

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи



ФЕДОТОВА Светлана Владимировна

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СТАЛЯХ КОРПУСОВ И ВНУТРИКОРПУСНЫХ
УСТРОЙСТВ ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРОВ В УСЛОВИЯХ НЕЙТРОН-
НОГО ОБЛУЧЕНИЯ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ,
СВЯЗЬ СО СЛУЖЕБНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

специальность 2.4.9. – Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная
безопасность

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук,
профессор
Кулешова Е.А.

Москва – 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Современное состояние вопроса. Дegradация служебных характеристик материалов КР и ВКУ и их взаимосвязь с радиационно-индуцированным изменением фазового состава и структуры.....	15
1.1 Особенности изменения свойств в сталях КР и ВКУ при длительной эксплуатации реакторной установки	18
1.1.1 Дegradация структуры и свойств сталей КР.....	18
1.1.2 Дegradация структуры и свойств сталей ВКУ	22
1.2 Механизмы фазообразования и радиационно-индуцированная сегрегация	28
1.3 Фазообразование в сталях КР и ВКУ при высоких дозах облучения. Влияние скорости набора дозы на фазообразование и свойства сталей.....	45
1.4 Возврат структурного состояния и свойств сталей КР и ВКУ за счет проведения восстановительных отжигов	52
Заключение по Главе 1	55
Глава 2. Разработка методологии анализа и интерпретации результатов АЗТ-исследований применительно к облученным материалам	56
2.1 Оптимизация методики АЗТ- исследований применительно к сталям корпусов реакторов и внутрикорпусных устройств	58
2.2 Формирование репрезентативной базы данных результатов исследований сталей КР и ВКУ.....	74
2.2.1 База данных результатов исследований сталей КР.....	74
2.2.2 Разработка корректирующих подходов, позволяющих согласовать собственные и литературные данные при формировании базы данных АЗТ-исследований КР ВВЭР.....	79
2.2.3 База данных результатов исследований сталей ВКУ	94
Заключение по Главе 2	98
Глава 3. Закономерности фазообразования и радиационной повреждаемости в применяемых и перспективных сталях КР в зависимости от их состава и условий эксплуатации	100
3.1 Закономерности образования Cu-обогащенных преципитатов в сталях с высоким содержанием меди.....	106
3.1.1 Плотность, размеры и объемная доля преципитатов.....	106
3.1.2 Состав преципитатов	113
3.1.3 Эффект флакса для Cu-содержащих сталей	114

3.2 Закономерности образования Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях с низким содержанием меди.....	115
3.2.1 Влияние состава стали и повреждающей дозы (флюенса быстрых нейтронов).....	115
3.2.2 Состав Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в исследованных сталях КР.....	121
3.2.3 Влияние плотности потока быстрых нейтронов	123
3.2.4 Влияние температуры облучения на фазообразование	139
3.3 Обобщение закономерностей фазообразования в сталях КР в широком диапазоне составов.....	144
Заключение по разделам 3.1-3.3	148
3.4 Анализ процессов радиационно-индуцированной деградации сталей КР с точки зрения их взаимосвязи с фазообразованием	149
3.4.1 Концепция силы стоков.....	149
3.4.2 Эволюция карбидных и карбонитридных исходных упрочняющих фаз	155
3.4.3 Образование радиационных дефектов	157
3.4.4 Процессы зернограницной сегрегации.....	162
Заключение по разделу 3.5	169
3.5 Закономерности фазообразования в сталях КР в циклах «облучение- отжиг»	169
3.5.1 Закономерности фазообразования в сталях КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг» ..	177
3.5.2 Закономерности фазообразования в сталях КР ВВЭР-1000 в циклах «облучение-отжиг» ..	186
Заключение по разделу 3.6	190
3.6 Разработка методологии прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР по структурным параметрам на основе учета особенностей радиационного фазообразования при длительной эксплуатации.....	191
3.6.1 Особенности расчетно-экспериментальной оценки радиационного упрочнения сталей КР.....	193
3.6.1.1 Стали КР с низким содержанием Cu и повышенным содержанием Ni	195
3.6.1.2 Стали КР с высоким содержанием Cu и низким содержанием Ni	201
3.6.2 Прогнозирование фазообразования в зависимости от состава сталей КР легководных реакторов (ВВЭР и зарубежных PWR) на всех стадиях их эксплуатации с использованием методов машинного обучения	205
Заключение по Главе 3	220
Глава 4. Закономерности фазообразования и радиационной повреждаемости сталей внутрикорпусных устройств	224

4.1 Влияние условий эксплуатации на фазообразование в применяемых и перспективных сталях ВКУ ВВЭР.....	224
4.1.1 Влияние условий облучения на параметры преципитатов	231
4.1.2 Влияние состава материала	245
4.1.3 Изменение состава матрицы	247
4.2 Анализ процессов радиационно-индуцированной деградации микроструктуры и свойств, протекающих в сталях ВКУ, и их взаимосвязь с фазообразованием	250
4.2.1 Образование дислокационных петель.....	251
4.2.2 Процессы радиационно-индуцированной сегрегации.....	253
4.2.3 Радиационное распухание материалов ВКУ	257
4.3 Прогнозирование радиационного упрочнения сталей ВКУ реакторов ВВЭР	261
Заключение по Главе 4	270
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	273
Благодарности.....	275
Приложение А	276
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	304
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	306

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2050 года предусматривает стратегическую задачу увеличения доли атомной генерации в общей выработке электроэнергии до 25 % к 2050 году (при текущем уровне ~20 %). Больше 65% всех действующих в мире атомных станций приближаются к концу своего первоначально предусмотренного проектом срока эксплуатации (около 30–40 лет) или уже достигли его. Продление срока службы действующих АЭС экономически целесообразно и необходимо для предотвращения резкого снижения глобальной атомной энергетической мощности к 2030 году, а также для перехода на низкоуглеродную энергетику и сдерживания климатических изменений. Данная стратегия поддержана МАГАТЭ и принята в качестве стандартной практики во всем мире, реализуемой более чем на 100 энергоблоках. Таким образом, для устойчивого развития мировой атомной энергетики необходимо, наряду со строительством новых реакторов с увеличенным назначенным сроком службы до 60–90 лет (проекты поколения III или III+), продление срока службы действующих АЭС. В комплекс первоочередных мер по решению основных задач в области атомной энергетики России также входит обеспечение устойчивой работы действующих энергоблоков атомных электростанций, в том числе за счет продления их сроков эксплуатации.

Ключевую роль в решении актуальных задач атомной энергетики играют конструкционные материалы, которые должны выдержать как все увеличивающиеся нагрузки при продлении сроков эксплуатации действующих реакторов, так и удовлетворять ужесточающимся нормативным требованиям, предъявляемым к новым проектам. К компонентам легководных реакторов с ограниченным сроком службы, замена которых технически крайне сложна и из-за очень высокой стоимости не предусмотрена, относят корпус реактора (КР) и элементы внутрикорпусных устройств (ВКУ). Поэтому сохранение их структурной целостности в течение всего срока службы, включая аварийные ситуации, является одним из основных требований длительной и безопасной эксплуатации энергоблоков АЭС.

Эксплуатация материалов КР и ВКУ в условиях интенсивного нейтронного облучения, высокой температуры и напряжений сопровождается накоплением радиационных повреждений на нано- и микромасштабном уровнях. Это определяет деградацию механических свойств сталей в процессе эксплуатации, что потенциально может привести к недопустимой преждевременной потере требуемых служебных характеристик и растрескиванию элементов конструкций, из них изготовленных.

Радиационное упрочнение сталей КР и ВКУ, вызванное процессами фазообразования и кластеризации точечных дефектов, является одним из факторов, определяющих их ресурсоспособность. В то же время действующие нормативные документы (например, ГОСТ Р 59115.14-

2021 и ГОСТ Р 59429-2021) содержат эмпирические температурно-дозовые зависимости изменения механических характеристик без их строгой взаимосвязи с механизмами деградации структуры. Это ограничивает их прогностическую способность, особенно в условиях, выходящих за рамки первоначального опыта эксплуатации (увеличение повреждающей дозы при продлении сроков службы, изменение состава сталей).

При обосновании работоспособности материалов КР и ВКУ действующих АЭС при продлении сроков эксплуатации, а также при разработке и аттестации материалов для реакторов новых проектов, требуется надежная информация об изменениях структуры при воздействии эксплуатационных параметров. Глубокое понимание процессов деградации свойств сталей КР и ВКУ при эксплуатации, а также выявление взаимосвязи между различными изменениями структуры и служебными характеристиками материала, позволяет уточнить функциональный вид нормативных зависимостей, подкрепить их научную обоснованность, а также расширяет возможности прогнозирования поведения соответствующих материалов.

В этой связи обобщение закономерностей фазообразования и уточнение механизмов радиационно-индуцированной деградации микроструктуры и служебных характеристик применяемых и перспективных сталей КР и ВКУ является критически важной актуальной задачей, направленной на переход от эмпирических корреляций к физически обоснованным моделям, обеспечивающим повышение достоверности прогнозов и снижение неопределенности при оценке остаточного ресурса. Решение этой задачи напрямую способствует обеспечению безопасности, экономической эффективности и технологической независимости атомной отрасли, что соответствует приоритетам научно-технологического развития Российской Федерации.

Цели и задачи исследования

Целью работы являлся анализ закономерностей фазообразования для уточнения физических механизмов радиационной повреждаемости и прогнозирования деградации служебных характеристик сталей корпусов и внутрикорпусных устройств легководных реакторов.

Для выполнения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Оптимизировать и верифицировать методику обработки и интерпретации данных, полученных методом атомно-зондовой томографии (АЗТ), применительно к исследованию фазообразования в реакторных материалах (сталях КР и ВКУ), обеспечивающую сопоставимость оценок параметров преципитатов между различными исследователями.
2. Разработать корректирующие подходы, позволяющие согласовать результаты, полученные разными исследователями, с целью обобщения и анализа собственных и литературных данных.
3. Выполнить АЗТ-исследования применяемых и перспективных сталей КР и ВКУ ВВЭР различного состава (проектов ВВЭР-440, ВВЭР-1000/1200, ВВЭР-ТОИ, ВВЭР-СКД), об-

лученных в условиях, приближенных к реальным условиям их эксплуатации (включая циклы «облучение-отжиг»).

4. Сформировать репрезентативную интегральную «Базу данных параметров преципитатов», объединяющую собственные и верифицированные литературные данные по сталям КР и ВКУ реакторов ВВЭР и PWR широкого состава, облученных в энергетических и исследовательских реакторах до повреждающих доз, соответствующих эксплуатации элементов КР и ВКУ легководных реакторов, включая продленный срок до 60–90 лет.

5. Обосновать общую концепцию фазообразования в сталях КР и ВКУ в зависимости от химического состава материалов и условий облучения: закономерности и механизмы образования преципитатов на различных стадиях эксплуатации (включая циклы «облучение-отжиг»), а также взаимосвязь с другими механизмами деградации структуры (радиационно-индуцированная сегрегация, распухание, образование дислокационных петель).

6. Разработать и верифицировать подход к прогнозированию радиационного упрочнения на основе определения радиационно-индуцированных параметров структуры и с учетом их взаимосвязи в процессе облучения.

7. Разработать модель машинного обучения на основе сформированной «Базы данных параметров преципитатов» для прогнозирования радиационного упрочнения в широком диапазоне составов и условий эксплуатации.

Научная новизна работы

1. Впервые разработана и верифицирована (в том числе в международных раунд-робин экспериментах) методология анализа и совместной интерпретации результатов АЗТ-исследований реакторных сталей, что позволило обеспечить сопоставимость результатов и устранило системные расхождения в интерпретации данных, полученных разными исследователями, и заложило методологическую основу для прогнозирования радиационного фазообразования.

2. Впервые сформирована репрезентативная «База данных параметров преципитатов», объединяющая собственные и литературные данные для сталей КР и ВКУ реакторов ВВЭР и PWR в широком диапазоне химических составов и условий облучения (420 элементов, сформированных на основе 880 экспериментальных точек).

3. Впервые обоснована общая концепция фазообразования в сталях КР и ВКУ, согласованная с современными представлениями о физических механизмах зарождения (на комплексах вакансий с надразмерными атомами (Cu/Cu–Al–Ti) или в результате радиационно-индуцированной сегрегации атомов (Ni–Si–Mn/Ni–Si–Ti) на кластерах межузельных точечных

дефектов) и роста преципитатов (от предвыделений к выделениям при повышении дозы/температуры облучения) в зависимости химического состава сталей и условий облучения.

4. Впервые физически обосновано и экспериментально доказано, что увеличение скорости набора дозы (флакса быстрых нейтронов) приводит к увеличению плотности преципитатов (выделений и предвыделений) при уменьшении их размеров. При этом объемная доля предвыделений малого размера практически не зависит от флакса нейтронов, что свидетельствует о радиационной природе их образования, тогда как объемная доля более крупных выделений зависит от флакса, что свидетельствует о значимом термическом вкладе в их рост.

5. Впервые физически обосновано и экспериментально подтверждено снижение темпа образования преципитатов в сталях КР и ВКУ с увеличением дозы облучения (флюенса): для сталей КР процессы фазообразования протекают во всем интервале времен/доз эксплуатации, а для сталей ВКУ – в значительной степени завершаются уже при дозах $\sim 10\text{--}15$ сна.

6. Впервые установлена и объяснена с точки зрения силы стоков закономерная взаимосвязь фазообразования и других процессов радиационной деградации структуры сталей КР и ВКУ (эволюция дислокационной структуры, порообразование, радиационно-индуцированная сегрегация), что позволило системно описать эволюцию микроструктуры, обусловленную едиными механизмами, контролируемые процессами миграции и поглощения точечных дефектов.

7. Впервые сформулирован, обоснован и верифицирован для сформированной «Базы данных» универсальный подход к выбору коэффициентов барьерной прочности структурных элементов с учетом взаимосвязи между ними, а также степени структурного совершенства преципитатов.

8. Впервые выполнено прогнозирование параметров преципитатов и соответствующего радиационного упрочнения сталей КР заданного состава на любом этапе их эксплуатации с использованием разработанной модели машинного обучения на основе сформированной «Базы данных».

Практическая значимость работы

1. Полученные результаты устанавливают физически обоснованную взаимосвязь между эволюцией микроструктуры и деградацией механических свойств, что позволяет повысить надежность и достоверность прогнозирования поведения сталей КР и ВКУ на различных стадиях эксплуатации, включая продленный ресурс, в том числе в циклах «облучение-отжиг», а также уточнить функциональный вид нормативных зависимостей.

2. Сформированная репрезентативная «База данных параметров преципитатов» способствует усовершенствованию и верификации различных моделей радиационной повреждае-

мости материалов с учетом особенностей фазообразования, а также валидации результатов имитационных экспериментов.

3. Обоснована возможность корректного прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР по результатам ускоренных облучений без поправок. При этом показана необходимость учета влияния скорости набора дозы в сталях ВКУ.

4. Разработанная методология прогнозирования радиационного упрочнения обеспечивает экспресс-оценку прочностных характеристик сталей КР и ВКУ в рамках цифрового материаловедения без проведения механических испытаний и может быть использована для оптимизации составов существующих и разработки новых радиационно-стойких материалов для перспективных проектов ВВЭР, что повышает представительность и сокращает сроки их аттестации, чем повышает конкурентоспособность российских реакторных технологий.

5. Полученные результаты в составе комплексного исследования структуры и свойств сталей КР и ВКУ были использованы в оценке работоспособности элементов реакторных установок КР и ВКУ при обосновании срока безопасной эксплуатации действующих и проектируемых АЭС с ВВЭР, в том числе при их продленном сроке службы после восстановительного отжига.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных для широкого круга исследованных материалов с различным легированием с использованием комплекса современных аналитических методов исследования наноструктуры по аттестованным методикам, а в случае АЗТ – по верифицированной методике в рамках международных раунд-робин экспериментов; применением при обработке данных методов машинного обучения, а также согласованностью полученных результатов и выводов с имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными и существующими научными представлениями о радиационной повреждаемости структуры и свойств сталей КР и ВКУ.

Основные положения и результаты работы представлены в 20 статьях (всего по теме диссертации – 44), опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК по специальности 2.4.9 и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, 1 учебном пособии и 1 монографии, а также были представлены на 18 международных конференциях и семинарах. Результаты работ удостоены: премии им. И.В. Курчатова за лучшую работу среди молодых научных сотрудников и инженеров-исследователей 2011 г.; премий им. академика А.П. Александрова за лучшую научную работу 2013, 2014, 2016г.г.; премии имени И.В. Курчатова за лучшую работу в области научных исследований 2019 г.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанная и верифицированная (в международных раунд-робин экспериментах) методология анализа и интерпретации результатов атомно-зондовой томографии применительно к облученным материалам.
2. Сформированная репрезентативная «База данных параметров преципитатов», объединяющая собственные и литературные данные для сталей КР и ВКУ реакторов ВВЭР и PWR в широком диапазоне составов и условий облучения (температур, флюенсов и флаксов быстрых нейтронов), соответствующих продлению срока службы до 60–90 лет, включая циклы «облучение-восстановительный отжиг».
3. Физически обоснованная общая концепция фазообразования в сталях КР и ВКУ в зависимости от состава и условий облучения, основанная на выявленных закономерностях и современных представлениях о диффузионных процессах, происходящих в материалах под воздействием облучения.
4. Экспериментально установленное различное влияние флакса быстрых нейтронов на фазообразование и радиационное упрочнение в сталях КР и ВКУ, которое определяется доминирующими в них механизмами образования преципитатов.
5. Физически обоснованное и экспериментально подтвержденное снижение темпа образования преципитатов в сталях КР и ВКУ с увеличением флюенса быстрых нейтронов.
6. Установленная закономерная взаимосвязь фазообразования и других процессов радиационной деградации структуры сталей КР и ВКУ, контролируемых миграцией точечных дефектов, а также их совместное влияние на прочностные характеристики материала.
7. Разработанный и верифицированный подход к прогнозированию радиационного упрочнения на основе определения радиационно-индуцированных параметров структуры и с учетом взаимосвязи между ними, а также степени структурного совершенства преципитатов.
8. Разработанные прогнозные модели радиационного упрочнения сталей КР в зависимости от состава материала и условий облучения на основе использования сформированной «Базы данных параметров преципитатов» и методов машинного обучения.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты экспериментальных исследований сталей КР и ВКУ реакторов ВВЭР, полученные автором лично или при его участии в работах, выполненных под руководством д.т.н., проф. Б.А. Гуровича в рамках Государственного задания, НИР и НИОКР, а также в части АЗТ-исследований при выполнении научно-квалификационных работ сотрудниками ОРМиТ Курчатовского комплекса НБИКС-ПТ, проведенных под руководством д.т.н., проф. Е.А. Кулешовой.

Автором лично:

- разработана методология анализа и совместной интерпретации результатов АЗТ-исследований для облученных реакторных материалов и выполнен АЗТ-анализ сталей КР и ВКУ ВВЭР;
- сформирована репрезентативная «База данных параметров преципитатов» на основе собственных и литературных данных;
- обоснована общая концепция фазообразования и установлены закономерности образования преципитатов в сталях КР и ВКУ реакторов ВВЭР и PWR, а также их взаимосвязь с деградацией служебных характеристик материалов;
- разработан подход к прогнозированию радиационного упрочнения по структурным параметрам.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников из 472 наименования, одного приложения. Диссертация содержит 338 страниц, 125 рисунков, 14 таблиц.

Основные публикации по теме диссертации:*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. **Федотова С.В.**, Кулешова Е.А. Закономерности радиационно-индуцированного фазообразования в сталях реакторов ВВЭР // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика ядерных реакторов – 2025 – Т. 1 – с. 102–130.
2. **Федотова С.В.** Особенности интерпретации результатов исследований радиационно-индуцированной эволюции структуры сталей корпусов реакторов методом атомно-зондовой томографии // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика ядерных реакторов – 2025 – Т. 5 – с. 131–157.
3. Marquis E., Araullo-Peters V., Dong Y., Etienne A., **Fedotova S.**, Fujii K., Fukuya K., Kuleshova E., Lopez A., London A., Lozano-Perez S., Nagai Y., Nishida K., Radiguet B., Schreiber D., Soneda N., Thuvander M., Toyama T., Sefta F., Chou P. On the Use of Density-Based Algorithms for the Analysis of Solute Clustering in Atom Probe Tomography // Data Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors – 2017 – Vol 2 – P. 881-897.
4. Dong Y., Etienne A., Frolov A., **Fedotova S.**, Fujii K., Fukuya K., Hatzoglou, C., Kuleshova E., Lindgren K., London A., Lopez A., Lozano-Perez S., Miyahara Y., Nagai, Y., Nishida K., Radiguet, B., Schreiber D., Soneda N., Thuvander M., Toyama T., Wang J., Sefta F., Chou P., Marquis E. Atom Probe Tomography Interlaboratory Study on Clustering Analysis in Experimental Data Using

the Maximum Separation Distance Approach // Microscopy and microanalysis – 2019 – Vol.25 (2) – P. 356-366.

5. Marquis E.A., Araullo-Peters V., Etienne A., **Fedotova S.**, Fuji K., Fukuya K., Kuleshova E., Legrand A., London A., Lozano-Perez S., Nagai Y., Nishida K., Radiguet B., Schreiber D., Soneda N., Thuvander M., Toyama T., Sefta F., Chou P. A round robin experiment: analysis of solute clustering from atom probe tomography data // Microscopy and Microanalysis. – 2016 – T. 22 – P. 666-667.

6. Kuleshova E.A., Zhuchkov G.M., **Fedotova S.V.**, Maltsev D.A., Frolov A.S., Fedotov I.V. Precipitation kinetics of radiation-induced Ni-Mn-Si phases in VVER-1000 reactor pressure vessel steels under low and high flux irradiation // J. Nucl. Mater. – 2021 – Vol. 553 – #153091 – P. 1-11.

7. Kuleshova E., Fedotov I., Maltsev D., **Fedotova S.**, Zhuchkov G., Potekhin A. Phase Formation Features of Reactor Pressure Vessel Steels with Various Ni and Mn Content under Conditions of Neutron Irradiation at Increased Temperature // Metals – 2023 – Vol. 13, № 4 – P. 654-668.

8. Kuleshova E.A., **Fedotova S.V.**, Zhuchkov G.M., Erak A.D., Saltykov M.A., Dementyeva M.M., Alekseeva E.V. Degradation of RPV steel structure after 45 years of operation in the VVER-440 reactor // J. Nucl. Mater. – 2020 – Vol. 540 – #152362 – P. 1-13.

9. **Fedotova S.V.**, Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Zhuchkov G.M., Fedotov I.V. APT-studies of phase formation features in VVER-440 RPV weld and base metal in irradiation-annealing cycles // J. Nucl. Mater. – 2018 – Vol. 511 – P. 30-42.

10. **Fedotova S.**, Kuleshova E. The Effect of Operational Factors on Phase Formation Patterns in the Light-Water Reactor Pressure Vessel Steels // Metals – 2023 – Vol. 13, № 9 – P. 1586-1617.

11. **Fedotova S.V.**, Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Saltykov M.A. Complex study of grain boundary segregation in long-term irradiated reactor pressure vessel steels // J. Nucl. Mater. – 2020 – Vol. 528 – #151865 – P. 1-8.

12. Kuleshova E.A., Maltsev D.A. **Fedotova S.V.** Grain boundary embrittlement of steels of VVER-1000 reactor vessels under long-term operation // Metal Science and Heat Treatment – 2019 – Vol. 61, № 7 – 8 – P. 463-471.

13. Кулешова Е.А., **Федотова С.В.**, Мальцев Д.А., Потехин А.А. Тенденции деградации структуры сталей КР ВВЭР-1000, определяющей их работоспособность при сроке службы свыше 60 лет // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов – 2023 – Т.1 – с. 33-47.

14. **Федотова С.В.**, Кулешова Е.А. Прогноз радиационного упрочнения на основе экспериментально определенных структурных параметров в сталях корпусов реакторов с

высоким содержанием меди в процессе циклов облучения // Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы – 2024 – Т. 3 (124) – с. 61–91.

15. Kuleshova E.A., Gurovich B.A., **Fedotova S.V.**, Zhuchkov G.M., Frolov A.S., Maltsev D.A., Saltykov M.A., Dementyeva M.M. Comparison of the high Ni VVER-1000 weld microstructure under the primary irradiation and reirradiation // J. Nucl. Mater. – 2020 – Vol. 540 – #152384 – P. 1-9.

16. **Fedotova S.**, Malinovskiy E., Kuleshova E. Prediction of VVER and PWR Reactor Pressure Vessel Steels Radiation Hardening Using Atom Probe Tomography Data and Machine Learning Methods // J. Nucl. Mater. – 2026 – принята к печати.

17. Кулешова Е.А., **Федотова С.В.**, Мальцев Д.А., Фролов А.С., Степанов Н.В., Сафонов Д.В., Марголин Б.З., Сорокин А.А. Радиационно-индуцированная структура аустенитных сталей с различным содержанием никеля под действием нейтронного облучения в реакторах СМ-3 и БОР-60 // Вопросы материаловедения – 2022 – №4 (112) – с. 121-156.

18. Kuleshova E.A., **Fedotova S.V.**, Gurovich B.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Stepanov N.V., Margolin B.Z., Minkin A.J., Sorokin A.A. Microstructure degradation of austenitic stainless steels after 45 years of operation as VVER-440 reactor internals // J. Nucl. Mater. – 2020 – Vol.533 – #152124 – P.1-14.

19. Кулешова Е.А., **Федотова С.В.**, Гурович Б.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Марголин Б.З., Минкин А.И., Сорокин А.А. Исследование состояния металла внутрикорпусных устройств реактора ВВЭР после эксплуатации в течение 45 лет. Часть 3. Микроструктура и фазовый состав // Вопросы материаловедения – 2020 – №3 (103) – с. 1-24.

20. Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Prikhodko K.E., **Fedotova, S.V.**, Margolin B.Z., Sorokin, A.A. Investigation of high temperature annealing effectiveness for recovery of radiation-induced structural changes and properties of 18Cr-10Ni-Ti austenitic stainless steels // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V – 2015 – Vol. 465. – P. 565–581.

Учебные пособия:

21. Кулешова Е.А., Гурович Б.А., Фролов А.С., **Федотова С.В.**, Мальцев Д.А., Приходько К.Е., Крикун Е.В., Кутузов Л.В., Учебное пособие Методы исследования наноразмерных фазовых выделений в реакторных материалах с использованием трансмиссионной электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии НИЦ «Курчатовский институт», Москва – 2016 – 128 с.

Монография:

22. Кулешова Е.А., Гурович Б.А., **Федотова С.В.**, Фролов А.С., Мальцев Д.А. Монография Радиационно-индуцированная деградация структуры конструкционных материалов водо-водяных реакторов НИЦ «Курчатовский институт», – 2022 – 462 с ISBN 978-5-00004-077-5

Материалы конференций:

23. **Федотова С.В.**, Малиновский, Е.Д., Кулешова, Е.А. Прогнозирование изменения свойств сталей корпусов реакторов при длительной эксплуатации по результатам атомно-зондовых исследований // тезисы доклада в сборнике трудов «Новые материалы: Перспективные технологии и методы исследования материалов. Сборник тезисов докладов 23-й Международной школы-конференции имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов» – 2025.

Глава 1. Современное состояние вопроса. Деградация служебных характеристик материалов КР и ВКУ и их взаимосвязь с радиационно-индуцированным изменением фазового состава и структуры

Одним из наиболее ограничивающих факторов срока службы АЭС с реакторами с водой под давлением типа ВВЭР и PWR является нарастающая деградация конструкционных материалов с течением времени из-за эксплуатации в условиях нейтронного облучения, повышенных температур и напряжений [1–4]. По мере эксплуатации структурная целостность и эксплуатационные характеристики изделий из этих материалов ухудшаются, создавая потенциальные риски для безопасности. Как корпус реактора (КР), так и внутрикорпусные устройства (ВКУ) относятся к несменяемым элементам, замена которых невозможна или нецелесообразна. Поэтому безопасная эксплуатация АЭС с реакторами типа ВВЭР и PWR требует сохранения структурной целостности несменяемых элементов реакторной установки (РУ) в течение всего срока как при нормальной эксплуатации, так и в условиях проектной аварии. С развитием атомной энергетики и созданием новых проектов РУ все больше расширяется диапазон температур и доз облучения, в которых конструкционные материалы должны сохранять свою работоспособность, а именно радиационную, термическую и коррозионную стойкость, обеспечивая при этом срок службы не менее 60–80 лет. Хотя реакторы ВВЭР отечественного дизайна и реакторы PWR зарубежного дизайна имеют множество различий, касающихся конструкции, условий эксплуатации, применяемых конструкционных материалов, топлива и требований к материалам, а также законодательных требований, опыт исследований материалов КР и ВКУ ВВЭР, может быть также применен к реакторам PWR, включая те, которые находятся в процессе продления срока службы, и наоборот.

КР представляет собой толстостенный цилиндрический сосуд давления, изготовленный из массивных цельнокованых обечаек – поволоков основного металла, которые соединены между собой сварными швами. Внутри КР находятся все тепловыделяющие и конструктивные элементы, обеспечивающие работу реактора. КР также является барьером для выхода радиоактивных продуктов деления. Через КР снизу-вверх прокачивается теплоноситель – вода под давлением, которая нагревается, проходя через активную зону реактора. При реализации основной «проектной аварии» происходит залив холодной воды в горячий корпус, и возникающие при этом термические напряжения не должны привести к разрушению корпуса. КР изготавливают из закаленной и отпущенной малолегированной перлитной стали (система Fe-Cr-Mn-Mo-Ni-Si-C, в зависимости от типа реактора) с О.Ц.К. – решеткой и структурой бейнита отпуска и эксплуатируют при температуре ~ 300°C до дозы в пределах 0,1–0,2 сна ($1-2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$) за 60–80 лет. Стали действующих КР обычно содержат Cu (0,02–0,4), Ni (0,2–1,7), Mn (0,6–2,0), Si (0,2–0,6) и P (0,003–0,04), в единицах мас.%. Деградация свойств сталей КР проявляется, прежде всего, в

потере пластичности и заметном сдвиге интервала перехода от вязкого разрушения к хрупкому, характерного для сталей с О.Ц.К. - решеткой, в область более высокой температуры, известном как радиационное охрупчивание [1,3,5–8]. Наиболее радиационно-чувствительным участком КР является область, расположенная напротив активной зоны, особенно сварные швы, подверженные наибольшему радиационному охрупчиванию. Именно сдвиг критической температуры хрупкости является основным параметром, который используется на промышленном уровне для определения степени радиационного охрупчивания и срока службы КР.

ВКУ выполняют следующие основные функции: формируют геометрию активной зоны реактора, контролируют поток теплоносителя, удерживают топливные сборки и органы регулирования на своих местах, а также обеспечивают защиту КР от нейтронного потока. Для их изготовления применяют аустенитные коррозионно-стойкие стали (система Fe-Cr-Ni-Mn-Mo-Si-Ti-V-Nb-C, в зависимости от реактора) с Г.Ц.К. - решеткой из-за их высокой коррозионной стойкости, прочности, пластичности и трещиностойкости в контакте с водным теплоносителем под давлением. Стали ВКУ обычно содержат Cr (16–21), Ni (8–25), Mn (до 2), Si до 1), Mo (до 2,5), Ti (до 0,7), Cu (до 0,4), и P (до 0,04), в единицах мас.% [2,4].

Наиболее ограничивающим фактором для сталей ВКУ является распухание. Было показано, что при достижении критических значений распухания (5–7 % для стали 12X18H10T) наблюдается резкое снижение пластичности и прочности аустенитной стали [9]. Радиационное распухание за счет возникновения внутренних напряжений из-за наличия градиентов температур и доз облучения по толщине может привести к недопустимым изменениям геометрии ВКУ, способствующим нарушению условий течения теплоносителя, исчерпанию зазоров и недопустимому контакту деталей ВКУ, а также к дополнительному охрупчиванию металла, что может ограничить ресурс элементов ВКУ [10,11].

ВКУ за срок эксплуатации 60–80 лет подвергаются большой нейтронной нагрузке (до 100–150 сна) и γ -разогреву (до 360–400°C) для отдельных элементов. Максимальные нейтронные нагрузки для ВКУ реакторов ВВЭР приходятся на выгородку, в отдельных толстостенных элементах которой вследствие внутреннего γ -разогрева температура облучения может достигать 330°C для реакторов ВВЭР-440 и 380°C – для реакторов ВВЭР-1000 [12–14]. Именно выгородка является наиболее критичным элементом ВКУ реакторов ВВЭР-1000 [15–17]: согласно расчетам ОКБ «ГИДРОПРЕСС» при сроке эксплуатации 60 лет максимальная повреждающая доза для нее превысит 120 сна. Другие элементы ВКУ эксплуатируются в условиях существенно меньших повреждающих доз – в пределах 15 сна [18].

Деградация свойств реакторных материалов является результатом изменения их микроструктуры вследствие длительного воздействия нейтронов высоких энергий, возникающих при делении топлива, в сочетании повышенной температурой. В процессе нейтронного облучения

образуются каскады атомных столкновений, в области которых происходит всплеск передаваемой атомам кристаллической решетки кинетической энергии и формируется очень высокая локальная плотность точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов) с последующим восстановлением каскадной области повреждения [19,20]. Облучение можно рассматривать в двух разных временных масштабах: мгновенный параметр – поток нейтронов (ϕ), выраженный в единицах $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, и интегральный параметр – флюенс (Φ , в единицах м^{-2})¹.

Лучшей оценкой уровня радиационной повреждаемости является единица смещения на атом (сна), поскольку микроструктурные радиационно-индуцированные изменения определяются числом выживших в каскадах свободно мигрирующих дефектов, а также их диффузионная подвижностью, а не столько количеством провзаимодействовавших нейтронов с материалом. Именно количество оставшихся межузельных атомов, вакансий и их кластеров являются начальными условиями диффузионной эволюции сплавов при облучении. В диапазоне рабочих температур большинства действующих реакторов оба вида точечных дефектов, а также очень мелкие кластеры обладают термической подвижностью. Вследствие более высокой по сравнению с вакансиями подвижности межузельных атомов и более высокой энергии их взаимодействия с дислокациями и другими межузельными дефектами, количество оставшихся изолированных свободных вакансий превышает количество межузельных атомов [21]. Поведение дефектов в материале под облучением определяется типом кристаллической решетки, атомным весом и типом связи атомов, а также взаимодействием точечных дефектов с растворенными атомами. Конфигурация, термическая стабильность и подвижность вакансий, межузельных атомов и их кластеров важны для кинетики накопления повреждений и различаются в О.Ц.К. и Г.Ц.К. металлах [22,23]. Так, в металлах с Г.Ц.К. - решеткой кластеры вакансий находятся в форме либо дислокационных петель, либо тетраэдров дефектов упаковки, в зависимости от энергии дефекта упаковки, а доля кластеризованных вакансий близка к доле кластеров межузельных атомов, тогда как в металлах с О.Ц.К. - решеткой зарождающиеся кластеры вакансий обычно образуют слабо коррелированные трехмерные конфигурации, и доля кластеризованных вакансий намного меньше доли кластеризованных межузельных атомов [24,25].

Хотя отдельные точечные дефекты сами по себе не вызывают значительного упрочнения, они имеют основополагающее значение для всего спектра взаимосвязанных эффектов об-

¹ В ядерных реакторах потоки нейтронов, их спектр, природа и интенсивность могут сильно отличаться. Поскольку невозможно описать полный спектр нейтронов для каждого облучения, принято характеризовать суммарный нейтронный поток (или флюенс) только вкладом быстрых нейтронов, так как именно они вызывают большую часть повреждений при столкновениях. При таком упрощении возникают сложности с определением «быстрого» нейтрона. Так, для легководных реакторов обычно используют значение отсечки $E > 0,5$ МэВ (для ВВЭР) и > 1 МэВ (для PWR), а в реакторах на быстрых нейтронах – $E > 0,1$ МэВ. При этом уменьшение пороговой энергии для быстрых нейтронов увеличивает рассматриваемый поток, но не меняет повреждение, которое рассчитывается для всего энергетического спектра нейтронов.

