

На правах рукописи



**ЛАВРУХИНА Зинаида Валерьевна**

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСНЫХ И  
ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИЦАХ ЗЁРЕН СТАЛЕЙ КОРПУСОВ  
РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000 ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ  
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ**

Специальность: 01.04.01 - Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Москва 2016**

Работа выполнена в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

**Научный руководитель:** *Кулешова Евгения Анатольевна*  
доктор технических наук, доцент  
Главный научный сотрудник  
Курчатовского ядерно-технологического комплекса  
НИЦ «Курчатовский институт»

**Официальные оппоненты:** *Разумовский Игорь Михайлович,*  
доктор физико-математических наук, профессор  
Главный научный сотрудник ОАО «Композит»  
*Печенкин Валерий Александрович,*  
кандидат физико-математических наук  
Начальник лаборатории ГНЦ РФ – ФЭИ

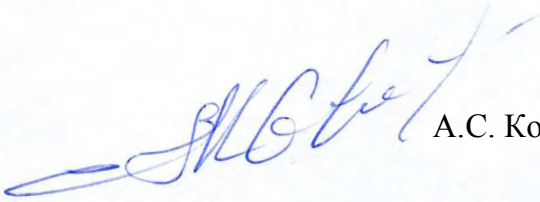
**Ведущая организация:** «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита диссертации состоится «20» 09 2016 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 520.009.06 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте [www.nrcki.ru](http://www.nrcki.ru)

Автореферат разослан «  » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук



А.С. Колокол

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время одним из приоритетных направлений модернизации российской экономики является развитие атомной энергетики, которое предусматривает не только строительство новых АЭС, но и продление срока эксплуатации действующих энергоблоков. Для реакторных установок типа ВВЭР-1000 рассматривается возможность продления срока службы до 60 лет и более. Лимитирующим элементом ядерно-энергетической установки при продлении срока службы является корпус реактора (КР) в силу его несменяемости. Вследствие этого обоснование возможности продления ресурса ядерного энергоблока, главным образом, включает обоснования работоспособности сталей КР. Это, в свою очередь, требует понимания механизмов их деградации под воздействием эксплуатационных факторов: рабочей температуры и облучения. Одним из механизмов радиационного охрупчивания стали является неупрочняющий механизм, обусловленный развитием сегрегационных процессов в границах зерен (ГЗ), которое может приводить к хрупкому зернограничному разрушению КР. Для сталей КР ВВЭР-1000 этот механизм вносит тем больший вклад, чем больше время эксплуатации КР, поскольку скорость накопления зернограничных примесей определяется механизмом диффузионного транспорта.

Для надежной оценки и прогноза развития процесса сегрегации необходимо иметь как надежную методику измерения химического состава ГЗ, так и количественную физическую модель, описывающую кинетику накопления примеси в ГЗ, учитывающую особенности структуры материалов КР и условий эксплуатации. Исследования образцов-свидетелей (ОС) КР ВВЭР-1000 после различных по времени выдержек под облучением в действующих реакторах дают наиболее адекватную картину изменения состава ГЗ и позволяют получить надежные данные для прогноза кинетики накопления примесей в сталях КР на продлеваемый период. ОС размещаются как напротив активной зоны (лучевые комплекты), так и выше активной зоны (температурные комплекты). Исследование обоих типов комплектов ОС позволяет выявить эффекты длительного влияния рабочей температуры и облучения на радиационно-стимулированную диффузию примесей и их накопление в ГЗ. Для оценки эффекта флакса и повышения достоверности прогноза ресурсоспособности сталей для сроков эксплуатации, превышающих проектный, были проведены дополнительные исследования кинетики образования сегрегаций в образцах, ускоренно облучённых в исследовательских реакторах.

Актуальность данной работы следует из необходимости решения практически важной проблемы: разработка научно обоснованных критериев для оценки ресурса сталей КР ВВЭР-1000 при длительной эксплуатации. Достоверность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, обеспечивалась совместным использованием современных методов

исследования, таких как количественная оже-электронная спектроскопия (ОЭС), аналитические методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии (АЗТ).

### **Цели и задачи исследования**

Целью работы является разработка методики количественных ОЭС исследований примесных и легирующих элементов в ГЗ сталей КР ВВЭР-1000, применение разработанной методики для проведения широкого круга исследований ОС сталей КР ВВЭР-1000 и создание обобщённой базы данных полученных экспериментальных результатов, разработка кинетической модели сегрегации примесей в ГЗ для сталей КР, обеспечивающей адекватное описание полученных экспериментальных данных во всем исследованном диапазоне воздействия эксплуатационных факторов. Дополнительной задачей являлась оценка влияния неупрочняющего механизма на общее радиационное охрупчивание сталей КР ВВЭР-1000 под воздействием эксплуатационных факторов.

Для реализации этой цели необходимо решение следующих задач:

- Уточнить и дополнить методику определения уровня зернограничных сегрегаций примесных и легирующих элементов на базе ОС сталей КР ВВЭР-1000 в характерных для них условиях эксплуатации.
- Разработать кинетическую модель, учитывающую реальную структуру и эксплуатационные параметры, характерные для сталей КР ВВЭР-1000 при длительном сроке их эксплуатации, на базе сравнительного анализа существующих моделей кинетики накопления примесей в ГЗ сталей.
- Экспериментально исследовать уровень зернограничных сегрегаций и создать расширенную базу данных состава ГЗ для основного металла (ОМ) и металла сварного шва (МШ) ОС сталей КР ВВЭР-1000 под воздействием рабочей температуры и реакторного облучения.
- Провести анализ полученной базы данных для выявления особенностей корреляций для ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 между примесными и легирующими элементами, сегрегирующими в ГЗ.
- Оценить кинетику зернограничного накопления фосфора в ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 под воздействием эксплуатационных факторов в течение 60 лет и более на основе экспериментальных данных.
- Установить взаимосвязь между сдвигом критической температуры хрупкости  $\Delta T_K$  и уровнем накопления зернограничных сегрегаций примесных и легирующих элементов и оценить влияние неупрочняющего механизма на общее радиационное охрупчивание сталей КР ВВЭР-1000 при длительном сроке эксплуатации.
- Сделать предварительный прогноз накопления зернограничных сегрегаций в ГЗ на

продленный до 60-80 лет срок эксплуатации для МШ как элемента КР, наиболее подверженного зернограничному охрупчиванию под воздействием облучения при рабочей температуре.

### **Научная новизна работы**

- впервые применительно к сталям КР ВВЭР-1000 разработана кинетическая модель зернограничных сегрегаций примесей, учитывающая их реальную структуру и эксплуатационные параметры при длительном сроке их эксплуатации;
- создана расширенная база данных результатов ОЭС исследований элементного состава ГЗ ОС ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 в состояниях: исходном, после длительного (до ~200 тыс. ч) термического воздействия и облучения при рабочей температуре КР ВВЭР-1000, а также после ускоренного облучения в исследовательском реакторе. База данных в дальнейшем будет дополнена с целью прогноза изменений элементного состава ГЗ на срок свыше проектного по мере поступления новых выгрузок комплектов ОС;
- впервые на основе расширенной базы данных по результатам ОЭС исследований ОС МШ КР ВВЭР-1000 в различных состояниях экспериментально показано наличие положительной корреляции между содержанием фосфора и никеля в ГЗ МШ при отсутствии такой корреляции для ГЗ ОМ;
- впервые экспериментально установлено для ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 наличие отрицательной корреляции между содержанием фосфора и активного (не связанного в карбиды) углерода в ГЗ;
- установлены особенности сегрегации в ГЗ образцов сталей, ускоренно облученных в исследовательском реакторе, по сравнению с ОС;
- впервые экспериментально установлена корреляция между изменением суммарного содержания фосфора и никеля в ГЗ и  $\Delta T_K$ , свидетельствующая о вкладе неупрочняющего механизма в радиационное охрупчивание МШ КР ВВЭР-1000;
- впервые экспериментально показано, что большее радиационное охрупчивание МШ с повышенным содержанием никеля по сравнению с ОМ обусловлено большим вкладом неупрочняющего механизма для МШ вследствие совместной сегрегации никеля и фосфора в ГЗ.

### **Практическая значимость работы**

- уточненная и дополненная методика определения уровня зернограничных сегрегаций примесных и легирующих элементов на базе ОС ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 в характерных для них условиях эксплуатации позволила проводить более полный анализ элементного состава (как по примесным, так и по легирующим элементам) ГЗ, а также объяснить дополнительный отрицательный вклад повышенного содержания никеля в радиационное охрупчивание МШ. Методики измерения зернограничных сегрегаций предложенным

методом сертифицированы в соответствии с ГОСТ;

- разработанная применительно к сталям КР ВВЭР-1000 кинетическая модель зернограницных сегрегаций примесей, учитывающая их реальную структуру и эксплуатационные параметры при длительном сроке их эксплуатации, позволила уточнить прогноз накопления зернограницных сегрегаций на продленный срок эксплуатации;
- установленные особенности сегрегирования в ГЗ образцов МШ, облученных с высоким флаксом, позволяют повысить надежность опережающего прогнозирования радиационного охрупчивания сталей КР ВВЭР-1000 по результатам ускоренного облучения;
- предложенный предварительный прогноз изменения уровня зернограницных сегрегаций на продленный период службы на базе данных ОС, показывает, что процесс сегрегирования продолжается в течение 60 лет и более, что требует учета вклада зернограницных сегрегаций в общее радиационное охрупчивание сталей при их эксплуатации до 60-80 лет.

