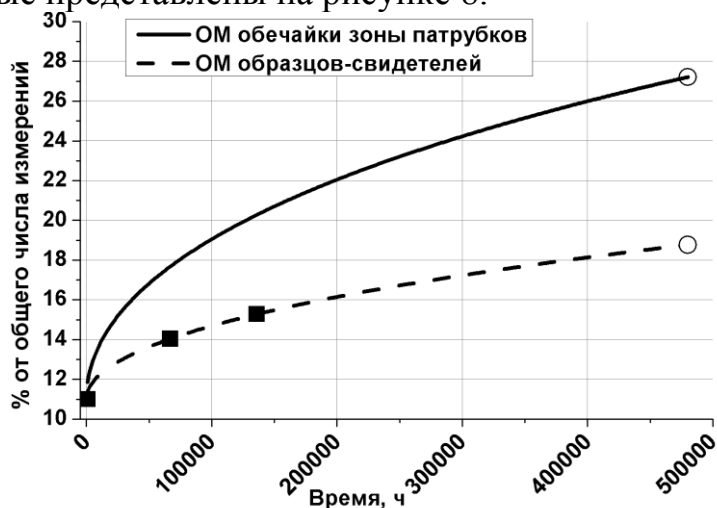


Рисунок 8 – Оценка кинетики зернограницной сегрегации фосфора в необлучаемых элементах ОМ КР 2-го блока Калининской АЭС по функциональной зависимости Маклина

В таблице 9 представлены оценочные значения концентрации фосфора в исходном состоянии и после 60 лет эксплуатации.

Таблица 9 - Оценки измерений концентрации фосфора в необлучаемых элементах ОМ КР 2-го блока Калининской АЭС к концу продленного срока службы

Время выгрузки, ч	ОМ термокомплектов образцов-свидетелей	ОМ обечаек зоны патрубков
	% покрытия монослоем фосфора	
Исходное состояние	11	11
480 000	19	27

Данные, полученные по лучевым комплектам образцов-свидетелей 1-го блока Балаковской АЭС и 2-го блока Калининской АЭС были описаны функциональной зависимостью Маклина, где диффузионные параметры также подбирались с использованием результатов измерений (рисунок 9).

Согласно модели радиационно-стимулированной диффузии облучение повышает концентрацию точечных дефектов и их комплексов в стали, что способствует повышению диффузионной подвижности примесных и легирующих элементов. Так как стенка КР располагается дальше от активной зоны, чем ОС, с учетом поправки на изменившуюся плотность потока быстрых нейтронов был произведен расчет диффузионных параметров путем введения «эффективной температуры», описанной в литературе.

На основании полученных расчетных результатов были построены графики зависимости уровня зернограничной концентрации фосфора в МШ стенки корпуса реактора в зависимости от времени эксплуатации станции.

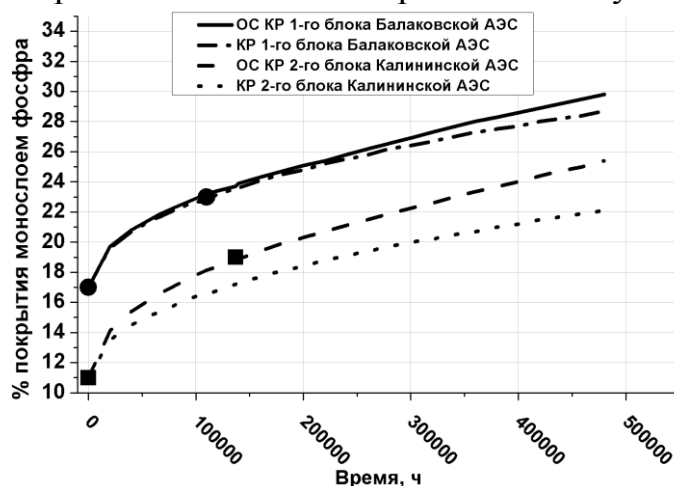


Рисунок 9 – Оценка кинетики зернограничной сегрегации фосфора облучаемых элементов МШ КР 2-го блока Калининской АЭС и МШ КР 1-го блока Балаковской АЭС функциональными зависимостями Маклина

Полученные зависимости позволяют оценить изменения концентрации фосфора к 60 годам эксплуатации (таблица 10).

Таблица 10 - Оценки измерений концентрации фосфора

Время выгрузки, ч	МШ 2-го блока Калининской АЭС	МШ 1-го блока Балаковской АЭС
	% покрытия монослоем фосфора	
Исходное состояние	11	17
480 000	22	29

Полученные данные показывают, что температурные выдержки материалов с объемным содержанием фосфора 0,014 масс. % могут привести к большему изменению уровня зернограничной сегрегации, чем облучение ОС с содержанием 0,008 масс. % фосфора при меньшей температуре (320°C и 290°C, соответственно). При этом в случае лучевых комплектов на деградацию свойств помимо сегрегационных процессов влияют и упрочняющие механизмы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены прямые экспериментальные измерения концентрации фосфора и легирующих элементов на ГЗ образцов-свидетелей материалов КР ВВЭР-1000, подвергшихся нейтронному облучению и/или длительной температурной выдержке, сделаны оценки уровня зернограничной сегрегации фосфора для облучаемых и необлучаемых элементов корпуса ВВЭР-1000 при продлении сроков службы до 60 лет.