лучения. Пересыщение подвижными дефектами, генерируемыми облучением, во-первых, приводит к ускорению термически активируемой диффузии, а, во-вторых, создает квазистационарные потоки подвижных точечных дефектов и их комплексов к различным стокам (как исходным – границам зерен, исходной дислокационной структуре, выделениям вторых фаз, так и возникшим в процессе облучения – комплексам точечных дефектов, дислокационным петлям, порам, преципитатам и др.) [19]. Эти потоки точечных дефектов, определяющиеся концентрацией точечных дефектов в матрице в результате баланса их генерации и ухода на стоки, могут приводить к различной эволюции структуры: образованию *дислокационных петель* различного типа, *вакансионных пор*, а также *вовлекать растворенные атомы в совместную диффузию с точечными дефектами*. Последнее, в свою очередь, приводит к перераспределению легирующих и примесных элементов в сплаве с образованием различных *радиационно-индуцированных преципитатов* и локальным изменениям состава около стоков, называемым *радиационно-индуцированной сегрегацией (РИС)* [19].

Все эти процессы определяются множеством параметров, связанных как с самим материалом (тип и состав материала, предшествующая термическая обработка, размер зерна, содержание примесей, исходные фазы и плотность дислокаций и др.), так и с условиями облучения (энергия нейтронов, температура облучения, доза, скорость набора дозы, наработка гелия), а также с наличием контакта с коррозионной средой и уровнем внутренних напряжений [26,27].

1.1 Особенности изменения свойств в сталях КР и ВКУ при длительной эксплуатации реакторной установки

1.1.1 Деградация структуры и свойств сталей КР

Опыт эксплуатации реакторных установок с легководными реакторами показал, что длительное облучение сталей КР приводит к существенному сдвигу температуры вязко-хрупкого перехода в область более высоких температур. Это способствовало выполнению масштабных исследований радиационного охрупчивания сталей КР с уточнением понимания механизмов охрупчивания по мере появления новых методов исследования. Было показано, что радиационное охрупчивание связано с действием двух механизмов [1,28–35]: упрочняющего за счет образования дислокационных петель и радиационно-индуцированных преципитатов и неупрочняющего, заключающегося в снижении когезивной прочности границ зерен вследствие сегрегации примесных и легирующих элементов на границах зерен. Было выявлено, что основными охрупчивающими элементами в сталях КР являются Cu, P, Ni, Mn и Si. В сталях КР с высоким содержанием меди (первые поколения реакторов) образуются меднообогащенные преципитаты высокой плотности, а в сталях с низким содержанием меди, но легированных Ni и Mn – преципитаты на основе Ni, Mn и Si [3,28]. Кроме того, элементы P, а также Ni и Mn способствуют

усилению охрупчивания по неупрочняющему механизму [29,31,33,34]. Различие в содержании примесных и легирующих элементов в сталях КР различного производства определяет различия в степени и кинетике их радиационного охрупчивания. При этом химический состав основного металла (ОМ) и металла сварного шва (МШ) различается как между изготовителями КР, так и между разными КР одного изготовителя и даже в конкретном КР, особенно в случае МШ, состав которых может различаться в разных участках стенки КР [3].

Для сталей КР первого поколения, к которым относятся КР ВВЭР-440, наличие меди связано с использованием для начальных отливок лома, в котором содержалась медь. Так, в сталях в КР, изготовленных до 1970-х годов (когда была введена сортировка лома), уровень Си обычно находился в диапазоне 0,1–0,25 мас.% в основном металле и достигал иногда даже более высоких значений (>0,3 мас.%) в сварных швах, для которых сварочная проволока покрывалась Си для улучшения коррозионной стойкости и электрического контакта во время сварки. После обнаружения отрицательного влияния примесей меди и фосфора на радиационное охрупчивание для КР первого поколения, их концентрацию в сталях КР стали контролировать и ограничивать.

Для обеспечения требуемых характеристик прочности и вязкостью при заданных габаритах корпуса, обеспечения прокаливаемости по всей толщине стенки КР в состав сталей КР в значительном количестве был введен Ni (КР ВВЭР-1000). Его содержание для ОМ обычно не превышает 1,35 мас.%, тогда как для МШ находится в интервале концентраций (1,4–2,0) мас.%. Марганец при этом варьируется от (0,4–0,5) мас.% в ОМ и (0,7–1,1) мас.%, в МШ. Однако для сталей КР второго поколения, легированных никелем и марганцем, дальнейшие исследования показали усиление охрупчивания в сталях КР с содержанием этих элементов на верхнем пределе марочного состава [36]. Так, для металла сварных швов с высоким содержанием Ni и Mn исследования показали кинетику охрупчивания выше ожидаемой и сдвиги T_k были тем выше, чем больше содержание никеля в материале (рисунок 1.1) [37,38]. В сталях КР ВВЭР-1000 этому способствовало также усиление охрупчивания по неупрочняющему механизму [29].

Поэтому для сталей следующих поколений с увеличенным сроком службы разработчики идут либо по пути снижения содержания никеля, либо, при необходимости дополнительного повышения прочностных свойств и вязкости разрушения (например, при увеличении габаритов корпуса), наоборот, по пути увеличения содержания никеля с одновременным ограничением концентрации других элементов, способствующих охрупчиванию при облучении (Mn, Si).

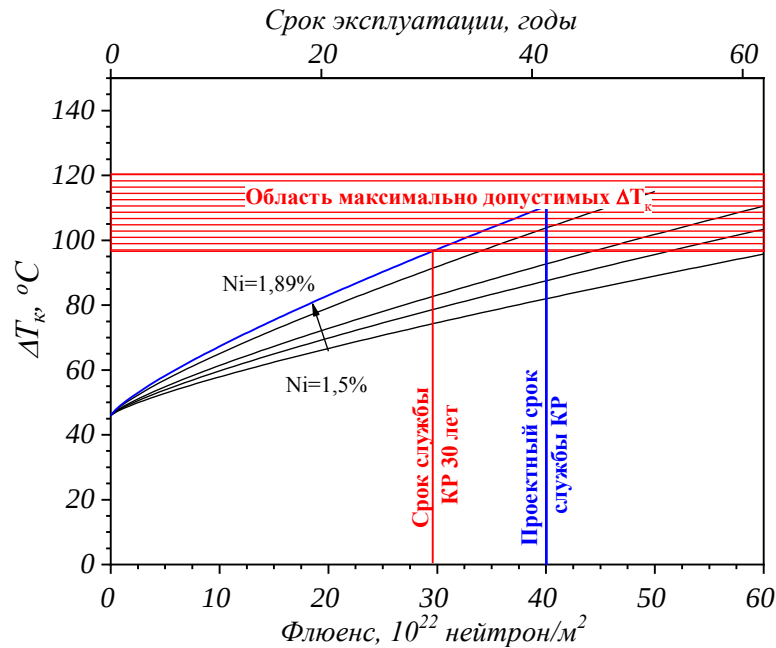


Рисунок 1.1 – Темп радиационного охрупчивания сталей с различным содержанием Ni [36]

Для выявления определяющей роли меднообогащенных преципитатов в радиационном упрочнении и охрупчивании сталей КР потребовалось много лет. С развитием методов исследования материалов, а именно появлением высокоразрешающих аналитических методов исследований – микроскопии высокого разрешения, позитронной аннигиляционной спектроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов и АЗТ, особенно в сочетании друг с другом, произошло качественное повышение уровня исследований и возможности количественного анализа наноразмерных преципитатов. Большая часть доступной информации о кластерах растворенных атомов из данных АЗТ. Особенности метода, включающие артефакты испарения, трудность определения границы между кластером и матрицей и др., требуют усовершенствования методики АЗТ применительно к сталям КР и ВКУ и учета особенностей при интерпретации данных и сравнении результатов, полученных различными исследовательскими группами, что будет более подробно описано в Главе 2.

Результаты АЗТ и ПЭМ исследований в сочетании с моделированием показали, что изменение свойств сталей КР при облучении определяется следующей эволюцией их микроструктуры.

Дислокационные петли, которые могут быть двух типов: скользящие с вектором Бюргерса $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, образующиеся в каскадах, и сидячие с вектором Бюргерса $\langle 100 \rangle$, формирующиеся в результате взаимодействия $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ петель [39–43]. С повышением температуры облучения микроструктура, в которой преобладают дислокационные петли $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, постепенно меняется, и в ней преобладают дислокационные петли $\langle 100 \rangle$ [13,14]. Дислокационные петли размером 2–3 нм, которые можно обнаружить методом ПЭМ, являются межузельными. Это также подтверждается результатами позитронно-аннигиляционной спектроскопии (ПАС) [44], демон-

стрирующими отсутствие достаточно крупных кластеров вакансий, которые могли бы быть идентифицированы как петли. Для Fe и модельных сплавов размер петель увеличивается с увеличением дозы и температуры, а легирование элементами Cu, Ni, Mn, P и C снижает размер петель и увеличивает их численную плотность [42]. Плотность дислокационных петель увеличивается монотонно с ростом повреждающей дозы и снижается с увеличением температуры облучения [45,46]. Однако многие исследователи пренебрегают их упрочняющим вкладом вследствие их низкой плотности ($\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$) по сравнению с преципитатами (кластерами). При продлении срока эксплуатации реакторов их вклад будет все возрастать, что, принимая во внимание коэффициент их барьерного упрочнения, должно быть учтено при оценке упрочнения по структурным параметрам.

Поры, которые в сталях КР были обнаружены только при облучении до флюенсов, далеко за пределами типичных сроков службы КР (0,9–1,3 сна) [44]. При этом в характерных условиях эксплуатации (в пределах 0,1 сна) результаты исследований методом ПАС [47,48] показали наличие только мелких радиационно-индуцированных вакансионных кластеров. Поэтому, хотя наноразмерные поры являются наиболее сильными препятствиями для скольжения дислокаций (по сравнению с дислокационными петлями и преципитатами), их вклад в радиационное упрочнение и охрупчивание сталей КР незначителен вплоть до значений флюенсов быстрых нейтронов далеко за пределами проектных значений, и они не оказывают существенного влияния на долгосрочную эксплуатацию АЭС с точки зрения безопасности.

Накопление зернограницной сегрегации элементов P, Ni, Mn и Si, которое было выявлено при комплексных исследованиях зернограницного охрупчивания методами ОЭС, АЗТ и фрактографического анализа [29,33,34]. Радиационно-ускоренная диффузия примесных и легирующих элементов под облучением усиливает эффекты обратимой отпускной хрупкости, характерные для сталей с О.Ц.К. - решеткой, и определяет вклад неупрочняющего механизма в общее радиационное охрупчивание сталей КР [29,33,34,49–51]. При этом, чем выше содержание никеля и марганца в составе материалов, тем выше уровень зернограницной сегрегации Ni, Mn и P [34]. Поэтому вклад неупрочняющего механизма радиационного охрупчивания, особенности которого в сталях КР подробно исследованы в работах [29,33,34,49–51], проявляется в большей степени для сталей с высоким содержанием примеси P и элементов Ni и Mn.

Фазообразование – образование под облучением кластеров растворенных атомов различного состава в зависимости от состава материала и условий эксплуатации, которое приводит к упрочнению и вносит основной вклад в радиационное охрупчивание сталей в пределах проектного срока службы [1,8,28].

Карбидные/карбонитридные превращения, которые могут протекать в сталях КР (в зависимости от состава сталей и условий облучения) и, наряду с образованием преципитатов,

также могут приводить к дополнительному изменению прочностных характеристик и вносить вклад в радиационное охрупчивание. Так, в сталях КР при облучении при 400°C обнаружены карбидные превращения, которые при температурах облучения (50–300)°C в сталях КР ранее не наблюдали [45,52].

1.1.2 Деградация структуры и свойств сталей ВКУ

Необходимость продления проектного срока службы реакторов ВВЭР и PWR привела к выявлению проблем и с другими элементами конструкции РУ – внутрикорпусными устройствами, хотя раньше считалось, что в элементах ВКУ под воздействием эксплуатационных факторов не наблюдается значимых повреждений, оказывающих влияние на их работоспособность. Это способствовало исследованию особенностей радиационной повреждаемости аустенитных сталей в условиях длительной эксплуатации в составе ВКУ. Для них вследствие более суровых условий эксплуатации (существенно больших повреждающих доз) и большей степени легирования, необходимой для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств, наблюдается более существенная эволюция структуры в результате облучения по сравнению со сталями КР.

В качестве материала ВКУ в действующих реакторах ВВЭР используют аустенитную сталь марки X18H10T. Для эксплуатации элементов ВКУ реакторов ВВЭР характерны низкая температура облучения (270–350°C) и малая скорость набора повреждающей дозы (от 0,1 до 3 сна в год) [14,53]. Для них основными эффектами деградации свойств в процессе эксплуатации являются [2,4,8,53,54]: охрупчивание и возможное растрескивание при больших дозах вследствие распухания за счет образования вакансионных и/или газонаполненных пор; радиационное упрочнение вследствие образования дислокационных петель и новых фаз; увеличение склонности к межкристаллитной коррозии и межкристаллитной коррозии под напряжением из-за обеднения границ зерен хромом вследствие радиационно-индуцированной сегрегации. Кроме того, РИС на границах зерен потенциально может привести к обеднению твердого раствора аустенит-стабилизирующими элементами (прежде всего, Ni) и, как следствие, возможному $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению с образованием в материале охрупчивающей α -фазы.

Экспериментальные данные по исследованию эволюции структуры и свойств после облучения в реальных условиях эксплуатации, особенно до высоких доз, крайне ограничены. В этой связи уникальными и важными являются экспериментальные данные по облучению стали 08X18H10T как в реальных условиях ВКУ реакторов ВВЭР, так и в близких условиях (например, после высокодозного облучения в исследовательских реакторах при низкой температуре и с низкой скоростью набора дозы). Эти данные необходимы для проверки существующих нормативных зависимостей и должны быть основными при принятии решений о продлении эксплуатационного ресурса.

Основные результаты исследования сталей на основе X18H10T и близких по составу сталей, облученных в условиях, близких к условиям эксплуатации ВКУ реакторов ВВЭР (длительное время облучавшихся в ВВЭР-1000, а также в экранных сборках реакторов БОР-60 и БН-350), представлены в обзоре [53] в сравнении с результатами исследований зарубежных аустенитных сталей (AISI 304 и 316). При этом основной массив данных по исследованию аустенитных сталей получен при облучении в быстрых реакторах и применительно к оболочкам твэлов (температуры 500–750°C и скорости набора дозы более 20 сна/год).

Для аустенитных сталей показано [2,4,53–55], что упрочнение резко возрастает на начальной стадии облучения с дальнейшим выходом на насыщение (при дозах 10–15 сна, рисунок 1.2). Дозовая зависимость изменения предела текучести имеет вид [56]:

$$\Delta\sigma_{0.2} = A\sqrt{(1 - \exp(-CD))}, \quad (1.1)$$

где коэффициент A [МПа] зависит от температуры испытания [56].

Было показано, что на начальных стадиях облучения основную роль в упрочнении играют *дислокационные петли*. С увеличением продолжительности облучения и выходом дислокационных петель на насыщение *вторые фазы* и *вакансионные поры* вносят все больший вклад в упрочнение [53]. При достаточно высоких повреждающих дозах основным упрочняющим фактором считают вакансионные поры [57], однако особенности фазообразования в сталях ВКУ в условиях легководных реакторов исследованы слабо.

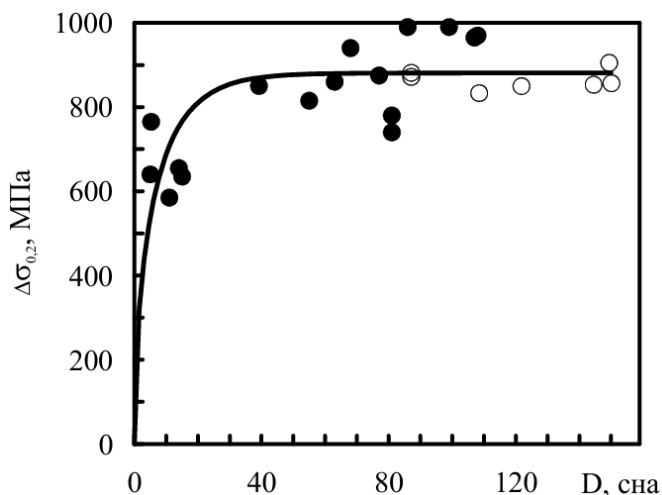


Рисунок 1.2 – Дозовая зависимость радиационного упрочнения $\Delta\sigma_{0.2}$ стали 12Х18Н10Т (температура испытания 290 °С) [13]

Исследования эволюции *дислокационных петель* в аустенитных сталях после нейтронного облучения в широком интервале повреждающих доз выявили общие закономерности развития дислокационной структуры в сталях аустенитного класса при температурах облучения 320–450°C [4,53,54,58–60]:

1. Образование и рост плотности неподвижных (сидячих) дислокационных петель Франка с вектором Бюргерса $b=a_0/3\langle 111 \rangle$ (в ПЭМ в виде black dots с неразрешаемой линией нулевого контраста и по мере роста – в виде петель Франка с дефектом упаковки), которые с

ростом дозы могут трансформироваться в скользящие совершенные призматические петли с вектором Бюргерса $b = a_0/2 \langle 110 \rangle$, теряют свой дефект и образуют дислокационную сетку.

2. Плотность дислокационных петель резко возрастает на первой стадии облучения с выходом на насыщение при повреждающих дозах $\sim 10\text{--}15$ сна.

3. С увеличением повреждающей дозы область, где петли Франка существуют без дислокационной сетки, перемещается в сторону низких значений температуры.

4. С ростом температуры облучения снижается плотность и увеличивается размер петель.

5. Повышенное напряжение в стали приводит к ускорению процесса выхода дислокаций на насыщение.

При исследовании аустенитных сталей чаще всего выявляют корреляции между изменением механических свойств и радиационным распуханием. Для оценки возможности продления срока службы элементов ВКУ различных реакторов для аустенитной стали X18H10T величину распухания в зависимости от температуры и дозы облучения определяют по эмпирической формуле [56]:

$$S_0 = C_D \cdot \left(\frac{F}{F_0}\right)^{1,88} \cdot \exp\{-1,825 \cdot 10^{-4} \cdot (T_{\text{обл}} - 470)^2\}, \quad (1.2)$$

где S_0 – распухание, отн.ед;

C_D – параметр радиационного распухания материала;

F – повреждающая доза нейтронного облучения, сна;

$F_0 = 1$ сна – нормирующий коэффициент;

$T_{\text{обл}}$ – температура облучения, °C;

$T_{\text{max}} = 470^\circ\text{C}$ температура облучения, соответствующая максимуму распухания при заданной повреждающей дозе, °C.

При исследовании **распухания** аустенитных сталей при нейтронном облучении были выявлены следующие закономерности [4,53,54]:

1. По мере увеличения накопленной дозы выделяют инкубационный период, когда плотность пор увеличивается при незначительном изменении размеров, и стадию установившегося распухания (рисунок 1.4 (а)), когда происходит рост размера пор, а плотность пор выходит на насыщение или достигает максимума с дальнейшим снижением за счет коалесценции пор.

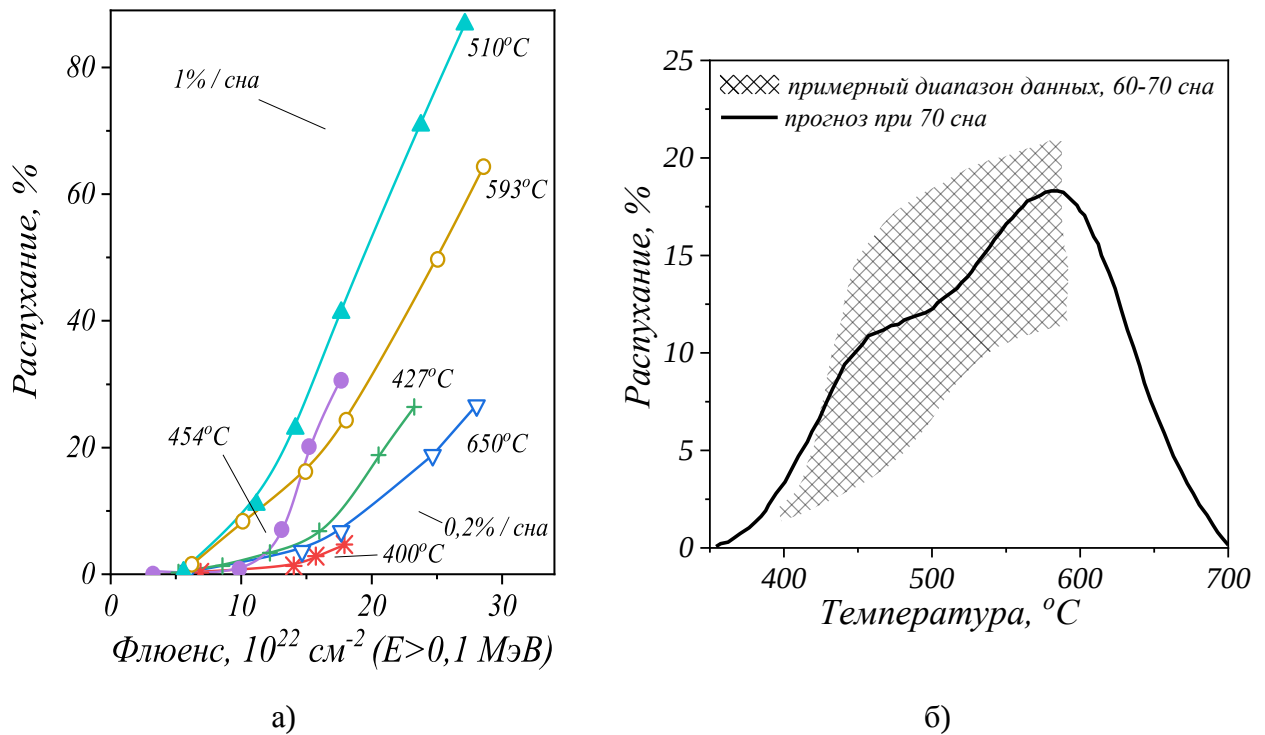


Рисунок 1.3 – Дозовые (а) и температурные (б) зависимости распухания стали AISI 316 после нейтронного облучения в реакторе EBR-II [61,62]

2. Существует температурный интервал распухания (рисунок 1.4 (б)). Максимум распухания в зависимости от скорости накопления повреждающей дозы находится в температурном диапазоне (450–650)°C для сталей аустенитного класса [4], а конкретно для стали X18H10T составляет ~470°C [63]. Увеличение температуры облучения приводит к снижению плотности пор и росту их среднего диаметра, что определяет увеличение распухания. При этом при более высокой температуре облучения одинаковый уровень распухания достигается при меньшем значении накопленной дозы.

3. При высоких температурах облучения происходит преимущественное образование пор на частицах вторых фаз, тогда как при низких температурах вакансионные поры образуются в матрице.

4. Увеличение концентрации Ni приводит к снижению распухания. Механизмы влияния увеличения концентрации Ni связывают как со снижением скорости зарождения вакансионных пор, в том числе и за счет образования комплексов атомов Ni и межузельных атомов, которые являются местом для рекомбинации вакансий, так и с образованием РИС медленно диффундирующих атомов Ni на поверхностях пор, что может снизить скорость роста пор за счет снижения скорости поступления вакансий на поверхность поры [4,53,54].

5. Предварительная холодная деформация за счет роста плотности дислокаций – стоков точечных дефектов увеличивает инкубационный период распухания.

6. Параметры радиационной пористости чувствительны к незначительным изменениям в химическом составе (Mo, Zr, Ti, Si, C и P др). Элементы (C, Nb, Ti, B, Si и др.) образуют комплексы «точечный дефект-растворенный атом» с измененными характеристиками диффузии. Влияние Ti сводится к образованию карбидов титана, которые способствуют стабилизации дислокационной структуры и являются дополнительными стоками точечных дефектов.

7. Снижение скорости набора повреждающей дозы приводит к тому, что распухание наблюдается при более низких температурах и уровень его увеличивается (рисунок 1.5).

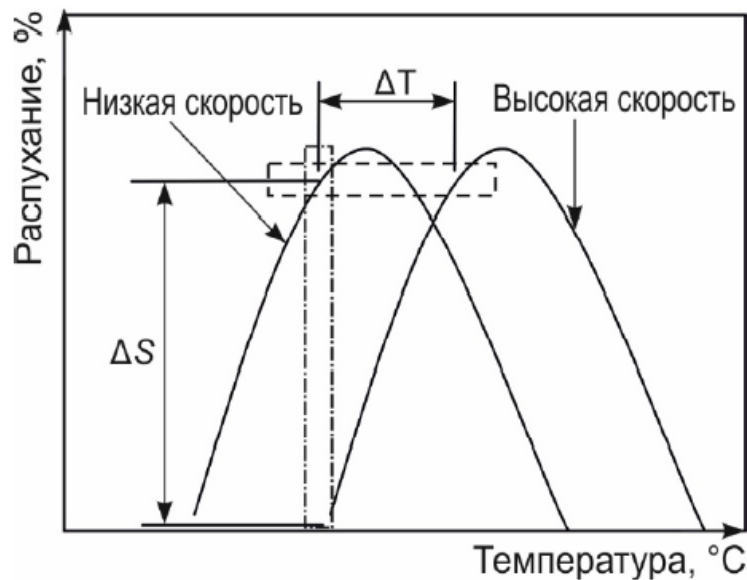


Рисунок 1.4 – Влияние скорости набора дозы на температурную зависимость распухания (схема) [53]

8. Атомы растворенных газов (He и H, которые нарабатываются по (n,p) и (n, α) реакциям), стабилизируют вакансионные скопления, препятствуя их разрушению до дислокационных петель и приводя к формированию газовакансионных пузырьков [4,53,54]. Формирование и рост газонаполненных пор в этом случае определяется диффузией гелия, что, в свою очередь, определяется также нахождением атомов He в положении междоузлия или вакансии, и, соответственно, механизмами миграции атомов гелия в этих положениях, имеющих температурную зависимость [4,53,54].

9. При облучении в условиях реакторов ВВЭР зарождение пор наблюдается при более низких температурах и повреждающих дозах, чем при облучении в быстрых реакторах: минимальные температуры и дозы, при которых были обнаружены поры, составили 280–295°C и ~8–14 сна (рисунок 1.6) [53,64]. Этому способствует как более низкая скорость набора повреждающей дозы, которая сдвигает температурную зависимость распухания в область более низких температур, так и накопление He, стабилизирующего вакансионную пористость. При этом поры, возникающие при облучении элементов ВКУ реакторов ВВЭР, обладают более мелкими размерами и высокой плотностью.

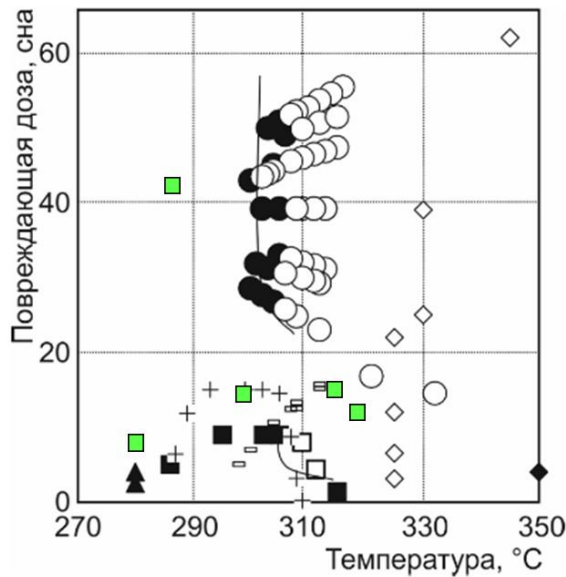


Рисунок 1.5 – Температурно-дозовая область существования пористости в сталях с основой X18Ni10T,

Вакансионные поры образуются в результате кластеризации вакансий из-за избыточного количества оставшихся одиночных вакансий по отношению к межузельным атомам в конце каскадной стадии вследствие разницы в скоростях кластеризации и стабильности кластеров вакансий и межузельных атомов (каскадный фактор предпочтения, production bias) [19] и более сильного взаимодействия межузельных атомов с дефектами межузельного типа (дислокационный фактор предпочтения). Результаты атомистического моделирования показывают, что эти факторы зависят от температуры, кристаллической структуры, состава и условий облучения. При этом зарождение пор, может быть, как на случайно образованных в каскадах газовакансионных или вакансионных комплексах, гомогенно распределенных в матрице, так и на стоках в виде газовакансионных пузырьков, дислокаций, границ зерен и межфазных границ.

В целом, поскольку набухание наблюдается из-за избыточного потока вакансий, любые процессы, изменяющие их концентрацию, диффузионную подвижность и потоки к различным стокам (в том числе, вследствие увеличения концентрации стоков), будут влиять на набухание, и наоборот. К таким процессам относятся образование дислокационных петель, радиационно-индуцированная сегрегация и фазообразование. Так, с образованием выделений вторых фаз может происходить усиление набухания вследствие обеднения матрицы элементами, повышающими стойкость сталей к набуханию. Набухание, в свою очередь, снижает вакансионное пересыщение, что приведет к изменению диффузии растворенных атомов и, соответственно, к изменению процессов фазообразования. Такая взаимозависимость говорит об общности физических процессов, лежащих в основе явлений фазообразования, набухания и образования дислокационных петель в облученных материалах.

1.2 Механизмы фазообразования и радиационно-индуцированная сегрегация

Закономерности РИС. Все наблюдающиеся эффекты радиационной деградации структуры и свойств в сталях КР и ВКУ, описанные выше, определяются диффузионными потоками точечных дефектов к стокам, которые вызывают сопутствующие предпочтительные потоки растворенных атомов. Любая предпочтительная ассоциация дефектов с конкретным легирующим компонентом и/или предпочтительное участие компонента в диффузии дефектов будет связывать поток легирующего элемента с потоками дефектов, приводя к его накоплению или истощению вблизи стоков дефектов, которые принято называть радиационно-индуцированной сегрегацией [65].

При описании механизмов РИС в сталях принято связывать их с размерными эффектами и с эффектом Киркендалла [65]. В первом случае в результате образования связанных комплексов дефектов и растворенных атомов точечные дефекты переносят растворенные атомы на стоки (межузельные атомы захватывают элементы замещения меньшего размера, а вакансии – крупные) [66–69]. Межузельный механизм в аустенитных сталях особенно важен элементов P, Si, S и др [70–72]. Во втором случае более быстро диффундирующие атомы (примеси замещения) движутся в противоположном направлении потоку вакансий, в результате чего происходит истощение границы зерна быстро диффундирующими и обогащение медленно диффундирующими атомами [65]. Перенос атомов в обратном направлении вакансиям обычно называют «обратным эффектом Киркендалла». Так происходит обеднение стоков Cr и обогащение Ni в аустенитных сталях ВКУ [72–75].

РИС может возникнуть только при значительных потоках точечных дефектов к стокам из-за баланса между подвижностью точечных дефектов, скоростью рекомбинации и соответствующим уменьшением/увеличением потока мигрирующих дефектов к стокам, поэтому на уровень РИС влияет как температура облучения, так и скорость набора дозы (плотность потока нейтронов) [65,72]. РИС обычно наблюдается в интервале (0,3–0,6) температуры плавления [65], при более низких температурах вакансии неподвижны, а при более высоких – вследствие обратной диффузии и более низкого пересыщения вакансиями сегрегация полностью подавляется. Уменьшение плотности потока нейтронов приводит к сдвигу температурной зависимости РИС в сторону более низких температур [72].

С точки зрения абсорбции различных точечных дефектов стоки могут быть как нейтральными (поры, границы зерен и фазовых выделений), так и с предпочтительным поглощением одного из видов точечных дефектов (дислокации и дислокационные петли межузельного типа имеют преференс поглощения межузельных атомов). Это связано с полем деформации, возникающим вокруг стока, которое изменяет коэффициенты связи потоков точечных дефектов и растворенных атомов. Вакансии больше притягиваются зонами сжатия, а межузельные атомы

– зонами растяжения. Объем релаксации межузельных атомов намного больше, чем вакансий, что приводит к более высокой энергии их взаимодействия с краевыми дислокациями и другими дефектами. Результаты моделирования [76] показали, что межузельные и вакансионные дислокационные петли соответственно обогащены или обеднены атомами Ni. Профили Ni демонстрируют характерное поведение с точки зрения поля напряжений петель: растяжение внутри вакансионных петель, показывающее истощение атомов Ni, по сравнению со сжатием внутри межузельных петель, показывающим обогащение атомами Ni. Поле напряжений уменьшается после перераспределения растворенного вещества.

Вакансии и межузельные атомы по-разному взаимодействуют с различными сортами атомов в сплаве. В сталях ВКУ растворенные атомы меньшего размера, такие как Ni, Si и P, перемещаются к нейтральным стокам, таким как границы зерен и межфазные границы между выделениями и матрицей из Fe, в то время как элементы большего размера, такие как Cr, Mo и Nb показывают истощение вокруг этих стоков. Ni и Si также обогащают участки вблизи стоков с факторами предпочтения, таких как дислокации и петли, в то время как Ti, Mo и Cr обедняют такие стоки [65]. Кроме того, сегрегация меньше для подвижных дислокаций и больше для неподвижных петель Франка.

Направление и амплитуда РИС, а также тенденция конкретного элемента к обогащению или обеднению на данном стоке контролируется коэффициентами переноса, которые очень сложно экспериментально измерить. Развитие методов моделирования позволило расширить представление о диффузии растворенных атомов в облученных сталях КР и ВКУ за счет их переноса как вакансиями, так и межузельными атомами [43,67,69,77–79]. Взаимодействие растворенных атомов с точечными дефектами и кластерами точечных дефектов влияет не только на скорость миграции точечных дефектов, но и на механизмы миграции растворенных веществ. При этом, в отличие от термической диффузии, растворенные атомы диффундируют в направлении, определяемом потоком точечных дефектов [67,69]:

- в том же направлении, что и вакансии за счет коррелированных обменов вакансии с растворенным атомом в узлах решетки в случае промежуточного уровня притяжения между вакансией и растворенным атомом;

- в направлении потока межузельных атомов (для атомов меньшего размера, например, P) за счет образования смешанной гантельной конфигурации и ее миграции при сильной связи между межузельным и растворенным атомами посредством координированных вращений-трансляций.

Так, результаты расчетов [67,69] показали, что при рабочих температурах почти все растворенные атомы в сталях КР увлекаются точечными дефектами и для каждого растворенного атома поведение РИС определяется конкуренцией между связями потоков межузельный атом–

растворенный атом и потоков вакансия–растворенный атом. При этом даже когда смешанная гантель нестабильна, гантельная диффузия растворенных атомов может конкурировать с вакансионной диффузией, а преобладание одного механизма над другим зависит от соотношения концентраций точечных дефектов C_V/C_I .

Результаты расчеты теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [80] для никеля с Г.Ц.К.-решеткой выявили некоторые общие закономерности, которые могут быть перенесены и на аустенитные стали. Так, по сравнению с вакансиями, межузельные атомы вносят небольшой вклад в диффузию растворенных атомов в Г.Ц.К. - Ni, за исключением атомов Cr, диффузия которых определяется межузельными атомами [80]. Доминирующий вклад вакансий в диффузию растворенных атомов согласуется с общепринятым описанием образования РИС в аустенитных сталях по механизму обратного эффекта Киркендалла [81,82].

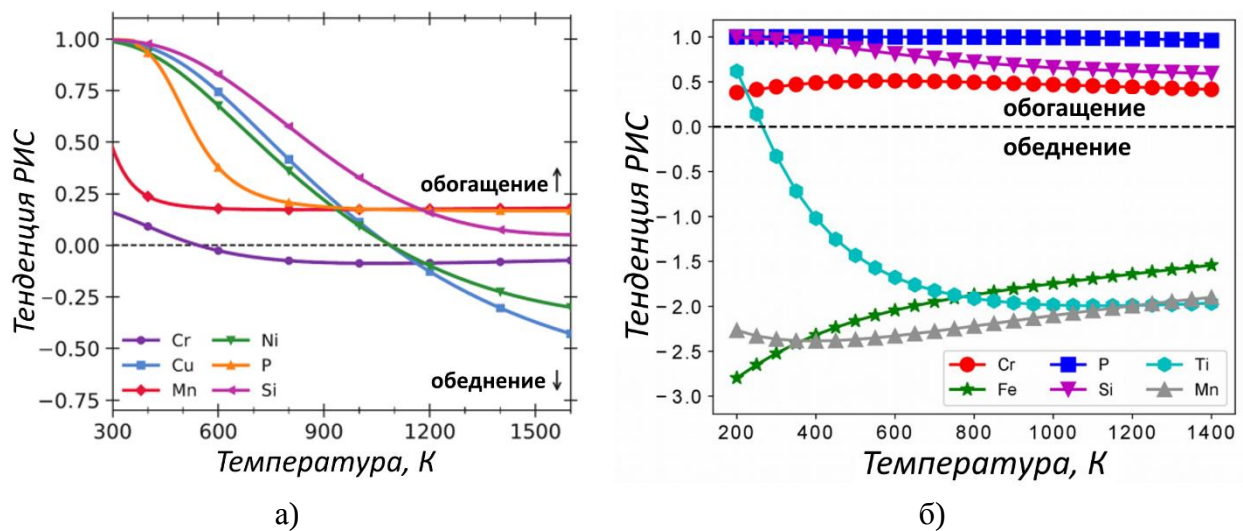


Рисунок 1.6 – Тенденции элементов к сегрегированию на стоках точечных дефектов: для О.Ц.К. - Fe (а) [69] и Г.Ц.К. - Ni (б) [80]

По результатам моделирования [69,77,80,83,84] было показано, что:

1. Диффузия атомов P и Mn в О.Ц.К. - Fe к стокам происходит как путем вакансий, так и межузельных атомов за счет сильной связи атомов с обоими типами дефектов.
2. Из всех растворенных атомов, атомы P в О.Ц.К. - Fe диффундируют наиболее быстро как за счет переноса вакансиями, так и межузельными атомами. При этом основной вклад в диффузию P в О.Ц.К.-Fe вносит перенос межузельными атомами, тогда как в аустенитной стали наиболее важен механизм захвата вакансиями.
3. В О.Ц.К. - Fe основной вклад в диффузию атомов P, Mn и Cr вносит перенос межузельными атомами, а в диффузию атомов Cu, Ni и Si – перенос вакансиями. При этом для Ni и Si существует конкуренция диффузией за счет переноса вакансиями и межузельными атомами, и при рабочих температурах КР они эквиваленты.