### **Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов**

Сформулированные в диссертационном исследовании положения, выводы и рекомендации обоснованы большой базой полученных методом ОЭС экспериментальных результатов, подтвержденных результатами комплексных структурных исследований высокоразрешающими аналитическими методами исследования материалов КР ВВЭР-1000, а также результатами механических испытаний.

### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту**

- методика элементного анализа ГЗ применительно к сталям КР ВВЭР, позволяющая определить концентрации примесных и легирующих элементов в относительных атомных процентах, а также в долях монослоя;
- разработанная кинетическая модель зернограницной сегрегации примеси, учитывающая микроструктуру сталей КР ВВЭР-1000 и воздействие эксплуатационных факторов;
- расширенная база данных результатов ОЭС элементного состава ГЗ ОС ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 в состояниях: исходном, после длительного (до ~200 тыс. ч) термического воздействия и облучения с различным флаксом при рабочей температуре КР ВВЭР-1000;
- наличие положительной корреляции между концентрациями фосфора и никеля в ГЗ в образцах МШ и отсутствие такой корреляции в ГЗ ОМ;
- наличие отрицательной корреляции между содержанием фосфора и не связанного в карбидах углерода в ГЗ сталей КР ВВЭР-1000;
- наличие корреляции между изменением суммарного содержания фосфора и никеля в ГЗ и  $\Delta T_K$  для МШ КР ВВЭР-1000;
- наличие определяющего вклада неупрочняющего механизма в эффект флакса для МШ КР ВВЭР-1000.

### **Личный вклад автора**

- автор лично оптимизировал метод обработки результатов количественного оже-анализа ГЗ сталей КР, позволяющий определять содержание фосфора в ГЗ как в % покрытия монослоем, так и в относительных атомных %;
- автор внес существенный вклад в разработку кинетической модели зернограничной сегрегации примеси, учитывающей макроструктуру сталей КР ВВЭР-1000 и воздействие эксплуатационных факторов;
- автор лично создал и проанализировал расширенную базу данных результатов ОЭС исследований элементного состава ГЗ ОС ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 в различных состояниях;
- автор лично экспериментально установил наличие положительной корреляции между концентрациями фосфора и никеля в ГЗ образцов МШ и отсутствие такой корреляции в ГЗ ОМ;
- автор лично экспериментально установил наличие отрицательной корреляции между содержанием фосфора и не связанного в карбидах углерода в ГЗ сталей КР ВВЭР-1000;
- автор лично экспериментально установил наличие корреляции между изменением суммарного содержания фосфора и никеля в ГЗ и  $\Delta T_k$  МШ КР ВВЭР-1000;
- автор лично предложил предварительный прогноз изменения уровня зернограничных сегрегаций на продленный период службы до 60-80 лет на базе данных ОС.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 168 наименований, содержит 126 страниц, 15 таблиц и 45 рисунков.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 статьях и докладах, среди которых 2 публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК. Материалы докладывались и обсуждались на 9 международных и всероссийских конференциях.

### **Публикации**

Список основных публикаций приведён 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 «Проблема обратимой отпусковой хрупкости сталей корпусов водородных реакторов и методы определения сегрегаций в границах зерен. Литературный обзор»** проведен анализ научно-технической литературы, который показывает, что сегрегация примесей в ГЗ сталей КР указывает на наличие неупрочняющего механизма, деградации механических свойств и, наряду с действием упрочняющего механизма, определяет степень радиационного охрупчивания материала КР под воздействием эксплуатационных факторов. В заключении делается вывод, что исследование процессов сегрегации примесей в ГЗ методом ОЭС корпусных реакторных сталей остается на данный момент важной задачей, напрямую связанной с вопросами оценки остаточного ресурса КР и сроков его безопасной эксплуатации. Данная задача является особенно актуальной и не до конца исследованной при изучении охрупчивания материала МШ КР ВВЭР-1000 с повышенным содержанием никеля, который по имеющимся в литературе данным, способствует зернограничному охрупчиванию сталей КР ВВЭР-1000.

Для выяснения особенностей охрупчивания сталей КР ВВЭР-1000 необходимо было создание адекватной для исследуемых материалов кинетической модели зернограничной сегрегации, а также методики определения уровня зернограничных сегрегаций примесных и легирующих элементов.

**Во второй главе «Материалы и методы исследования»** приведен химический состав исследованных материалов и описание методик исследований, использованных в работе.

Исследованы материалы тепловых и лучевых комплектов ОС КР ВВЭР-1000 с различными временами термических выдержек (до ~195 тыс. ч), а также облученные до флюенса  $\sim 65 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ . Химический состав исследованных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследованных материалов КР ВВЭР-1000 (в масс. %).

Материал	Марка	C	Ni	P	Cu	S	Mn	Si	Cr	Mo	V
ОМ-1	15X2НМФАА	0,16	1,09	0,006	0,04	0,011	0,43	0,3	2,05	0,51	0,10
ОМ-2		0,17	1,28	0,006	0,05	0,012	0,43	0,24	2,02	0,54	0,10
ОМ-3	25X32НМ “Реактор 27”	0,25	1,07	0,018	0,10	0,040	0,47	0,31	3,30	0,37	-
МШ-1	Св-10ХГНМАА	0,07	1,61	0,006	0,06	0,013	0,81	0,33	1,78	0,58	0,03
МШ-2		0,06	1,63	0,005	0,05	0,007	0,97	0,29	2,01	0,61	0,01
МШ-3		0,06	1,89	0,007	0,03	0,019	0,99	0,33	1,74	0,67	0,01
МШ-4		0,07	1,73	0,008	0,03	0,012	0,98	0,30	1,72	0,63	0,02

Исследования структуры материалов КР ВВЭР-1000 в различных состояниях проводили следующими методами:

- ОЭС (для выявления уровня зернограничных сегрегаций) с помощью сканирующего оже-электронного спектрометра Auger Nanoprobe 700, PHI-Ulvac (США–Япония). Обработку оже-спектров проводили с помощью программы MultiPack (PHI-Ulvac). Первичные спектры дифференцировали со сглаживанием по 9 точкам и сравнивали с эталонными спектрами;



- трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ, для исследования упрочняющего механизма радиационного охрупчивания, обусловленного образованием радиационно-индуцированных преципитатов и радиационных дефектов);
- АЗТ (для дополнительного исследования фазового состава и визуализации состава ГЗ) с использованием установки FEI Helios Nanolab 600.

Наиболее полно проведены исследования сегрегаций на поверхностях разрушения по ГЗ методом ОЭС. Для количественной обработки результатов измерений ОЭС в настоящей работе были использованы две методики: упрощённая, позволяющая выразить содержание фосфора в ГЗ в долях монослоя, а также методика, позволяющая оценить атомные концентрации всех обнаруженных в ГЗ элементов. Последняя является развитием стандартной методики количественного оже-анализа РНИ-Ulvac, и была адаптирована автором данной работы для анализа состава сегрегаций в ГЗ КР ВВЭР. Используемые в работе методики ОЭС сертифицированы в соответствии с ГОСТ<sup>1</sup>.

*Упрощенная методика.* Применялась стандартная методика для случая сегрегации фосфора на границы железной матрицы, при этом получали содержание фосфора  $C_P$  в ГЗ в долях монослоя согласно формуле (1):

$$C_P = K_{PM} \frac{I_P}{I_{Fe}} \quad (1)$$

где:  $I_P$ ,  $I_{Fe}$  – интенсивности пиков элементов фосфора ( $P$ ) и железа ( $Fe$ ). Величина матричного коэффициента  $K_{PFe}$  для элемента  $P$ , накапливающегося на ГЗ стали, определяли из литературных данных.

*Методика общего элементного анализа поверхности, адаптированная в НИЦ «Курчатовский институт».* Относительную атомную концентрацию каждого обнаруженного методом ОЭС элемента определяли по стандартной методике ОЭС, используемой фирмой РНИ-Ulvac и адаптированной в НИЦ «Курчатовский институт» для наиболее полного и информативного анализа поверхностей хрупкого разрушения по ГЗ образцов сталей КР. Эта методика основана на использовании дифференциальных оже-спектров, при этом для анализа выбирают только те линии элементов, интенсивность (амплитуда) которых не искажена наложением линий других элементов. Концентрацию каждого из обнаруженных в ГЗ химических элементов  $C_A$  определяют в соответствии с формулой:

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}} \cdot 100 \text{ [at \%]} \quad (2)$$

где:  $I_A$ ,  $I_i$  – интенсивности пиков элемента  $A$  и  $i$ -го элемента,  $S_i$  – коэффициенты элементной чувствительности выбранных пиков.

---

<sup>1</sup> Разработка методики количественного оже-анализа выполнена под руководством д.ф.-м.н. А.Н. Ходана

Поскольку результаты оже-исследований содержания фосфора выражают различным способом: % доля "монослоя фосфора" в упрощенной методике, и % относительного атомного содержания элемента в расширенной методике, используемой в настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт», было необходимо установить соотношение между этими единицами измерения содержания элементов.

В упрощенной методике ГЗ представляют как некоторую поверхность – адсорбционный слой, в котором накопление атомов примеси (сегрегация) происходит в соответствии с теорией Ленгмюра (а точнее, с законом Генри для разбавленных систем), когда максимальное количество адсорбированного фосфора в границе не может превысить один монослой. То есть, образование сегрегаций фосфора - это процесс его адсорбции на поверхности матрицы из железа. Адаптированная методика основана на представлении о ГЗ как о пространстве малого объема – зоны сегрегаций, заключенной между зёрнами, в пределах которой происходит накопление сегрегантов.