При этом:

- Разработана методика исследования поверхности хрупкого межзеренного разрушения образцов корпусных сталей с помощью оже-электронной спектроскопии;
- Показано, что в процессе длительных изотермических выдержек термокомплектов ОМ и МШ уровень зернограничной сегрегации фосфора растет с увеличением времени выдержки;
- Показано влияние микроструктуры стали и тонкой структуры границы зерна на развитие зернограничной сегрегации фосфора при длительных изотермических выдержках при температуре эксплуатации необлучаемых элементов КР;
- Проведена расчетная оценка изменения уровня зернограничной сегрегации в необлучаемых элементах корпуса (обечайка патрубковой зоны) при продлении срока службы до 60 лет, показавшая, что при повышенном содержании фосфора зернограничное охрупчивание способно ухудшить механические характеристики корпусных сталей ВВЭР-1000;

- Показано что нейтронное облучение образцов-свидетелей МШ КР ВВЭР-1000 дает значимый вклад в процесс зернограничной сегрегации фосфора за счет радиационно-стимулированной диффузии;
- С помощью модели радиационно-стимулированной диффузии сделаны оценки изменений уровня зернограничной сегрегации в облученных материалах КР ВВЭР-1000 с высоким содержанием никеля к окончанию продленного срока службы реактора;
- Показано, что нормативная зависимость определения сдвига критической температуры хрупкости не учитывает вклада зернограничного охрупчивания, что при использовании ускоренного облучения может привести к неконсервативной оценке;
- Показана эффективность отжига по режиму $565^{\circ}\text{C}/100$ часов с медленным охлаждением при восстановлении исходного значения уровня зернограничных сегрегаций в материалах КР с высоким содержанием никеля.

Публикации по теме диссертации:

1. Доклад «Сегрегации фосфора в корпусных сталях с высоким содержанием никеля, подвергшихся длительной температурной выдержке» авторов М.А. Салтыкова, О.О. Забусова, Д. А. Мальцева, С.В. Федотовой на Конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам – 2011 (16-17 марта, 2011 г., ОАО ОКБ «ГИДРОПРЕСС», г. Подольск), (Сборник тезисов на компакт-диске).
2. Доклад «Структурные параметры, влияющие на склонность к развитию отпускной хрупкости теплостойких сталей при длительной эксплуатации изделий из них» авторов Б.А. Гуровича, Е.А. Кулешовой, О.О. Забусова, С.В. Федотовой, А.С. Фролова, Д.А. Мальцева, М.А. Салтыкова на 9-й международной научно-технической конференции “Современные металлические материалы и технологии” г. Санкт-Петербург, 21-25 июня 2011г. с. 327
3. Радиационно-индуцированные структурные эффекты, наблюдаемые в сталях корпусов реакторов ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации, восстановительного отжига и повторного ускоренного облучения авторов Б.А. Гуровича, Е.А. Кулешовой, О.О. Забусова, С.В. Федотовой, К.Е. Приходько, А.С. Фролова, Д.А. Мальцева, М.А. Салтыкова. Известия вузов. Ядерная энергетика. №3 2011, с 3-13.
4. Доклад «Структурные исследования термокомплектов сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000» авторов Б.А. Гуровича, Е.А. Кулешовой, Д.А. Мальцева, О.О. Забусова, М.А. Салтыкова на 12 международной конференции Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС г. Санкт-Петербург 5-8 июня 2012г., ЦНИИ КМ Прометей, с. 190.
5. Структурные исследования стали 15Х2НМФАА и ее сварных соединений после длительных термических выдержек и облучения при рабочей температуре корпуса реактора авторов Б.А. Гуровича, Е.А. Кулешовой, Д.А. Мальцева, С.В. Федотовой, А.С. Фролова, О.О. Забусова, М.А. Салтыкова. Известия вузов. Ядерная энергетика. №4 2012, с 110-121.
6. Influence of structural parameters on the tendency of VVER-1000 reactor pressure vessel steel to temper embrittlement. B.Gurovich, E.Kuleshova, O.Zabusov, S.Fedotova, A.Frolov, M.Saltykov, D.Maltsev. J. Nucl. Mat., 435, (2013), p.25-31.
7. Особенности микроструктуры поверхности разрушения материалов корпусов реакторов ВВЭР–1000 М.А. Салтыков, О.О. Забусов, Б.А. Гурович, М.А. Артамонов, А.П. Дементьев, Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, Д.А. Журко Вопросы атомной науки и техники, серия Материалы реакторов на тепловых нейтронах, №2 2013с. 75-81.
8. 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 Вопросы атомной науки и техники 2012, серия «Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах», №2 2013с. 82-89.