4. Атомы Cu и Ti в О.Ц.К. - Fe и аустенитных сталях могут мигрировать только по вакансионному механизму.

5. Для атомов Si как в аустенитных, так и ферритных сталях показано, что взаимодействие как с межузельными атомами, так и с вакансиями приводит к обогащению стоков.

6. Поведение Cr в О.Ц.К. - Fe является результатом баланса между обогащением за счет межузельных атомов (превалирует при низких и средних температурах) и обеднением за счет обмена Cr-вакансия (превалирует при высоких температурах).

Стоит отметить, что в большинстве исследований предполагают, что профиль концентрации растворенных атомов развивается намного быстрее, чем структура стока, и поэтому рассматривают РИС на неподвижных или статических стоках. Способность точечных дефектов аннигилировать на стоках зависит от микроструктуры (плотности, геометрии и эффективности локально доступных стоков), а также от материала (локальной концентрации химических элементов, взаимодействующих с точечными дефектами на пути к стокам), и оба этих фактора меняются в процессе облучения. Наиболее ярким примером эволюции микроструктуры в процессе облучения является то, что кластеры точечных дефектов сами по себе являются стоками для точечных дефектов и при поглощении точечных дефектов они будут изменяться в размерах, что, в свою очередь, повлияет на их дальнейшую способность поглощать точечные дефекты (силу стока). Увеличение количества стоков должно привести к уменьшению РИС, поскольку растворенные атомы должны перераспределяться среди большего количества стоков, и наоборот, уменьшение количества стоков должно привести к увеличению РИС для каждого стока. Это при локальном превышении концентрацией растворенных атомов сверх их пределов растворимости может привести к радиационно-индуцированному образованию преципитатов, которые будут действовать как стоки, повторно увеличивая тем самым количество стоков [70]. Важно отметить, что РИС зависит от микроструктуры окружающих стоков, в частности, от ориентации границ зерен. Стоит также отметить, что РИС может привести к изменению эффективности поглощения стоками вакансий и межузельных атомов, что, в свою очередь, может привести к существенному изменению фактора предпочтения для зарождения пор и распухания [85].

Механизмы фазообразования. Общим в сталях КР и ВКУ является образование под облучением кластеров растворенных атомов (преципитатов), которое определяется как химическим составом материала, так и условиями облучения (накопленная доза, скорость набора дозы и температура облучения) и влияет на изменение свойств материалов. В этой связи за последние десятилетия многие работы были сфокусированы на теоретических и экспериментальных исследованиях процессов фазообразования под облучением в конструкционных материалах и определении возможных механизмов образования кластеров растворенных атомов или преци-

питатов [28,61,79,86–100]. При этом фазообразование в сталях КР исследуется более широко как основная причина деградации свойств в процессе эксплуатации, а вопросам фазообразования в сталях ВКУ уделяется гораздо меньше внимания и больше с точки зрения его влияния на набухание, хотя образование фаз и само по себе приводит к изменению механических свойств и это должно быть исследовано, особенно при продлении сроков эксплуатации.

Две наиболее проработанных теории – это радиационно-ускоренная диффузия вследствие вакансионного пересыщения и радиационно-индуцированной сегрегации вследствие взаимосвязи потоков точечных дефектов и растворенных атомов. При этом если процесс радиационно-ускоренный, то объемная доля преципитатов и их структура могут быть предсказаны с помощью равновесного моделирования. Если процесс радиационно-индуцированный, то ключевым фактором является скорость накопления растворенных атомов на стоках точечных дефектов.

Образование преципитатов под облучением может быть термодинамически обусловленным и происходить по радиационно-ускоренному механизму вследствие радиационно-ускоренной диффузии, как в случае Си-обогащенных выделений в сталях КР с высоким содержанием меди (выше (0,05–0,09) мас.%) [28,101–114]. Хотя точное значение предела растворимости меди при 300°C точно не определено, наиболее вероятное значение составляет $\sim(0,02 - 0,03)$ ат.% [115,116], из чего следует, что матрица реальных сталей пересыщена медью. Термическая диффузия при рабочей температуре КР протекает медленно: в материале с высоким содержанием меди при 320°C требуется около 10 лет для достижения пикового упрочнения (за которым следует перестаривание) [1]. Экстраполяция данных термического старения позволяет предположить, что для достижения максимального упрочнения в стали с содержанием 0,3 % Си при 290°C потребуется порядка сотен лет [1]. При облучении эти процессы значительно ускоряются, и основная роль облучения заключается в увеличении концентрации подвижных вакансий, приводящей к радиационно-ускоренной диффузии Си, способствующей усилению образования Си-обогащенных преципитатов. Кроме того, постоянное перераспределение точечных дефектов в процессе облучения изменяет кинетику развития Си-обогащенных преципитатов. Так, межузельные кластеры, созданные в каскадах повреждений, могут стать центрами зарождения Си-обогащенных преципитатов, что было показано по результатам электронного и ионного облучения [117–119]. Для компенсации искажений решетки атомы Си (большего размера, чем атомы Fe) предпочтительно связаны с вакансией с образованием Си-вакансионных комплексов [120–123]. Согласно расчетам [124], время до выделения в стенке КР преципитатов с плотностью и размерами, обеспечивающими максимальное упрочнение, может составлять около 10 лет, что на порядок быстрее, чем в условиях термического старения при температуре эксплуатации КР.

Было показано, что стабильные Cu-обогащенные фазы образуются в пересыщенном твердом растворе через две промежуточные фазы: О.Ц.К. - структура с диаметром менее 3–5 нм, когерентная с матрицей → Г.Ц.К. - структура 9R с высокой плотностью двойников и диаметром более 5 нм → Г.Ц.К. - структура без двойников с диаметром более 10 нм (ϵ -Cu) [125]. При этом максимальное упрочнение стали происходит при образовании выделений с О.Ц.К. - структурой [125].

Выделения зарождаются как внутри зерен, так и на дислокациях, границах зерен и межфазных границах выделений (например, карбонитридов). Меднообогащенные преципитаты диаметром около 2 нм и численной плотностью 10^{23} – 10^{24} м⁻³ были обнаружены при многочисленных исследованиях сталей с высоким содержанием Cu [102,126–133], что успешно описывают модели фазообразования, основанные на радиационно-ускоренной диффузии [28,108,132,134]. Стоит отметить, что такие модели предсказывают укрупнение преципитатов (как в случае длительного термического старения) при высоких флюенсах, которое при температурах эксплуатации КР практически не наблюдается – диаметр большинства Cu-обогащенных преципитатов увеличивается до 2–3 нм с увеличением флюенса. Таким образом, под действием облучения в типичных для КР сталях Cu-обогащенные преципитаты не достигают размеров, достаточных для перехода к Г.Ц.К. - структуре. Однако образование Г.Ц.К. - структуры возможно в результате отжига. Образование Cu-обогащенных преципитатов замедляется по мере снижения содержания Cu в твердом растворе α -Fe (матрице) и в конечном счете наблюдается насыщение их упрочняющего влияния на свойства стали.

В сложных многокомпонентных сталях Cu-обогащенные преципитаты содержат также атомы Ni, Mn, Si и P в соответствии с их концентрацией в стали [105,107,114,135,136]. В сталях КР с высоким содержанием P (~0,06 ат.%) плотность Cu-обогащенных преципитатов выше [124,137,138]. Часто отмечают наличие структуры ядро-оболочка, когда атомы Cu сосредоточены в ядре, а атомы Mn и Ni – в оболочке. Наличие такого буферного перехода (Cu/Ni-Mn/Fe) связывают с уменьшением энергии границы раздела по сравнению с Cu/Fe [125,134]. Стоит отметить, что хотя Cu-обогащенные и Ni-Si-Mn-обогащенные преципитаты обычно рассматривают как два разных типа, экспериментальные результаты, полученные методом АЗТ, показывают, что, если не учитывать концентрацию Cu в Cu-обогащенных преципитатах, относительное содержание Mn и Ni в них примерно соответствует их соотношению в Ni-Si-Mn преципитатах [30,139].

В сталях КР второго поколения при характерных значениях концентрации Cu на уровне 0,1 ат.%, но с более высоким содержанием Ni и Mn, концентрации Cu недостаточно для образования Cu-обогащенных преципитатов при облучении по радиационно-ускоренному механизму. Однако и в этом случае было показано образование кластеров, также обогащенных медью, но с

более высоким содержанием атомов Mn, Ni и Si [140–144]. Увеличение доли Mn, Ni и Si в наблюдаемых кластерах сделало некорректным описание их как Cu-обогащенных преципитатов, хотя не существует общепринятой границы перехода от Cu-обогащенных кластеров к Ni–Si–Mn-обогащенным кластерам. В различных работах, в зависимости от соотношения элементов в преципитатах, их обозначают как MNS, NMS, NSM и др. Чтобы не возникало путаницы они все будут обозначены как Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты. Было показано, что в сталях с высоким содержанием Cu ($> 0,1\%$) и средним содержанием Ni ($\sim 0,3\text{--}0,8\%$), преципитаты, образованные на начальных этапах облучения, могут быть Cu-обогащенными, а по мере снижения содержания меди в матрице будут образовываться Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты, а Cu-обогащенные выделения могут стать для них местами зарождения [99].

В сталях КР с низким содержанием Cu ($< 0,1$ ат.%) образование Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, которые известны как *late blooming phases*, было термодинамически предсказано Одеттом еще в 1995 г [145]. Дальнейшие экспериментальные исследования подтвердили, что Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты образуются в сталях КР в широком диапазоне доз и концентраций Ni и Mn с численной плотностью ($10^{23}\text{--}10^{24} \text{ м}^{-3}$) и средним диаметром 2–5 нм [31,79,91,142,146–154]. При этом результаты облучения в исследовательском реакторе при 290°C до сверхвысоких запроектных значений флюенса 10^{24} н/м^2 показало большие объемные доли Ni–Si–Mn преципитатов (до нескольких %, в зависимости от состава сплава) в виде почти стехиометрических интерметаллидных G ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$) и Γ_2 ($\text{Mn}_2(\text{NiSi})_3$) фаз. Влияние Ni на радиационное упрочнение было очевидно, тогда как для Mn полагали, что он действует вместе с Ni из-за синергетического эффекта и сам по себе не должен привести к серьезному охрупчиванию. Однако исследования модельных сплавов Fe-Mn и Fe-Ni [90,155] показали, что Mn и Ni могут образовывать отдельные кластеры даже без каких-либо других элементов.

В облученных аустенитных сталях как при высокотемпературном облучении $400\text{--}650^\circ\text{C}$, так и при температурах, соответствующих легководным реакторам ($270\text{--}370^\circ\text{C}$), наиболее часто встречаются выделения γ' и G-фазы, образование которых связывают с РИС [61,71] [61,94] на различных стоках в виде дислокаций, дислокационных петель Франка или комплексов точечных дефектов. Фаза γ' имеет Г.Ц.К. - решетку типа L12 состава Ni_3X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$). G-фаза имеет Г.Ц.К. - решетку, структуру типа A1 и состав $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{M}_6$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и/или Cr). Образование γ' - фазы наблюдали вблизи петель Франка в температурном интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$ в стали AISI 316 [100]. Хотя образование γ' и G-фазы часто считают конкурирующими процессами, обе фазы могут присутствовать одновременно. То, какая фаза будет преобладающей, зависит от комбинации химического состава материала, термомеханической обработки и условий облучения. Так, например, результаты моделирования продемонстрировали, что при высокой плотности дислокаций, создающих быстрые пути диффузии растворенных

атомов в стали AISI 316, стабилизированной титаном, γ' -фаза преобладает над G-фазой [100]. В другой работе, наоборот, предположили, что при очень высокой плотности стоков концентрация Si около стоков может стать ниже необходимой для образования γ' - фазы, и соответственно G-фаза будет преобладать [156]. Полагают, что накопление радиационно-индуцированных фаз в сталях ВКУ ограничено содержанием элементов Si и Ti и их объемная доля обычно не превышает 1–3%, что соответствует расчетным значениям объемной доли для стали AISI 316 после длительной эксплуатации в составе ВКУ в условиях LWR (3%) [94].

Если при образовании Cu-обогащенных кластеров исследователи соглашались о доминирующей роли радиационно-ускоренной диффузии, то механизм образования Ni–Si–Mn преципитатов в сталях КР, а также Ni–Si преципитатов в ВКУ до сих пор остается дискуссионным. Современные модели образования преципитатов под облучением основаны на конфликтующих механизмах радиационно-индуцированной сегрегации и термодинамически обусловленного процесса диффузионного роста, усиленного облучением и описаны в [20,28,96,97,105,157,158].

Равновесные термодинамические модели, рассчитанные методом CALPHAD (calculation phase diagram – расчет фазовых диаграмм), а также расчет из первых принципов и атомистические расчеты предсказывают также и образование термодинамически стабильных интерметаллидных соединений на основе Ni и Si, таких как G/ Γ_2 фазы в КР [30,86,87,99,157,159–165] или G/ γ' фазы в ВКУ [166], что также было подтверждено экспериментально в сталях КР [30,162,167–169] и ВКУ [61,71,98,170–173]. Эксперименты по дифракции и рассеянию рентгеновских лучей [162] показали наличие в облученных сталях КР кристаллических структур интерметаллидных Γ_2 или G-фаз. Кроме того, термодинамически обусловленное образование преципитатов для типичных составов сталей КР [167,168] и ВКУ [174] подтверждают эксперименты по длительному отжигу и изотермическим выдержкам. Стабильность преципитатов в сталях КР подтверждена как косвенно – путем отжига облученных образцов при более высокой температуре (425°C), в результате чего часть преципитатов сохраняется и укрупняется [167,168], так и непосредственно после длительных изотермических выдержек необлученных образцов при температурах в интервале 330–405°C, когда наблюдается их гетерогенное образование на стоках [169]. Плотность обнаруженных при изотермических выдержках преципитатов ($\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$) существенно ниже, чем при облучении, а состав соответствует G- и Γ_2 -фазам [169]. В результате отжигов и последующего ионного облучения в ВКУ [174] также была показана стабильность преципитатов на основе меди и Ni–Si–Mn, образованных при нейтронном облучении, и меньшая стабильность Cu-обогащенных по сравнению с Ni–Si–Mn-обогащенными преципитатами, поскольку они растворяются при последующем ионном облучении при более высоких температурах.

В ненасыщенных твердых растворах образование преципитатов может происходить всякий раз, когда вследствие РИС концентрации растворенных атомов локально превышают их предел растворимости в твердом растворе [96]. Однако, несмотря на возможность существования термодинамически стабильных преципитатов на основе Ni и Si при рабочих температурах КР и ВКУ, их гомогенное зародышеобразование при таких температурах в бездефектной матрице затруднено. В этом случае необходимо наличие мест для зарождения преципитатов, которые под облучением образуются в большом количестве в виде различных стоков точечных дефектов. Такой механизм образования преципитатов относят к радиационно-индуцированному и связывают с РИС атомов Ni, Mn и Si [79,90–93]. Так, образованные в результате облучения комплексы точечных дефектов, стабилизированные небольшим количеством растворенных атомов, могут стать центрами зародышеобразования (стоками), где другие растворенные атомы постепенно накапливаются путем транспорта с помощью точечных дефектов [69,96,164,175,176]. Это было подтверждено экспериментально и результатами моделирования для атомов Mn, P, Ni, Cr, Cu и Si [83,90,176–184]. Стоками могут также являться как присутствующие в исходной структуре различные микроструктурные особенности (дислокации, границы зерен, межфазные границы), так и образованные в результате облучения дефекты. Такими дефектами могут быть возникшие в каскадах смещения комплексы точечных дефектов различного типа [30,69,96,139] и образовавшиеся из них дислокационные петли и поры [32,89,90,95,96,118,181,185], маленькие медные кластеры [186], диффузионно-образованные гантели Mn [89] и др. При этом образованные в каскадах кластеры межузельных атомов фактически могут представлять собой призматические $a/2\langle 111 \rangle$ дислокационные петли ультрамалых размеров, неразрешимые в ПЭМ [1] (зародыши), которые впоследствии вырастают в наблюдаемые в сталях при более высоком флюенсе дислокационные петли с неразрешаемой линией нулевого контраста (типа “black dots”) [152,187].

Применение модели образования преципитатов [188], основанной на предположении, что облучение в основном ускоряет термодинамически обусловленную кинетику фазообразования из-за повышенной концентрации вакансий, и включающей корректирующий фактор для учета возможного зарождения преципитатов на образованных в каскадах кластерах точечных дефектов, показало, что кластеры точечных дефектов (радиационно-индуцированная составляющая) в некоторых случаях доминирует на несколько порядков над термодинамической составляющей.

Образование преципитатов во многом определяется температурой облучения. При относительно низких температурах диффузионная подвижность атомов сравнительно низкая, но чем выше температура облучения, тем выше вклад термической составляющей в образование преципитатов и ближе их состав к равновесным фазам [52,157]. В условиях сочетания больших

концентраций растворенных атомов и более высоких температур облучения или достижения более высоких доз традиционные термодинамически обусловленные механизмы могут стать доминирующими (как и в случае сталей с высоким содержанием Cu).

При этом остается открытым вопрос о том, являются ли наблюдаемые элементы преципитатами или кластерами. Сложность связана с тем, что используемые экспериментальные методы (АЗТ и малоугловое рассеяние нейтронов) не дают достаточной информации о кристаллической структуре кластеров, а методики ПЭМ, подходящие для идентификации кристаллической структуры, на сегодняшний день не могут подтвердить или опровергнуть ее наличие в облученных сталях КР из-за их очень малых размеров. Состав мелких (2–3 нм в диаметре) кластеров растворенных атомов, обнаруживаемых методом АЗТ в коммерческих сталях КР при дозах в пределах 0,1 сна обычно отличается от предсказанных составов равновесных фаз [91,142,146–148,151,153] и коррелирует с концентрациями элементов Mn, Ni и Si в материале [32]. Это может быть как следствием особенностей определения состава методом АЗТ, так и указанием на то, что обнаруживаемые кластеры являются предвыделениями стехиометрических фаз. Во многих сталях, включая стали КР, образование равновесных фаз может происходить через образование метастабильных наноразмерных переходных фаз (предвыделений) с составами, несколько отличающимися от стехиометрии равновесной фазы [1,189]. Термодинамически стабильные фазы (соответствующие, например, фазовым диаграммам Fe–Ni–Mn–Si в [30,96,160]) могут образовываться позже. Так, облучение сплавов системы Fe–Ni–Mn–Si до высоких доз привело к выделению преципитатов с объемными долями и составами, соответствующими термодинамическим равновесным расчетам [190].

Стоит отметить, что преципитаты со стабильной структурой и составом, вероятно, будут более сильными препятствиями для движения дислокаций, чем кластеры из точечных дефектов и растворенных атомов, что определяет их вклад в изменение свойств. Ограничения метода АЗТ могут систематически влиять на точность определения состава преципитатов. Хотя измеренное содержание Fe в Ni–Si–Mn-обогащенных кластерах обычно составляет от 50 до 80 ат.%, его чаще всего считают артефактом метода АЗТ и исключают Fe из измерений состава кластера [35,94,104], однако вопрос об удалении всех атомов Fe является спорным.

Многие особенности, связанные с образованием Ni–Si–Mn -обогащенных преципитатов в нанометровом масштабе, трудно определить экспериментально, поэтому прибегают к результатам моделирования, которые, в свою очередь, сильно зависят от параметризации и методологии модели, и разные модели предсказывают результаты, которые различаются как качественно, так и количественно.

Разработаны и с появлением новых экспериментальных данных постоянно совершенствуются различные модели (атомистическая кинетическая решеточная модель Монте-Карло

kinetic lattice Monte Carlo KLMC, параметризованная с помощью модифицированного метода CALPHAD) для сталей разного состава [30,86,99]. Эти модели предсказывают средний размер, численную плотность, объемную долю и состав образующихся фаз, а CALPHAD моделирование предсказывает выделение определенных равновесных фаз в сталях КР, но разные группы получают разные результаты [30,86,99]. В большей степени такие модели проработаны для сталей КР, поскольку для них фазообразование вносит определяющий вклад в изменение свойств, в отличие от сталей ВКУ, где деградация свойств при длительной эксплуатации определяется распуханием.

Моделирование методом Монте-Карло показывает, что в сплавах Fe-xMn-xNi образование преципитатов при рабочих температурах КР возникает при достижении $x \sim 2$ ат.%, но в присутствии дислокационных петель это значение может снизиться до $x=0,5$ ат.%; присутствие Cu также снижает требуемое значение величины x [164]. DFT (density functional theory) расчеты указывают, что атомы Si и вакансии также стабилизируют Mn-Ni кластеры [163,191]. Эти исследования говорят в пользу равновесного фазообразования в стали со средними концентрациями Ni в присутствии дислокационных петель, Cu и Si.

При этом DFT моделирование систем $\text{Fe}_x\text{-(Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7)_{1-x}$ [87] и $\text{Fe}_y\text{(Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_{0.19})_{1-y}$ [87,192] предсказывают, что энергетически выгодная трансформация из когерентных О.Ц.К. Ni-Si-Mn-кластеров (предвыделений), представляющих собой обогащенный случайный твердый раствор, в упорядоченную О.Ц.К. - фазу с V_2 -структурой (где атомы Ni занимают одну подрешетку, а Si и Mn — другую), G или Γ_2 -фазу происходит при содержании Fe в кластерах менее 20 ат. % [87,192]. Хотя предсказывают образование, в основном, G- и Γ_2 фаз (G-фаза – смешанный силицид $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ с пространственной группой $Fm3m$ структура, а Γ_2 -фаза – силицид $\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ на базе $\text{Mn}(\text{Ni},\text{Si})_2$ с пространственной группой $Fd3m$ [193,194]), в работах [163,165,167] показан широкий спектр термодинамически стабильных вариантов композиций различных структур кластеров растворенных атомов. Разница в результатах различных расчетов, по-видимому, зависит от деталей параметризации.

Программы дорогостоящих исследований с применением исследовательских реакторов все больше сокращаются, а эксперименты на энергетических реакторах имеют существенные ограничения по дозе и времени, поэтому в настоящее время и в будущем экспериментальное моделирование с помощью имитационного (ионного) облучения набирает все большую популярность [195]. С учетом особенностей ионного облучения крайне важна проверка эквивалентности нейтронного и ионного облучения, и тем важнее и уникальные становятся полученные экспериментальные данные по результатам нейтронного облучения.

При исследовании радиационной деградации материалов одним из направлений исследований является компьютерное моделирование эволюции микроструктуры [196,197], в частно-

сти, развитие термокинетических моделей микроструктурной эволюции с их интеграцией в модели эволюции свойств по микроструктуре на основе объединенных баз данных. Конечной целью такого моделирования является разработка надежных моделей для точного прогнозирования радиационного охрупчивания КР через 80 и более лет. Однако компьютерное моделирование, развивающееся в последние десятилетия, и набирающее в настоящее время все большую популярность «цифровое материаловедение» не может заменить материаловедение в более классическом виде. Результаты компьютерного моделирования сильно зависят от параметризации и методологии модели, и предсказываемые разными группами результаты различаются как качественно, так и количественно. Поэтому при всей пользе результаты компьютерного моделирования нуждаются в экспериментальной проверке.

Основные результаты моделирования. Атомистическое моделирование предсказывает, что в процессе облучения сразу после прохождения каскадов смещений присутствуют как отдельные вакансии и межузельные атомы, так и их кластеры, которые действуют как стоки для мигрирующих точечных дефектов [19]. Межузельные атомы образуют более крупные кластеры, чем вакансии, что подтверждается межузельной природой разрешаемых в ПЭМ дислокационных петель [42].

В сталях КР и ВКУ точечные дефекты обычно мигрируют в ассоциации с растворенными атомами. Результаты моделирования демонстрируют сегрегацию растворенных атомов вокруг дислокационных петель и более мелких кластеров точечных дефектов [19,198]. Поэтому как рост (за счет поглощения дефектов того же типа), так и аннигиляция (за счет поглощения дефектов противоположного типа) кластеров будут связаны с локальными накоплениями растворенных атомов – увеличением отношения концентрации растворенных атомов к точечным дефектам. В связи с этим «чистых» кластеров точечных дефектов без ассоциации с растворенными атомами не существует.

Таким образом, атомистическое моделирование предсказывает, что дефекты атомного масштаба в облученных сталях КР и ВКУ всегда будут комплексами точечных дефектов и растворенных атомов, природа которых меняется по мере их роста. Даже когда кластеры становятся достаточно большими для того, чтобы их обнаружение стало возможным методами ПЭМ, АЗТ или другими методами, они будут содержать как точечные дефекты, так и растворенные атомы в различных пропорциях (рисунок 1.7 [96]). Относить их к той или иной категории радиационно-индуцированных элементов структуры стоит с точки зрения определяющего доминирующего типа, что будет соответствовать общепринятой классификации различных дефектов – дислокационные петли, вакансионные поры и кластеры растворенных атомов (преципитаты). При этом наиболее стабильными дефектами в сталях КР являются декорированные межузельные петли и кластеры растворенных атомов, содержащие вакансии (рисунок 1.7). Меньшие кла-

стеры чаще называют матричными особенностями (matrix features), чтобы отличать их от матричных дефектов (без растворенных атомов), наблюдаемых в чистых металлах.

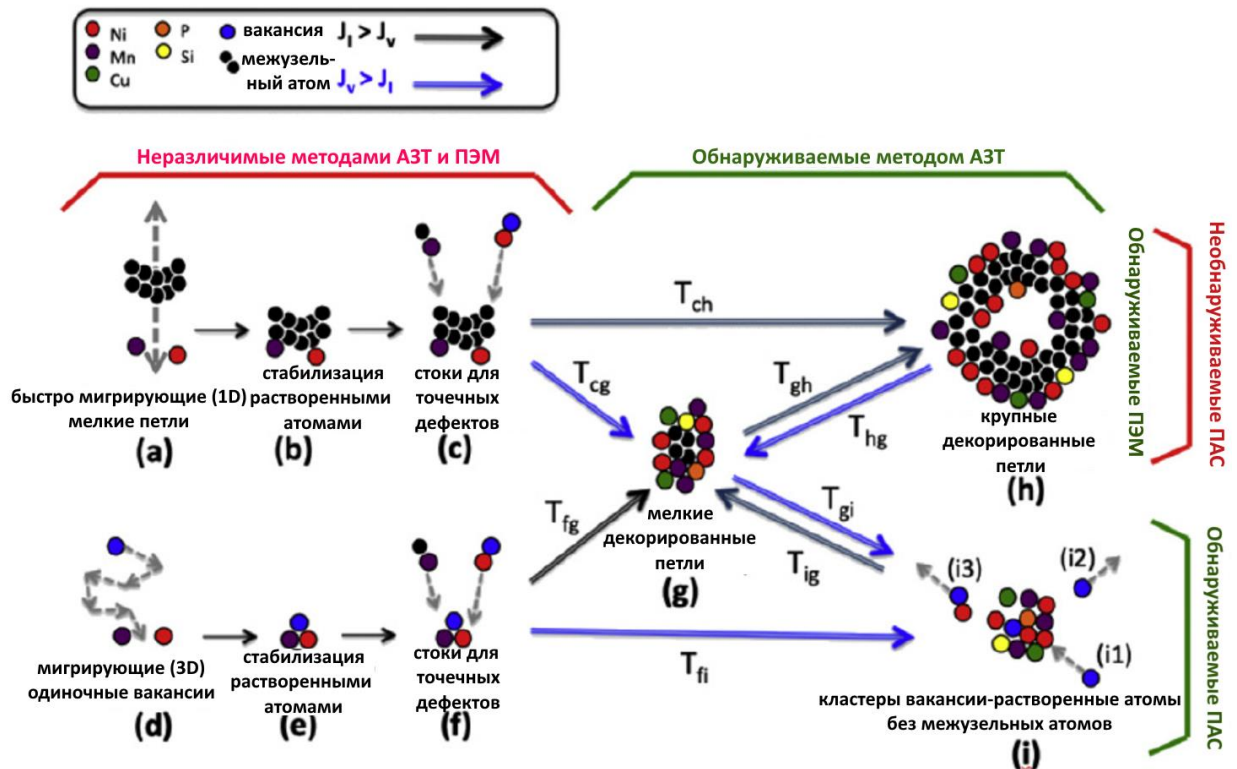


Рисунок 1.7 – Зарождение мелких кластеров межузельные атомы-растворенные атомы (a-c) и вакансии-растворенные атомы (d-f) и их рост в декорированные растворенными атомами петли (g, h) или кластеры растворенных атомов с вакансиями (i) в случаях, когда поток межузельных атомов к кластеру больше (черные стрелки) или меньше (синие стрелки) соответствующего потока вакансий [96]

Метод АЗТ позволяет обнаруживать не только кластеры в объеме, но и сегрегацию примесных и легирующих элементов на различных особенностях структуры (дислокации, карбиды/карбонитриды, границы зерен [30,157]). Результаты моделирования [69,77,84] также демонстрируют сегрегацию растворенных атомов на стоках высокой плотности в результате потоков вакансий и собственных межузельных атомов и их кластеризации при облучении. Межузельные кластеры образуют каскадные комплексы с растворенными атомами, что делает их более стабильными и менее подвижными [43,77–79]. Например, большинство петель в чистом Fe в результате облучения являются петлями $\langle 100 \rangle$ из-за высокой подвижности петель $1/2\langle 111 \rangle$ и их трансформации, в то время как в облученном Fe-Mn сплавe идентифицированы как петли $1/2\langle 111 \rangle$, так и $\langle 100 \rangle$ [43,78,79]. Это говорит о значительном подавлении подвижности петель $1/2\langle 111 \rangle$ за счет добавления Mn, причем пропорция $1/2\langle 111 \rangle$, и $\langle 100 \rangle$ петель зависит от добавления растворенных атомов Mn или Ni [43,199].

Образование различных комплексов точечных дефектов и растворенных атомов, которые действуют как эффективные барьеры для движения дислокаций, приводит к радиационному упрочнению. При прогнозировании свойств по структурным параметрам чаще всего ограни-

чиваются радиационным упрочнением с использованием различных моделей барьерного упрочнения и их модификаций для описания взаимодействия между дислокациями и отдельными радиационно-индуцированными особенностями (матричными дефектами, преципитатами и комплексами дефектов и растворенных атомов) [200–202]. При этом используют модели:

- модель Russel-Brown (RB), разработанную для случаев, когда модуль сдвига преципитатов ниже, чем у матрицы (дислокации перерезают преципитаты) [203];

$$\Delta\sigma_{02} = MG_2 \frac{b}{1.77r} V_f^{1/2} \left[1 - \left(\frac{G_1}{G_2} \frac{\log(r/r_0)}{\log(R/r_0)} + \frac{\log(R/r)}{\log(R/r_0)} \right)^2 \right]^{3/4}, \quad (1.3)$$

где M – фактор Тейлора;

G_2 – модуль сдвига матрицы;

b – вектор Бюргерса;

r – радиус преципитатов;

V_f – объемная доля преципитатов;

$r_0 = 2,5b$ – внутренний радиус обрезки;

$R = 1000r_0$ – внешний радиус обрезки;

G_1 – модуль сдвига частиц.

- адаптированную модель Bacon, Kocks и Scattergood (BKS-M), которая предсказывает напряжение, необходимое для того, чтобы краевая дислокация обошла случайно распределенные препятствия [202];

$$\Delta\sigma_{02} = M\alpha_{BKS}^{3/2} \left(\frac{\ln(\bar{D}/b)}{\ln(l/b)} \right)^{3/2} \frac{\ln(l/b)}{2\pi} Gb\sqrt{ND}, \quad (1.4)$$

где M – фактор Тейлора (обычно принимается равным 3);

$l = 1/\sqrt{ND} - D$ – свободное расстояние между преципитатами;

$\bar{D} = lD/(l + D)$ – гармоническая сумма;

G – модуль сдвига;

b – модуль вектора Бюргерса дислокаций, фактор α_{BKS} учитывает прочность барьера.

- модель барьерного упрочнения (dispersed barrier model, DBH), которая описывает упрочнение периодическим массивом препятствий для движения дислокаций [200];

$$\Delta\sigma_{02\ defect} = M\alpha_{defect} Gb \sqrt{(Nd)_{defect}} \quad (1.5)$$

Прогнозируемое упрочнение пропорционально $\sqrt{v_f/d}$ или $\sqrt{Nd}$, где v_f – объемная доля, N – плотность выделений, а d – радиус выделений). При этом напряжение, необходимое для преодоления препятствия в рамках модели DBH, не зависит от размера препятствия, в то время как модель RB допускает изменение силы препятствия в зависимости от его размера [202]. Основную неопределенность вносит прочность барьера, которая выражается константой α в моделях BKS-M и DBH и для разных дефектов, в зависимости от их взаимодействия с дислокациями, варьируется от 0 до 1, где $\alpha = 1$ представляет собой неперерезаемое препятствие (например, некогерентное выделение). При этом чаще всего для крупных пор или преципитатов α близка 1, для петель Франка $\alpha \approx (0,2-0,4)$, в то время как дислокации и очень маленькие петли и кластеры рассматривают как слабые барьеры с $\alpha \approx (0,1-0,2)$ [201].

Результирующее радиационное упрочнение ($\Delta\sigma_{02}$) может быть рассчитано путем суперпозиции вкладов различных упрочняющих элементов: линейная суперпозиция обычно используется, когда коэффициенты прочности барьеров α сильно отличаются друг от друга, а квадратичная суперпозиция используется, когда значения α близки друг к другу [200]. В работе [202] предложен многомасштабный подход, учитывающий также дефекты необлученной микроструктуры (карбиды, дислокации, границы зерен).

Эмпирически, для широкого диапазона составов и условий облучения сталей КР, построение зависимости радиационного упрочнения от $\sqrt{ND}$ или объемной доли кластеров обеспечивает разумное соответствие экспериментальным данным. В свою очередь сдвиг критической температуры хрупкости ΔT_K (основной параметр, который используется на промышленном уровне для определения срока службы КР) часто линейно связывают с $\Delta\sigma_{02}$, предполагая, что упрочняющий механизм является доминирующим во всем интервале флюенсов при эксплуатации сталей КР. Корреляции между ΔT_K , $\Delta\sigma_y$ и объемной долей работают лучше всего для одного типа материалов и условий облучения и при измерении объемной доли с помощью одной методики и единой процедуры анализа. Изменение условий облучения может привести к изменению соотношения между объемной долей кластеров к объемным долям и типам других дефектов, способствующих упрочнению. Необходимость использования унифицированной методики и процедуры анализа в значительной степени связана с определением размера и объемной доли кластеров. Поэтому корреляции, получаемые разными группами, значительно различаются. Кроме того, нет четких согласованных критериев, по которым можно определить, в каком случае наблюдаемые обогащенные растворенными атомами особенности структуры следует идентифицировать как преципитаты, а не кластеры. Это приводит к разной оценке коэффициента прочности барьеров α , уточнение их величины возможно из сопоставления с результатами механических испытаний.