Исходя из различия в модельных представлениях ГЗ стали и учитывая оценки принятой "ширины" зоны сегрегации  $\delta = 0,5-1$  нм, нами была предложена формула пересчета концентрации фосфора, измеренной в долях монослоя, в относительную атомную концентрацию:

$$C_{at\%} = \frac{C_{P(ML)} \cdot N_{P(ML)}}{\delta \cdot N_{Fe}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $C_{at\%}$  – концентрация фосфора в атомных процентах,  $C_{P(ML)}$  – концентрация фосфора в долях монослоя,  $N_{P(ML)}$  – поверхностная плотность атомов в монослое фосфора  $\delta$  – ширина границы,  $N_{Fe}$  – плотность атомов железа. Здесь средняя плотность атомов, находящихся в ГЗ, предполагается равной плотности атомов в матрице железа, а концентрация, измеренная на поверхности хрупкого разрушения по ГЗ с учетом того, что информационная глубина оже-метода для фосфора составляет  $\sim 10$  Å, принимается равной концентрации в ГЗ.

Оценив максимально возможную плотность атомов фосфора в монослое как  $N_{P(ML)} = 6,25 \cdot 10^{14}$  ат.см<sup>-2</sup> и зафиксировав плотность атомов железа  $N_{Fe} = 8,488 \cdot 10^{14}$  ат.см<sup>-3</sup>, мы провели регрессию средних значений концентрации фосфора в долях монослоя и ат.%, используя только вариацию параметра  $\delta$ . В результате была получена оценка  $\delta = (3,84 \pm 0,03)$  Å, что примерно в два раза меньше типичных значений  $\delta_{GB} \approx 5 - 10$  Å. Однако, если учесть уменьшение плотности атомов железа при переходе от матрицы железа к области сегрегации вблизи ГЗ, и для оценки использовать плотность атомов железа, например, в фосфиде железа  $N_{Fe(Fe_3P)} = 6,134 \cdot 10^{14}$  ат.см<sup>-3</sup>, то соответствующее значение  $\delta$  составит  $(5,31 \pm 0,04)$  Å. При использовании формулы (3) мы пренебрегаем разной длиной свободного пробега для оже-

электронов фосфора и железа и считаем, что измеренная концентрация, – это усреднённая концентрация фосфора в ГЗ шириной  $\delta$ .

Зависимость (3) мы предлагаем использовать в качестве коэффициента для пересчета концентраций, выраженных в долях монослоя, в концентрации, выраженные в атомных процентах.

Для достоверности результатов измерений методом ОЭС анализа оценивали точность количественного анализа и локальную неоднородность химического состава поверхности разрушения образцов корпусных сталей. Аттестация прибора Auger Nanoprobe 700, PHI–Ulvac (США–Япония) и методик работы на нем позволила определить, что, при соблюдении всех регламентированных в методике условий, значения точности (в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002) не превышают следующих значений: показатель правильности – 5%, показатель повторяемости – 2%, показатель воспроизводимости – 2%, предел повторяемости – 5,54%. При этом относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) при измерении атомной доли Fe, P, Si, Mn на стандартных образцах не превышает 15%.

Специфика объекта измерений (зернограничные сегрегации в сталях КР ВВЭР-1000) заключается в том, что наблюдаемый разброс экспериментальных значений определяется не только систематической погрешностью метода и случайной ошибкой измерений, но и различным химическим составом отдельных фасеток (поверхностей зернограничного разрушения), а также неоднородностью состава в пределах одной фасетки как за счет неоднородности самого материала, так и за счет выделения карбидных фаз различной плотности. Однако поскольку образцы одного состояния для оже-исследований в рамках данной работы вырезали из одной половинки образца Шарпи, то анализируемый объем во всех случаях не превышал  $10 \times 10 \times 5$  мм. В связи с этим наиболее вероятной причиной значительного разброса экспериментальных данных является наличие на изломе ГЗ с различной взаимной ориентацией, и, соответственно, с различной плотностью структурных дефектов и способностью к "связыванию" примесей.

В работе было исследовано несколько групп ОС, в каждой группе исследовали по 5-8 образцов, общее количество измеренных участков различных ГЗ на поверхности хрупкого разрушения составляло 50-100 для каждой группы.

Было показано, что при увеличении числа измерений амплитуда колебаний накопленного среднего значения уменьшается, и число измерений  $\sim 50-100$  обеспечивает достаточно точное определение средних значений концентраций элементов, в частности, для большинства случаев при числе измерений  $> 50-70$  относительные изменения среднего значения не превышают 1-2%.

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты исследований элементного состава ГЗ были представлены для дальнейшего анализа, как в виде частотных

гистограмм концентраций фосфора, так и в виде таблиц с указанием средних величин и стандартных отклонений для концентрации каждого элемента. При статистическом анализе распределения элементов сравнивались попарно с помощью теста Колмогорова-Смирнова с целью выявления распределений, совпадающих между собой. Также проводили попарно определение наличия сдвига в уровне концентрации каждого элемента с помощью критерия Ван дер Вардена, применимого для непараметрических распределений. Все тесты проводили для уровня значимости 0,05.

**В третьей главе «Кинетическая модель сегрегации примеси в границах зерен, учитывающая особенности структуры и условия эксплуатации сталей корпусов реакторов ВВЭР»** рассмотрена необходимость и возможность учета структуры стали при моделировании процесса зернограницной сегрегации<sup>2</sup>.

Существующая модель Ленгмюра-Маклина описывает диффузию примеси из объема зерна, при этом в качестве условия на ГЗ пользуются изотермой адсорбции Ленгмюра. Это дает следующее выражение для временной зависимости концентрации фосфора в ГЗ:

$$C_b(t) = C_b(0) + (C_b(\infty) - C_b(0)) \left( 1 - \exp\left(\frac{4Dt}{s^2\delta^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{s\delta}\right) \right) \quad (4)$$

где  $C_b(0)$  – начальная и  $C_b(\infty)$  – предельная равновесная концентрация фосфора в ГЗ,  $D$  является объемным коэффициентом диффузии фосфора,  $s$  – коэффициентом обогащения и принимается постоянным, а  $\delta$  – ширина ГЗ.

Вопрос о несоответствии кинетики экспериментальных данных модели Ленгмюра-Маклина на больших временах, близких к насыщению, возникает из-за предположения о полубесконечной геометрии для задачи диффузии, что подразумевается в уравнении (4), не учитывающем структуру зерна стали. Как это и должно быть для такой геометрии, концентрация фосфора асимптотически подходит к значению насыщения  $C_b(\infty)$ , при этом остаток медленно уменьшается как  $\sim 1/\sqrt{t}$ . Экспериментально наблюдаемое насыщение гораздо острее и может свидетельствовать об обеднении объема зерна по фосфору. В случае увеличения содержания фосфора в стали это может быть также связано с насыщением ГЗ, такой эффект требует отдельного рассмотрения.

Однако возможность обеднения по фосфору всего объема зерна ограничивается малым значением объемного коэффициента диффузии  $D$ . В частности, при рабочей температуре КР ВВЭР-1000  $\sim 310-320$  °С диффузионная длина для фосфора в малолегированной углеродистой стали составляет всего несколько микрометров, даже при проведении оценок для наибольшего доступного времени наблюдения  $\sim 10^5$  часов, так что использование полубесконечного

<sup>2</sup> Разработка кинетической модели сегрегации примеси в ГЗ выполнена под руководством д.ф.-м.н. А.Н. Ходана

приближения модели Ленгмюра-Маклина может быть оправдано для размера зерна превышающего  $\sim 50$  микрометров. Вероятно, при этом может происходить истощение некоторой области в окрестности ГЗ, которая может быть связана с границей сеткой дислокаций. Являясь каналами быстрой диффузии, дислокации могут обеспечить эффективную передачу фосфора к ГЗ. Такой механизм может работать на начальном этапе сегрегационного процесса, и сомнительно предполагать наличие достаточно глубоких дислокационных связей, которые бы обеспечили поступление значительного количества фосфора в ГЗ. Однако для больших времен эксплуатации КР ( $>40$  лет) более перспективный механизм ускоренной диффузии связан с учетом фрагментации зерна, то есть наличия и конкретных размеров субзерен, которые составляют в сталях КР ВВЭР-1000  $\sim 2$  мкм.

Таким образом, для сталей КР ВВЭР-1000 с учетом конкретных размеров субзерен, по границам которых осуществляется диффузионный перенос сегреганта при рабочей температуре КР, а также при большой длительности процесса сегрегации (более 60 лет) необходимо было разработать кинетическую модель, наиболее полно описывающую кинетические процессы зернограничной сегрегации применительно к сталям КР ВВЭР-1000.

При разработке кинетической модели для КР ВВЭР-1000 принимали, что перераспределение фосфора в межкристаллитном пространстве процесс быстрый, и следует рассматривать проблему диффузии для одного изолированного субзерна, при этом предполагали, что химические потенциалы фосфора в границах субзерен и в ГЗ равны. Таким образом, соответствующие активности могут отличаться только на константу, что не повлияет на кинетические кривые и, соответственно, может не рассматриваться. Следовательно, для случая разбавленного раствора фосфора (характерные значения концентрации фосфора в сталях КР ВВЭР-1000 не превышают 0,01 масс.%) зависимость концентрации фосфора в границах субзерен  $C_b(t)$  от времени может быть найдена из решения уравнения диффузии для изолированного субзерна путем сравнения с экспериментальными данными, полученными методом ОЭС для поверхности хрупкого разрушения по ГЗ.