В работе [97] предложена модель для оценки радиационного охрупчивания сталей КР, основанная на эмпирической корреляции $\Delta T_K = 0,61 \Delta \sigma_{02}$. При этом $\Delta \sigma_{02}$ определяют с помощью физически обоснованной модели эволюции объемной доли преципитатов методом Objected Kinetic Monte Carlo ОКМС (рисунок 1.8). Разработанная модель образования NiMnSiPCu - обогатенных кластеров под действием облучения [97] позволяет прогнозировать значения численной плотности, размера и объемной доли для кластеров растворенных элементов с учетом химического состава (содержания Ni, Mn, Si, P и Cu в ат.%), условий облучения (температуры и флакса) и накопленной дозы (эквивалентной времени облучения с учетом флакса). Эта модель предполагает доминирующую роль РИС в образовании кластеров, которые зарождаются на кластерах точечных дефектов, а термодинамическая компонента включена в модель через определение взаимодействия вакансий и растворенных атомов. Применимость модели ОКМС [97] для прогнозирования кинетики кластеризации растворенных атомов как в сталях КР, так и феррито-мартенситных сталях указывает на общность фундаментальных физических механизмов, определяющих эволюцию микроструктуры под облучением.

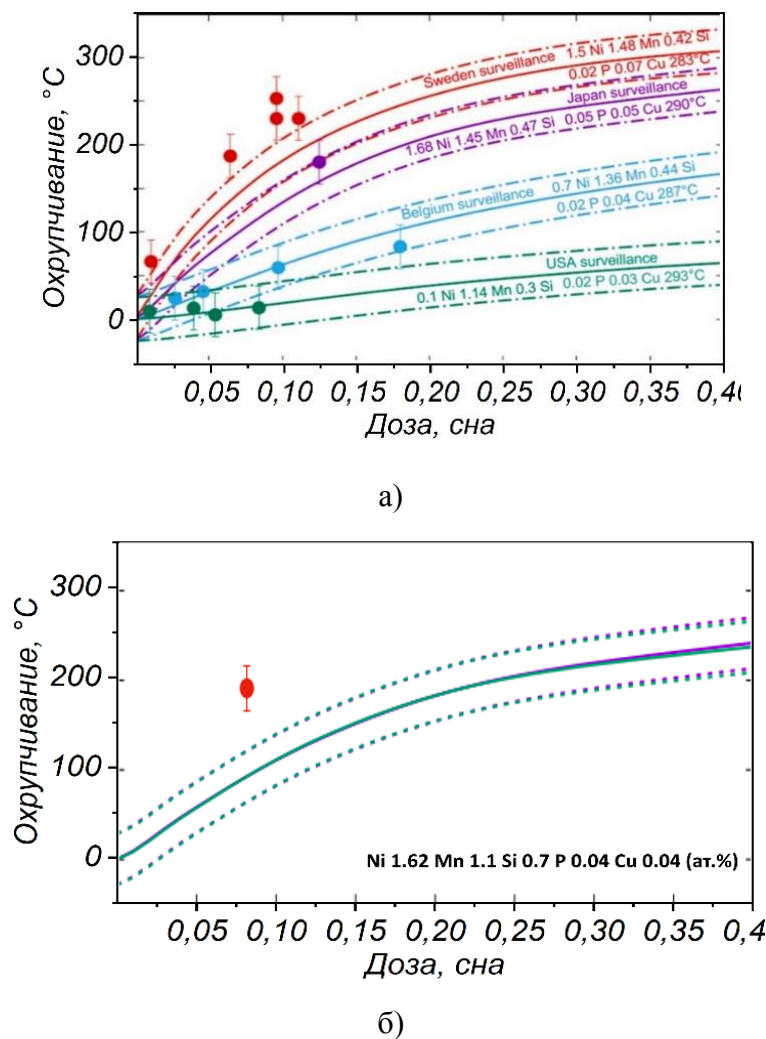


Рисунок 1.8 – Прогнозирование радиационного охрупчивания для сталей КР PWR (a) и ВВЭР (б) по модели эволюции объемной доли преципитатов [97]

Эта модель предназначена для материалов с $X_{Ni} = C_{Ni} / (C_{Ni} + C_{Mn} + C_{Si} + C_{Cu} + C_P) < 0,55$ и разработана на базе результатов, для которых, в основном, $X_{Ni} < 0,48$. Для российских сталей действующих реакторов с низким содержанием меди эта величина составляет 0,51–0,62 и лежит на верхней границе релевантного интервала, что ставит под сомнение возможность применения для них модели [97] (рисунок 1.8б).

Моделирование охрупчивания в сталях КР требует дальнейшего усовершенствования в области моделирования и экспериментальных исследований для интерпретации эмпирической связи между упрочнением и параметрами упрочняющих элементов структуры, снижения разбросов, учета влияния других механизмов охрупчивания, не связанных с упрочнением, а также для определения степени влияния исходных параметров материала (состав, тип, начальные механические свойства, размер зерна) и параметров облучения (доза, скорость набора дозы, температура).

Модели, основанные на линейной зависимости между ΔT_K и $\Delta \sigma_y$, где $\Delta \sigma_y$ определяется только вкладом преципитатов, не учитывают проявление неупрочняющего механизма охрупчивания для сталей с высоким содержанием Р и Ni, который становится актуальным при длительной эксплуатации, а также образование дислокационных петель, которые могут вносить значимый вклад в радиационное упрочнение с увеличением срока эксплуатации. Поэтому исследования особенностей фазообразования и зернограницной сегрегации в сталях отличающегося состава (с более высокими концентрациями Ni и Сг для сталей ВВЭР), могут помочь усовершенствованию разрабатываемых моделей.

При оценке упрочнения по структурным параметрам стоит учитывать, что образование преципитатов на комплексах точечных дефектов, то есть «замена» матричных дефектов преципитатами изменит их упрочняющую способность как препятствий. Если комплексы растворенных атомов и точечных дефектов в сталях КР не становятся отдельными фазами, а постепенно увеличиваются в размере, количестве и концентрации растворенных атомов, то упрочнение, связанное с этими дефектами при высоких флюенсах, будет монотонной экстраполяцией упрочнения при низких и промежуточных флюенсах.

При дозах облучения около 1 сна или выше (значительно превышающих дозы, характерные для эксплуатации сталей КР) происходит образование отличных от кластеров растворенных атомов микроструктурных особенностей, которые влияют на их механические свойства. К ним относятся дислокационные петли Франка и наноразмерные поры, которые наблюдаются в облученных сталях ВКУ и также действуют как препятствия для движения дислокаций [201,202].

1.3 Фазообразование в сталях КР и ВКУ при высоких дозах облучения. Влияние скорости набора дозы на фазообразование и свойства сталей

Продление срока безопасной эксплуатации АЭС является первоочередной задачей атомной энергетики [204–206]. Увеличение флюенса далеко за пределами проектных значений может по-разному повлиять на различные компоненты радиационно-индуцированной микроструктуры. Это может привести как к увеличению, так и к уменьшению их вклада в деградацию свойств в зависимости от флюенса. Ключевой вопрос, на который необходимо ответить – следует ли ожидать ускорения темпа деградации свойств или он будет монотонным продолжением наблюдаемого темпа при меньших дозах облучения.

Поэтому для сталей КР и ВКУ необходимо выявить корреляцию между изменением свойств и эволюцией микроструктуры, а также вклад каждой компоненты радиационно-индуцированной микроструктуры в деградацию свойств на разных стадиях эксплуатации. Определение взаимосвязей между микроструктурными изменениями и служебными характеристиками сталей КР и ВКУ является актуальной задачей как для обоснования безопасной эксплуатации реакторов ВВЭР, в том числе при продлении назначенного срока службы, так и для уточнения закономерностей радиационной повреждаемости аустенитных и ферритных сталей при нейтронном облучении. Кроме того, поскольку достижение высоких доз в разумные сроки невозможно без использования ускоренных облучений, необходимо определить, как влияет скорость набора повреждающей дозы на эволюцию микроструктуры и соответствующее изменение свойств.

В случае сталей КР вклад в радиационное охрупчивание упрочняющего механизма, связанного с образованием Си-обогащенных преципитатов, будет уменьшаться по мере снижения концентрации меди в матрице, что приведет к достижению плато или максимума в соответствующем упрочнении выше некоторого порогового флюенса. В то же время, вклад неупрочняющего механизма охрупчивания, связанного с зернограницной сегрегацией Р, приводящей к межзеренному разрушению при превышении порогового значения сегрегации Р на границах зерен, обнаруживается, в основном, для сталей с высоким содержанием никеля [29,34,187]. При облучении, вследствие непрерывного транспорта Р как вакансиями, так и межузельными атомами [69], предельное содержание Р на границе зерна может превышать равновесное значение в условиях термического старения (определяется температурой и содержанием Р) и ограничивается доступностью Р в матрице [33]. При этом количество доступного Р снижается за счет его накопления в других стоках, о чем свидетельствуют обогащение Р кластеров растворенных атомов, дислокаций и границ межфазных выделений, обнаруженное методом АЗТ [35,128–130,136,207]. Поскольку кинетика сегрегации для сталей КР носит затухающий характер, а темп накопления сегрегации снижается с увеличением флюенса (рисунок 1.9 [29,208]), при длитель-

ной эксплуатации КР (свыше 30 лет при продлении срока службы) вклад неупрочняющего механизма должен выйти на насыщение [33,208]. Поэтому основной вклад в изменение свойств сталей КР должен вносить упрочняющий механизм за счет образования преципитатов, плотность которых значительно превышает плотность дислокационных петель [1,3].

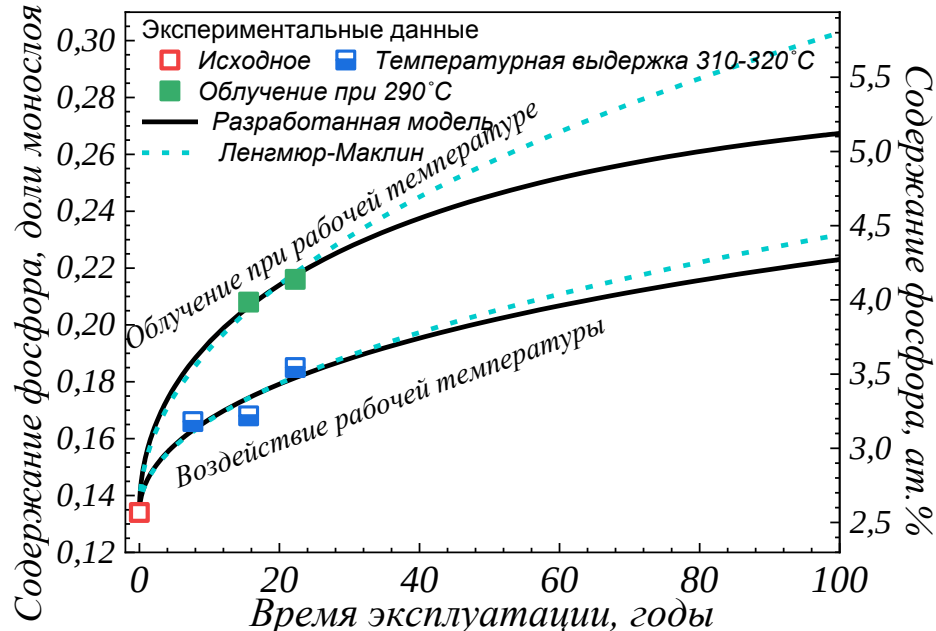


Рисунок 1.9 – Модель накопления зернограницной сегрегации в сталях КР [33,209]

Для сталей ВКУ, как было показано, при дозах свыше 10–15 сна плотность дислокационных петель выходит на насыщение, а, следовательно, и их вклад в радиационное упрочнение. Поэтому считается, что наибольший вклад в деградацию механических свойств сталей ВКУ при длительной эксплуатации вносит вакансионная пористость [53]. Поскольку распухание сталей ВКУ, величина которого зависит от повреждающей дозы и температуры облучения, увеличивается в процессе эксплуатации [8], то требуются дополнительные оценки работоспособности сталей ВКУ при продлении срока службы АЭС.

В работах [53,210] при исследовании механизмов упрочнения стали ВКУ марки 12Х18Н10Т в аустенизированном состоянии после облучения в реакторе БОР-60 до максимальной повреждающей дозы 64 сна при температуре, не превышающей 450°C, было предположено, что с ростом повреждающей дозы увеличивается вклад в упрочнение пор и вторых фаз при уменьшении вклада дислокационных петель. Эта гипотеза относительно роли вторых фаз в упрочнении при увеличении времени облучения и повреждающей дозы требует экспериментальной проверки с применением современных методов исследования, включающих АЗТ. Такие исследования выполнены в ограниченном объеме для сталей AISI 304 и AISI 316, особенно для реальных условий эксплуатации ВКУ и практически отсутствуют для стали Х18Н10Т.

При этом из общих соображений ожидается, что уровень РИС достигнет стационарного состояния: плотность преципитатов в сталях ВКУ выйдет на насыщение (в связи с исчерпанием матричного содержания Si, входящего в их состав), однако экспериментально это не было продемонстрировано.

Достижение высоких доз (флюенсов быстрых нейтронов) в разумные сроки для прогнозирования работоспособности сталей КР и ВКУ при обосновании продления срока службы реакторов связано с использованием ускоренных облучений, поскольку типичные скорости набора дозы (флаксы), характерные для реального облучения действующих КР/ВКУ, не позволяют в короткие сроки получить требуемые для опережающего прогноза значения дозы. Это требует рассмотрения и при необходимости учета влияния скорости набора дозы на протекающие процессы радиационной повреждаемости и получаемые результаты микроструктурных исследований и механических испытаний. Понимание влияния скорости набора дозы обеспечивает достоверность экстраполяции экспериментальных данных, полученных по результатам ускоренного облучения в исследовательских реакторах на реальные условия работы КР и ВКУ.

Влияние скорости набора дозы на деградацию структуры и свойств в широких диапазонах изменения скорости набора дозы, дозы, температуры или состава стали, скорее всего, не будет постоянным и будет определяться механизмами радиационной повреждаемости при соответствующих эксплуатационных факторах.

Результаты моделирования указывают на различные режимы (температура и скорость набора дозы) и соответствующее поведение материалов при каждом из них, а также возможные диапазоны температуры и скорости набора дозы. Скорость диффузии и, соответственно, контролируемых диффузией изменений в микроструктуре и фазообразовании зависят от концентрации подвижных точечных дефектов. При этом соотношение между скоростями, с которыми генерируются точечные дефекты, тем, как далеко они мигрируют, прежде чем аннигилируют, и степенью, в которой они связываются друг с другом или с растворенными атомами, определяется температурой облучения и скоростью набора дозы. Поэтому в зависимости от температуры и скорости набора дозы и можно выделить следующие режимы диффузии [211]:

- **Термический режим** при сочетании высокой температуры и низкой скорости набора дозы, когда концентрация радиационных дефектов близка к равновесной, поэтому доминируют термические процессы. Скорость диффузии в таком случае не зависит от скорости набора дозы и поэтому любой процесс, контролируемый диффузией, просто зависит от времени (то есть пропорционален $\sim 1/\phi$, где ϕ – флакс быстрых нейтронов).

- **Режим фиксированных стоков** при снижении температуры и увеличении скорости набора дозы радиационные дефекты доминируют. При промежуточных температурах, когда диффузионная подвижность высокая, дефекты аннигилируют предпочтительно на фиксирован-

ных стоках – дислокациях, границах зерен и др. При этом, вследствие взаимодействия дефектов и растворенных атомов, последние могут накапливаться/истощаться. Коэффициент диффузии $\sim \varphi$, а уровень повреждений, который для диффузионно-контролируемых процессов можно оценить через $L=D \cdot t$, где D – коэффициент диффузии, а t – время, не зависит от флакса.

- **Режим матричной рекомбинации** при еще более высоких скоростях набора дозы и более низких температурах скорость диффузии уменьшается, а концентрации точечных дефектов увеличиваются – доминирует рекомбинация дефектов друг с другом. В этом режиме растворенные атомы посредством взаимодействий с точечными дефектами не перемещаются на большие расстояния. Коэффициент диффузии $\sim \sqrt{\varphi}$, а микроструктурные изменения пропорциональны $1/\sqrt{\varphi}$.

При нейтронном облучении реакторных материалов границы между термическим режимом и режимами фиксированных стоков и матричной рекомбинации размываются вследствие кластеризации точечных дефектов. Моделирование методом молекулярной динамики предсказывает [19,198], что примерно половина точечных дефектов, созданных изначально, будут кластеризоваться внутри каскада, а число кластеров увеличивается с увеличением дозы и скорости набора дозы. Эти кластеры (за счет увеличения их количества) с увеличением дозы становятся все более важными как стоки, постепенно уменьшая влияние как фиксированных стоков, так и матричной рекомбинации при любом заданном потоке и температуре. По мере увеличения концентрации кластеров дефектов уменьшается концентрация подвижных точечных дефектов, а также пути диффузии. Все это означает, что зависимость между скоростью набора дозы и развитием микроструктуры/изменением механических свойств будет сильно отличаться от линейной.

Поэтому *в сталях КР*, учитывая различия в механизмах образования и кинетике эволюции преципитатов на основе Cu и Ni-Si-Mn и влиянии скорости набора дозы на скорости диффузии растворенных атомов, эффект флакса стоит рассматривать в различных областях пространства флакс-состав: низкое и высокое содержание Cu ($> 0,1$ мас.%); низкий ($< \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$), средний и высокий (обычно $> \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$) флакс до умеренных флюенсов; и высокие флюенсы ($> 1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$) при высоких флаксах.

Для Cu-содержащих сталей их поведение лучше всего поддается описанию при разделении интервалы флюенсов, в которых:

- Наблюдается образование Cu-обогащенных преципитатов (до плато на дозовой зависимости, обычно флюенсы ниже 10^{23} м^{-2} , в зависимости от материала и параметров облучения). В этом случае увеличение флакса задерживает диффузионно-контролируемый рост Cu-обогащенных преципитатов, что приводит к более низким уровням упрочнения (радиационного охрупчивания).

- Большая часть меди выделилась и вклад Cu в упрочнение достиг максимума или постоянной величины (плато на дозовой зависимости), флакс с точки зрения образования Cu-обогащенных преципитатов не влияет.

- Для сталей с низким содержанием меди показаны противоречащие результаты (или их интерпретация) относительно эффекта флакса [124,147,211–219]: увеличение или уменьшение упрочнения с увеличением флакса или отсутствие зависимости от флакса. Это требует уточнения.

По-видимому, существует область, где влияние флакса слабое или отсутствует в сталях КР как с высоким, так и с низким содержанием меди. Так, например, разница во флаксе между облучением образцов-свидетелей и внутренней стенкой КР не влияет на эволюцию микроструктуры и свойств, тогда как при ионном облучении ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-4} сна/с) требуются более высокие дозы по сравнению с нейтронным облучением (10^{-6} – 10^{-7} сна/с) для образования такой же объемной доли преципитатов [220,221]. Облучение с более низким флаксом может происходить в термическом режиме или режиме фиксированных стоков, тогда как при более высоких флаксах, вероятно, наблюдается режим матричной рекомбинации. В [124] предложено использование «эффективного флюенса», представляющего собой флюенс, деленный на концентрацию вакансий для компенсации разницы во флаксе:

$$F_e = \varphi \cdot t_e = \varphi_t (\varphi_r / \varphi)^p, \quad (1.6)$$

где φ_r – референсный флакс, ($3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $E > 1 \text{ МэВ}$),

p – константа, подбираемая для каждого состава.

Неоднозначность результатов относительно эффекта флакса, продемонстрированных в литературе, требует уточнения эффектов флакса и их природы с проведением дополнительных исследований (включающих структурные исследования) и привлечением результатов моделирования для интерпретации полученных данных.

Были также получены противоречивые данные относительно возможного ускорения упрочнения и охрупчивания и наличия соответствующего порогового флюенса в рамках проектов ATR-2 [213], LONGLIFE [179]. Хотя данные охватывают очень широкий диапазон флаксов и флюенсов, невозможно достоверно интерпретировать полученные данные и выявить однозначные тенденции влияния флакса и высоких флюенсов. Так, ряд исследователей обнаруживают ускорение охрупчивания и связывают его с образованием Ni–Si–Mn фаз после инкубационного периода, а многие приходят к выводу, что никакого ускорения на самом деле не происходит [219,222]. Скорее всего это связано с неоднозначной интерпретацией влияния флакса и неопределенностями, связанными с применяемыми методами исследований.

Для сталей ВКУ изучение влияния температуры облучения и скорости набора повреждающей дозы на процессы фазообразования и на радиационное распухание, являющееся определяющим фактором в деградации свойств, также является одной из наиболее важных и актуальных задач.

Уменьшение скорости набора повреждающей дозы приводит к увеличению распухания аустенитных сталей [223]: снижению инкубационного периода распухания и смещению температурного максимума распухания в область более низких значений температуры (рисунок 1.10), что согласуется с теорией эквивалентной температуры [224].

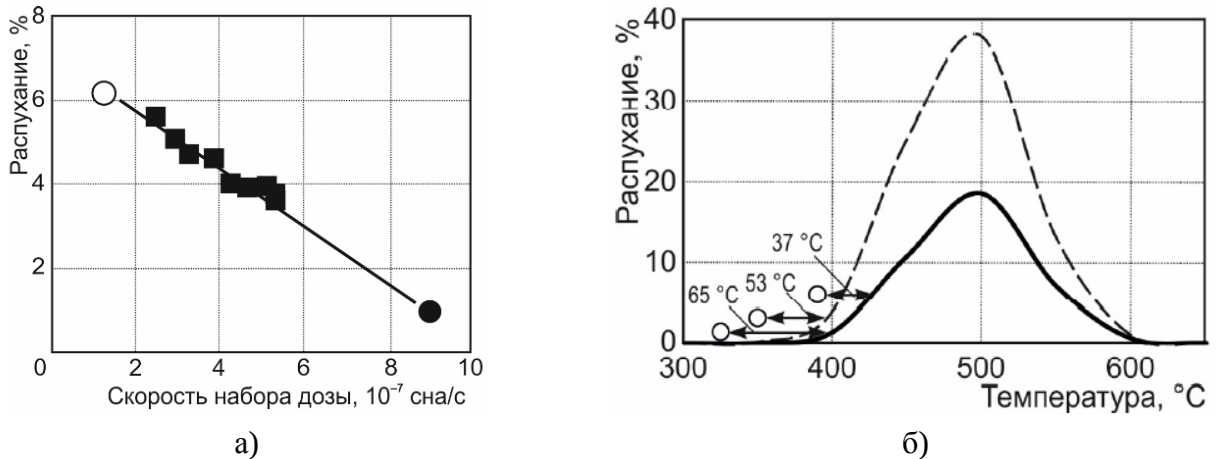


Рисунок 1.10 – Влияние скорости набора дозы на распухание аустенитных сталей: изменение распухания образцов стали 12X18H10T и AISI 304L, облученных при 390°C до 30–39 сна (а) и температурный сдвиг распухания стали марки 12X18H10T вследствие уменьшения скорости набора дозы (б) [53]

В работе [53] влияние скорости набора дозы было определено по результатам сравнения микроструктуры и радиационного распухания стали марки 12X18H10T, облученной в активной зоне и экране реактора БОР-60. Было показано [53], что снижение скорости набора дозы приводит (при сопоставимых температуре облучения и повреждающей дозе) приводит к увеличению плотности вторых фаз и пор. Химический состав матрицы вокруг пор и частиц вторых фаз также меняется в сторону снижения стабильности аустенита, что может привести к образованию частиц альфа-фазы [53].

Сопоставление результатов облучения стали марки X18H10T в реакторе ВВЭР-1000 (при скорости набора повреждающей около 2–3 сна) с результатами ее облучения в реакторе БН-350 (при скорости набора дозы $< 0,7$ сна/год) при близких значениях температуры (280–300°C) и повреждающих дозах (6–10 сна) [210,225] также показало, что снижение скорости набора дозы приводит к более высокому радиационному упрочнению (рисунок 1.11). Большее упрочнение стали X18H10T при меньшей скорости набора дозы авторы [210] связали с мелкодисперсными частицами второй фазы очень высокой концентрации в случае облучения при меньшей скоро-

сти набора дозы, что также требует уточнения с применением современных методов исследования (в том числе, АЗТ).

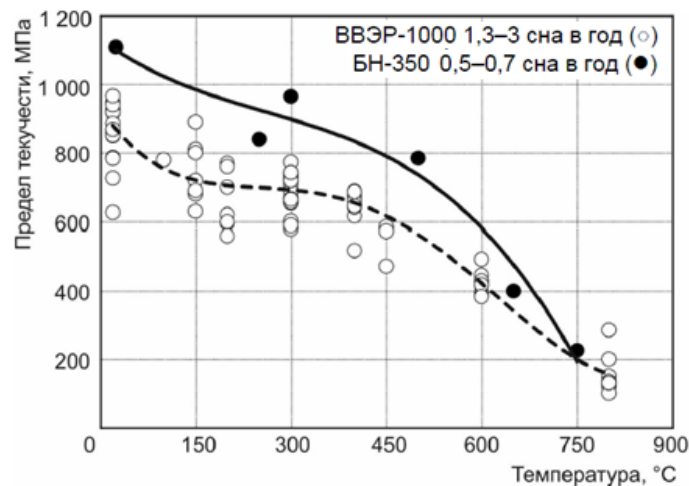


Рисунок 1.11 – Влияние скорости набора дозы на упрочнение сталей ВКУ [53]

Согласно расчетам [65,81], в аустенитных сталях со снижением скорости набора дозы радиационно-индуцированная сегрегация на границах зерен достигает стационарного состояния при меньшей дозе. Обоеднение хромом и обогащение никелем границ зерен также выше при более низкой скорости набора дозы [72]. Вакансионное распухание коррелирует с РИС основных элементов: в сплавах с более низкой концентрацией Ni меньше уровень РИС и выше степень распухания [99]. Корреляция между уровнем РИС, объемной долей фаз и пор свидетельствует о взаимосвязанных механизмах их образования (диффузии растворенных атомов посредством диффузии точечных дефектов).

Влияние образования РИС и радиационно-индуцированных фаз на распухание в сталях ВКУ:

- приводит к увеличению общей плотности стоков, что должно сдерживать распухание;
- приводит к обеднению матрицы элементами, повышающими стойкость стали к распуханию (Ni), что способствует усилению распухания;
- может привести к изменению фактора предпочтения (эффективности поглощения точечных вакансий и межузельных атомов) как самих образующихся фаз, так и дислокаций и дислокационных петель в случае образования сегрегации/фаз на них [85], что приведет к изменению уровня распухания;
- РИС около зародыша поры приводит к изменению фактора предпочтения, что наиболее вероятно связано с влиянием локального состава на параметр решетки. Если РИС на поверхности зародыша поры приводит к локальному увеличению параметра решетки и модуля сдвига, это приводит к уменьшению потока межузельных атомов к зародышу поры, что делает ее преимущественным стоком для вакансий, увеличивая вероятность стабилизации поры и, соответственно, скорость зарождения пор [85];

- РИС может влиять на распухание путем снижения потока вакансий к порам и увеличения скорости рекомбинации в объеме, что увеличивает инкубационный период распухания за счет снижения скорости зарождения пор [226,227];

- может приводить к образованию пор на поверхности частиц второй фазы, которая захватывает атомы гелия и точечные дефекты. Однако для обеспечения подвижности атомов гелия и роста частиц второй фазы необходимы более высокие температуры по сравнению с температурами эксплуатации ВКУ.

1.4 Возврат структурного состояния и свойств сталей КР и ВКУ за счет проведения восстановительных отжигов

В случаях, когда на момент окончания назначенного срока службы или раньше уровень радиационного повреждения материала достигает высоких значений, несовместимых с дальнейшей эксплуатацией, единственным способом восстановления свойств является термический отжиг. Так, технология восстановительного отжига КР ВВЭР, разработанная в Курчатовском институте, является единственной проверенной технологией продления срока службы КР (и РУ в целом) [101][228]. Восстановительный отжиг КР представляет собой локальную термическую обработку наиболее радиационно-охрупченной части КР при температурах выше рабочих (475°C и 565°C соответственно для КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000) и в течение длительного времени выдержки (~100–150 ч), при которой происходит частичное или полное восстановление структуры и механических свойств [228]. При этом, в зависимости от степени возврата структуры и свойств сталей КР к исходному состоянию, повторное облучение может приводить к изменению темпа охрупчивания. Темп повторного радиационного охрупчивания сталей КР ВВЭР после проведения восстановительного отжига не превышает темп радиационного охрупчивания, наблюдающийся при первичном облучении [228]. Так, для сталей КР ВВЭР-440 при отжиге происходит растворение упрочняющих элементов структуры – дислокационных петель и Си-обогащенных преципитатов с образованием более крупных медных фаз, что обеспечивает снижение радиационного упрочнения и меньший темп повторного радиационного охрупчивания [101]. Для сталей КР ВВЭР-1000 происходит практически полное растворение как упрочняющих радиационно-индуцированных элементов структуры, так и растворение зернограничной сегрегации фосфора до уровня, соответствующего исходному состоянию, что обеспечивает практически полный возврат свойств к исходному состоянию.

Восстановительный отжиг был успешно проведен для 16 КР ВВЭР-440 в период с 1987 по 2010 годы как в России, так и за рубежом. Для трех блоков ВВЭР-440 в России отжиг был проведен повторно. Кроме того, впервые в 2018 г. проведен отжиг для реактора ВВЭР большой мощности – ВВЭР-1000, что потребовало для этого типа реакторов разработки режима восста-

новительного отжига и материаловедческого обоснования возможности продления срока службы КР с применением восстановительного отжига [101,229–231]. Для прогнозирования радиационного охрупчивания сталей КР, прошедших восстановительный отжиг, необходимо исследование фазообразования и механизмов радиационной повреждаемости сталей КР в циклах «облучение–отжиг». Для материалов ВКУ также необходимо рассмотреть возможность восстановления структуры и свойств в случае высоких уровнях повреждений для дальнейшего продления срока их эксплуатации [232].

Таким образом, несмотря на существенные различия в составе, типе, структуре и условиях эксплуатации материалов КР и ВКУ, общим для них является образование наноразмерных преципитатов в результате облучения, которые вносят значимый вклад в радиационное упрочнение. В разделе представлен анализ представленной в открытых источниках информации по текущему состоянию исследований сталей КР и ВКУ, касающихся природы и механизмов радиационно-индуцированной эволюции микроструктуры и особенностей ее анализа. Показано, что хотя все наблюдаемые радиационно-индуцированные элементы структуры представляют собой комплексы точечных дефектов, ассоциированные с растворенными атомами, в которых доминируют тот или иной тип дефектов или растворенных атомов, разделение их на радиационно-индуцированными/ускоренными преципитаты, дислокационные петли и вакансионные поры является удобным упрощением (особенно при очень малых их размерах). Такое описание эволюции микроструктуры под облучением позволяет успешно и физически правдоподобно интерпретировать наблюдаемое изменение механических свойств.

Несмотря на значительный объем экспериментальных и теоретических работ, остались нерешенные вопросы, наиболее важными из которых являются:

1. Механизмы образования кластеров дефектов и растворенных атомов различного типа в зависимости от эксплуатационных факторов и их эволюция при длительных сроках эксплуатации, в том числе:

- возможность сравнения и интерпретация результатов АЗТ-исследований, полученных разными исследователями;

- существование интервалов флюенса (доз)/флакса (скорости набора дозы)/температуры/концентрации растворенных атомов, при которых будет происходить фазообразование в сталях КР и ВКУ;

- являются ли наблюдаемые в АЗТ особенности преципитатами или комплексами растворенных атомов и точечных дефектов (предвыделениями) и существуют ли условия (температура/доза/состав), при которых они могут стать преципитатами (равновесными фазами), а не предвыделениями.

2. Уточнение влияние факса (скорости набора дозы) на параметры кластеров растворенных атомов/преципитатов в сталях КР и ВКУ и механизмы их образования.

3. Уточнение механизмов деградации свойств сталей КР и ВКУ при увеличении повреждающей дозы до уровней, соответствующих продленному сроку службы, в том числе:

- наблюдается ли насыщение плотности преципитатов в сталях КР и ВКУ;
- как меняется упрочняющий вклад наблюдаемых кластеров по мере их роста в процессе облучения;
- изменяется ли относительный вклад различных механизмов в деградацию свойств при продлении срока эксплуатации.

В завершение следует отметить, что большая часть результатов по исследованию фазообразования в сталях КР и ВКУ относится либо к ускоренному нейтронному облучению в исследовательских реакторах, либо к имитационному ионному облучению, тогда как наиболее достоверными являются результаты, полученные при облучении материалов в реальных условиях эксплуатации.

Для прояснения нерешенных вопросов в диссертации необходимо было:

1. Оптимизировать методику АЗТ исследований применительно к сталям КР и ВКУ и найти подходы, позволяющие сопоставлять результаты АЗТ-исследований, полученные различными пользователями.

2. Сформировать базу данных экспериментальных результатов АЗТ-исследований с широкими интервалами составов, флюэнсов и факсов по результатам собственных исследований реальных элементов КР и ВКУ после эксплуатации в реакторах (длительное время с низкой скоростью набора дозы) или облученных в близких условиях, а также на основе литературных данных.

3. Выполнить интерпретацию полученных результатов исследований с учетом результатов моделирования и текущих теоретических представлений о процессах диффузии за счет взаимодействия растворенных атомов с точечными дефектами.

4. Выявить общие закономерности влияния состава и условий облучения на особенности фазообразования в сталях КР и ВКУ.

5. Выполнить прогнозирование упрочнения на основе структурных параметров с использованием методов машинного обучения.

Комплексное решение данных задач будет способствовать решению основных материаловедческих задач ядерной энергетики: обоснованию безопасной эксплуатации элементов ЯЭУ, продлению их срока службы (в том числе, с использованием восстановительного отжига наиболее критичных элементов РУ), совершенствованию материалов и разработке новых материалов для перспективных реакторов и др. Это также позволит получить дополнительные данные от-

носительно механизмов радиационного повреждения реакторных материалов и, наряду с развитием методов моделирования, усовершенствовать модели фазообразования и кинетики сегрегирования в сталях КР и ВКУ. Все это будет способствовать повышению достоверности прогнозных зависимостей радиационной деградации свойств рассмотренных конструкционных материалов и определению ресурсоспособности реакторной установки в целом.

Заключение по Главе 1

Выполнен анализ результатов мировых и отечественных исследований эволюции микроструктуры конструкционных материалов КР и ВКУ под действием нейтронного облучения и показано, что фазообразование вносит значимый вклад в радиационное упрочнение – один из основных механизмов деградации служебных характеристик сталей КР и ВКУ.

Рассмотрены особенности деградации структуры сталей КР и ВКУ, современные подходы к моделированию их радиационной повреждаемости и прогнозированию их поведения в реальных условиях длительной эксплуатации.

Выявлены основные нерешенные задачи и вопросы, имеющие как теоретическое, так и прикладное значение, решение которых создаст научную основу для повышения обоснованности нормативных зависимостей, снижения консерватизма при оценке остаточного ресурса и развития цифровых методов экспресс-прогнозирования поведения конструкционных материалов ядерных реакторов по структурным параметрам:

- физические механизмы зарождения и роста преципитатов;
- влияние химического состава и условий облучения (температуры, флюенса и флакса быстрых нейтронов) на параметры преципитатов и их барьерную прочность;
- корректность экстраполяции данных ускоренных испытаний на условия длительной эксплуатации;
- взаимосвязь фазообразования с другими механизмами радиационной деградации и физически обоснованное прогнозирование служебных характеристик на основе структурных параметров.

На этой основе сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, направленного на системное решение указанных проблем путем разработки унифицированной методологии АЗТ-исследований, формирования репрезентативной Базы данных, выявления обобщенных закономерностей фазообразования в сталях КР и ВКУ их взаимосвязи со служебными характеристиками.

Глава 2. Разработка методологии анализа и интерпретации результатов АЗТ-исследований применительно к облученным материалам

Контроль поведения реакторных материалов требует исследований свойств, определяющих ресурс материалов и безопасность эксплуатации РУ, и соответствующих характеристик микроструктуры, в том числе на атомарном уровне или близком к нему. При этом ни один метод исследования не может дать полное представление обо всех происходящих под облучением изменениях микроструктуры реакторных материалов на всех уровнях. Поэтому для наиболее полного и адекватного описания наблюдаемых эффектов требуется применение комбинации методов исследования, выбор которых определяется ожидаемыми изменениями структуры, исходя из типа, состава материала и условий эксплуатации, а также доступности необходимого метода исследования. Кроме того, необходимо также достаточное понимание физических основ методов исследования для адекватной оценки неопределенностей, связанных с их применением. Именно комплексность подхода к исследованию механизмов радиационной повреждаемости реакторных материалов позволяет решать основные стратегические материаловедческие задачи ядерной энергетики: обоснование безопасной эксплуатации элементов реакторной установки, продление их срока службы, усовершенствование материалов и др.