Для аналитического описания предлагаемой модели рассмотрим субзерно как изотропную сферу радиуса  $R$ . Пусть  $C(r, t)$  – концентрация атомов фосфора в субзерне,  $r$  – расстояние от центра субзерна,  $t$  – время. В сферической геометрии концентрация фосфора будет подчиняться следующему уравнению диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r < R \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии фосфора в объеме субзерна.

Здесь мы не рассматриваем эффекты, связанные с наличием внешних или внутренних упругих напряжений. Будем предполагать, что фосфор проникает в межзеренное пространство беспрепятственно и процесс этот контролируется только диффузионным транспортом. Таким

образом, концентрация фосфора в окрестности ГЗ  $C|_{r=R}$  соответствует равновесию с концентрацией в границе  $C_b(t)$ , и к задаче диффузии (5) могут быть применены граничные условия Дирихле. Как и в модели Ленгмюра-Маклина, будем предполагать, что концентрация фосфора в межкристаллитном пространстве  $C_b(t)$  описывается изотермой Ленгмюра в виде линейной функции (закон Генри):

$$C_b = sC|_{r=R}, t > 0, \quad (6)$$

где  $s$  – коэффициент обогащения (константа Генри) при температуре выдержки.

Исходные концентрации фосфора, как в объеме зерна, так и в границе, определяются распределением фосфора после финишной термической обработки стали при изготовлении изделия:

$$\begin{aligned} C &= C_0, t = 0, & r &\leq R \\ C_b &= s_0 C_0, & t &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

где  $s_0 < s$  – коэффициент обогащения при температуре конечной термообработки.

Граничное условие (6) для уравнения (7) соответствует условию баланса

$$\text{фосфора:} \quad \frac{\delta}{\omega_b} \frac{\partial C_b}{\partial t} = 2j_R \quad (8)$$

где  $\delta$  – ширина границ субзерен или какого-либо эффективного размера межкристаллитного пространства. Необходимо отметить, что, хотя закон Генри (6) и предполагает «химическое» равновесие между границей и ее ближайшей окрестностью, данное равновесие не является диффузионным равновесием по отношению к объему. При этом поток фосфора на границе  $j_R$  задаётся законом Фика:

$$j = -\frac{D}{\omega} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (9)$$

Здесь  $\omega$  и  $\omega_b$  атомные объёмы фосфора в зерне и в межкристаллитном пространстве, соответственно. Коэффициент 2 в формуле (8) учитывает двусторонние потоки фосфора от соседних зёрен. Таким образом, используя (8), (9) и (6), и принимая во внимание, что  $\Delta C_b = -s \cdot \Delta C$ , получим:

$$\frac{h}{2} \frac{\omega}{\omega_b} s \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r = R, \quad t > 0 \quad (10)$$

Решение уравнения (5) с добавлением условий (7) и (10) можно найти по аналогии с решением задачи о теплопроводности шара, погруженного в идеальный проводник тепла (например, хорошо перемешивающаяся жидкость). Решение данной задачи при помощи преобразования Лапласа применительно к случаю диффузионного перераспределения фосфора в стали под действием постоянной температуры дало искомую зависимость (11), которую использовали наряду с моделью Ленгмюра-Маклина:

$$C_b(t) = sC|_{r=R} = sC_0 \left( \frac{k_0 + 1}{k + 1} - 6(k - k_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t/R^2)}{k^2 \alpha_n^2 + 9(k + 1)} \right) \quad (11)$$

**В четвертой главе «Кинетика сегрегационных процессов в сталях корпусов водородных реакторов в процессе длительной эксплуатации» рассматривается создание базы данных элементного состава ГЗ и ее анализ (см. таблицу 2).**

Таблица 2 – Результаты элементного оже-анализа ГЗ ОС МШ и ОМ КР ВВЭР-1000 после длительных выдержек и облучения при рабочей температуре.

Материал	Флюенс, $\cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$	Время, тыс. ч	$C_p$ , % монослоя	Относительное содержание элементов на поверхности разрушения, ат. % (Fe-основа)				
				P	C	Cr	Ni	Mo
ОМ-1 0,16 масс.% С, 1,09 масс.% Ni, 0,006 масс.% P, 2,05 масс.% Cr	-	0	14,0±4,0	2,9±0,7	11±2	2,8±0,7	2,6±0,4	2,8±0,7
	-	65	14,1±2,5	2,8±0,4	13,1±1,9	3,6±0,7	1,7±0,2	3,2±0,6
	-	140	17,7±4,2	3,5±0,7	14±2	3,4±0,8	1,9±0,4	3,2±0,6
	-	190	17,6±4,1	3,4±0,7	14±2	3,6±1,0	1,8±0,3	3,7±0,7
	30	190	16,0±3,7	3,2±0,6	12±2	2,8±0,8	2,0±0,3	2,9±0,7
ОМ-2 0,17 масс.% С, 1,28 масс.% Ni 0,006 масс.% P, 2,02 масс.% Cr	-	0	10,3±2,4	2,1±0,5	13±2	2,5±0,9	1,6±0,3	2,9±0,8
	-	180	9,5±3,0	2,0±0,6	12±2	2,2±0,7	1,7±0,3	2,6±0,7
	50	180	15,2±4,0	3,1±0,7	12±2	2,8±0,8	2,3±0,3	2,8±0,6
ОМ-3 0,25 масс.% С, 1,07 масс.% Ni, 0,018 масс.% P, 3,3 масс.% Cr	-	0*	15,7±4,6	3,2±0,8	12,3±1,8	4,6±1,2	1,41±0,19	1,6±0,4
	-	~190	33,2±6,2	6,5±1,1	11,0±1,6	4,8±0,7	1,7±0,2	2,4±0,4
МШ-1 0,07 масс.% С, 1,61 масс.% Ni, 0,006 масс.% P, 1,78 масс.% Cr	-	0	13,4±3,0	2,8±0,6	11±2	2,7±0,7	2,6±0,4	2,8±0,9
	-	65	16,6±3,3	3,3±0,6	12±3	3,5±1,0	3,0±0,4	3,3±0,7
	-	140	16,8±3,6	3,4±0,6	10±2	3,5±0,9	3,2±0,4	3,3±0,8
	35	140	20,8±4,2	4,1±0,7	11,5±1,8	3,1±1,1	3,5±0,4	3,2±0,7
	-	190	18,5±2,9	3,7±0,5	11,1±1,6	3,8±0,7	3,1±0,4	3,6±0,6
	20	190	18,8±4,5	3,8±0,8	10,2±1,8	3,0±0,7	3,0±0,4	2,9±0,7
МШ-2 0,06 масс.% С, 1,63 масс.% Ni, 0,005 масс.% P 2,01 масс.% Cr	-	0	13,4±3,4	2,7±0,6	14±3	3,3±1,0	2,2±0,5	3,0±0,6
	-	180	15,2±3,8	3,1±0,7	10±2	3,1±0,7	3,2±0,5	2,9±0,7
	40	180	17,7±3,8	3,5±0,7	12±2	3,3±0,7	3,2±0,4	3,1±0,8
МШ-3 0,06 масс.% С, 1,89 масс.% Ni, 0,007 масс.% P 1,74 масс.% Cr	-	0	20,6±3,7	4,1±0,6	11,3±1,7	3,5±1,1	3,8±0,5	3,2±0,7
	30	106	29,4±6,9	5,7±1,3	10,1±2,6	3,9±1,0	4,8±0,8	2,8±0,6
	30	4**	22,6±4,1	4,4±0,7	11±2	3,4±1,0	4,1±0,4	3,3±1,5

\*За исходное состояние материала ОМ-3 исследовательского реактора принято состояние после отжига при температуре 650 °С в течение 64 часов.

\*\* Ускоренное облучение в исследовательском реакторе, флакс  $1\text{-}3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

Из таблицы 2 видно обогащение ГЗ для всех исследованных образцов следующими элементами: фосфором, углеродом, хромом, никелем и молибденом. Отметим, что измерение концентрации марганца методом ОЭС в ГЗ сталей КР ВВЭР-1000 затруднено вследствие

наложения линий хрома, однако метод АЗТ позволил дополнительно выявить обогащение ГЗ марганцем и кремнием, что не было обнаружено методом ОЭС.

На рисунках 1 и 2 представлены распределения фосфора в ГЗ ОМ и МШ, соответственно, в различных состояниях.