Для решения поставленных в работе задач по выявлению закономерностей фазообразования в сталях КР и ВКУ использованы различные методы (в зависимости от параметров фаз). Для исследования параметров (плотности, размера, объемной доли и состава) преципитатов, образующихся в сталях КР и ВКУ в условиях эксплуатации, с характерными размерами до $\sim 3\text{--}5$ нм и плотностями выше $\sim 0,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, наиболее предпочтительным методом исследования является АЗТ. Для определения параметров фаз с несколько большими размерами от ~ 5 нм и более низкими плотностями от 10^{18} до 10^{22} м^{-3} , характерными для исходных упрочняющих фаз и образовавшихся при отжиге меднообогащенных преципитатов в сталях КР, а также крупных выделений G-фазы и карбидов в сталях ВКУ, использовали методики ПЭМ [233,234] и РЭМ [235,236]. Кроме того, результаты, полученные методами ПЭМ и РЭМ, использовали также при анализе радиационной повреждаемости сталей КР и ВКУ (при исследовании дислокационной структуры и пористости). Для анализа сегрегационных процессов в сталях ВКУ использовали результаты, полученные методами ПЭМ (для границ зерен) и АЗТ (для дислокаций и дислокационных петель).

Зернограничную сегрегацию в сталях КР оценивали с применением комплекса методов: оже-электронной спектроскопии для количественного определения зернограничной концентрации фосфора и других элементов [237–241] на аттестованном оже-спектрометре РНИ–Ulvac РНИ 700 с использованием сертифицированной методики [51], позволяющей оценить атомные концентрации всех обнаруженных в границах зерен элементов с высокой достоверно-

стью и статистикой [242,243]; АЗТ для количественного определения сегрегации для единичных границ зерен, дислокаций, межфазных границ [244–246] и фрактографического анализа для оценки уровня зернограницной сегрегации по доле хрупкого межзеренного разрушения [51,247–249].

Все использованные при анализе радиационной повреждаемости результаты структурных исследований сталей КР и ВКУ ВВЭР выполнены в отделении реакторных материалов и технологий НИЦ «Курчатовский институт»:

- С использованием методов ПЭМ – под руководством к.т.н. Фролова А.С. в соответствии с аттестованной методикой «Методика измерений параметров структурно-фазовых составляющих реакторных материалов с использованием просвечивающего электронного микроскопа» (свидетельство об аттестации №1/RA.RU 320052-2019) с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan 80-300.

- С использованием методов РЭМ – под руководством к.т.н. Мальцева Д.А. в соответствии с аттестованными методиками «Методика измерений параметров структурно-фазовых составляющих реакторных материалов с использованием растрового электронного микроскопа» (свидетельство об аттестации №2/RA.RU 320052-2019) и «Методика измерений характеристик поверхностей разрушения образцов-свидетелей материалов корпусов реакторов с использованием растрового электронного микроскопа» (свидетельство об аттестации №1/RA.RU 320052-2020) с использованием сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Merlin.

Стоит отметить, что в данной работе все кластеры растворенных атомов для упрощения будут называться радиационно-индуцированными преципитатами, где радиационно-индуцированные означает их образование процессе облучения, а не механизм их образования, а слово преципитат не означает наличие кристаллической решетки, которое не подтверждено из-за малых размеров. Оба этих вопроса: механизм образования и наличие кристаллической структуры до сих пор являются спорными.

При исследовании радиационно-индуцированных особенностей микроструктуры сталей КР, ВКУ и других материалов наиболее широко используют метод АЗТ, а также косвенные методы – МУРН [250] и ПАС [251]. Однако при применении таких косвенных методов исследований полагаются на различные допущения и соответствие моделям, в связи с чем грань между тем, где находятся реальные данные, а когда начинается интерпретация, очень тонкая. Поэтому для получения количественных характеристик кластеров растворенных атомов (преципитатов) в сталях КР и ВКУ (с размерами $\sim 3\text{--}5$ нм и плотностью $\sim 10^{23}\text{--}10^{24}$ м⁻³), которые вносят вклад в радиационное упрочнение, наиболее подходящим методом исследования является АЗТ.

Полученные количественные результаты могут быть использованы для прогнозирования изменения свойств сталей КР и ВКУ, а также для подтверждения результатов численного моде-

лирования эволюции их микроструктуры при облучении. В данной работе на основании результатов определения параметров преципитатов методом АЗТ с использованием моделей барьерного упрочнения определено радиационное упрочнение сталей КР и ВКУ, а также выполнено прогнозирование параметров преципитатов и соответствующего радиационного упрочнения сталей КР при длительной эксплуатации на основании регрессионных моделей, полученных с использованием методов машинного обучения². В этой связи точное и надежное описание характеристик этих преципитатов (численной плотности, размера, объемной доли и химического состава), полученных методом АЗТ, является важным и необходимым этапом при исследовании радиационной повреждаемости конструкционных материалов ядерных реакторов. Применительно сталям КР и ВКУ, исследованию которых посвящена данная работа, необходимо было найти корректные параметры проведения эксперимента и обработки данных, что способствует повышению достоверности прогноза служебных характеристик.

2.1 Оптимизация методики АЗТ- исследований применительно к сталям корпусов реакторов и внутрикорпусных устройств

Метод АЗТ [237,238,252,253] основан на комбинации полевого испарения ионов (за счет приложения импульсного напряжения или лазерного импульса в сильном электрическом поле к образцу в виде иглы), времяпролетной спектроскопии и позиционно-чувствительного детектирования, что позволяет восстановить трехмерную картину распределения атомов в образце.

Необработанные данные представляют собой последовательность координат, полученных 2D-детектором в пространстве, и соответствующего времени пролета каждого иона, которые путем процесса «реконструкции» преобразуют в реальное пространственное 3D распределение атомов образца [238,252]. Расшифровка масс-спектра заключается в присвоении химической идентификации каждому пику или серии пиков масс-спектра, представляющего собой количество обнаруженных ионов как функцию их отношения массы к заряду, где каждый пик спектра соответствует химическому виду.

Следующим важным шагом для предоставления точных результатов является обработка данных. Полученные результаты требуют тщательного анализа и аккуратной интерпретации, поскольку, как и в случае с другими методами, существуют сложности и неточности, которые связаны как непосредственно с методом, так и с исследуемым материалом [237]:

- алгоритмы реконструкции основаны на различных допущениях [254];
- из-за разницы в полях испарения различных элементов могут возникнуть эффекты преимущественного испарения (например, атомов меди) и локального увеличения (например, для медных преципитатов в железной матрице);

² Применение методов машинного обучения выполнено при участии Е. Малиновского

- вследствие аберрации траектории атомов часть атомов матрицы может оказаться в преципитате в реконструированных данных;

- из-за пересечения пиков некоторые изотопы невозможно различить (например, $^{58}\text{Ni}^{++}$ и $^{58}\text{Fe}^{++}$);

- некоторые элементы (например, P, Si и C) могут мигрировать по поверхности иглы до испарения, в связи с чем наблюдаемая при реконструкции позиция этих атомов может не соответствовать исходной;

- эффективность детектирования составляет 36–90% в зависимости от прибора;

- высокая локальность метода (типичный исследуемый объем образца $\sim 50 \times 50 \times 100\text{--}200 \text{ нм}^3$) в связи с чем полученные результаты могут быть непредставительны относительно объема всего материала;

Дальнейший анализ результатов осуществляют с применением различных алгоритмов обработки данных.

Таким образом, для метода АЗТ характерно наличие определенных ограничений и источников разброса данных как на этапах получения данных (ограничения по объему исследуемого образца, массовому и пространственному разрешению, скорости детектирования, локальной неоднородности материала), так и на этапах реконструкции и анализа данных (пользовательская параметризация методов количественной оценки).

Поскольку выявление общих закономерностей фазообразования для материалов с широкими интервалами легирования и условий эксплуатации невозможно без использования литературных данных, возникает необходимость совместного анализа результатов, полученных различными исследователями. Для этого необходимо было разобраться в причинах различий и найти способы использования данных, полученных различными исследователями.

В 2015–2017 годах в рамках сотрудничества с институтом старения МАИ (Франция) НИЦ «Курчатовский институт» при непосредственном участии автора принял участие в серии межлабораторных раунд-робин экспериментов [255–257], в которых принимали участие более 10 различных лабораторий, специализирующихся на АЗТ-исследованиях (Руанский университет University of Rouen и Комиссариат по атомной и альтернативным видам энергии CEA Saclay, Франция; Мичиганский университет Michigan University и Тихоокеанская северо-западная национальная лаборатория PNNL, США, Центральный научно-исследовательский институт электроэнергетики CRIEPI и Институт исследования материалов Тохокского университета INNS Tohoku University, Япония, Оксфордский университет University of Oxford, Великобритания, Университет Чалмерс Chalmers University, Швеция). В рамках этого сотрудничества была выполнена оптимизация и апробация методики АЗТ- исследований применительно к фазообразованию в сталях КР и ВКУ. При этом были оценены точность определения параметров

кластеров в реакторных материалах, разброс данных, получаемых различными лабораториями (пользователями), а также выработаны рекомендации по его уменьшению при исследованиях методом АЗТ. Результаты работ доложены на ряде общепризнанных конференций (в том числе, IGRDM – международная группа по исследованию радиационной повреждаемости материалов), опубликованы в ведущих журналах в области реакторного материаловедения и методов исследования [255,256,258], и регулярно цитируются в методологической части в работах, посвященных АЗТ-исследованиям фазообразования в различных материалах.

В рамках совместных исследований были проведены следующие раунд-робин эксперименты:

1. Обработка симулированных файлов (бинарный сплав Fe-Cu) с заранее заданными количествами кластеров – 4 файла, каждый из которых отличался от предыдущего по мере усложнения для анализа (по степени «контрастности» преципитатов (с концентрацией атомов в кластерах 75, 20, 40 и 30%) и их пространственному расположению друг относительно друга [255].

2. Исследование термически состаренного модельного сплава с хорошо различимыми Cu-обогащенными кластерами и более гомогенной микроструктурой по сравнению с промышленной сталью (чтобы ограничить источники разброса, в основном, обработкой данных) [257].

3. Исследование стали КР с низким содержанием меди, облученной в рамках программы образцов-свидетелей одного из реакторов EDF [257].

4. Исследование стали ВКУ (AISI 316), облученной протонами (полный цикл исследований) и нейтронами (обработка данных) [256].

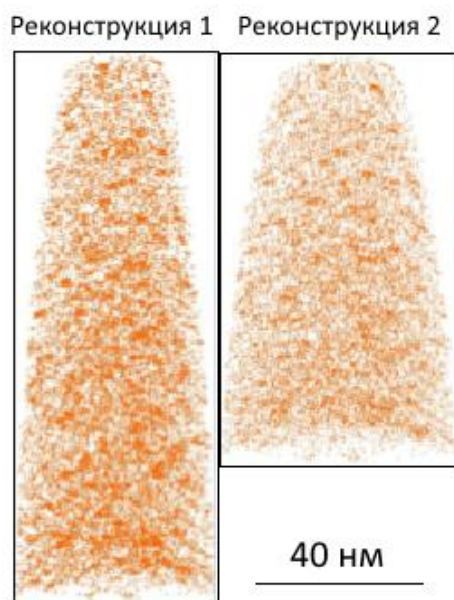
На каждом шаге участники сначала анализировали предоставленные образцы с помощью своей обычной процедуры (от изготовления образцов до обработки данных), а затем анализировали один и тот же файл данных для исключения вклада условий набора данных. Кроме того, все данные были проанализированы одним пользователем, чтобы дополнительно определить источники потенциальных расхождений. Изучаемыми параметрами были составы материала (образцов) и матрицы, а также характеристики кластеров: численная плотность, размер, состав, объемная доля.

На основании выполненных работ для снижения разброса данных, получаемых различными лабораториями, была оптимизирована методика АЗТ-исследований для анализа кластеров растворенных атомов в облученных материалах [255–258], которая включает рекомендации по выбору параметров набора данных, их реконструкции, последующей обработки и интерпретации.

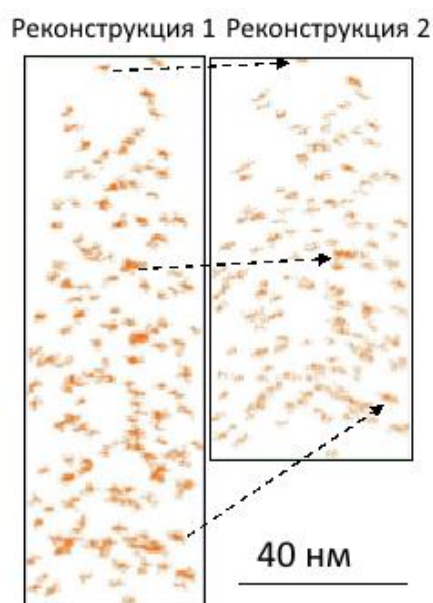
Набор данных. Задаваемые пользователем параметры набора данных включают температуру, амплитуду импульсной составляющей и скорость детектирования. Для снижения преимущественного испарения атомов (в частности, меди [237]) доля импульсов должна составлять более 15% от постоянного напряжения (при использовании электрических импульсов), а температура образца должна быть на уровне 50 К и ниже. Скорость детектирования контролирует риск разрушения образца и, соответственно, объем съемки для данного образца и обычно не превышает 0,5%.

3D реконструкция. При использовании классического метода реконструкции данных (реализованного в IVAS) пользователю необходимо задать два параметра: коэффициент сжатия изображения и фактор поля. При этом не обязательно существует уникальный набор параметров реконструкции, приводящий к конкретной реконструкции. Для калибровки параметров реконструкции лучше использовать межплоскостные расстояния и полюсные фигуры, тогда как получение округлых преципитатов не является надежным критерием.

Изменение параметров реконструкции приводит к изменению относительного расстояния между атомами, что вносит некоторую неопределенность в обнаружение кластеров (рисунок 2.1). Однако было показано, что ошибка, внесенная при этом в измеренное количество кластеров Cu , составляет ~6% и значительно меньше, чем разница, связанная с выбором параметров алгоритма анализа данных.



а)



б)

Рисунок 2.1 – Пример использования разных параметров реконструкции для одного набора данных на примере Si-обогащенных кластеров (а) и обнаруженные в результате анализа кластеры (б) Стрелками показаны соответствующие друг другу кластеры

Определение состава по масс-спектрам. При определении состава по масс-спектрам (рисунок 2.2) необходимо проводить вычитание фона, что особенно важно для элементов с низкой концентрацией, для которых уровень фона может быть сопоставим с количеством событий в пике, а также систематическое разложение перекрывающихся пиков (например, ^{54}Fe и ^{54}Cr или ^{58}Fe и ^{58}Ni). При определении средних составов необходимо проводить суммирование атомов для каждого из объемов.

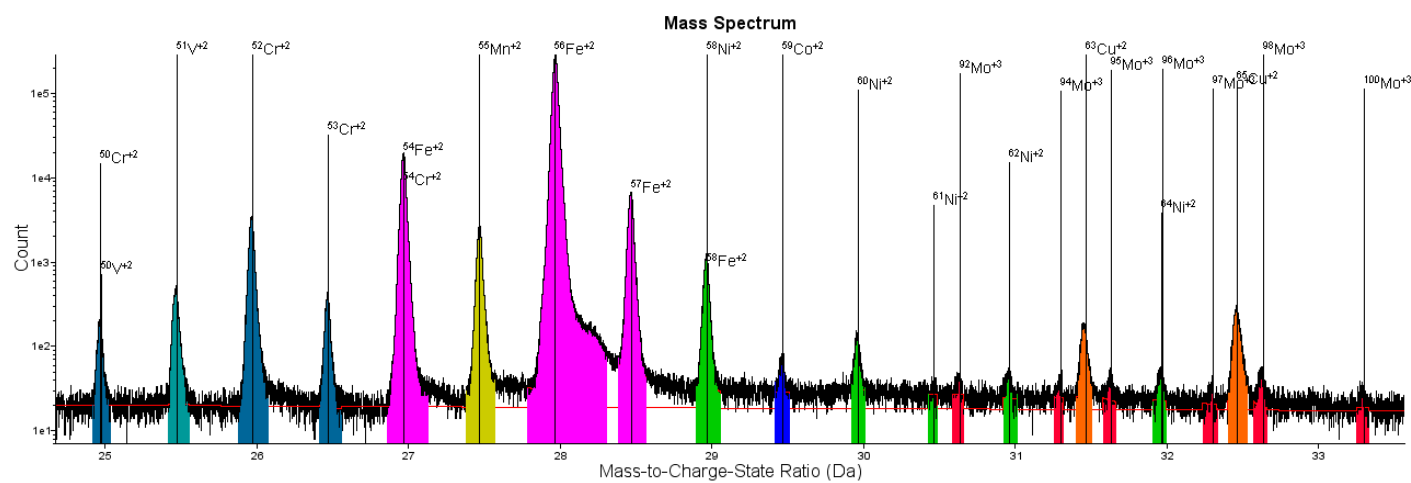
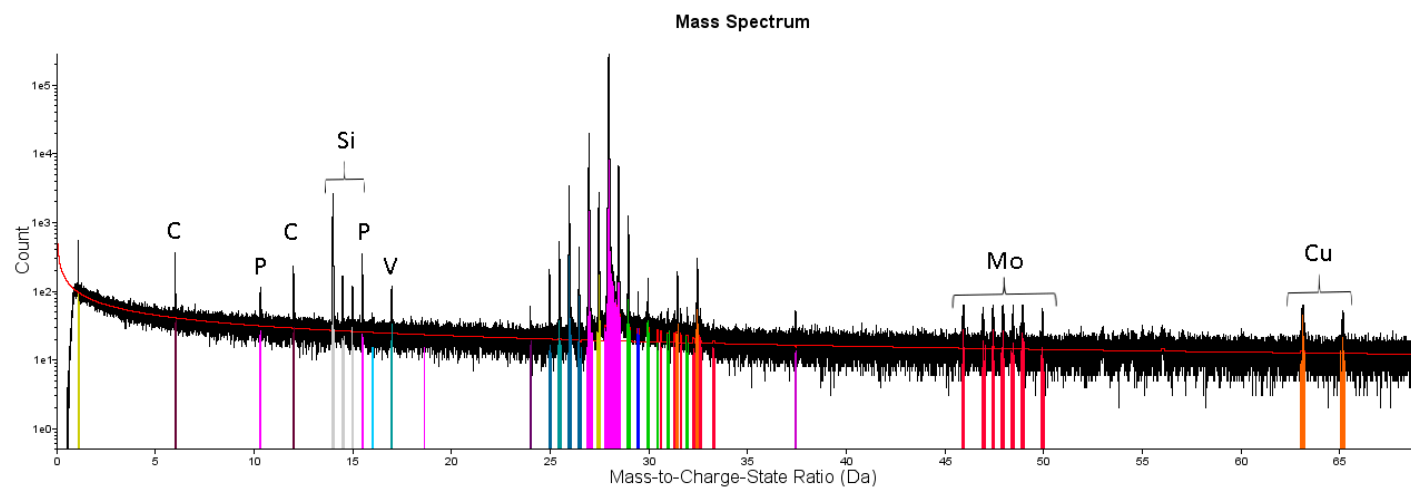


Рисунок 2.2 – Типичный масс-спектр для стали КР (на примере
 Си-содержащей стали КР ВВЭР-440) в интервалах единиц отношения массы к заряду: 0–70 (а) и 25–35 (б)

Идентификация кластеров. Для количественного анализа неоднородностей в АЗТ используют различные методы [180,238,259], наиболее часто – метод максимального разделения (maximum separation method, MSM), основанный на простом предположении, что атомы в кластерах находятся ближе к друг другу, чем в матрице [256,260]. При этом метод максимального разделения требует определенного количества определяемых пользователем параметров, выбор которых может сильно влиять на результаты. К таким параметрам относятся: выбранные атомы в качестве ядра, по которым ведется поиск кластеров, O – порядок ближайших соседей атомов, для которых осуществляется поиск; d_{max} – максимальное расстояние между атомами выбранного сорта, входящими в кластер; N_{min} – минимальное количество атомов в кластере, L и d_{eros} – параметры, позволяющие учесть атомы, которые не были выбраны в качестве «ядра» кластера. Выбор этих параметров существенно не влияет на состав [25] и обычно устанавливается $L=d_{eros}$ в пределах между $2/3d_{max}$ и d_{max} .

Подход к выбору значений параметров алгоритма MSM (O , d_{max} , N_{min}) должен быть основан на сравнении случайных и реальных наборов данных для минимизации количества случайных кластеров. После выбора и установления параметров необходимо выполнить проверку случайности матрицы и анализ чувствительности параметров [260], а также тщательное визуальное сопоставление результатов анализа и исходной реконструкции.

Численная плотность преципитатов. По результатам раунд-робин экспериментов было показано хорошее соответствие результатов определения численной плотности с использованием алгоритма MSM в IVAS для разбавленных растворов, к которым относятся стали КР. Источником разброса в этом случае является неоднородность материала в масштабе исследуемого объема – локального состава, который во многом определяет кластеризацию при облучении. Необходимо учитывать локализацию кластеров – при учете краевых кластеров с коэффициентом $1/2$ численная плотность изменяется примерно на 15%. Эти кластеры не должны быть учтены при определении размера и состава. Таким образом, численную плотность преципитатов стоит определять как:

$$N_d = \frac{N_{clusters\ detected} - 0.5 \cdot N_{edge\ clusters}}{V_{dataset}}, \quad (2.1)$$

где $N_{Clusters\ Detected}$ – число кластеров, обнаруженных в исследованном объеме;

$N_{EdgeDetected}$ – число кластеров, расположенных на границе исследованного объема;

и $V_{Dataset}$ – реконструируемый объем.

При этом кластеры, расположенные на границе следует учитывать в общей плотности с коэффициентом $1/2$ и не учитывать при анализе размеров и состава.

Близко расположенные кластеры. В случае близко расположенных кластеров нет автоматизированной процедуры для исправления возможного слияния кластеров. В этом случае

рекомендовано использовать либо ручной визуальный осмотр, либо автоматизированные измерения размера, соотношения сторон или концентрации для оценки вероятности того, что определенный кластер возник в результате слияния.

Было выявлено существенное влияние пользователя на следующие характеристики кластеров – размер, химический состав и объемную долю.

Состав кластеров. Определение состава кластеров оказалось наиболее восприимчиво к выбранным методам анализа из-за размывания границ кластеров вследствие эффектов преимущественного испарения или удержания атомов [237,238]. Это наиболее существенно для небольших кластеров, для которых перекрытие атомов матрицы и кластера происходит на расстояниях, которые могут быть сопоставимы со средним размером кластера. Очевидно, что точная количественная оценка состава кластеров в диапазоне размеров до 2–3 нм может быть сложной, поскольку для них артефакты испарения усилены изменением делокализации атомов матрицы и кластера. Поэтому лучшей оценкой состава кластера является оценка в ядре по профилю состава, усредненному для всех кластеров (по усредненному радиальному профилю концентрации элементов в кластерах в IVAS, рисунок 2.4), тогда как методы определения состава, основанные на усреднении по всему кластеру, дают искаженный результат.

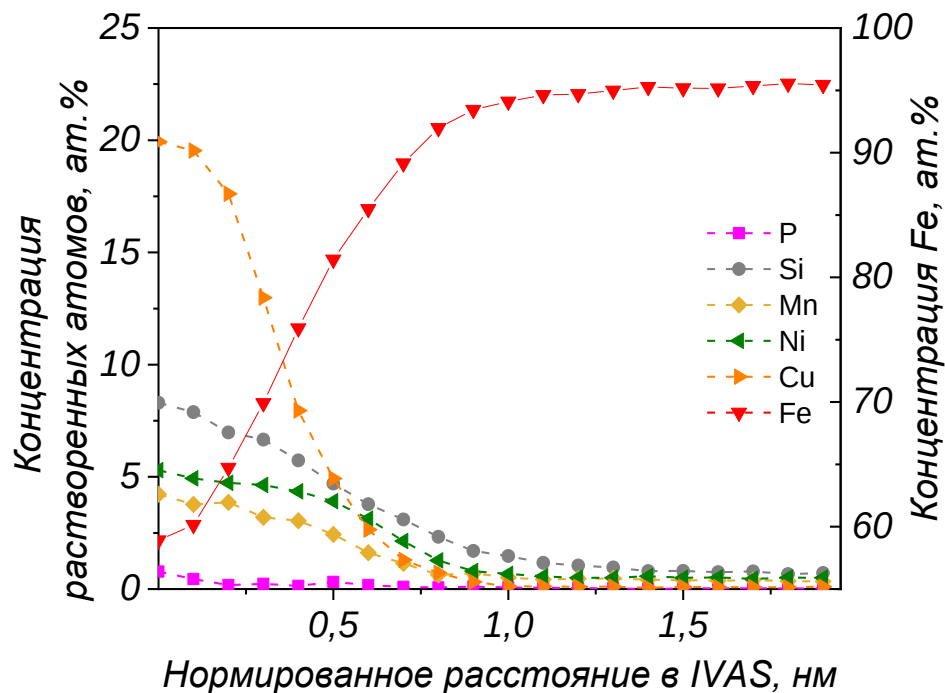


Рисунок 2.3 – Пример определения состава кластеров, дающего лучшую оценку [261]

Размер кластеров. Результаты раунд-робин экспериментов показали, что размер кластеров, часто определяемый через радиус гирации (инерции) в IVAS, меньше (в ~1,5 раза), чем рассчитанный другими методами, поскольку дает размер, соответствующий ядру кластера. При этом размеры, определенные через эквивалентный диаметр по числу атомов

в кластере, для разных пользователей дают близкие результаты, поэтому следует оценивать размер кластеров через эквивалентный диаметр [104]:

$$D_{\text{экв}} = 2 \cdot \left(\frac{3 \cdot V_{\text{ат}} \cdot N_{\text{ions}}}{4 \cdot \pi \cdot Q} \right)^{1/3}, \quad (2.2)$$

где N_{ions} – количество атомов в кластере;

$V_{\text{ат}}=0,0118 \text{ нм}^3$ – атомный объем Fe;

Q – эффективность детектирования (36% для LEAP 4000HR).

Атомная плотность возможных интерметаллических фаз, существующих в сталях КР и ВКУ отличается от плотности Fe в пределах $\pm 10\%$, поэтому соответствующее влияние на D составляет менее $\pm 3\%$. С учетом различных артефактов, возникающих при реконструкции кластеров с помощью АЗТ, и приводящих к искажению их формы и масштабов, данный метод оценки размера является более физически обоснованным и систематическим по сравнению с распространенным подходом оценки через радиус гирации.

Объемная доля. Объемная доля может быть определена различными способами:

По концентрации меди (для меднообогащенных кластеров) в образце (C_{bulk}), в матрице (C_{matrix}) и в кластерах (C_{cluster}):

$$f_{v1} = \frac{C_{\text{bulk}} - C_{\text{matrix}}}{C_{\text{cluster}} - C_{\text{matrix}}}, \quad (2.3)$$

Через размер (радиус, r) и численную плотность (N) кластеров:

$$f_{v2} = N \frac{4\pi}{3} \pi r^3, \quad (2.4)$$

Через суммарное количество атомов во всех кластерах ($N_{\text{cluster atoms}}$) и в исследуемом объеме ($N_{\text{total atoms}}$):

$$f_{v3} = \frac{N_{\text{cluster atoms}}}{N_{\text{total atoms}}} \quad (2.5)$$

Результаты раунд-робин экспериментов показали, что обнаруженные разбросы при определении объемной доли по формулам (2.3) и (2.4) и оказались очень велики, поэтому сравнивать результаты, полученные различными лабораториями, следует с осторожностью. Наиболее предпочтительный вариант – прямой способ расчета через отношение числа атомов, принадлежащих кластерам, к общему числу атомов в анализируемом объеме по формуле (2.5).

С точки зрения определения состава материала/матрицы результаты, полученные различными лабораториями, показали хорошее соответствие. При этом разница между наименьшими и наибольшими определенными значениями различными лабораториями довольно мала и ниже разброса концентрации при измерении с помощью электронно-зондового микроанализа.

В результате при определении кластеров в сильно разбавленной матрице (например, преципитатов в сталях КР) основную роль в наблюдаемых разбросах играет неоднородность материала в масштабе исследуемого объема, и результаты, полученные различными исследователями с учетом указанных выше рекомендаций, могут быть сопоставимы. Стоит отметить, что при исследовании более высоко легированных материалов (стали ВКУ) разбросы при определении параметров кластеров становятся существенно выше.

Исследование параметров радиационно-индуцированных преципитатов в сталях КР и ВКУ методом АЗТ были выполнены автором с использованием атомного зонда с локальным электродом CAMECA Instruments Inc. LEAP 4000 HR по оптимизированной методике с учетом указанных выше рекомендаций. Основные экспериментальные результаты, представленные в данной работе, получены при выполнении комплексных материаловедческих работ, направленных на контроль состояния материалов КР и ВКУ действующих реакторов ВВЭР и продление их сроков эксплуатации, а также на разработку новых радиационно-стойких сталей для КР и ВКУ перспективных реакторов. Работы выполнены в рамках НИР и НИОКР с АО «Концерн Росэнергоатом», ОКБ «ГИДРОПРЕСС», АО НПО «ЦНИИТМАШ», включая международные проекты в сотрудничестве с институтом старения МАИ (Франция), а также при выполнении государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» (пункт 3п.2.1 «Исследование радиационной стойкости и ресурсных характеристик материалов корпусов действующих и перспективных реакторов типа ВВЭР»).

Образцы сталей КР изготавливали преимущественно методом двухстадийной электрополировки на установке Electro Pointer Simplex Scientific с использованием 10% раствор хлорной кислоты в уксусной [237,238] с последующим контролем качества образцов. Для высокоактивных образцов ВКУ с целью снижения радиационной нагрузки на персонал, а также для сталей КР в случае ограниченного объема материала образцы изготавливали с использованием метода сфокусированного ионного пучка (Focused Ion Beam – FIB) [262–264] с использованием двухлучевой станции Helios NanoLab 650 (FEI, США) в соответствии с [237,238].

Набор данных проводили в режиме импульсного напряжения при следующих параметрах: температура 50–60 К, частота импульсов 200 кГц, скорость детектирования 0,1–0,2, амплитуда импульсной составляющей 15–20%. Реконструкцию и обработку данных проводили с использованием программы CAMECA IVAS 3.6.12. Все пересекающиеся изотопы при расшифровке на масс-спектре разделяли стандартными методами с использованием функции разделения пиков (peak deconvolution) в IVAS [237,238].

Идентификацию кластеров проводили методом максимального разделения при параметрах обработки, указанных в таблице 2.1. В зависимости от состава кластеров, их разделяли на Cu - обогащенные и Ni–Si–Mn - обогащенные преципитаты в сталях КР, а также на преципита-

ты на основе Al–Cu–Ni–Ti–Si (вероятно предвыделения по составу близкие к γ' фазе) и на основе Ni–Si–Ti (вероятно предвыделения по составу близкие к G-фазе) в сталях ВКУ.

Таблица 2.1 – Параметры алгоритма поиска кластеров, использованные в данной работе

Параметр алгоритма MSM	Стали КР	Стали ВКУ
Атомы ядра кластера	Cu, P, Ni, Si, Mn	Cu, Al, Ni, Si, Ti
Порядок ближайших соседей	7–8	10
d_{max}	0,7–0,8 нм	0,6 нм
N_{min}	11–40	100–160
$d_{er}=L$	d_{max}	d_{max}

Стоит отметить, что количественная оценка преципитатов в материалах ВКУ более сложная по сравнению со сталями КР, поскольку в материалах ВКУ образуются одновременно различные типы кластеров, включающие одни и те же легирующие элементы. Кроме того, в сталях ВКУ образуются преципитаты на основе Ni, содержание которого в матрице не менее 10%, поэтому из-за меньшей разницы в содержании элементов между кластерами и матрицей по сравнению со сталями КР «контраст» существенно ниже. Определение состава таких наноразмерных кластеров связано с большими искажениями и артефактами в виде матричных атомов в кластерах, обусловленными эффектами абберрации траектории ионов, преимущественного испарения и локального увеличения [238].

На рисунках 2.4 и 2.5 представлены типичные распределения кластеров по размерам в исследованных сталях КР и ВКУ: Cu-обогащенных и Ni-Si-Mn – обогащенных в сталях КР и Cu-Al-Ni-Si-Ti-обогащенных и Ni-Si-Ti-обогащенных в сталях ВКУ. Видно, что распределение кластеров по размерам хорошо описывается гауссовой функцией, поэтому в качестве оценки размера использовано среднее значение.

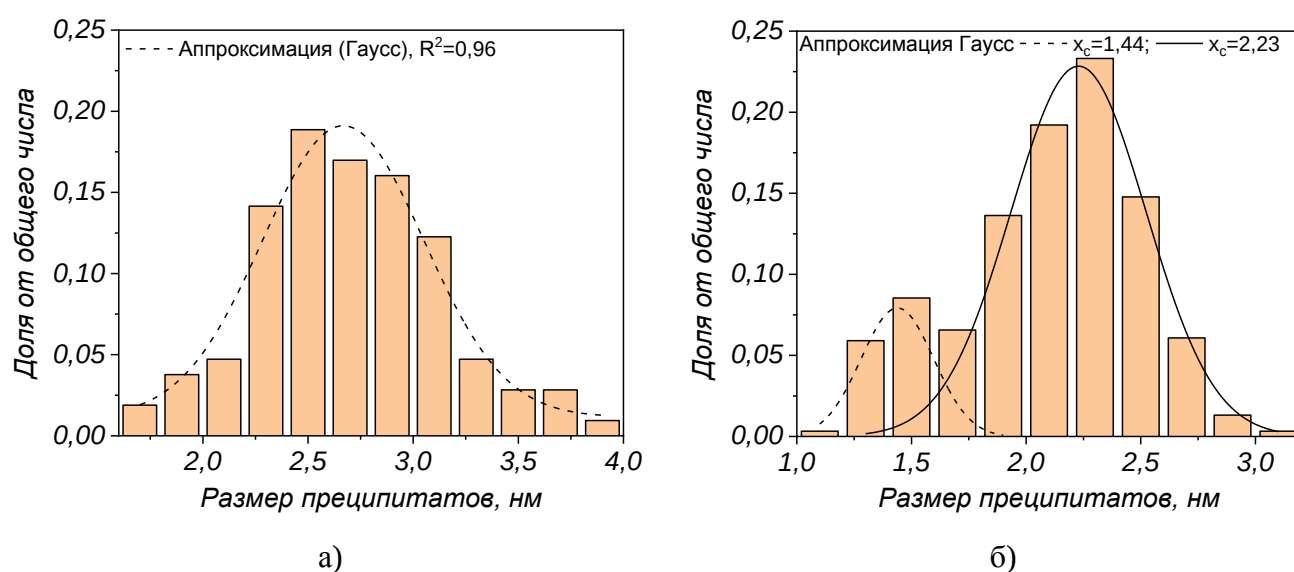


Рисунок 2.4 – Типичное распределение по размерам Cu-обогащенных преципитатов в сталях КР ВВЭР-440 (а) и Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР ВВЭР-1000 (б)

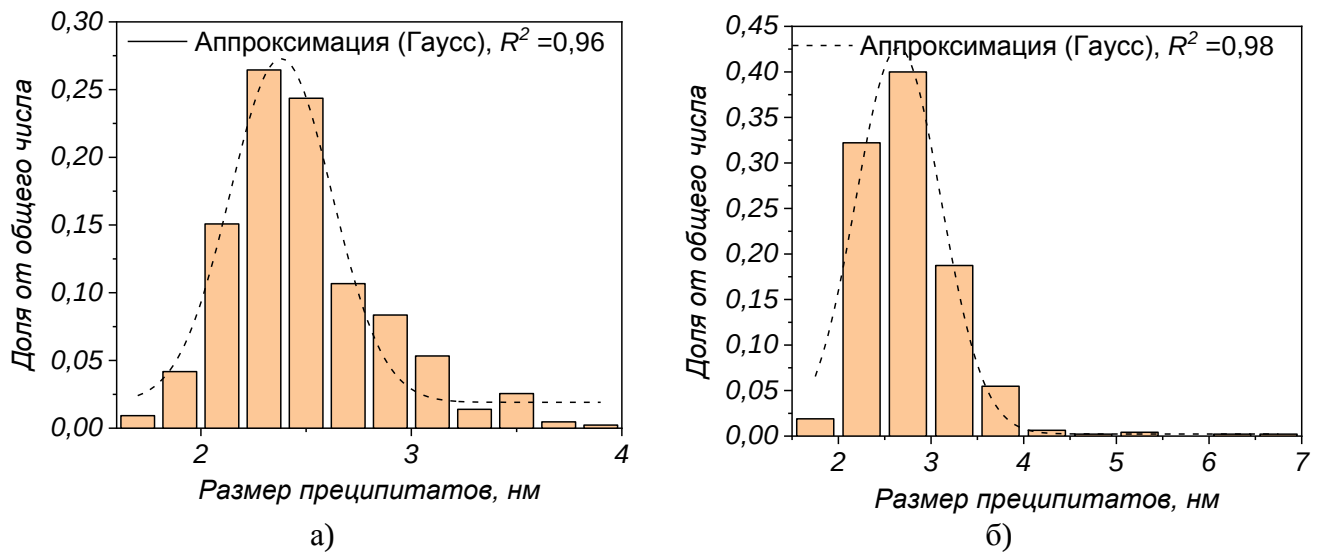


Рисунок 2.5 – Типичное распределение по размерам предвыделений γ' (а) и G (б) фазы в сталях ВКУ на примере чехла КНИ ВВЭР-1000

Стоит отметить, что особенности обработки методом MSM (использование $N_{\min}$ для исключения случайных флуктуаций) могут приводить к обрезке левого края распределения кластеров по размерам. Так, например, при использовании $N_{\min}=10$ с учетом эффективности детектирования 36% не учитываются кластеры, содержащие менее ~ 30 атомов. При этом вопрос о наличии или отсутствии Fe в кластерах, образующихся в сталях, является спорным. Значительные количества атомов Fe, наблюдаемые в кластерах при исследованиях методом АЗТ, являются следствием aberrаций траекторий ионов [238,265]. Однако наблюдаемое увеличение фактически определенного содержания Fe в кластерах с уменьшением их размера (рисунок 2.6) может также указывать на механизм образования precipитатов (на кластерах собственных межзельных атомов).