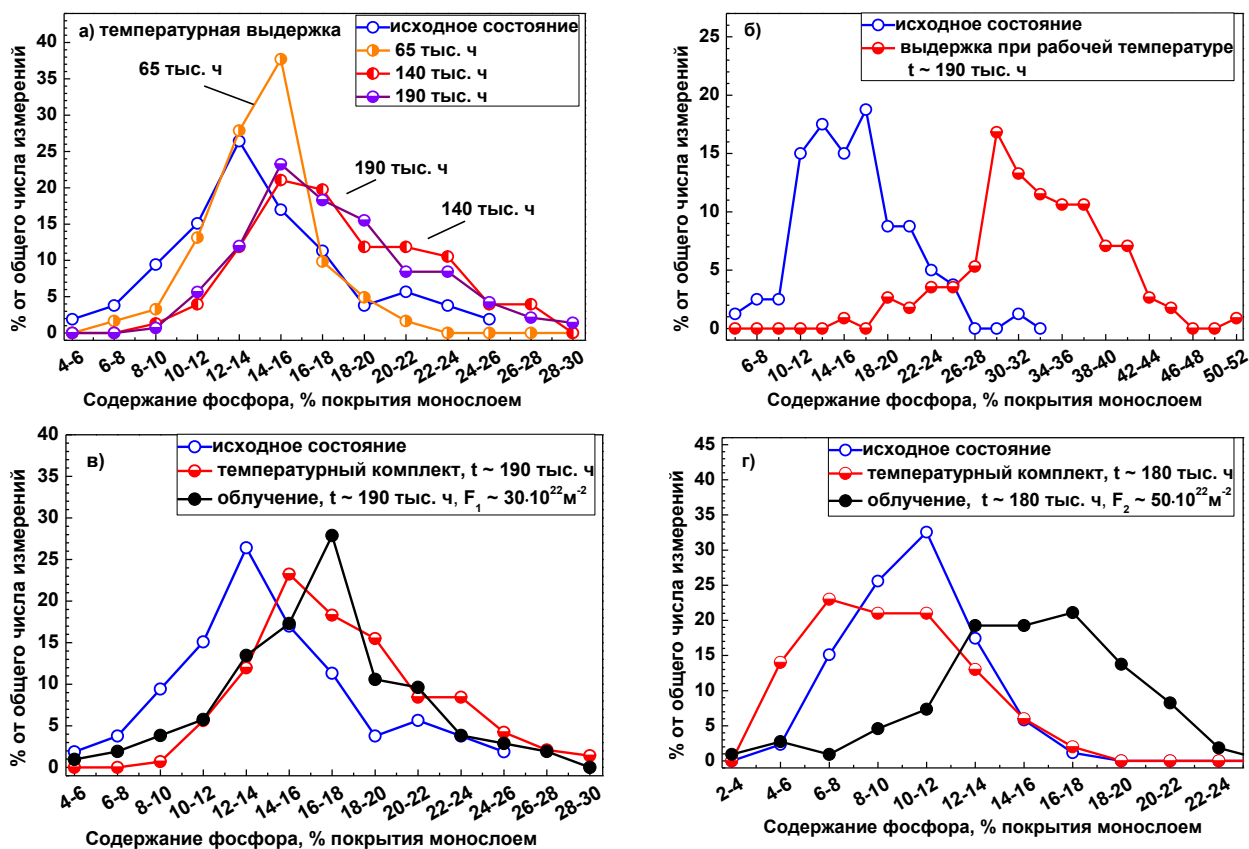


Рисунок 1 – Распределения концентрации фосфора в ГЗ после длительных изотермических выдержек и после облучения: а), в) ОМ-1, б) ОМ-3, г) ОМ-2

Из рисунка 1 видно, что выдержка ОМ при рабочей температуре (~300 °С) приводит к увеличению концентрации Р в ГЗ по сравнению с исходным состоянием тем больше, чем больше время изотермической выдержки. Облучение при рабочей температуре приводит к дальнейшему повышению концентрации Р в ГЗ (см. таблицу 2).

Из рисунка 2 видно, что в МШ также наблюдается увеличение зернограницной концентрации Р в зависимости от длительности температурной выдержки и облучения, тем большее, чем больше накопленный флюенс быстрых нейтронов. Однако, в отличие от ОМ, в МШ, во-первых, наблюдаются большие сдвиги средней концентрации Р, а, во-вторых, наряду с фосфором, воздействие эксплуатационных параметров приводит к аналогичным изменениям концентрации Ni в ГЗ.

Расчеты парных коэффициентов корреляции Пирсона ( $r$ ) были проведены для всех данных таблицы 2, при этом корреляция принималась значимой на уровне 0,05.



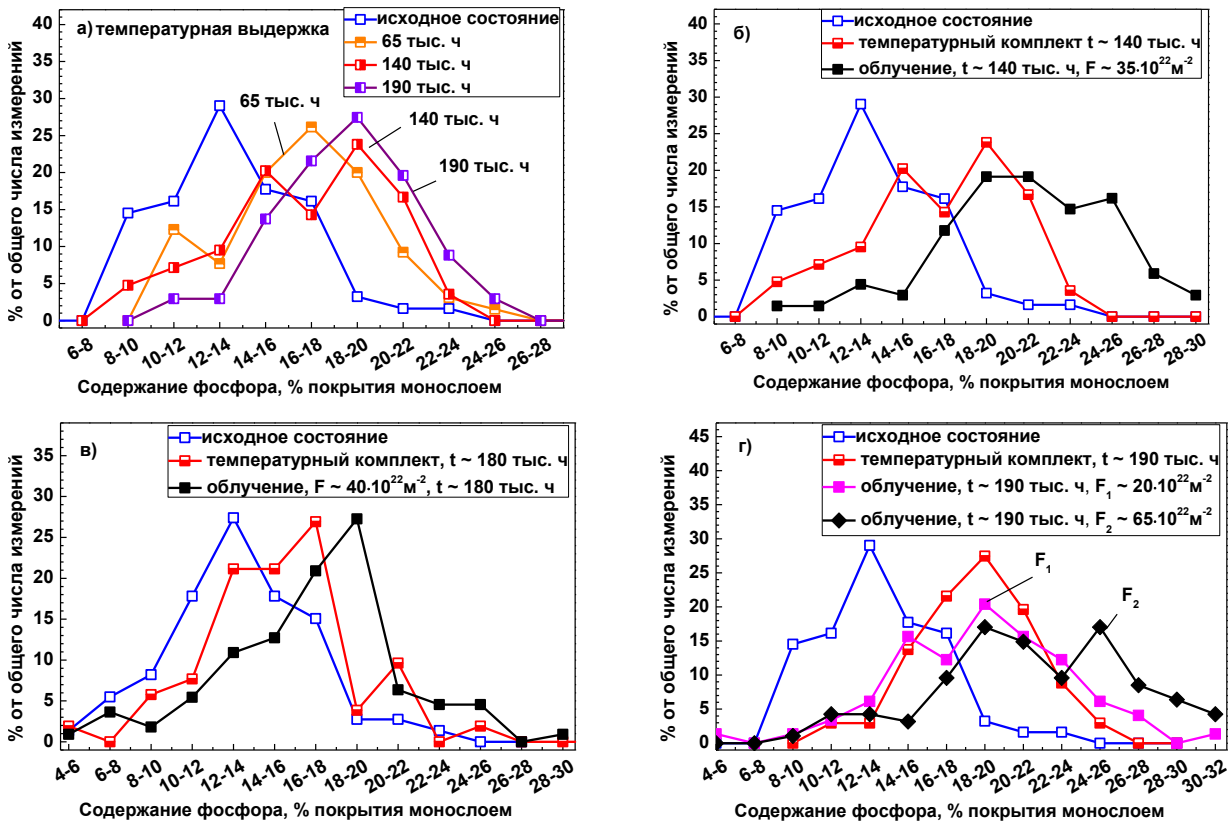


Рисунок 2 – Распределения концентрации фосфора в ГЗ после различных по длительности изотермических выдержек и облучения: а), б), г) МШ-1, в) МШ-2

Для **МШ** обнаружена положительная корреляция между содержанием Р и Ni в ГЗ ( $r = 0,947$ ,  $r_{\text{крит}} = 0,553$  для объема выборки  $n = 13$  и уровня значимости 0,05) при отсутствии такой корреляции для **ОМ**.

Для **ОМ** и **МШ** была выявлена значимая отрицательная корреляция между содержанием в ГЗ Р и С, не связанного в карбидах. ( $r = -0,538$  для объема выборки  $n = 21$  при  $r_{\text{крит}} = -0,433$ )<sup>3</sup>.

На основе созданной базы данных сделан предварительный прогноз изменения уровня зернограницных сегрегаций на продленный период службы до 60-80 лет как по модели Ленгмюра-Маклина, так и по предложенной нами для сталей КР модели, учитывающей структуру сталей КР ВВЭР-1000 и длительное воздействие эксплуатационных факторов. Прогноз представлен на примере материала сварного шва МШ-1, поскольку именно в материалах МШ КР ВВЭР-1000 наблюдается наибольший эффект воздействия температуры и облучения на накопление сегрегаций в ГЗ по сравнению с **ОМ** (см. рисунок 3).

Из рисунка 3 видно, что обе использованные модели прогнозируют постоянный рост концентраций фосфора в ГЗ МШ КР ВВЭР-1000 вплоть до 60-80 лет возможной эксплуатации.

<sup>3</sup> Следует отметить, что, несмотря на то, что в химическом составе **ОМ** концентрация углерода больше, чем в **МШ**, (что приводит к большей объемной плотности карбидов в **ОМ**) содержание углерода в матрицах **ОМ** и **МШ** существенно не различается и находится в пределах растворимости в твердом растворе  $\alpha\text{-Fe}$ . Это приводит к близким концентрациям углерода в ГЗ **ОМ** и **МШ** в исходном состоянии (см. таблицу 2).

Это свидетельствует о необходимости учета вклада сегрегационных процессов в общую модель радиационного охрупчивания материалов КР ВВЭР-1000 под действием эксплуатационных факторов в случае продления срока службы до 60 и более лет.

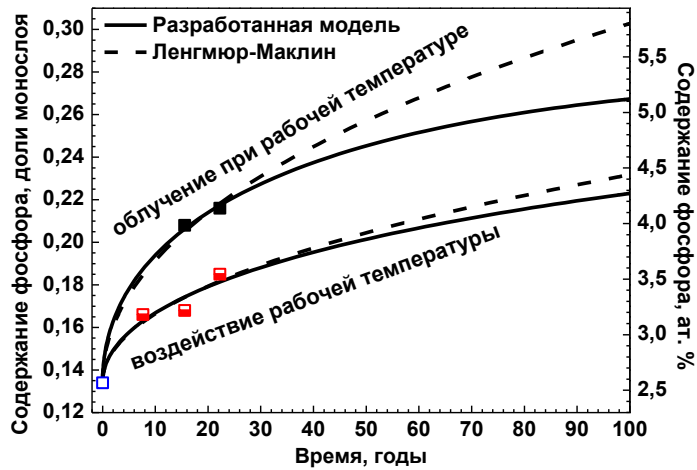


Рисунок 3 - Кинетика сегрегации фосфора в ГЗ МШ-1 после длительного воздействия облучения при рабочей температуре, описанная с помощью модели Ленгмюра-Маклина и разработанной модели.

**Пятая глава «Вклад неупрочняющего механизма в эффект флакса и радиационное охрупчивание сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000»** посвящена процессам, объясняющим наблюдаемый для МШ КР ВВЭР-1000 (с концентрацией Ni свыше 1,3 масс.%) эффект флакса.

Ранее в работах НИЦ «Курчатовский институт» было показано, что эффект флакса в основном, обусловлен наличием зернограничных сегрегаций и некоторым вкладом упрочняющего механизма, связанного с различиями в кинетике накопления радиационно-индуцированных элементов наноструктуры, ответственных за упрочнение материала: радиационных дефектов – дислокационных петель и радиационно-индуцированных преципитатов. В настоящей работе основное внимание уделяется влиянию неупрочняющего механизма на эффект флакса, а также уточняется вклад упрочняющего механизма для исследованных материалов путем анализа радиационно-индуцированных элементов структуры методами ТЭМ<sup>4</sup> и АЗТ<sup>5</sup>. Следует отметить, что большие значения плотности преципитатов ( $>(5-6) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ) методом ТЭМ определяются с большей погрешностью, поэтому плотность и размер преципитатов были определены методом АЗТ.

В таблице 3 представлены результаты ТЭМ и АЗТ-исследований МШ-4 лучевого комплекта ОС и температурного комплекта, дооблученного ускоренно в исследовательском реакторе ИР-8.

Анализ таблицы 3 показывает, что плотность и размеры дислокационных петель не зависят от скорости набора дозы, в то время как плотность радиационно-индуцированных преципитатов несколько выше при облучении в составе ОС по сравнению с ускоренным облучением.

<sup>4</sup> Исследования проведены совместно с к.т.н. Фроловым А.С.

<sup>5</sup> Исследования проведены совместно с к.т.н. Федотовой С.В.

Таблица 3 – ТЭМ и АЗТ - результаты измерения плотности и размеров радиационно-индуцированных элементов структуры МШ-4, облученного с различным флаксом. Время испытаний в составе ОС 125 тыс. ч.

Состояние, Флюенс (F), $10^{22} \text{ м}^{-2}$ Флакс ( $\phi$ ), $10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	ТЭМ		АЗТ	
	$N_{\text{петель}}, 10^{21} \text{ м}^{-3}$	$\langle d \rangle_{\text{петель}}, \text{ нм}$	$N_{\text{прец}}, 10^{23} \text{ м}^{-3}$	$\langle d \rangle_{\text{прец}}, \text{ нм}$
Облучение в составе ОС, F=48,0; $\phi=12,5$	3-4	3-5	6,0	1,5-2
Температурная выдержка в составе ОС + Облучение ИР-8, F= 49,7; $\phi=600$	3-4	3-5	5,5	1-1,5

Отметим, что несколько большая плотность радиационно-индуцированных преципитатов при облучении в составе ОС по сравнению с ускоренным облучением приводит к некоторому увеличению предела текучести материалов, что подтверждается литературными данными.

Рассмотрим влияние ускоренного облучения на процесс зернограничной сегрегации. В таблице 4 и на рисунке 4 представлены результаты количественного оже-анализа ГЗ МШ-3 и МШ-4 после длительных температурных выдержек и облученных с различными флаксами, а также сдвиги  $\Delta T_K$ , полученные ранее в НИЦ «Курчатовский институт».

Таблица 4 – Результаты оже-исследований элементного состава ГЗ и  $\Delta T_K$  МШ-3 и МШ-4 в различных состояниях

Материал	Флюенс (F), $10^{22} \text{ м}^{-2}$ Флакс ( $\phi$ ), $10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ Время выдержки (t), тыс. ч	$\Delta T_K, \text{ }^\circ\text{C}$	$C_p, \%$ монослыя	Относительное содержание элементов на поверхности разрушения, ат. % (Fe-основа)				
				P	C	Cr	Ni	Mo
МШ-3	Исходное	-	20,6±3,7	4,1±0,6	11,3±1,7	3,5±1,1	3,8±0,5	3,2±0,7
	F=30, $\phi \sim 10$ , t~106	н/п	29,4±6,9	5,7±1,3	10,1±2,6	3,9±1,0	4,8±0,8	2,8±0,6
	F=30, $\phi \sim 200$ , t~4	н/п	22,6±4,1	4,4±0,7	11±2	3,4±1,0	4,1±0,4	3,3±1,5
МШ-4	Исходное	-	14,2±3,4	3,0±0,6	9,6±1,7	2,6±0,9	2,7±0,3	2,8±0,7
	t~125	23	16,8±3,2	3,4±0,6	12±2	3,1±0,8	2,8±0,4	3,1±0,6
	t~195	17	16,7±3,4	3,4±0,6	10,7±1,4	3,4±0,7	3,4±0,4	3,4±0,5
	F~50, $\phi \sim 11$ , t~125	81	24,3±4,2	4,7±0,7	12,1±1,6	3,8±0,6	3,8±0,4	3,2±0,7
	t~125 термо+ F~50, $\phi \sim 1800$	64	21,5±2,8	4,2±0,5	12±2	4,0±0,6	3,6±0,4	3,2±0,4

Как видно из рисунка 4 и таблицы 4, облучение приводит к увеличению, в основном, средних концентраций фосфора и никеля, как при ускоренном облучении, так и при облучении в составе ОС. Однако при облучении в составе ОС достигаются существенно большие значения концентрации этих элементов по сравнению с ускоренно облученными образцами (см. таблицу 4). При этом облучение при рабочей температуре до флюенса  $\sim 50 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  приводит к значимому сдвигу концентрации P и Ni по сравнению с температурной выдержкой в течение равного времени (см. таблицу 4). Видно, что ускоренное дооблучение в

исследовательском реакторе температурного комплекта до того же флюенса ( $\sim 50 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ ) также приводит к некоторому увеличению концентрации фосфора и никеля, однако, не достигает уровня концентрации этих элементов в лучевом комплекте ОС (см. таблицу 4).

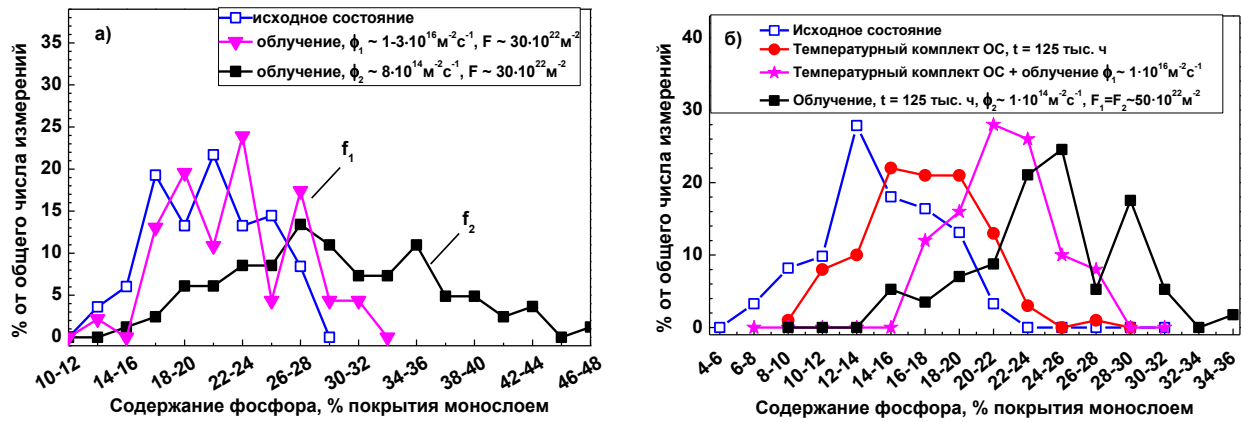


Рисунок 4 – Распределения концентрации Р в ГЗ материала МШ-3 (а) и МШ-4 (б) в исходном состоянии и после облучения с различным флаксом.

Экспериментально полученные результаты объясняют влияние флакса на уровень радиационного охрупчивания МШ при облучении. Накопление сегрегаций в ГЗ является диффузионным процессом, включающим термическую и радиационно-стимулированную составляющую. В случае ускоренно облученных образцов термическая составляющая данного процесса не успевает реализоваться в отличие от ОС. Вследствие этого один из механизмов радиационного охрупчивания – образование зернограничных сегрегаций реализуется не в полной мере, что и приводит к меньшей степени радиационного охрупчивания в ускоренно облученных образцах.