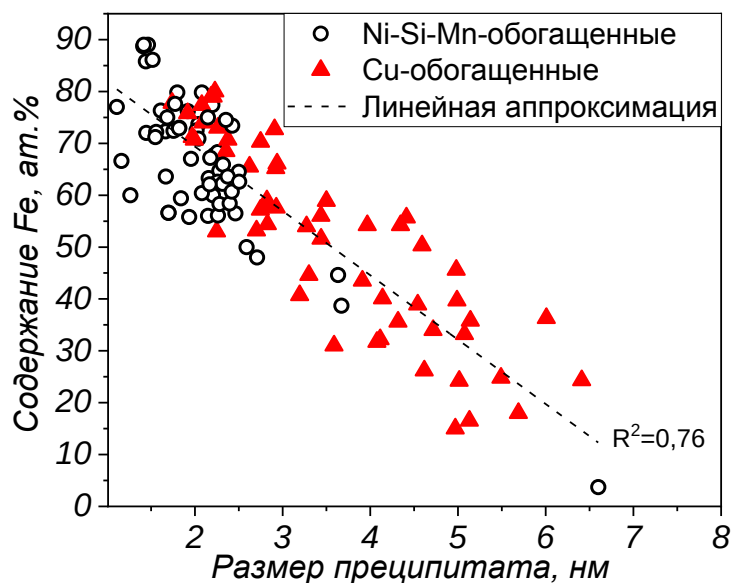


Рисунок 2.6 – Зависимость определенного по результатам АЗТ содержания Fe в precipитатах в зависимости от их состава (для сталей КР) [261]

Тем не менее, очевидно, что атомы Fe присутствует в кластерах (диффузия легирующих элементов происходит к стокам в виде кластеров межузельных атомов, в том числе, путем переноса собственными межузельными атомами [69]), что, по-видимому, определяет степень их «разбавления» («совершенства») [266]. По мере роста кластеров с увеличением дозы облучения повышается концентрация растворенных атомов и снижается концентрация Fe, что в конечном итоге может привести к формированию их кристаллической решетки. Так, например, в работе [267] отмечено, что большее содержание Fe в кластерах, образованных в сталях КР при ускоренном облучении, по сравнению с облучением образцов-свидетелей, может указывать на различия в механизмах их образования. Поскольку точное определение содержания Fe затруднительно, при анализе состава кластеров в работе учитывали только атомы, их образующие (Ni, Mn, Si, Cu и P для КР и Ni, Si, Cu, Al, Ti для ВКУ), без учета атомов Fe, что является удобным упрощением и часто используется на практике. Для материалов ВКУ, где содержание растворенных атомов гораздо выше, проводили процедуру матричной коррекции – с нормировкой в соответствии с содержанием железа в матрице и в предположении, что в кластерах железо отсутствует.

Характеристики кластеров для всех сравниваемых материалов и состояний в работе были определены одинаковым образом (на одном оборудовании, при идентичных условиях съемки, унифицированным методом обработки и представления результатов, с учетом рекомендаций для сталей КР и ВКУ по результатам раунд-робин экспериментов), что повышает степень достоверности выявленных закономерностей фазообразования для исследованных материалов.

Для каждого состояния были проведены АЗТ-исследования нескольких образцов (в среднем ~5–6 образцов на состояние, суммарный исследованный объем для каждого состояния составил $1\text{--}25 \cdot 10^6 \text{ нм}^3$). Окончательные результаты (значения численной плотности, размера и объемной доли кластеров, а также состав образцов, матрицы и кластеров) рассчитывали как средневзвешенные по всем набранным объемам:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i}, \quad (2.6)$$

где $\bar{x}$ – среднее значение определяемой величины для данного состояния;

x_i – рассчитанное значение для i -го измерения для одного состояния;

S – стандартное отклонение средних значений для состояния;

w_i – общее количество атомов для i -го измерения;

n – общее количество измерений для одного состояния.

Погрешность (стандартное отклонение) при этом определяется разбросом значений от образца к образцу (разбросом локального химического состава):

$$S = \sqrt{\frac{n}{(n-1)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n w_i}} \quad (2.7)$$

При этом для одного измерения (одного образца) источником неопределенности при определении величин численной плотности и объемной доли является выбор параметров MSM алгоритма (d_{max} и N_{min}). Изменение d_{max} на $\pm 10\%$ приводит к изменению величины f_v примерно на $\pm 5\%$ от общего значения.

АЗТ-исследования сталей КР демонстрируют образование преципитатов как в матрице, так и на дислокациях (рисунок 2.7).

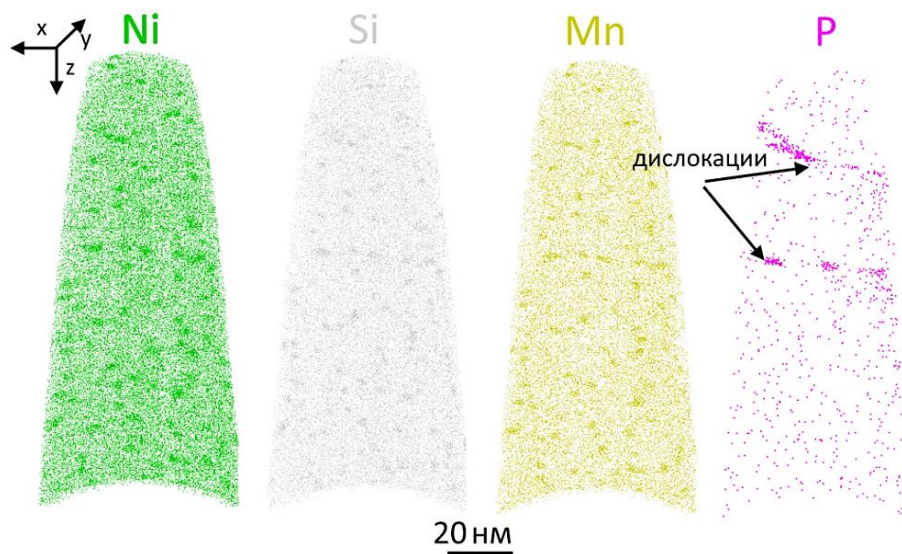


Рисунок 2.7 – АЗТ-карты распределения элементов в образцах, демонстрирующие образование кластеров на дислокациях и в матрице [261]

Для исследованных сталей КР ВВЭР-1000, облученных при температуре 290°C , численная плотность Ni-Si-Mn-обогащенных кластеров, образовавшихся на дислокациях, составляет $(1-6) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ без закономерного изменения с изменением флюенса, факса и химического состава стали (рисунок 2.8).

Очевидно, что наблюдаемая плотность преципитатов на дислокациях зависит от количества дислокаций, попавших в исследованный объем для данного материала. Зная линейную плотность преципитатов на дислокациях и линейную плотность дислокаций в материале, можно оценить «реальные» значения численной плотности преципитатов на дислокациях. Для всех исследованных сталей КР ВВЭР-1000 оценки показали, что линейная плотность преципитатов в исследованных интервалах флюенсов $(6-115) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ практически не изменяется и составляет $\sim 1/14-1/10$ шт./нм дислокации без закономерного изменения с флюенсом/факсом/составом образцов. Тогда для характерных значений плотности дислокаций ($\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$) в сталях ВВЭР оцененная плотность кластеров на дислокациях составляет $\sim 2-3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Для исследованных

образцов в работе полученные значения плотности кластеров были скорректированы с учетом средней плотности дислокаций.

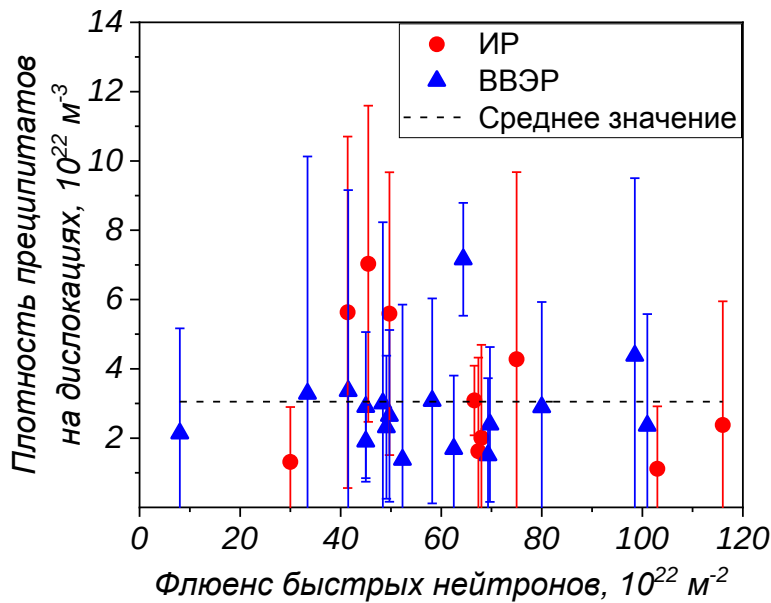


Рисунок 2.8 – Численная плотность преципитатов на дислокациях в сталях КР различного состава, облученных в энергетических и исследовательских реакторах [261]

Метод АЗТ был также применен при комплексном исследовании сегрегации примесных и легирующих элементов на различных стоках, включая границы зерен. АЗТ-исследования зернограницной сегрегации проводят для единичных границ зерен. Это требует очень больших усилий и времени [268,269], что, в первую очередь, связано с трудоемкостью изготовления образцов, содержащих границу зерна, методом сфокусированного ионного пучка (FIB) [252,264]. Поэтому АЗТ-исследования позволяют только дополнить картину зернограницного охрупчивания, для исследования которого наиболее подходящим методом является ОЭС. Кроме того, метод АЗТ может быть применен при исследовании границ зерен в сталях, для которых хрупкое межзеренное разрушение образца, требуемое для проведения ОЭС-измерений, не может быть реализовано.

Из-за особенностей метода АЗТ более подходящей мерой количественной оценки сегрегации элементов в границе зерна является не их концентрация, которая обычно выражается в единицах ат.%, а поверхностный гиббсовский избыток атомов Γ [270,271]. При таком подходе учитывается только общее число избыточных атомов в области границы зерна, то есть гиббсовский избыток, который количественно определяет сегрегацию по отношению к площади границы зерна в единицах атом/нм². Технически это осуществляется построением совокупных концентрационных профилей (так называемых, лестничных диаграмм (Ladder diagram)) [244,245,270,272] как показано на рисунке 2.9. Такие диаграммы позволяют количественно определить даже небольшие количества сегрегации, которые не визуализируются на 3D-картах атомов.

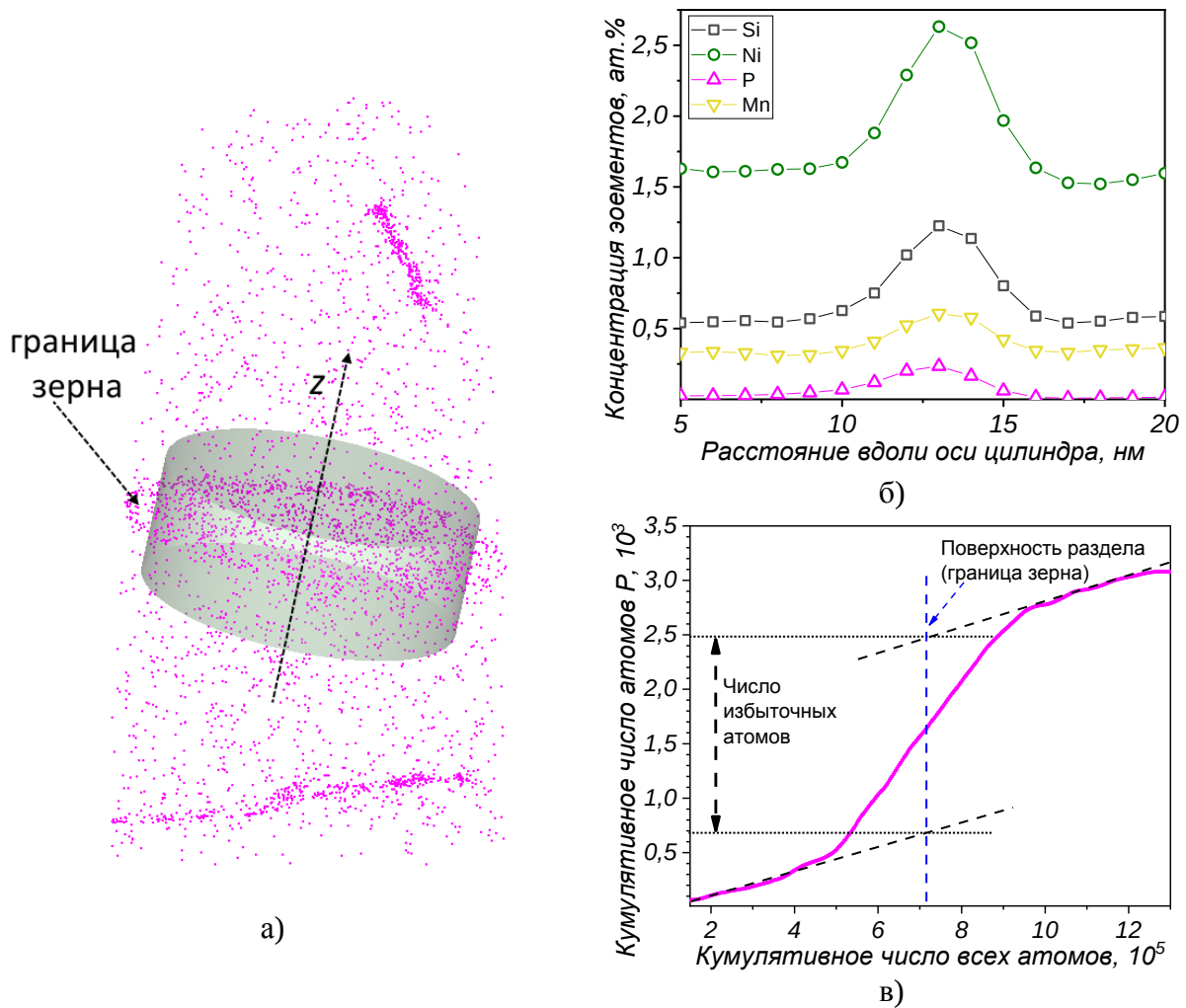


Рисунок 2.9 – Определение гиббсовского избытка атомов фосфора Γ : АЗТ-карта (а), профиль распределения элементов вдоль границы зерна (б) и лестничная диаграмма (в) [34]

Число сегрегированных атомов (поверхностный избыток Гиббса для элемента i) можно определить непосредственно из графика как разницу в количестве атомов в зернах (субзернах) непосредственно перед и после границы зерна:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^{excess}}{\eta A}, \quad (2.8)$$

где N_i^{excess} – избыточное число атомов, связанное с границей зерна;

A – площадь области границы зерна;

η – эффективность детектирования прибора (для LEAP 4000 HR составляет 0,36). Ошибка измерения при этом определяется аппроксимацией угла наклона кривой.

Для сравнения с результатами ОЭС, значения Γ_i по фосфору были переведены в доли монослоя, исходя из предположения, что монослой фосфора для оцк-железа содержит $1,72 \cdot 10^{19}$ атомов м^{-2} с шириной $\omega = d(110) = 0,20$ нм [273]. При этом, если предположить, что при разрушении на каждой поверхности остается равное количество сегрегантов, то измеренное методом ОЭС значение представляет половину зернограницной сегрегации, в то время как метод АЗТ позволяет определить полную зернограницную сегрегацию.

При исследованиях методом АЗТ могут попасться границы с различной ориентацией и, как следствие, разным уровнем сегрегации примесных и легирующих элементов из-за различий в кинетике накопления примесей на границах разной ориентации [274].

Малоугловые границы зерен, соответствующие углам разориентации менее 15° , состоят из регулярной одномерной сетки одностипных краевых дислокаций в ОЦК-Fe [275]. Для сталей КР характерна высокая плотность малоугловых границ различной разориентации, соответствующая массивам краевых дислокаций с различными расстояниями между дислокациями. Краевые дислокации образуют регулярный массив параллельных линий дислокаций с расстоянием между дислокациями, которое можно считать постоянным. Это расстояние между дислокациями d в малоугловых границах связано с углом разориентации θ соотношением $\sin(\theta/2) = b/2d$ [276]. Метод АЗТ позволяет различить малоугловые и большеугловые границы и количественно исследовать сегрегацию на дислокациях путем вычисления избытка атомов, соответствующего дислокации, в сравнении с матрицей [277]. Для этого произвольный объем (например, цилиндр), содержащий дислокацию, сравнивают с равным объемом в материале, содержащим только матрицу.

2.2 Формирование репрезентативной Базы данных результатов исследований сталей КР и ВКУ

Для выявления общих закономерностей фазообразования в сталях КР и ВКУ с широкими интервалами легирования и диапазонами условий облучения сформированы базы данных результатов АЗТ-исследований, включающих как результаты, полученные в данной работе, так и литературные данные. Привлечение результатов АЗТ исследований из литературных источников позволяет, во-первых, расширить базу данных, а, во-вторых, более полно выявить тенденции радиационной повреждаемости за счет образования радиационно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз в сталях КР и ВКУ с различным легированием и облученных в различных условиях и тем самым повысить достоверность опережающих прогнозов срока службы КР и ВКУ.

2.2.1 База данных результатов исследований сталей КР

Были исследованы применяемые и перспективные стали корпусов реакторов различного состава российского производства, облученные как в составе КР, так и в исследовательском реакторе ИР-8³. Исследованные материалы включали стали корпусов действующих и выведенных

³ Работы по научному сопровождению эксплуатации КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, их восстановительных отжигов и ускоренному облучению в исследовательском реакторе ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт» проводились под руководством д.т.н. Д.Ю. Ерака.

из эксплуатации реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, а также перспективные стали, разрабатываемые для КР ВВЭР следующих поколений.

Стали КР представляют собой низкоуглеродистые ($<0,9-1,3$ ат.%), малолегированных (>95 ат.% Fe) перлитные стали со структурой бейнита отпуска. Основное отличие сталей КР реакторов российского производства по сравнению с зарубежными реакторами заключается в:

- высоком содержании Cr ($\sim 2,0-2,5$ ат.%) и V ($0,1-0,35$ ат.);
- более низком (в большинстве случаев) содержании Cu ($<0,05$ ат.% в сталях КР ВВЭР-1000 и $0,12-0,16$ ат.% в сталях КР ВВЭР-440);
- как правило, более низком ($0,1-0,2$ ат.% в ВВЭР-440) или более высоком ($1,0-1,3$ ат.% и $1,5-2,0$ ат.% в ОМ и МШ ВВЭР-1000) содержании Ni;
- более низком содержании Mn ($\sim 0,5$ ат.% и $1,0$ ат.% в ОМ и МШ ВВЭР).

Кроме сталей КР действующих реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 (стали марок 15X2МФА(-А), 15X2НМФА(-А) и их сварные соединения Св-10ХМФТ, Св-12Х2Н2МФА), исследованы также перспективные стали КР ВВЭР:

- 15X2МФА мод. А и Б с пониженным содержанием Ni разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»;
- 15X2НМФА-А(м) и 10ХН5МФБА-А и соответствующие сварные соединения с повышенным содержанием Ni разработки АО «НПО ЦНИИТМАШ» для перспективных реакторов со сверхкритическими параметрами теплоносителя.

Кроме того, использованы также литературные данные по исследованиям применяемых, перспективных, модифицированных и модельных сталей КР зарубежных реакторов, облученных в энергетических и в исследовательских реакторах:

- стали PWR (A302B, A533B, A508, 16MND5 (аналог A533B));
- химически модифицированные стали на базе PWR и ВВЭР с широким интервалом легирования ($Cu=0-0,5$, $Ni=0-3,5$, $Mn=0-2,0$, $P=0,002-0,035$ ат.%);
- модельные бинарные/тройные/четверные сплавы Fe и Cu/Ni/Mn/Si.

Содержание основных преципитат-образующих элементов в исследованных сталях КР представлено в таблице 2.2, а условия облучения – в таблице 2.3. Конкретные составы исследованных материалов по основным преципитат-образующим элементам представлены в таблице А.1 (Приложение А).

Таблица 2.2 – Химический состав исследованных российских сталей КР ВВЭР и использованных литературных данных PWR зарубежного производства

	Материал	Содержание химических элементов, мас. %					
		Ni	Mn	Cr	Cu	P	Si
Стали КР ВВЭР, результаты данной работы	15X2МФА (ОМ ВВЭР-440)	0,1–0,4	0,3–0,6	2,5–3,0	0,11–0,16	0,010–0,014	0,17–0,37
	Св-10ХМФТУ (МШ ВВЭР-440)	0,14–0,25	0,86–1,1	1,55	0,13–0,18	0,025–0,039	0,33–0,44
	15X2НМФА-А (ОМ ВВЭР-1000)	1,0–1,5	0,3–0,6	1,8–2,3	<0,005	0,005	0,17–0,37
	Св-12Х2Н2ММА (МШ ВВЭР-1000)	1,0–1,9	0,6–1,2	1,4–2,1	<0,08	0,010	0,3
	15X2МФА мод А (Б)	0,25–0,35(0,71)	0,30–0,60	2,7–3,0	<0,07	0,007	0,17–0,37
	15X2НМФА класс 1	1,0–1,3	0,3–0,6	1,8–2,3	<0,06	0,005	0,17–0,37
	Св-09ХГНМТАА	1,0–1,3	0,5–1,0	1,4–2,0	<0,06	0,006	0,1–0,4
	15X2НМФА-А(м)	1,47	0,33	2,26	0,05	0,005	0,27
	10ХН5МФБА-А ОМ	4,90–5,15	0,02–0,09	1,6–1,8	0,01–0,09	<0,005	0,06–0,10
	Св-10ХН6МФБА	5,80–5,95	0,10–0,70	0,13	0,05–0,07	<0,005	0,11
Стали КР, литературные данные	PWR SA533B, JRQ	0,4–0,7	1,15–1,5	<0,3	<0,35	<0,025	0,15–0,4
	PWR SA508 grade 2	0,5–1,0	0,5–1,0	0,25–0,45	<0,2	<0,025	<0,4
	PWR SA508 grade 3	0,4–1,0	1,2–1,5	0,25	<0,2	<0,025	<0,4
	PWR SA508 grade 4	2,8–3,9	0,2–0,4	1,5–2	<0,25	<0,020	<0,4
	PWR 16MND	<0,25	1,2–1,6	0,25	<0,25	0,035	0,17–0,37
	Модельные стали	0,60–1,75	0–1,85	0	0,11–0,60	0,0–0,03	0,0–0,51
	Химически модифицированные стали на базе ВВЭР ⁴	0,02–2,0	0,38–1,37	2,06–2,22	0,09–0,10	0,009–0,01	0,24–0,51
	Химически модифицированные стали на базе PWR	0,25–3,5	0,04–1,93	0,10–1,74	0,03–0,06	0,000–0,009	0,03–0,21
	Бинарные/тройные/четверные сплавы FeCu, FeNi, FeMn, FeMnNi, FeCuNi, FeCuMnNi ⁵	0–1,8	0–1,5		0–0,5		0–0,4

⁴ Для химически модифицированных сталей использовали термообработки для создания бейнитной (бейнитно-мартенситной) структуры в соответствии с соответствующими стандартами для сталей КР PWR или ВВЭР

⁵ Сплавы со структурой феррита (без бейнитной субструктуры) и без карбидов

Таблица 2.3 – Условия облучения исследованных сталей КР реакторов ВВЭР и PWR, а также модельных сталей с различным содержанием легирующих элементов

	Описание	Материал	Т обл, °С	F ⁶ , 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Реактор	Источ- ник
Результаты данной работы	Трепаны/ темплеты КР ВВЭР- 440	15Х2МФА Св- 10ХМФТУ	250– 270	65–109	8–8,8	ВВЭР- 440	[109,110, 207,261,2 78,279]
			270	19–75	640– 1800	ИР-8	
		15Х2МФА Св- 10ХМФТУ	Отжиги 475°С/150 ч				
	Образцы- свидетели КР ВВЭР- 1000	15Х2НМФА-А Св- 12Х2Н2МАО	290	6–101	2,5– 25,0	ВВЭР- 1000	[31,207,2 16,261,28 0]
	Стали КР ВВЭР	15Х2НМФА кл 1	50–130	6–8,5	200– 3600	ИР-8	[207,261, 281]
		15Х2НМФА кл 1 15Х2МФА мод А и Б Св-09ХГНМТАА 15Х2НМФА-А(м) 10ХН5МФБА-А	300– 330	16,4–116	535– 1650	ИР-8	[52,207,2 61,281]
		15Х2НМФА кл 1 10ХН5МФБА-А Св-10ХН6МФБА	400	44,3–115	620– 2740	ИР-8	[52,207,2 61]
Литературные данные	Модельные сплавы	FeCu, FeMnNi, FeMnNiCu, FeNi, FeMn, Fe- CuNi, FeCuSi, FeMnSi	80–300	5,4–1780	150– 21595	ИР BR-2 LVR-15	[79,140,1 43,152,15 5,160,200 ,282,283]
	Стали КР PWR	С высоким содер- жанием Cu (0,08-0,3 ат.%): Soudotenax 56 (A508 class 3), Linde-80, A508 class 2, A533B, 16MND5	270– 320	0,9–120	0,5–15	PWR/ BWR Doel-1/2 Ginna Zi- on-1, Chooz A и другие PWR США, Японии	[96,102,1 03,146,28 4–286]

⁶ Флюенс (F) и флакс (φ) быстрых нейтронов приведены для нейтронов с энергиями $E > 0,5$ МэВ для сталей КР ВВЭР (результаты данной работы) и с энергиями $E > 1$ МэВ для сталей КР PWR

Продолжение таблицы 2.3.

	Описание	Материал	Т обл, °С	F^7 , 10^{22} м ⁻²	ϕ , 10^{14} м ⁻² с ⁻¹	Реактор	Источ- ник
Литературные данные		С низким содержанием меди (<0,07 ат.%) A508 class2, 16MND5, A533B, A508	284–290	8,7–120	8–20	PWR Ringhals, Ginna, и другие PWR Франции, Японии	[96,102,147,153,203,265,285,287–290]
	Стали КР PWR и химически модифицированные стали КР PWR и ВВЭР	С высоким содержанием меди (0,08–0,5 ат.%) на базе A533B	225–320	3,3–1100	70–22900	ИР BR-2 ATR Saphir LVR-15 IVAR Ford	[32,79,140,143,149,152,155,160,200,287,291–294]
		С низким содержанием меди (<0,07 ат.%) A533B, 16MND5, A508Gr4N, 15X2НМФА	285–371	8,7–1100	150–22900	ИР ATR Petten BR-2 Halden	[32,79,96,130,140,146,147,149–152,155,160,167,200,266,287,291,292,295,296]
		С высоким и низким содержанием меди	Отжиги 410–500°С различной продолжительности (от 10 мин до 29 недель)				[167,290,297]
	Ионное облучение	С высоким и низким содержанием Cu	290–350	0,1–4 сна	$2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	ускорители	[190,220,221,298–300]

⁷ Флюенс (F) и флакс (φ) быстрых нейтронов приведены для нейтронов с энергиями $E > 0,5$ МэВ для сталей КР ВВЭР (результаты данной работы) и с энергиями $E > 1$ МэВ для сталей КР PWR

Все результаты были разделены на группы по содержанию основных преципитат-образующих элементов и типу образующихся в них преципитатов:

- Cu-содержащие (0,07–0,5 ат. % Cu) стали с содержанием Ni 0,1–0,2 ат. % (КР ВВЭР 440) и содержанием Ni 0,1–0,7 ат. % (стали КР PWR/BWR), в которых образуются преципитаты на основе Cu/Cu-P;

- Cu-содержащие стали (0,07–0,5 ат. % Cu) с содержанием Ni 0,6–2,5 ат. %, в которых образуются Cu-обогащенные и Ni-Si-Mn-обогащенные или Cu-Ni-Si-Mn-обогащенные преципитаты (применяемые и химически модифицированные стали КР PWR);

- стали с низким содержанием меди (Cu < 0,07 ат. %) и различным содержанием Ni (0,2–5,5 ат. %) и Mn (0,03–2,0 ат. %) в которых образуются Ni-Si-Mn-обогащенные преципитаты.

Кроме того, стали были разделены по условиям облучения:

- по флаксу (скорости набора дозы) – на облученные в условиях энергетических реакторов, $\Phi = (0,1–20) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ (что соответствует $\sim 5 \cdot 10^{-11}–2 \cdot 10^{-10} \text{ сна/с}$) и облученные в исследовательских реакторах, $\Phi = 1 \cdot 10^{16}–2,3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ($\sim 1 \cdot 10^{-9}–3 \cdot 10^{-7} \text{ сна/с}$);

- по температуре облучения;

- по наличию промежуточных восстановительных отжигов между облучениями;

- по типу – нейтронное или имитационное ионное облучение.

Стоит отметить, что сплавы FeCu, FeNi, FeMn, FeMnNi, FeCuNi, FeCuMnNi не содержат карбидов и не имеют бейнитной структуры, характерных для сталей КР, то есть плотность стоков в них существенно ниже. В этой связи их нельзя напрямую сравнивать с реальными сталями КР и их химически модифицированными версиями.

Что касается имитационного ионного облучения, его также трудно сопоставлять с результатами нейтронного облучения, поскольку ионное облучение обычно проводят до гораздо более высоких доз (от 1 сна) и гораздо более высокой скорости набора дозы ($10^{-4}–10^{-5} \text{ сна/с}$ по сравнению с $\sim 10^{-8}–10^{-9} \text{ сна/с}$ при ускоренном нейтронном облучении). Кроме того, имитационное ионное облучение принципиально отличается от нейтронного, что может приводить к различным микроструктурным изменениям и к результатам ионного облучения необходимо относиться с осторожностью [195].

2.2.2 Разработка корректирующих подходов, позволяющих согласовать собственные и литературные данные при формировании базы данных АЗТ-исследований КР ВВЭР

Для формирования «Базы данных параметров преципитатов» по результатам АЗТ-исследований было проанализировано более 100 литературных источников. Проанализи-

рованные данные содержат результаты, полученные с начала 2000 годов, когда метод АЗТ только начал свое активное развитие, и, с тех пор как приборная база, так и методы обработки данных были сильно усовершенствованы. Это привело к существенному увеличению исследованного объема, а также к повышению уровня исследований.

Однако до сих пор нет единого протокола проведения обработки и представления данных, чаще всего приводят результаты по численной плотности и размерам (которые, как было показано выше, могут содержать большие ошибки), при этом способ определения размера указан не всегда. Составы и объемные доли преципитатов также не всегда приведены. Стоит отметить, что проведение межлабораторных сравнительных экспериментов в 2015–2017 г.г. и опубликование результатов этих исследований [255,256] с рекомендаций по проведению кластерного анализа методом АЗТ, а также выполнение методических исследований по поиску корректных процедур и параметров поиска кластеров [259,260,301], привело к тому, что последующие публикации содержат гораздо больше необходимой информации относительно параметров кластеров и процедурах обработки данных.

Чаще всего в работах, содержащих анализ результатов АЗТ-исследований, используют данные, полученные на одном оборудовании, для одних и тех же материалов, облученных в различных условиях или различных материалов, облученных в одинаковых условиях. В таких работах хорошо видны закономерности влияния состава материала и/или условий облучения на параметры кластеров (например, [207,266,292]). Однако совместный анализ результатов, полученных различными исследователями для различных материалов, облученных в различных условиях, представляет собой нетривиальную задачу.

В нескольких работах [97,302,303] были предприняты попытки проанализировать литературные данные по результатам АЗТ- исследований сталей КР, в которых отмечают увеличение плотности кластеров с флюенсом и лишь незначительное увеличение их размера. На рисунке 2.10 представлены все опубликованные на данный момент результаты АЗТ - исследований сталей КР (без разделения по типу кластеров, температуре и фляксу быстрых нейтронов), демонстрирующие слабые тенденции изменения параметров преципитатов от накопленного флюенса, особенно при определении размера.

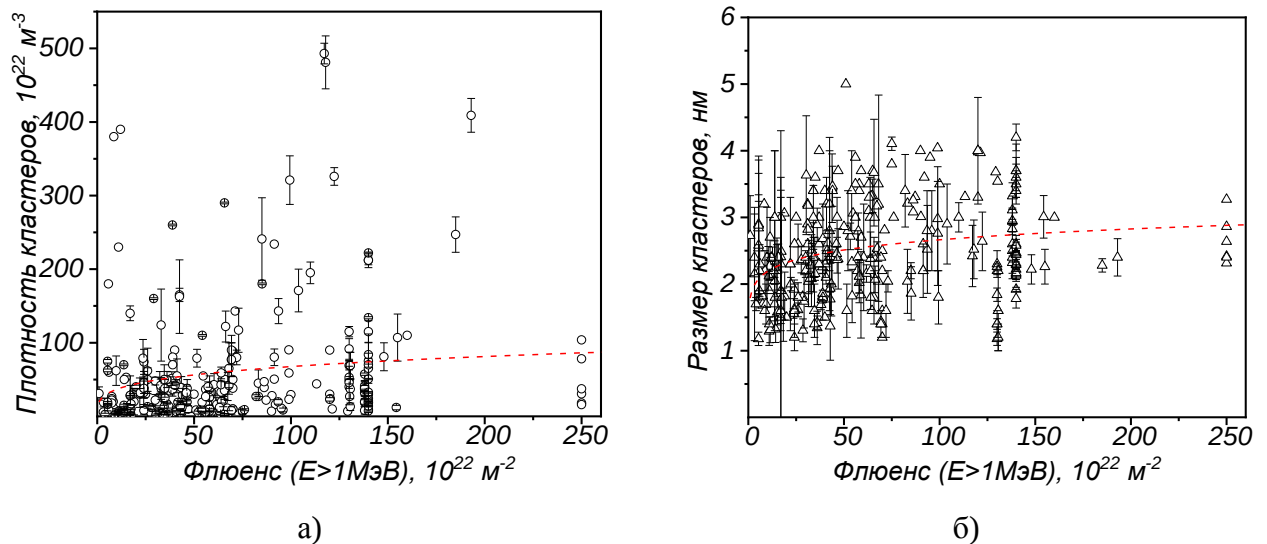


Рисунок 2.10 – Значения плотности (а) и размера (б) преципитатов в сталях КР, опубликованные в литературе [31,32,52,79,96,102,103,109,110,130,140,143,146,147,149–153,155,160,167,190,200,203,207,216,220,221,261,265,266,278–300]

Видна тенденция увеличения плотности кластеров с ростом флюенса, при этом различия в плотности кластеров при одном флюенсе могут быть более чем на порядок, что в большей степени связано с различиями в составах исследуемых материалов и условиями облучения (флаксы, температура). Размеры кластеров варьируются в интервалах от 1 до 4 нм во всем интервале флюенсов. Очевидно, что в случае определения размера кластеров влияние методики обработки АЗТ - данных, применяемой различными исследователями, доминирует и маскирует ожидаемые эффекты влияния химического состава и условий облучения, что объясняет неопределенности при обработке результатов. Очевидно, что совместный анализ результатов, полученных различными исследователями, необходимо выполнять при сопоставимых методах обработки данных. В работе [302] эту проблему попытались решить с использованием моделей, которые были параметризованы с учетом литературных результатов АЗТ исследований, следующим образом:

1. С использованием ОКМС - модели, предсказывающей кинетику кластеризации растворенных атомов для заданных химического состава и условий облучения сталей КР [97], получены референтные атомные конфигурации для имеющихся литературных данных;
2. Для этих конфигураций путем имитации процессов испарения ионов с кончика образца и их движения к детектору с последующей реконструкцией изображения смоделированы АЗТ-реконструкции;
3. С применением единого алгоритма идентификации кластеров получены значения их плотности и размеров.