Таким образом, проведенный анализ элементного состава ГЗ показывает, что состояние ГЗ МШ КР ВВЭР-1000 после облучения зависит, в первую очередь, от времени облучения (и, соответственно, от плотности потока быстрых нейтронов), что проявляется в меньшем количестве накопленного фосфора и никеля в ГЗ образцов, облученных с большим флаксом. Важно отметить, что в случае МШ-4 разница в количестве накопленных примесей не обусловлена разным временем воздействия рабочей температуры при ускоренном облучении и облучении в составе ОС, так как облучению в исследовательском реакторе подвергались образцы температурного комплекта, уже накопившие количество примесей в ГЗ, соответствующее воздействию тепловой диффузии в течение того же времени (125 тыс. ч).

В работе проведен анализ влияния развития сегрегационных процессов на общее радиационное охрупчивание сталей КР ВВЭР-1000. Для оценки вклада неупрочняющего механизма в радиационное охрупчивание была исследована корреляция между  $T_K$  облученных с различным флаксом МШ и концентрацией зернограничных сегрегантов: Р и Ni, при этом

были использованы данные, полученные ранее в НИЦ «Курчатовский институт» для МШ близких составов и облученных в близких условиях.

На рисунке 5 а и б представлены дозовые зависимости  $T_K$  и средней концентрации фосфора в ГЗ образцов МШ-4 КР ВВЭР-1000 в исходном состоянии, а также после температурной выдержки, ускоренного облучения в исследовательском реакторе по сравнению с облучением в составе ОС.

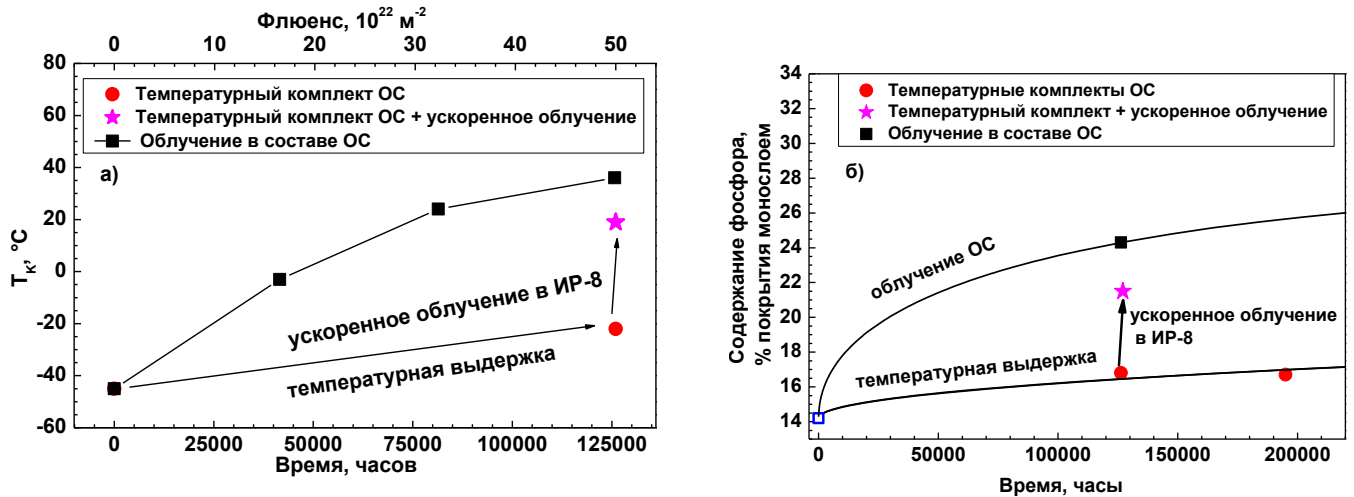


Рисунок 5 – Дозовая зависимость  $T_K$  (а) и кинетика изменения средней концентрации фосфора в ГЗ под действием температуры и облучения (б) для образцов МШ КР ВВЭР-1000 в различных состояниях.

Из анализа рисунка 5 видно, что изменение  $T_K$  под воздействием эксплуатационных факторов происходит аналогично изменению уровня концентрации фосфора в ГЗ. То есть облучение при рабочей температуре в составе ОС приводит к значительно большему увеличению  $\Delta T_K$  по сравнению с температурной выдержкой в течение одинакового времени. В то же время, дополнительное облучение в исследовательском реакторе температурного комплекта также приводит к увеличению  $\Delta T_K$  ( $\Delta T_{K1} = 64$  °C), однако, меньшему, чем при облучении образцов лучевого комплекта ОС до одинакового флюенса ( $\Delta T_{K2} = 81$  °C). При этом разница между  $\Delta T_{K1}$  и  $\Delta T_{K2}$  составляет 17 °C.

Для описания кинетических процессов и количественной оценки скорости их протекания в МШ КР ВВЭР-1000 под воздействием рабочей температуры и облучения была применена разработанная модель (см. формулу 11), позволяющая учесть микроструктуру стали и влияние эксплуатационных факторов на процесс накопления фосфора в ГЗ.

Кинетические зависимости, описывающие воздействие рабочей температуры и облучения на зернограничную сегрегацию фосфора, приведены на рисунке 5 б. Применение данной модели также позволило нам определить эффективные значения коэффициента объемной диффузии фосфора в малолегированной малоуглеродистой стали при температурной

выдержке, облучении при рабочей температуре и ускоренном облучении в исследовательском реакторе. Полученные значения эффективного коэффициента диффузии, приведенные в таблице 5, учитывают наличие составляющих температурной и радиационно-стимулированной диффузии.

Эффективные коэффициенты объемной диффузии были рассчитаны на основе предложенной модели, предназначенной для материалов, подвергавшихся термическому воздействию. Однако за счет имеющихся экспериментальных данных для облученного материала мы смогли использовать эту зависимость и в случае оценки изменения  $D_{эфф}$  при облучении материалов, при этом качественно показано пропорциональное увеличение  $D_{эфф}$  для фосфора в стали при увеличении плотности потока быстрых нейтронов.

Таблица 5 – Объемный коэффициент диффузии фосфора ( $D_{эфф}$ ) в МШ-4 КР ВВЭР-1000 при выдержке при  $T \sim 300$  °С, облучении при рабочей температуре и ускоренном облучении в исследовательском реакторе ИР-8.

Состояние	Флакс, $10^{14} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Флюенс, $10^{22} \text{ м}^{-2}$	Время, тыс. ч	Коэффициент диффузии $D_{эфф}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Температурный комплект ОС	-	-	125; 195	$6 \cdot 10^{-23}$
Лучевой комплект ОС	11	49,9	125	$7,4 \cdot 10^{-22}$
Ускоренное облучение температурного комплекта ОС	$\sim 1800$	47,6	0,8	$1,5 \cdot 10^{-20}$

Как видно из таблицы 5, облучение при рабочей температуре приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии в стали на порядок по сравнению с воздействием только рабочей температуры. Увеличение флакса в  $\sim 160$  раз при облучении в исследовательском реакторе по сравнению с облучением в составе ОС приводит к дополнительному росту эффективного коэффициента диффузии в  $\sim 20$  раз за счет увеличения радиационно-стимулированной составляющей. Однако малое время облучения (а, следовательно, малый вклад температурной составляющей) в исследовательском реакторе не позволяет достигнуть уровня зернограничной сегрегации фосфора, характерного для облучения в составе ОС до одинакового флюенса, несмотря на значительное увеличение эффективного коэффициента диффузии фосфора, что обусловлено, в первую очередь, конечностью диффузионного пути. То есть при ускоренном облучении диффузионный путь до ГЗ успевает преодолеть меньшее количество атомов фосфора, чем при значительно более длительном облучении с меньшим флаксом.

Для оценки вклада уровня зернограничных сегрегаций фосфора и никеля, которые совместно сегригируют к ГЗ, усиливая радиационное охрупчивание МШ КР ВВЭР-1000 по сравнению с ОМ, была построена дозовая зависимость относительного изменения концентрации фосфора и никеля в ГЗ (рисунок 6 а). Также на рисунке 6 б представлена

эмпирическая зависимость сдвига  $T_K$  от изменения суммарной относительной концентрации фосфора и никеля в ГЗ под воздействием облучения при рабочей температуре.