На рисунке 2.11 представлены исходные литературные данные и результаты указанной выше обработки [302].

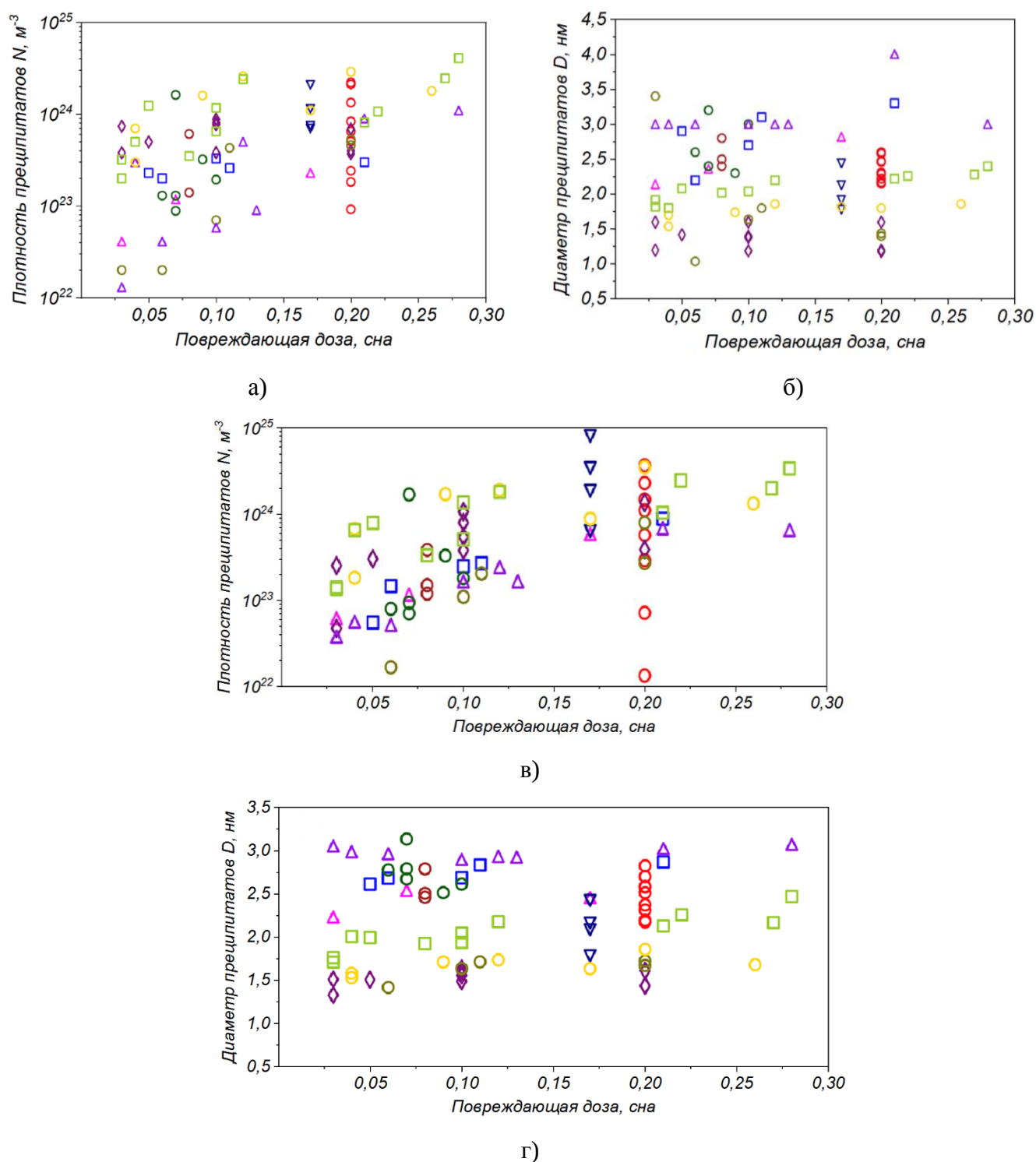


Рисунок 2.11 – Плотность (а,в) и размер (б,г) кластеров в сталях КР: полученные различными исследователями для реальных АЗТ экспериментов (а,б) и обработанные одним методом моделированные данные (в,г) [302]

Видно существенное снижение неопределенностей, связанных с различными методами обработки результатов разными исследователями, однако, какая-либо зависимость размера кластеров по-прежнему не выявляется. Моделирование основано на различных многочисленных допущениях, что вносит свои дополнительные неопределенности и, в конечном итоге, также

может замаскировать реальные эффекты влияния состава и условий облучения на определяемые параметры кластеров.

В этой связи необходимо разработать подходы, позволяющие сопоставлять реальные экспериментальные данные, полученные различными исследователями, при минимальной их коррекции. При этом предполагали, что метод обработки АЗТ- данных влияет на размер и объемную долю и не влияет на состав кластеров. Поэтому при анализе литературных данных считали корректными плотность преципитатов, а также определенные через число растворенных атомов размер и объемную долю.

Основным общим ограничением метода АЗТ является очень малый объем исследуемого материала, обычно порядка $1-5 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3$, что становится критически важным для количественной оценки неоднородно распределенных объектов, или объектов низкой численной плотности, поскольку они будут редко попадать в область анализа. Это касается исходных карбидов и карбонитридов (с характерными плотностями соответственно $2-7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и $0,2-2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$), а также Си-обогащенных фаз после отжига (плотность ниже $\sim 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$). В этой связи, а также вследствие неоднородности химического состава материала локальный состав фактически исследованных образцов может отличаться от химического состава массивного материала. Так, сопоставление фактически определенных значений концентраций примесных и легирующих элементов в образцах, определенных методом АЗТ, для ряда элементов показывает закономерное несовпадение с химическим составом материала [261].

На рисунке 2.12 приведены результаты определения содержания меди в исследованных образцах методом АЗТ в сравнении с ее содержанием в материале (химическим составом) для сталей КР ВВЭР и PWR.

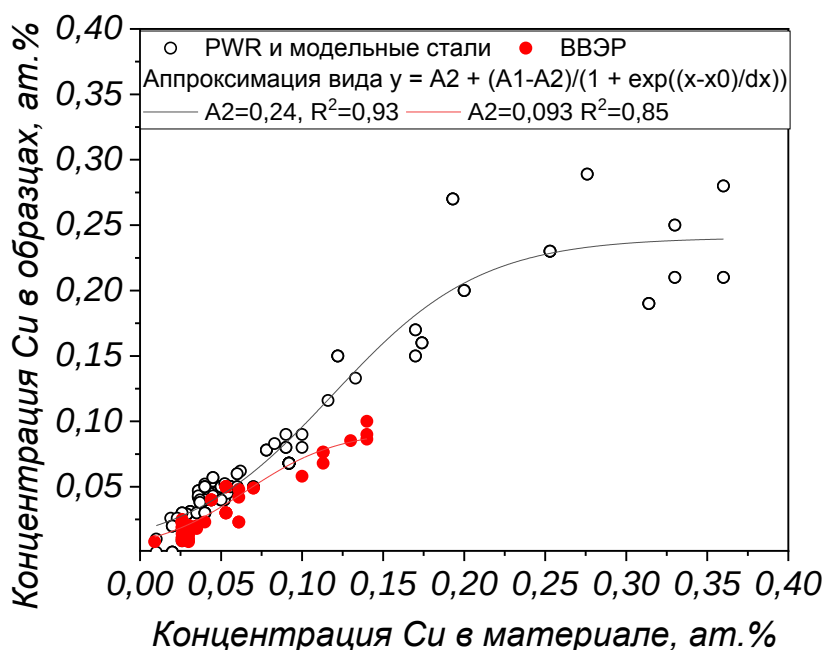


Рисунок 2.12 – Сопоставление фактически определенных методом АЗТ значений концентрации Си в исследованных образцах с содержанием меди в соответствующих материалах по результатам, полученным в данной работе, и литературным данным [261]

Видно, что в случае сталей PWR наблюдается насыщение значений концентрации меди в матрице при $\sim 0,24$ ат.%, что связано с образованием выделений ϵ -фазы с Г.Ц.К. - решеткой при более высоких концентрациях меди уже в исходном состоянии в процессе отпуска и термообработки для снятия напряжений [103]. В случае исследованных сталей КР ВВЭР-440 с максимальным содержанием меди 0,14 ат.%, насыщение наблюдается при более низких значениях $\sim 0,1$ ат.%, тогда как для сталей PWR при этих значениях наблюдается линейная зависимость до значений $\sim 0,2$ ат.% [261]. Это, по-видимому, связано с присутствием меди в карбонитридах ванадия, что показано на рисунке 2.13, тогда как в сталях PWR из-за отличий в химическом составе (отсутствие ванадия и хрома) образуются карбиды другого типа, в которые медь, по-видимому, не входит.

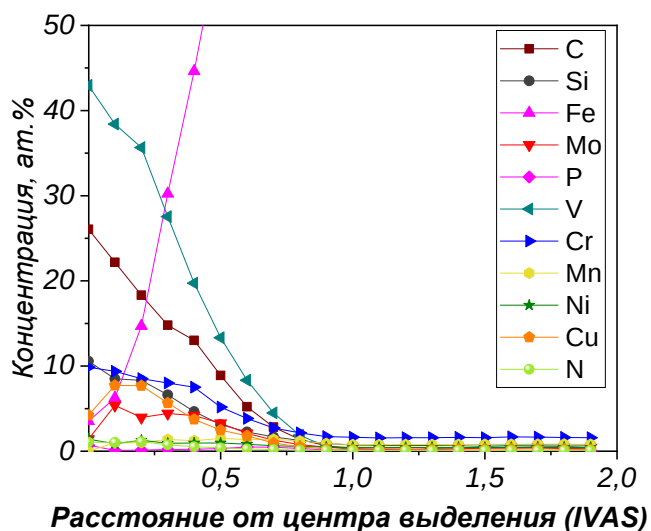
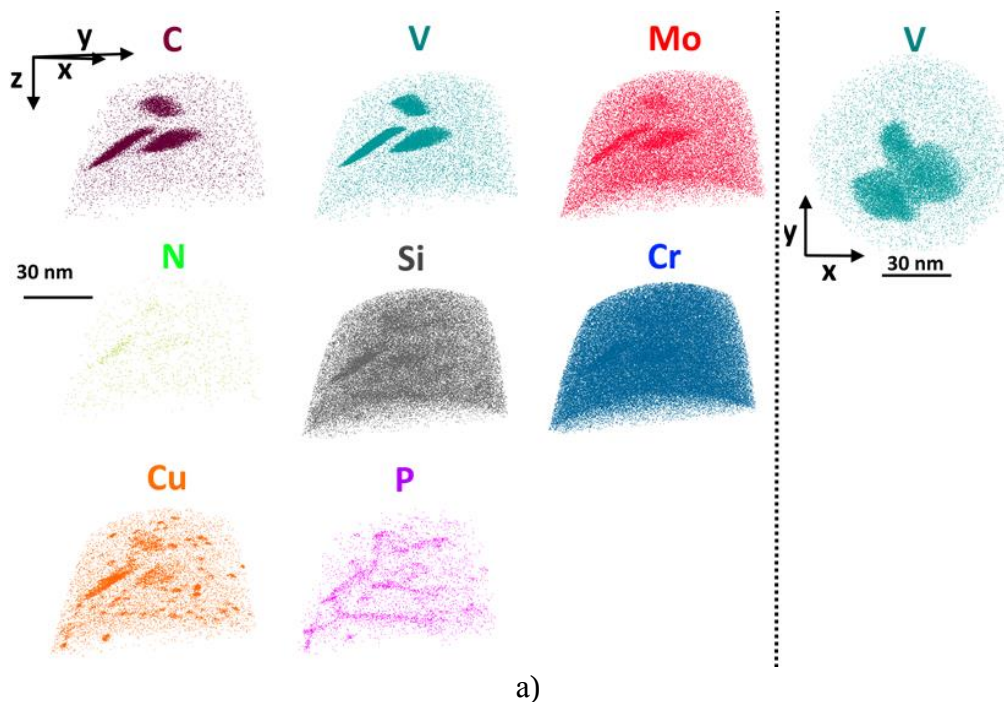


Рисунок 2.13 – 3-D карты распределения элементов в образце, содержащем карбонитриды (а), и профиль распределения элементов в карбонитридах в исследованных сталях на примере МШ ВВЭР-440 после первичного облучения до флюенса $65 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (б) [278]

На рисунке 2.14 представлено сопоставление фактически определенных методом АЗТ значений концентрации Ni, Si, Mn и Cr в исследованных образцах с их соответствующими концентрациями в материалах (в атомных процентах) [278]. При этом в случае попадания карбидов/карбонитридов в исследуемый объем результаты определения состава таких образцов были учтены за вычетом этих фаз.

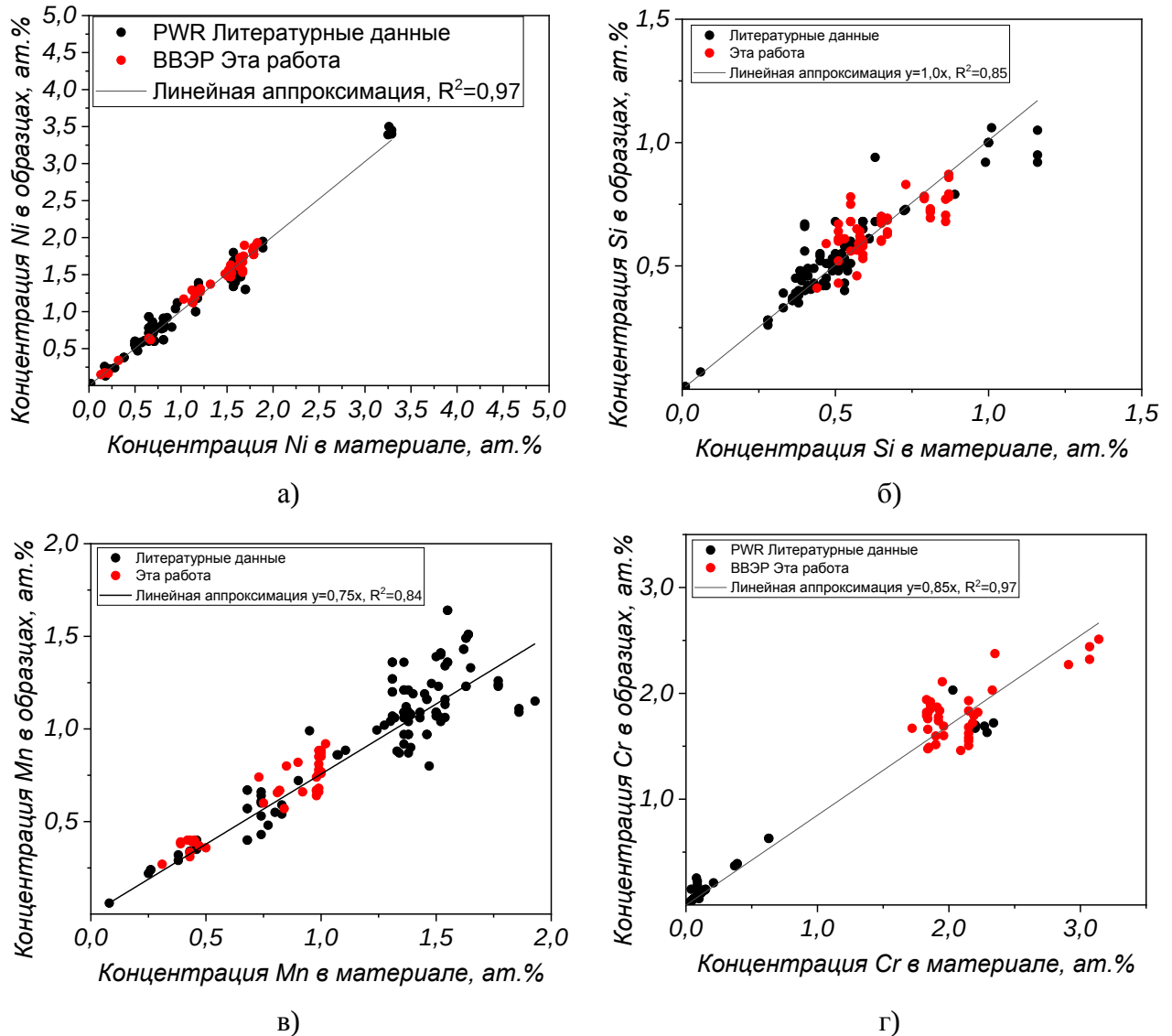


Рисунок 2.14 – Сопоставление фактически определенных методом АЗТ значений концентрации элементов для исследованных образцов с их концентрациями в соответствующих материалах по результатам, полученным в данной работе, и литературным данным: Ni (а), Mn (б), Si (в), Cr (г) [261]

Видно (рисунок 2.14), что в случае Ni и Si соотношение значений концентраций элементов, фактически определенных на образцах методом АЗТ, к концентрациям этих элементов в материале хорошо описывается линейной зависимостью 1 к 1 ($Ni_{АЗТ}=1,02 \cdot Ni_{ном}$, $Si_{АЗТ}=1,00 \cdot Si_{ном}$), тогда как для Mn фактически определенные значения заметно ниже ($Mn_{АЗТ}=0,75 \cdot Mn_{ном}$). Для Cr-содержащих сталей КР ВВЭР измеренное содержание Cr также

ниже ($C_{гарт} = 0,85 \cdot C_{гном}$). Это связано с тем, что Mn и Cr входят в состав карбидов, которые присутствуют уже в исходном состоянии [304], и в область исследования попадают редко в связи с их низкой плотностью и локальностью метода АЗТ. На рисунке 2.15 представлены типичные карты распределения элементов, демонстрирующие обогащение карбидов в сталях КР ВВЭР-1000 элементами Cr, Mo, Mn, V.

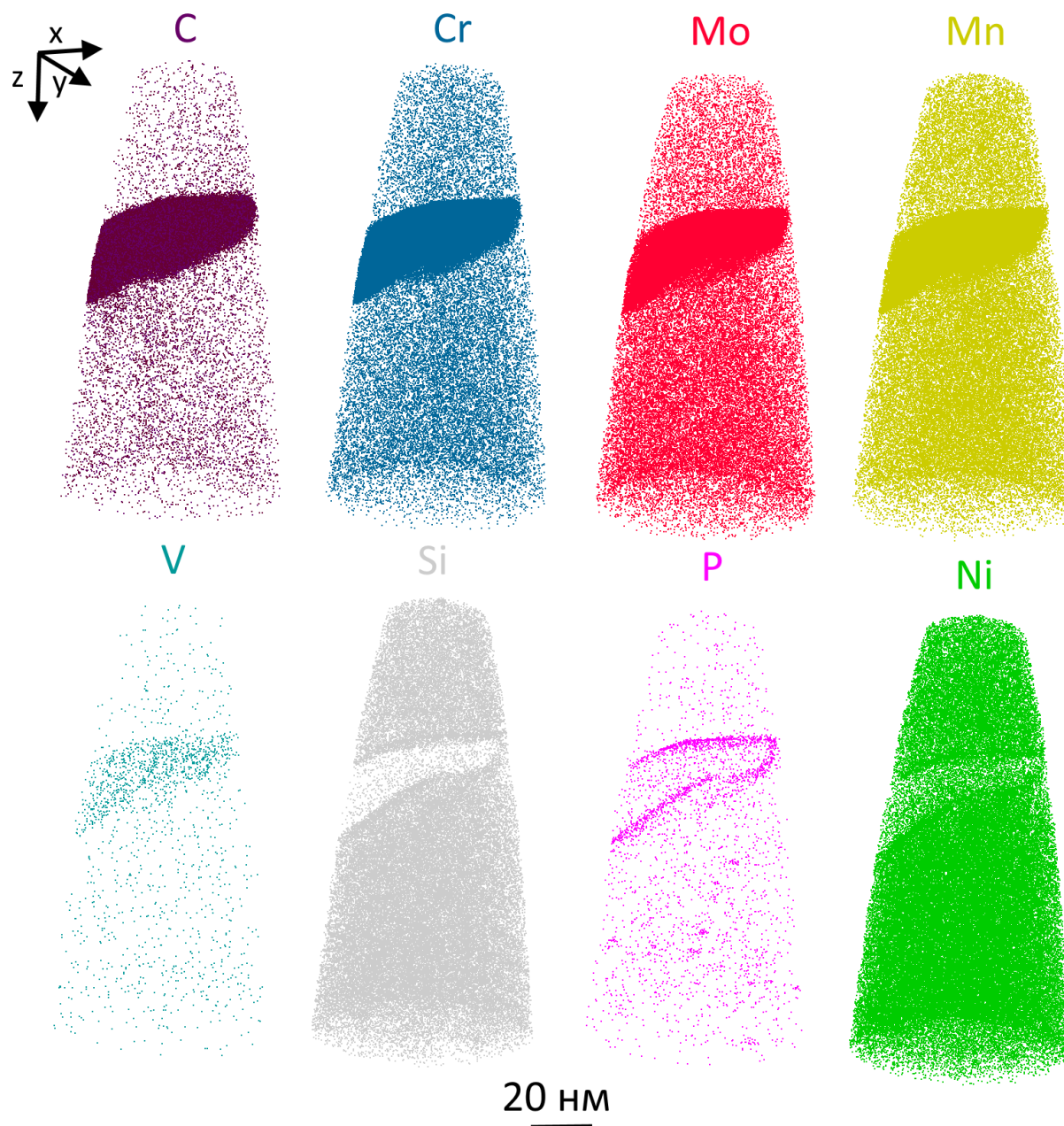


Рисунок 2.15 – Типичные АЗТ-карты распределения элементов в образце, содержащем карбид. Видна сегрегация элементов P, Si и Ni на границе карбида [261]

В случае фосфора такие тенденции не выявлены, поскольку концентрация фосфора в матрице существенно меняется по сравнению с исходным состоянием преимущественно не за счет образования преципитатов, а вследствие его накопления на границах зерен, межфазных границах и дислокациях. В связи с этим, в зависимости от попадания указанных структурных

элементов в образец, для измеренных методом АЗТ концентраций фосфора характерен очень большой разброс.

Таким образом, для сталей КР ВВЭР и РWR реальные концентрации ряда элементов в исходной ферритной матрице (из преципитат-образующих – Cu и Mn), не соответствует их содержанию в материалах, а именно эти реальные концентрации необходимо использовать при анализе процессов фазообразования. Фактически, поскольку плотности, размеры и составы карбидов/карбонитридов не претерпевают существенных изменений в процессе облучения [187,304], измеренные методом АЗТ концентрации элементов (с учетом характерного разброса значений концентраций) в облученных образцах представляют собой концентрацию элементов в матрице в исходном состоянии (до облучения).

Стоит отметить, что структурные особенности исследуемых образцов могут также влиять на результирующие значения параметров преципитатов при преимущественном вкладе локальной концентрации Ni, Mn и Cu. Так, наличие в образцах карбидов, границ зерен и большого количества дислокаций, вблизи которых присутствует обедненная по преципитатам зона (вследствие сегрегации преципитат-образующих элементов на этих стоках), приводит к меньшим значениям плотности преципитатов в таких образцах. При этом влияет как непосредственное присутствие указанных стоков в исследованных образцах, так и их близость к исследуемому объему, что невозможно определить при АЗТ-исследовании. Это также может вносить вклад в разброс наблюдаемых значений параметров преципитатов. Тем не менее, при высокой плотности преципитатов с относительно равномерным распределением, локальные концентрации растворенных атомов в образцах могут быть напрямую соотнесены с соответствующими значениями параметров преципитатов.

На рисунке 2.16 показано влияние содержания Cu и Ni в образцах параметры преципитатов на примере ОМ КР ВВЭР-440 с общим содержанием меди 0,11 ат.% после облучения до флюенса $92 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ и МШ ВВЭР-1000 с общим содержанием Ni (1,8–1,9) ат.%, облученных до флюенса $(48,4\text{--}52,3) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при флаксах $(10\text{--}25) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$.

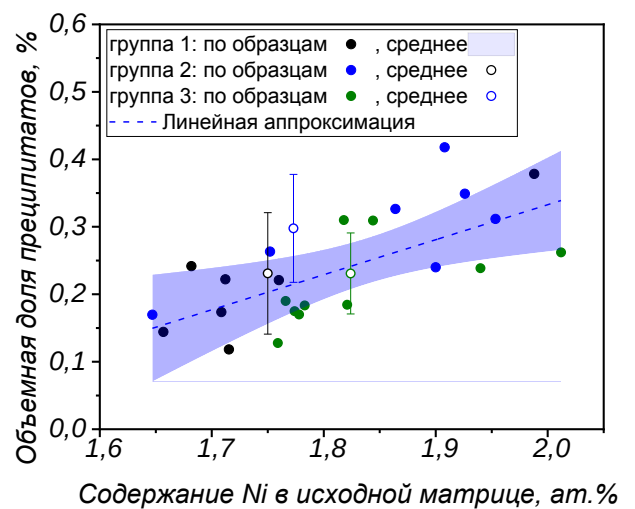
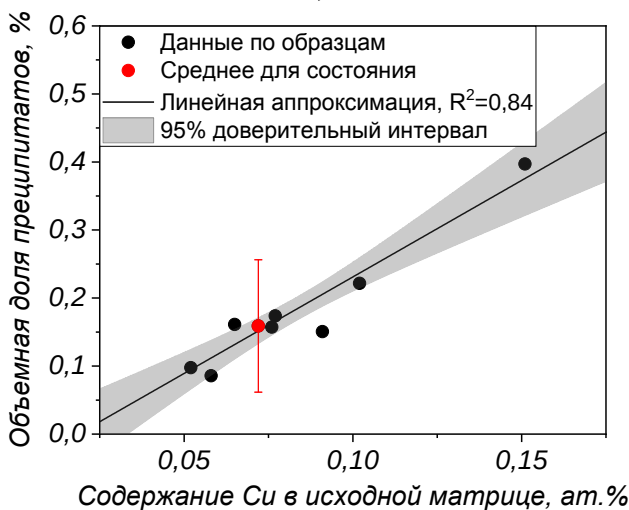
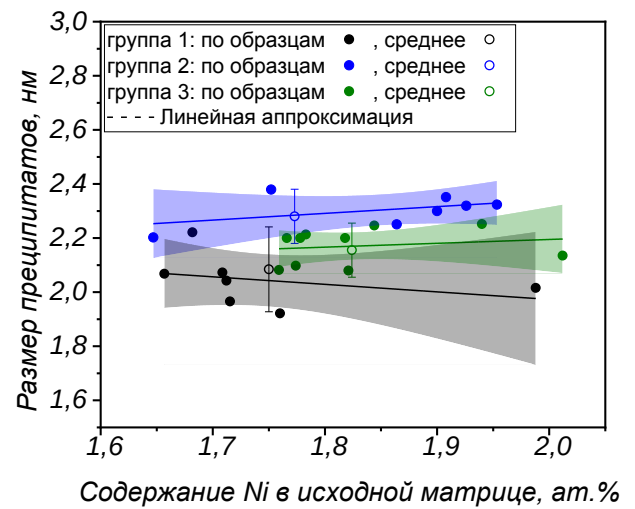
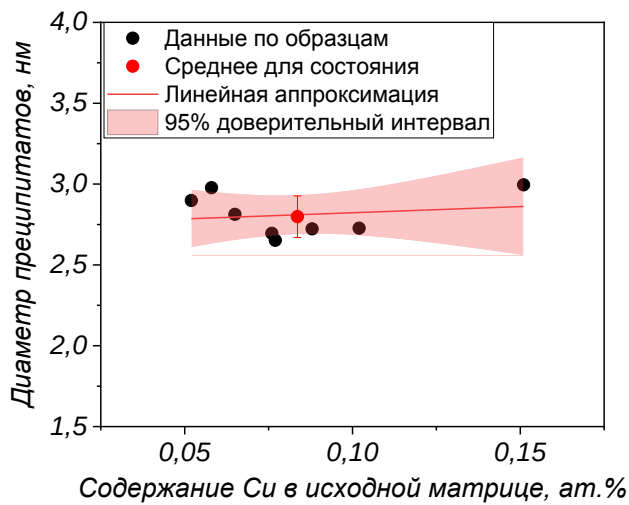
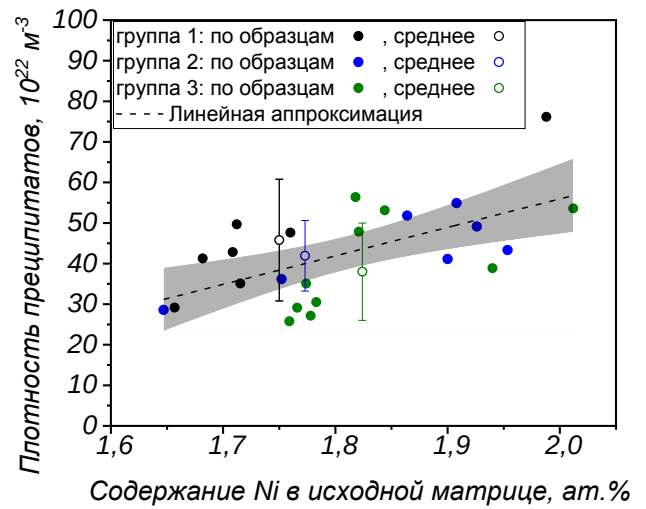
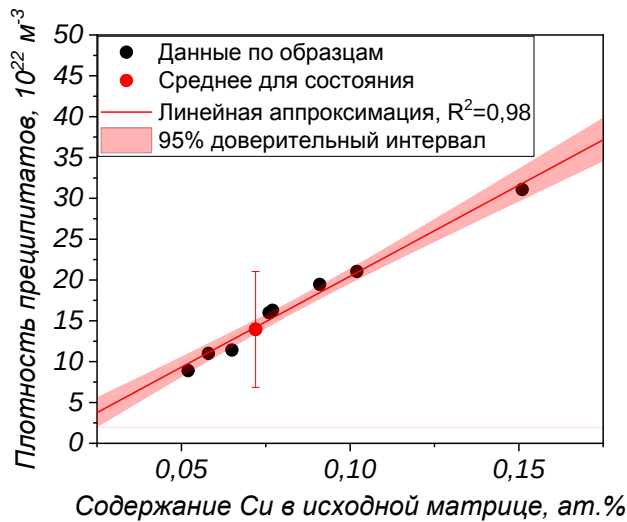


Рисунок 2.16 – Численная плотность (а,б), размер (в,г) и объемная доля (д,е) преципитатов в зависимости от фактически определенных значений содержания Си (а, в, д) и Ni (б, г, е) в образцах сталей КР с соответственно высоким и низким содержанием меди [261]

Из рисунка 2.16 видно, что локальная концентрация преципитат-образующих элементов (в данном случае, меди и никеля) в образцах сильно влияет на плотность и объемную долю соответственно Cu-обогащенных и Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов и не влияет на их размер. Это особенно актуально для элементов с низкими концентрациями (меди и фосфора), поскольку в таком случае локальная неоднородность выражается в очень больших относительных изменениях концентрации этих элементов. Таким образом, погрешность определения параметров преципитатов определяется локальной концентрацией преципитат-образующих элементов, в связи с чем крайне важно при анализе использовать именно фактически определенные концентрации элементов в образцах.

Для Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов видно (рисунки 2.16 (б,г,е)), что, в целом, чем выше локальная концентрация никеля в исследованных образцах, тем выше плотность и объемная доля Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов. Размер преципитатов при этом не зависит от состава образцов в пределах одной группы и определяется в большей степени флаксом быстрых нейтронов. Кроме того, для всех исследованных материалов прослеживается тенденция (в рамках группы образцов одного состава, облученных в одинаковых условиях) к большему размеру преципитатов при меньшей плотности и наоборот. Эта тенденция хорошо видна для образцов сталей с различным содержанием Ni, Mn и Cu, облученных до сверхвысоких значений флюенсов, соответствующих повреждающей дозе $\sim 1,660$ сна (рисунок 2.17 [30]).

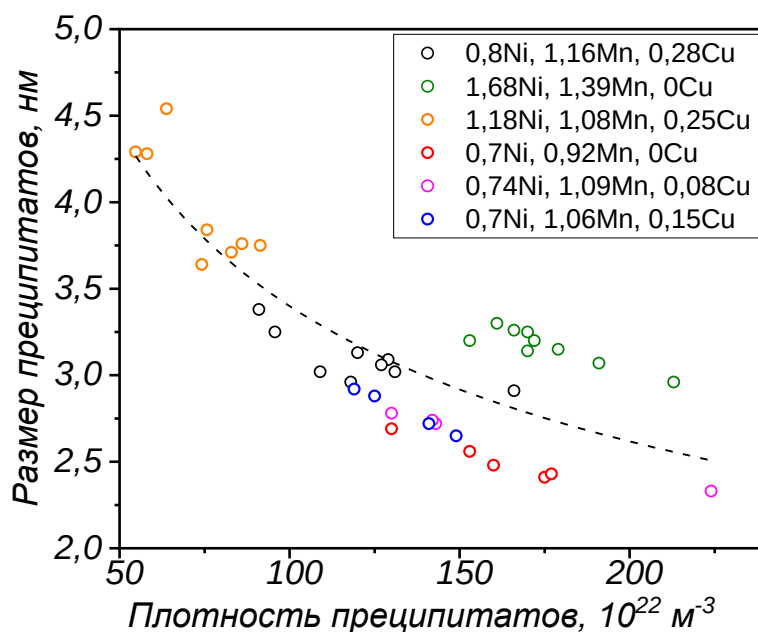


Рисунок 2.17 – Сопоставление плотности и размера преципитатов в химически модифицированных сталях КР, облученных в одинаковых условиях (по данным [30])

Таким образом, составы образцов, полученные по результатам АЗТ-анализа, отличаются от соответствующих химических составов сталей, измеренных на массивных образцах. Это связано, во-первых, с тем, что ряд элементов связан в исходные фазы, а, во-вторых, с локальным

разбросом состава исследованных конкретных АЗТ-образцов. При этом разброс наблюдаемых значений плотности и объемной доли преципитатов для одного состояния определяется, в основном, локальным химическим составом исследуемых АЗТ образцов, а именно содержанием преципитат-образующих элементов. В этой связи при анализе результатов необходимо использовать фактически определяемые концентрации преципитат-образующих элементов Cu, Ni, Si и Mn в исследуемых АЗТ образцах (за вычетом исходных фаз при их попадании в исследуемые объемы), отражающие их содержание в матрице к началу облучения. В случае использования литературных данных, где такие результаты не были представлены, концентрации Cu и Mn были скорректированы с учетом обнаруженных зависимостей (рисунки 2.12 и 2.14).

При исследовании процессов фазообразования в циклах «облучение-отжиг» необходимо учитывать, что каждый цикл облучения и отжига приводит к изменению состава матрицы, поэтому каждому новому циклу облучения соответствует «новая» матрица с измененным содержанием преципитат-образующих элементов (особенно это касается меди и фосфора).

К началу первого цикла облучения количество меди в матрице равно ее исходному содержанию за вычетом той части меди, которая связана в карбиды/карбонитриды и/или иные содержащие медь выделения. К началу второго и третьего цикла облучения после восстановительных отжигов количество матричной меди равно ее исходному содержанию за исключением меди, связанной в карбиды/карбонитриды, и меди, содержащейся в «остаточных» после восстановительного отжига крупных выделений медных фаз. Тогда, с учетом того, что плотность карбидов и карбонитридов существенно не изменяется в процессе эксплуатации КР (см. Главу 3), можно оценить количество меди, содержащейся в матрице к началу каждого цикла облучения для исследованных АЗТ образцов.