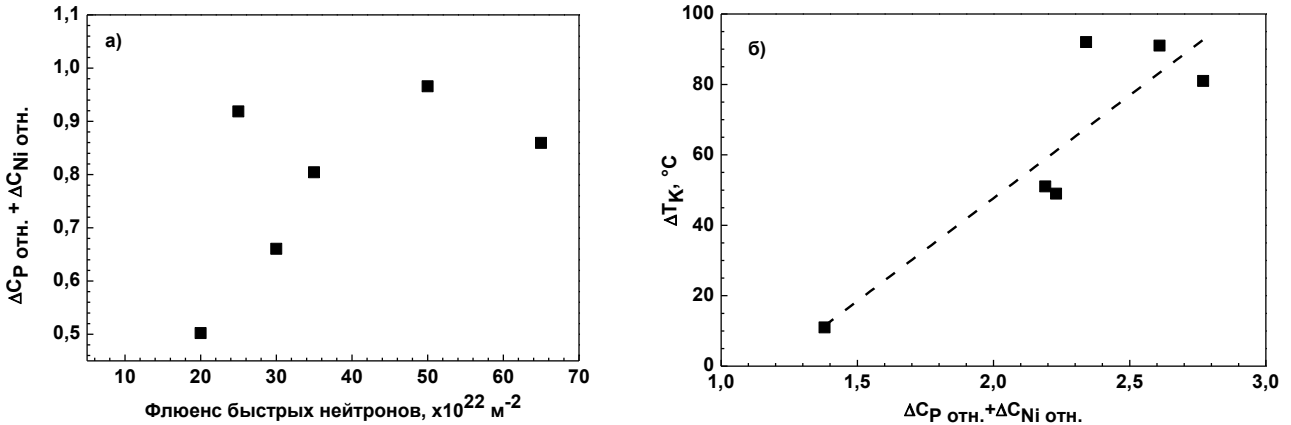


Рисунок 6 – Дозовая зависимость относительного изменения концентрации фосфора и никеля в ГЗ (а) и корреляция между  $\Delta T_K$  и изменением суммарной концентрации фосфора и никеля в ГЗ ОС МШ КР ВВЭР-1000 (б).

При построении зависимости были использованы полученные ранее данные для ОС лучевых комплектов МШ КР ВВЭР-1000 близких составов (0,005-0,008 масс.% Р, 1,61-1,89 масс.% Ni). Для исключения влияния химического состава стали и, соответственно, различного содержания фосфора и никеля в ГЗ в исходном состоянии, были использованы концентрации фосфора и никеля, отнесенные к начальной концентрации этих элементов в ГЗ соответствующих контрольных комплектов ОС:  $\Delta C_{P \text{ отн.}} = \frac{\Delta C_P}{\Delta C_{P0}}$ ,  $\Delta C_{Ni \text{ отн.}} = \frac{\Delta C_{Ni}}{\Delta C_{Ni0}}$ , где  $\Delta C_P$ ,  $\Delta C_{Ni}$  и  $\Delta C_{P0}$ ,  $\Delta C_{Ni0}$  – зернограничные концентрации фосфора и никеля в текущем и исходном состояниях, соответственно.

Как видно из рисунка 6 а, при увеличении флюенса быстрых нейтронов растет суммарная зернограничная концентрация фосфора и никеля. Рисунок 6 б показывает значимую корреляцию ( $r=0,894$  при  $r_{\text{крит}} = 0,729$  для  $n=6$ ) между увеличением суммарной относительной концентрации Р и Ni в ГЗ и значениями сдвига  $T_K$  ОС МШ КР ВВЭР-1000 под воздействием облучения. Полученная зависимость (см. рисунок 6 б) свидетельствует о том, что неупрочняющий механизм вносит свой вклад в радиационное охрупчивание сталей, наряду с вкладом упрочняющего механизма. Это дополняет сведения о механизмах радиационного охрупчивания, поскольку ранее в литературе указывалось на то, что определяющим и единственным механизмом, ответственным за радиационное охрупчивание, является упрочняющий механизм. Кроме того, полученные данные показывают необходимость учета вклада неупрочняющего механизма при уточнении общей модели радиационного охрупчивания для продления службы КР ВВЭР-1000 на срок до 60-80 лет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Оптимизирован метод обработки результатов количественного оже-анализа в соответствии с двумя методиками: упрощенной, позволяющей определить содержание фосфора в ГЗ в % покрытия монослоем, а также внедрена методика, позволяющая определять концентрации всех обнаруженных в ГЗ элементов в относительных атомных %, на которые получены сертификаты в соответствии с ГОСТ.
- Разработана кинетическая модель зернограничной сегрегации примеси, учитывающая микроструктуру сталей КР ВВЭР-1000 и воздействие эксплуатационных факторов. Данная модель, в отличие от модели Ленгмюра-Маклина, учитывает конечный размер зерна, а также позволяет уточнить прогноз накопления сегрегаций фосфора на базе полученных экспериментальных данных для сталей КР ВВЭР-1000.
- Методом ОЭС определены концентрации фосфора и основных легирующих элементов в ГЗ ОС ОМ и МШ КР ВВЭР-1000 в состояниях: исходном, после длительного (до ~200 тыс.ч) термического воздействия и облучения при рабочей температуре КР ВВЭР-1000, а также после ускоренного облучения в исследовательском реакторе.
- Показано, что в исходном состоянии в ГЗ сталей КР ВВЭР-1000 присутствуют сегрегации следующих легирующих и примесных элементов: P, C, Ni, Cr, Mo, Mn, Si, которые могут образовываться уже в процессе штатной термической обработки материалов КР ВВЭР-1000.
- Экспериментально установлено, что в процессе длительного воздействия эксплуатационных факторов, как рабочей температуры (~300 °C), так и облучения, в ГЗ КР ВВЭР-1000 происходит увеличение концентрации фосфора и никеля (особенно в МШ) тем большее, чем больше время воздействия, больше флюенс и меньше плотность потока быстрых нейтронов, а также выше концентрация этих элементов в стали.
- Выявлена положительная корреляция между концентрациями фосфора и никеля в ГЗ в образцах МШ и отсутствие такой корреляции в ГЗ ОМ, что обуславливает больший вклад неупрочняющего механизма в радиационное охрупчивание для МШ по сравнению с ОМ.
- Экспериментально показана отрицательная корреляция между содержанием фосфора и не связанного в карбидах углерода в ГЗ сталей КР ВВЭР-1000, что подтверждает представленные в литературе термодинамические расчеты.
- Экспериментально установлено, что основной вклад в эффект флакса в МШ КР ВВЭР-1000 с высоким содержанием никеля (>1,5 масс.% Ni) вносит неупрочняющий механизм, что связано с различной кинетикой протекания сегрегационных процессов при различных условиях облучения.



- Установлена корреляция между изменением суммарного содержания фосфора и никеля в ГЗ и  $\Delta T_K$ , свидетельствующая о вкладе неупрочняющего механизма в радиационное охрупчивание МШ КР ВВЭР-1000.
- Предложен предварительный прогноз изменения уровня зернограницных сегрегаций на продленный период службы на базе данных ОС, показывающий, что процесс сегрегирования продолжается в течение 60 лет и более, что требует учета вклада зернограницных сегрегаций в общее радиационное охрупчивание сталей при их продленной эксплуатации.

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. M.V. Sorokin, **Z.V. Lavrukhina**, A.N. Khodan, M.A. Saltykov, O.O. Zabusov, A.I. Ryazanov, B.A. Gurovich. "Effect of subgrain structure on the kinetics of phosphorus segregation in grain boundaries", Materials Letters 158 (2015) pp.151–154.
2. E.A. Kuleshova, B.A. Gurovich, **Z.V. Lavrukhina**, M.A. Saltykov, S.V. Fedotova, A.N. Khodan "Assessment of segregation kinetics in water-moderated reactors pressure vessel steels under long-term operation", Journal of Nuclear Materials, 477 (2016) pp.110-122.

Материалы конференций:

1. **Z.V. Lavrukhina**, A.N. Khodan, M.A. Saltykov, O.O. Zabusov, B.A. Gurovich "Phosphorus segregation in grain boundaries of VVER-1000 reactor vessel steel studied by AES and TEM", Fifteenth annual conference YUCOMAT 2013, Montenegro, Herceg Novi, 2-6 September 2013, материалы конференции, с. 105.
2. **З.В. Лаврухина**, М. А. Салтыков «Количественный оже-анализ сегрегаций фосфора в границах зерен корпусных сталей реакторов ВВЭР-1000», XI Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 12 – 15 ноября 2013 г., сборник аннотаций, с. 25.
3. **З.В. Лаврухина**, М.В. Сорокин, А.Н. Ходан «Новая кинетическая модель процесса сегрегации фосфора в границах зерен корпусных реакторных сталей» VII Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2014», Москва, МИСиС, 22-24 апреля 2014.
4. **З.В. Лаврухина**, М.А. Салтыков, «Проблема анализа сегрегации фосфора в границах зерен сталей», XII Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 28-31 октября 2014 г., Сборник аннотаций, стр.27.
5. **З.В. Лаврухина**, «Исследование сегрегации фосфора в границах зерен сталей корпусов реакторов и анализ кинетических моделей», Международная Школа-конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: разработка, получение и применение», Москва, 24-28 ноября 2014, Сборник аннотаций.

6. **З.В. Лаврухина**, А.Н. Ходан, Б.А. Гурович «Применение ОЭС для изучения кинетики сегрегации примесей в границах зерен сталей корпусов реакторов», отраслевой семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники», Обнинск, 21–23 апреля 2015 г.

7. **Z.V. Lavrukina**, A.N. Khodan, D. Paul, M.A. Saltykov, O.O. Zabusov, B.A. Gurovich, "AES application for the studies of the kinetics of segregation in the grain boundaries: actual problems of the analysis and interpretation of experimental data", 16th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'15), Granada, Spain. September 28th - October 1st, 2015.

8. **З.В. Лаврухина**, «Влияние зернограничного охрупчивания и размера зерна на тепловое охрупчивание теплостойких сталей А533В», XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 13-16 октября 2015г.

9. **З.В. Лаврухина**, М.А. Салтыков, «Оже-исследования элементного состава границ зерен образцов-свидетелей сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000 при длительном воздействии эксплуатационных факторов», 18-я Международная Конференция молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам, Подольск, 30-31 марта 2016 г.