Неоднозначность в результатах АЗТ-исследований, выполняемых различными исследователями, заключается в большей степени в оценке размера преципитатов (и соответствующей объемной доли). При наличии информации в литературе о числе атомов в преципитатах, она была использована для оценки их размера и объемной доли. Если такая информация отсутствовала, а представленные результаты показывали большие отклонения (очень большие или очень маленькие размеры) от средних значений для материалов близкого состава при близких условиях облучения, размер преципитатов оценивали в соответствии с выявленной зависимостью размера от флюенса, флакса и плотности преципитатов. На рисунке 2.18 приведены зависимости вида $y = a \cdot F^n$ для Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов, образованных в сталях КР ВВЭР и PWR, облученных в энергетических и исследовательских реакторах.

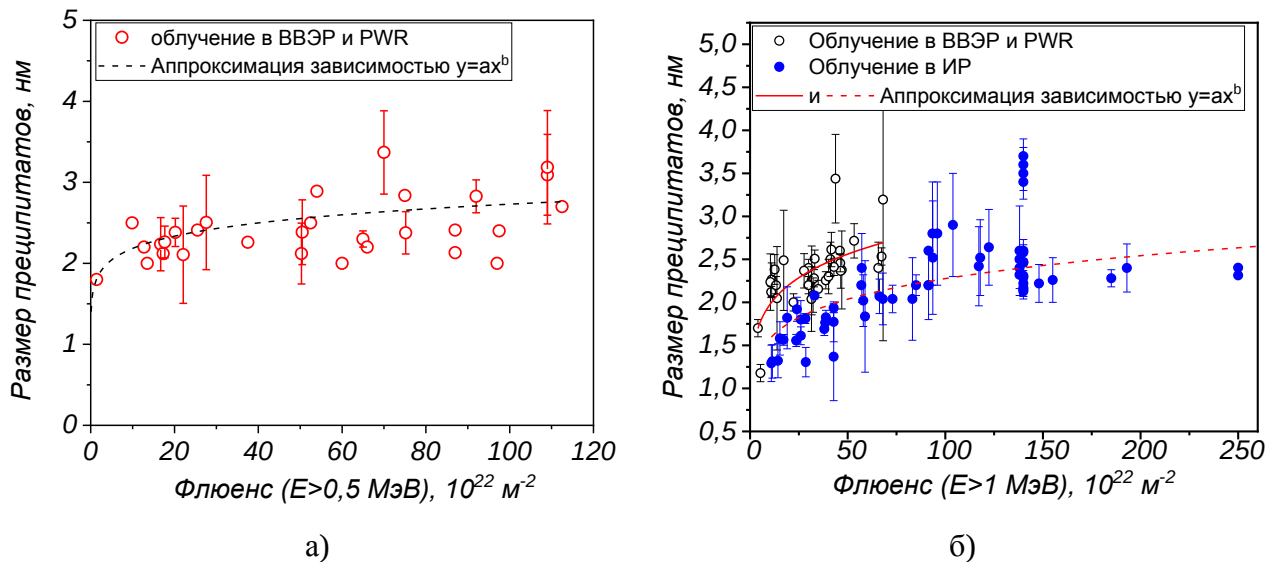


Рисунок 2.18 – Дозовые зависимости размера преципитатов в сталях КР при облучении в энергетических и исследовательских реакторах: Cu-обогащенные (а) и Ni-Si-Mn-обогащенные (б)

Для каждого состояния, если не были представлены результаты определения объемной доли через число растворенных атомов в преципитатах, объемную доли определяли через значения плотности и размера с учетом корректировок.

Приведение повреждающей дозы (флюенса) к одним единицам

Для легководных реакторов (энергетические и исследовательские реакторы) повреждающая доза вместо единиц смещения на атом (наиболее предпочтительной единицы повреждающей дозы при облучении) чаще всего указывается в единицах нейтрон/м² для нейтронов с различными пороговыми энергиями: $E > 1$ МэВ или $E > 0,1$ МэВ (в США, Европе и Японии) или $E > 0,5$ МэВ (в России и странах бывшего восточного блока). Поскольку для перевода накопленного флюенса из единиц с разными энергиями необходимо знать энергетический спектр реактора, а большая часть данных, представленных в литературе, приведена в единицах $E > 1$ МэВ, значения флюенсов для российских реакторов были переведены в эти единицы. Для этого расчетно-экспериментальным путем⁸ для сталей КР ВВЭР определены коэффициенты пересчета флюенса быстрых нейтронов для энергий больше 0,5 МэВ, традиционно используемых в России, на пороговые энергии 1 МэВ, используемые для оценок в зарубежных работах:

- $F(0,5 \text{ МэВ}) = 1,5 F(1,0 \text{ МэВ})$ для ОС ВВЭР-1000;
- $F(0,5 \text{ МэВ}) = 1,75 F(1,0 \text{ МэВ})$ для образцов, облученных в исследовательском реакторе ИР-8.

Наиболее предпочтительной единицей повреждающей дозы при облучении является величина смещения на атом (сна), учитывающая вклад от нейтронов всех энергий [19]. Поэтому

⁸ В работе определение повреждающей дозы выполнено под руководством к.т.н. В.Н. Кочкина

для оценки повреждающей дозы исходные данные о флюенсе и флаксе быстрых нейтронов были также переведены в единицы сна или $\text{сна} \cdot \text{с}^{-1}$, с использованием репрезентативных коэффициентов преобразования дозы $D_{\text{ра}} = C \cdot F$ (C , в единицах $10^{-25} \text{ сна/н м}^{-2}$) [305]:

- Для $E > 1 \text{ MeV}$, $C = 1,5\text{--}2,14$ для исследовательских сборок и $C = 2,14$ для образцов-свидетелей.

- Для $E > 0,5 \text{ MeV}$, $C = 0,75$ для исследовательских сборок и $C = 0,8$ и $1,17$ для образцов-свидетелей реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 соответственно.

В литературе также часто используют постоянный коэффициент преобразования $1 \text{ сна} = 6,67 \cdot 10^{20} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$ [97]. Поскольку очевидно, что использование постоянных коэффициентов пересчета из флюенса в сна станет дополнительным источником разброса, то в данной работе использовали величину флюенса быстрых нейтронов: с энергиями $E > 0,5 \text{ МэВ}$ при анализе результатов исследований, полученных в данной работе для реакторов ВВЭР, и с энергиями $E > 1,0 \text{ МэВ}$ при анализе интегральной базы данных, а величины дозы и скорости набора дозы приведены для справки.

Таким образом, при сопоставлении результатов АЗТ-исследований, полученных в данной работе, и литературных данных были использованы следующие корректирующие подходы [261]:

- оценка размера преципитатов и их объемной доли через количество атомов Cu, P, Ni, Si и Mn, входящих в преципитаты, или корректировка в соответствии с выявленными зависимостями для материалов близкого состава и облученных в сопоставимых условиях;

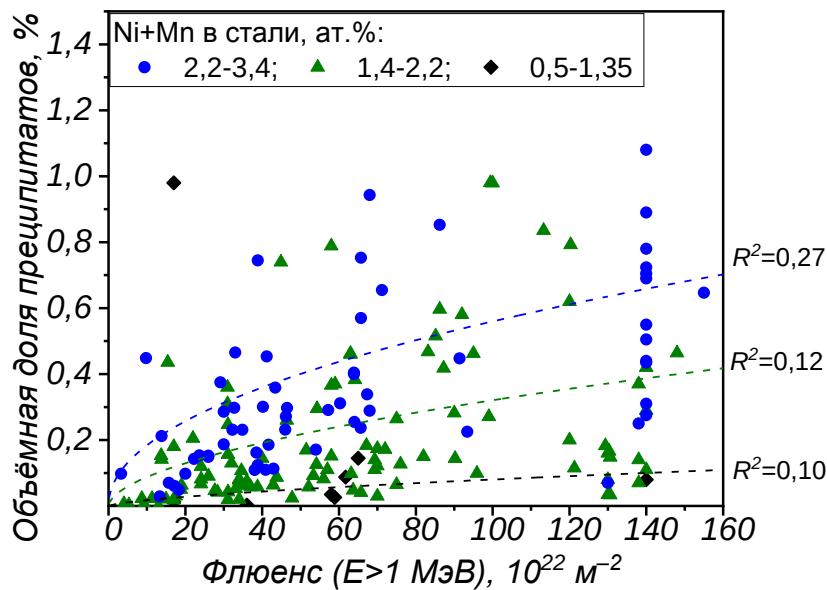
- оценка содержания преципитат-образующих элементов в исходной матрице путем использования фактически определенных концентраций элементов в АЗТ- образцах или корректировка общего состава материала в соответствии с выявленными зависимостями для Cu и Mn;

- приведение флюенса и флакса быстрых нейтронов к единицам с энергией $E > 1 \text{ МэВ}$;

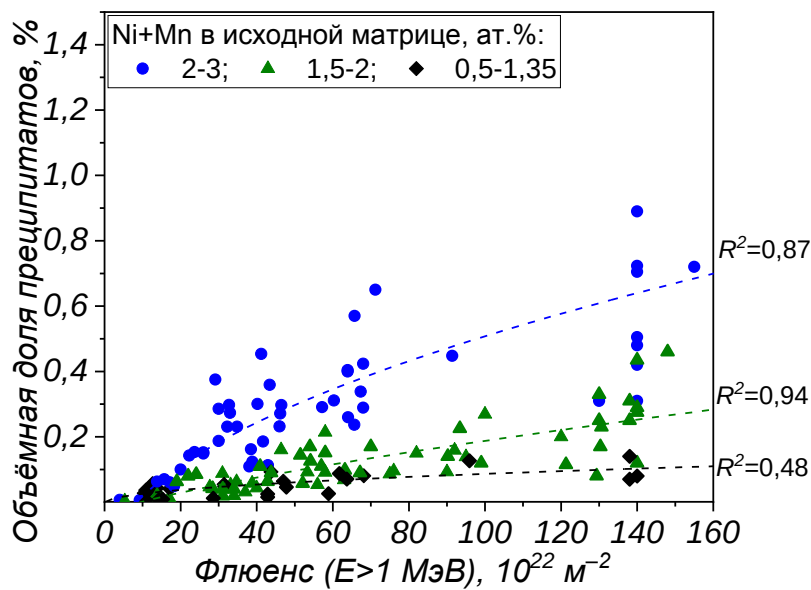
- разделение материалов по типу образующихся преципитатов (по составу), флаксу и температуре облучения.

В каждом случае исходными данными являются химический состав (содержание Ni, Mn, Si, P и Cu и Cr в ат.%) и условия облучения (температура, флакс и накопленный флюенс быстрых нейтронов), а выходными данными – параметры обнаруженных преципитатов (численная плотность N_d , диаметр D , и объемная доля f_v), а также состав преципитатов и состав матрицы (при наличии такой информации). Результаты исследований российских сталей КР ВВЭР (результаты данной работы) и зарубежных сталей КР PWR (литературные данные) с учетом особенностей интерпретации результатов АЗТ-исследований представлены в таблице А.1 (Приложение А).

На рисунке 2.19 представлена зависимость объемной доли Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов до и после указанных выше корректировок.



а)



б)

Рисунок 2.19 – Объемная доля преципитатов в сталях КР без (а) и с учетом (б) корректировок. Пунктирными линиями показана обработка данных зависимостями вида $A + C \cdot F^n$ [261]

Сравнение литературных данных без корректировок хотя и позволяет проследить общие тенденции, но неудовлетворительно описывается аналитическими зависимостями (низкие значения R^2). Сравнение рисунков 2.19 а и б показывает, что использование фактического состава исследованных образцов, отражающего состав исходной матрицы, а также использование сопоставимых оценок размера и объемной доли (или внесение соответствующих корректировок) позволяет существенно повысить достоверность выявляемых зависимостей.

Поскольку дальнейший анализ результатов при прогнозировании параметров преципитатов и соответствующего радиационного упрочнения выполнен путем регрессионного анализа с использованием методов машинного обучения, база данных была расширена за счет использования результатов, полученных для каждого исследованного образца с привязкой к его конкретному составу для результатов, полученных в данной работе, и литературных данных (если результаты для отдельных образцов присутствовали). Итоговая «База данных параметров преципитатов» в сталях КР по результатам нейтронного облучения покрывает широкие интервалы составов, флюенсов и флаксов и включает 370 элементов базы данных, соответствующих состояниям материала (из них 75 – собственные результаты), и 795 – с учетом отдельных образцов, а также результаты ионного облучения (55 точек). Для параметризации коэффициентов барьерного упрочнения при прогнозировании радиационного упрочнения по результатам АЗТ исследований были использованы экспериментальные значения изменения предела текучести для тех же материалов и состояний (160 значений), полученные по результатам испытаний на растяжение⁹, а также по изменению твердости образцов с пересчетом в изменение предела текучести. Результаты представлены в таблице А.1 (Приложение А).

2.2.3 База данных результатов исследований сталей ВКУ

Были исследованы применяемые и перспективные (разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей») стали ВКУ реакторов ВВЭР, облученные в составе реальных элементов ВКУ действующих и выведенных из эксплуатации реакторов ВВЭР-440, ВВЭР-1000 и БОР-60, а также ускоренно облученные в реакторах БОР-60 и СМ в рамках исследовательских программ. Кроме того, были использованы литературные данные по исследованию сталей AISI 304, 304L, 347 и 316, облучавшихся в составе реальных ВКУ реакторов PWR, BWR и EBR-II, а также после высокодозного ускоренного обучения в быстрых реакторах и имитационного ионного облучения. Составы исследованных сталей ВКУ и условия облучения представлены в таблицах 2.4 и 2.5. Стоит отметить, что долгие годы предметом исследований сталей ВКУ было преимущественно распухание и радиационная ползучесть, и в меньшей степени фазовые превращения, в связи с чем данные по АЗТ исследованиям преципитатов в сталях ВКУ, облученных в реальных условиях, крайне ограничены. Тем не менее предложенные выше на примере сталей КР подходы при сопоставлении результатов АЗТ-исследований, полученных различными пользователями, носят общий характер и также применимы для сталей ВКУ.

⁹ Результаты механических испытаний сталей КР ВВЭР получены в НИЦ «Курчатовский институт» под руководством к.т.н. Журко Д.А.

Таблица 2.4 – Химический состав исследованных российских сталей ВКУ ВВЭР российского производства и использованных литературных данных PWR зарубежного производства (марочный состав)

	Материал	Содержание химических элементов, мас. %								
		Ni	Mn	Cr	P	Ti	C	Si	Mo	S
Стали ВКУ ВВЭР	08X18H10T	9,0–11,0	<2,0	17,0–19,0	<0,035	≤0,7	<0,08	<0,8	-	<0,020
	08X16H20M2T	19,59	2,18	16,10	-	0,42	-	0,56	2,20	-
	10X16H25M2T	23,62	2,23	16,07	-	0,50	-	0,64	2,41	-
Стали ВКУ PWR	AISI 304	8–10,5	<2	18–20	<0,045	-	<0,08	<1	-	-
	AISI 316	10–14	<2	16–18	<0,045	-	<0,08	<1	2–3	-
	AISI 304L	8–12	<2	18–20	<0,045	-	<0,03	<0,75	-	<0,03
	AISI 347	9–13	<2	17–19	<0,045	≤1 Nb	<0,08	<0,75		

Таблица 2.5 – Исследованные состояния и условия облучения сталей ВКУ реакторов ВВЭР и PWR/BWR

	Описание	Материал	T обл, °C	Доза, сна	Скорость набора дозы, сна/с	Реактор	Ис-точник
Стали ВКУ ВВЭР, собственные результаты	Элементы ВКУ ВВЭР (КНИ, выгородка)	08X18H10T	320	12–14	$1,1 \cdot 10^{-7}$	ВВЭР-1000	[306]
		X18H10T	280–315	7,9–43	$9,5 \cdot 10^{-9}$ – $9,5 \cdot 10^{-8}$	ВВЭР-440	[306] [64]
	Элементы ВКУ реактора БОР-60 (экранная сборка)	12X18H10T	330–450	30–145	$8–9 \cdot 10^{-8}$	БОР-60	[306]

Продолжение таблицы 2.5.

	Описание	Материал	Т обл, °С	Доза, сна	Скорость набора дозы, сна/с	Реактор	Ис- точ- ник
Стали ВКУ ВВЭР, соб- ственные результаты	Стали ВКУ	08X18H10T	330- 350	46	$9,5 \cdot 10^{-7}$	БОР-60	[306]
		X18H10T	330	3,3+7,0	$1,6 \cdot 10^{-7}$	СМ+ БОР-60	[307]
		08X16H20M2T					
		X18H10T	425	29	$3,2 \cdot 10^{-7}$	БОР-60	[307]
		08X16H20M2T			$3,2 \cdot 10^{-7}$		
		10X16H25M2T			$3,2 \cdot 10^{-7}$		
Стали ВКУ РWR/BWR, литературные данные	Элементы ВКУ ВWR (стержни управле- ния)	AISI 304L	288	3,6–13	$1,3-3 \cdot 10^{-7}$	BWR Barsebäck 1	[308]
				5,9			[309]
	Элементы ВКУ выгородка	AISI 304	300	24	$2 \cdot 10^{-7}$	PWR Chooz A	[170]
		AISI 304	328	38	$3 \cdot 10^{-8}$	PWR Chooz A	[310]
		AISI 304	299– 327	0,05–50	$6 \cdot 10^{-11}$ – $6 \cdot 10^{-8}$	PWR Zorita	[311]
	Элементы ВКУ (экранная сборка от- ражателя)	AISI 304	416– 445	0,4–28	0,014–1	EBR-II	[312]
	Элементы ВКУ (бол- ты)	AISI 347	323– 344	15–41	$0,2-1 \cdot 10^{-7}$	PWR	[313] [314]
		15% х.д. AISI 316	360	12	$2,2 \cdot 10^{-8}$	PWR	[315]
			312– 325	7–9	$1 \cdot 10^{-7}$	PWR Tihangle CP0	[310]

Продолжение таблицы 2.5.

	Описание	Материал	Т обл, °C	Доза, сна	Скорость набора дозы, сна/с	Реактор	Ис- точ- ник
Стали ВКУ PWR/BWR, литературные данные	Элементы ВКУ (КНИ)	15,5% х.д. AISI	304– 324	3–53	$8,3 \cdot 10^{-9}$ – $1,5 \cdot 10^{-7}$	PWR	[316]
	Элементы ВКУ (КНИ)	316	300– 323	38–100	$5,5 \cdot 10^{-8}$ – $1,3 \cdot 10^{-7}$	PWR Ringhals 2	[317] [318]
	Сталь ВКУ	AISI 304L	318	5,4– 47,5	$8 \cdot 10^{-7}$	БОР-60	[319] [174] [166]
	Аустенит- ная сталь	D9	430– 683	5–9		ATR	[320]
	Сталь ВКУ, ионное об- лучение	308	360	0.6	$1 \cdot 10^{-6}$	p ⁺	[321]
		AISI 304/316	380	46–260	$1 \cdot 10^{-3}$	Fe ⁺⁺	[322]
		AISI 304L	380– 420	4,7–42	$1 \cdot 10^{-3}$	Ni ³⁺	[174]
		AISI 304	360	10	$1 \cdot 10^{-5}$	p ⁺	[323]
		AISI 316	350– 400	0,5–10	$1,15$ – $5,3 \cdot 10^{-4}$	Fe ⁺	[324]

На рисунке 2.20 представлено сопоставление результатов, полученных при исследованиях одних и тех же образцов методами ПЭМ и АЗТ. Видно, что значения размеров G-фазы, определенные методом ПЭМ, и размеры крупной G-фазы, определенные методом АЗТ, находятся в хорошем соответствии. Это позволяет расширить базу данных за счет использования результатов определения размеров крупной G-фазы, полученных при ПЭМ-исследованиях.

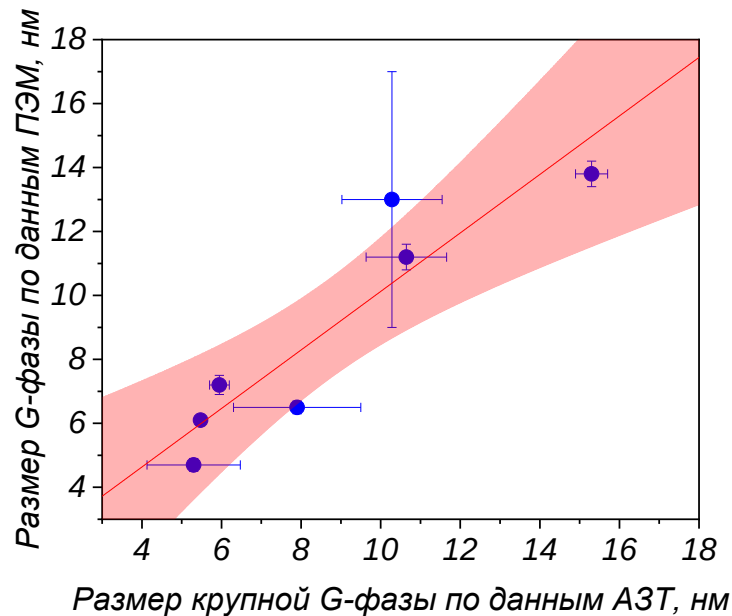


Рисунок 2.20 – Сопоставление размеров крупной G-фазы в сталях ВКУ, определенных методами ПЭМ и АЗТ

Стоит отметить, что литературные данные не всегда указывают состав преципитатов и их объемную долю. Кроме того, практически нет разделения на крупные и мелкие кластеры на основе Ni и Si, что может быть связано как отсутствием последних, так и отсутствием детального АЗТ-анализа.

Итоговая база данных результатов АЗТ-исследований сталей ВКУ содержит 65 элементов базы данных, из них 15 – результаты данной работы. Параметры преципитатов (состав, плотность, размер и объемная доля), а также содержание основных элементов в исследованных сталях ВКУ ВВЭР и PWR приведены в таблице А.2 (Приложение А).

Заключение по Главе 2

В данной главе изложена методологическая основа исследований радиационной повреждаемости сталей КР и ВКУ, положенная в основу всей диссертационной работы. Основным методом анализа закономерностей фазообразования выбрана атомно-зондовая томография как наиболее информативный инструмент для количественного описания наноразмерных преципитатов.

Разработана методология анализа и совместной интерпретации результатов АЗТ-исследований реакторных сталей. Для этого:

- оптимизирована и верифицирована по результатам международных раунд-робин экспериментов методика обработки и интерпретации результатов АЗТ-исследований применительно к реакторным материалам (сталям КР и ВКУ), обеспечивающая воспроизводимость и сопоставимость оценок параметров преципитатов (плотность, размер, объемная доля и состав) различными исследователями.

- на основании выявленных закономерностей влияния состава материала (состава образцов) и условий облучения на параметры преципитатов разработаны корректирующие подходы, позволяющие согласовать результаты и обоснованно минимизировать методологический разброс при оценке параметров преципитатов различными исследователями, что было необходимым условием для обобщенного анализа собственных и литературных данных.

Это позволило сформировать репрезентативную «Базу данных параметров преципитатов» в сталях КР и ВКУ с сопоставимыми оценками параметров преципитатов (420 состояний и 880 точек с учетом отдельных образцов), объединяющую результаты собственных исследований и верифицированные литературные данные по материалам широкого состава, облученных в энергетических и исследовательских реакторах до повреждающих доз, соответствующих эксплуатации элементов КР и ВКУ легководных реакторов, включая продленный срок до 60–90 лет:

- для сталей КР: $\text{Cu}=0\text{--}0,5$, $\text{P}=0\text{--}0,09$, $\text{Si}=0\text{--}1,0$, $\text{Ni}=0\text{--}5,5$, $\text{Mn}=0\text{--}1,6$, ат.%, флюенс ($1 \cdot 10^{22} \text{--} 1,1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, флакс $1 \cdot 10^{14}\text{--}2,3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$), $T = 50\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$;

- для сталей ВКУ: $\text{Cu}=0\text{--}0,3$, $\text{Ni}=7,5\text{--}23$, $\text{Si}=1,0\text{--}2,0$, $\text{Ti}=0\text{--}0,8$, $\text{Al}=0\text{--}0,2$, ат.%, доза $0,05\text{--}145 \text{ сн}$, скорость набора дозы $4 \cdot 10^{-9} \text{--} 1 \cdot 10^{-6} \text{ сн/с}$, $T = 280\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Глава 3. Закономерности фазообразования и радиационной повреждаемости в применяемых и перспективных сталях КР в зависимости от их состава и условий эксплуатации

Обоснование безопасной эксплуатации легководных реакторов требует адекватного прогнозирования поведения сталей КР на всем сроке службы, включая продленный период. При этом анализ физических механизмов радиационного охрупчивания сталей повышает достоверность прогноза свойств. Повышение достоверности прогноза радиационного охрупчивания сталей КР и более глубокое понимание его причин и закономерностей являются ключевыми моментами в обосновании безопасности легководных реакторов, особенно при определении возможности продления срока службы. Как было показано в Главе 1, доминирующим механизмом радиационного упрочнения и охрупчивания сталей КР является образование радиационно-индуцированных преципитатов. В этой связи для возможности прогнозирования поведения сталей КР в процессе эксплуатации, включая продленный период, необходимо понимать кинетику накопления радиационно-индуцированных/стимулированных преципитатов по мере увеличения накопленного флюенса быстрых нейтронов. Параметры образующихся преципитатов (плотность, размеры, объемная доля и состав) в сталях КР под облучением определяются как составом стали, так и условиями облучения.

В данной главе представлен анализ результатов собственных исследований фазообразования в применяемых и перспективных сталях КР российского производства, а также результатов исследований зарубежных сталей КР. Это позволило выявить закономерности влияния эксплуатационных факторов и состава сталей на кинетику фазообразования в сталях КР различного химического состава. Полученные по результатам собственных исследований закономерности фазообразования были проверены для интегральной базы данных результатов, включающих литературные данные. Для сформированной интегральной базы данных результатов исследований сталей КР в широких интервалах составов, флюенсов и флаксов с применением современных методов машинного обучения получены прогнозные зависимости параметров преципитатов в зависимости от состава и условий эксплуатации, на основании которых построены прогнозные зависимости радиационного упрочнения как основного механизма радиационного охрупчивания. Это позволило повысить достоверность прогнозных оценок радиационного охрупчивания сталей КР.

Работы по исследованию материалов КР ВВЭР до и после облучения в рамках программ образцов-свидетелей и исследовательских программ в реакторе ИР-8 были выполнены при финансовой поддержке ОАО «Концерн Росэнергоатом», а также в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Результаты всех собственных АЗТ-исследований сталей КР российского производства (реакторов ВВЭР-440, ВВЭР-1000 и перспективных реакторов ВВЭР после облучения в различных условиях) представлены в таблице А.1 приложения А и опубликованы в работах [8,31,52,64,109,110,207,208,216,261,278,279,281,325,326].

На рисунках 3.1–3.2 представлены типичные карты распределения элементов в исследованных образцах и соответствующие карты распределения элементов в областях, содержащих преципитаты в сталях КР различного состава.

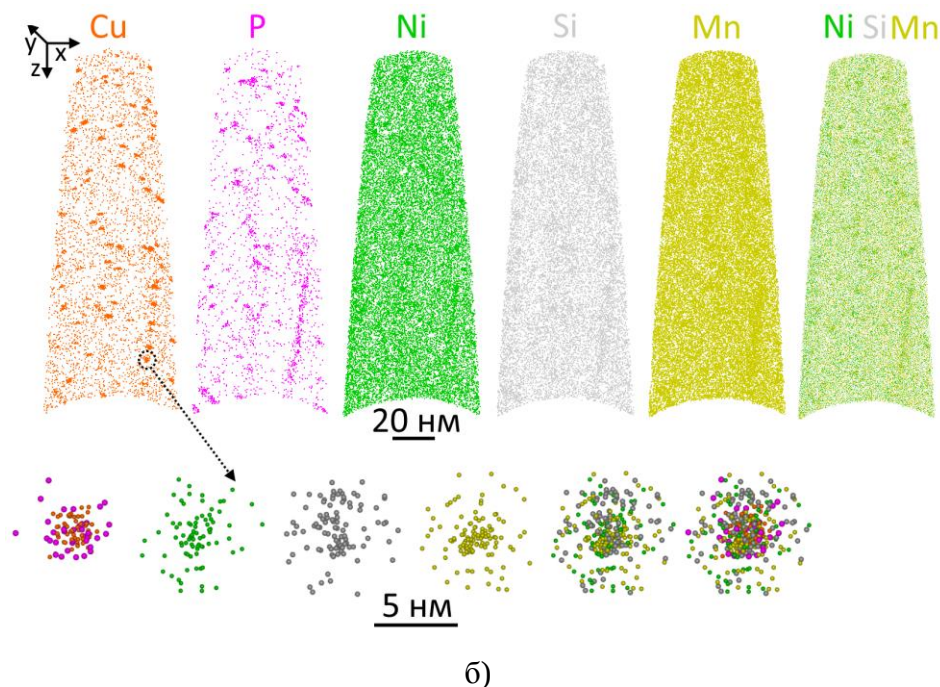
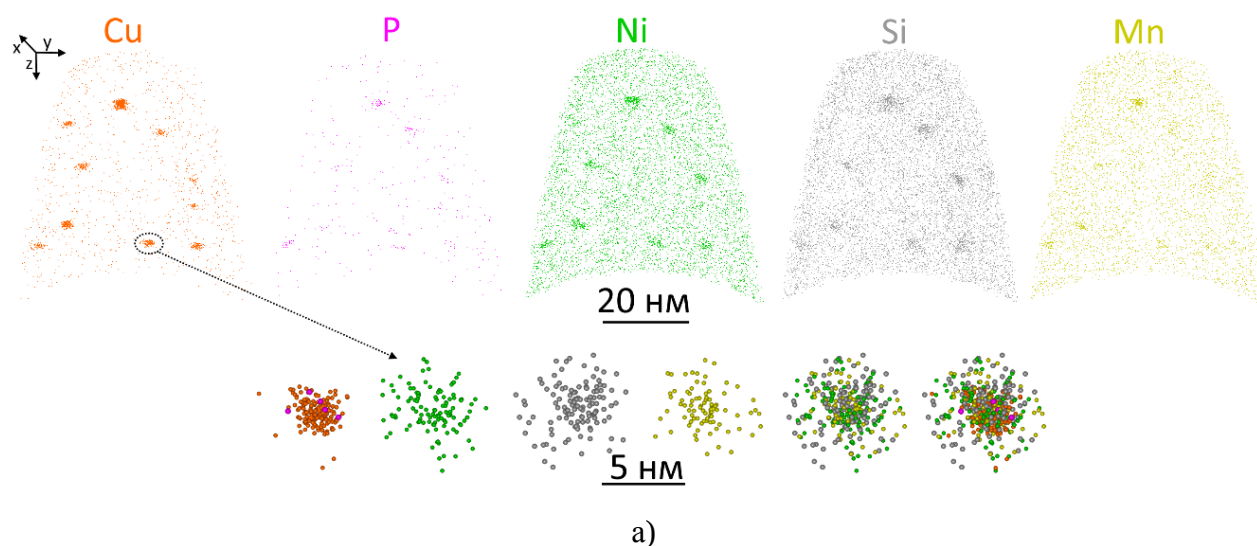
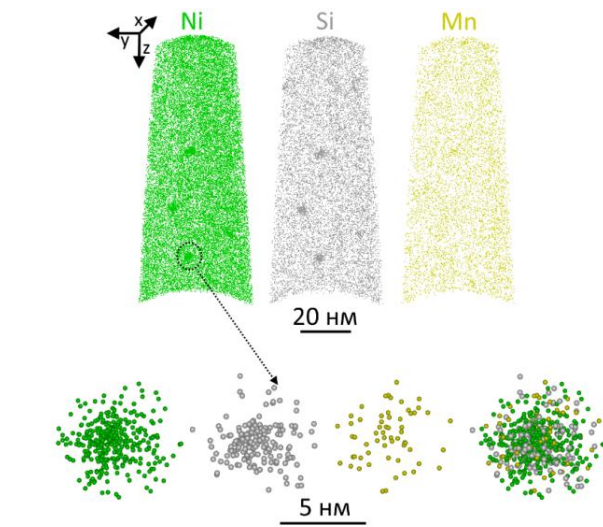
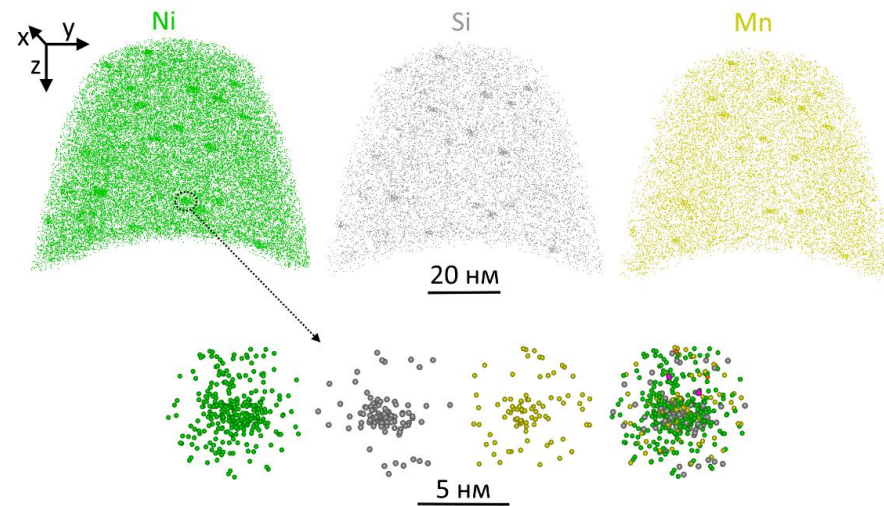


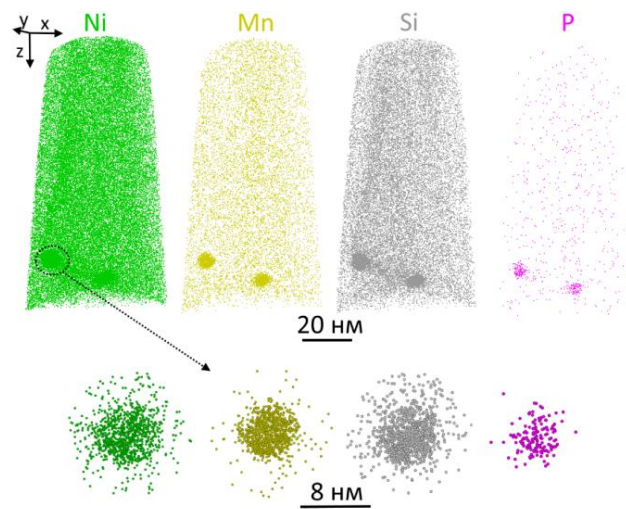
Рисунок 3.1 – Типичные 3D атомные карты распределения элементов (Cu, P, Ni, Si, Mn), срез по оси y 20 нм, и распределение элементов в соответствующих областях, содержащих преципитат, в исследованных образцах сталей КР ВВЭР с высоким содержанием Cu: с высоким содержанием Cu и низким содержанием P, ОМ ВВЭР-440 (а), с высоким содержанием Cu и высоким содержанием P, МШ ВВЭР-440 (б) [261]



a)



б)



в)

Рисунок 3.2 – Типичные 3D атомные карты распределения элементов (Ni, Si, Mn) (срез по оси x/y 20 нм) и распределение элементов в соответствующих областях, содержащих преципитат в исследованных образцах сталей КР ВВЭР с низким содержанием Cu: с низким содержанием Cu и средним содержанием Ni и Mn, 290°C, ОМ ВВЭР-1000/1200 (а); с низким содержанием Cu и высоким Ni и Mn, 290°C, МШ ВВЭР-1000 (б); с низким содержанием Cu и сверхвысоким содержанием Ni, 400°C МШ ВВЭР-СКД (в) [261]

Из представленных рисунков 3.1– 3.2 видно, что в сталях КР с высоким содержанием меди (к которым относятся стали КР ВВЭР-440) образуются Cu/Cu-P-обогащенные преципитаты, а в сталях с низким содержанием меди, но более высокими содержаниями Ni и Mn (в сталях КР ВВЭР-1000/1200 и перспективных КР) образуются Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты. При этом их образование может происходить как гетерогенно на исходных стоках в виде дислокаций (рисунок 3.3), малоугловых и большеугловых границ зерен (рисунки 3.4 и 3.5) и межфазных границ карбид(карбонитрид)/матрица (рисунок 3.6), так и в матрице. Преципитаты в матрице расположены гомогенно и, по-видимому, образуются на сформировавшихся в результате каскадов комплексах точечных дефектов, которые невозможно идентифицировать методом АЗТ. При этом обращает на себя внимание отсутствие преципитатов в зоне вблизи границ зерен (рисунок 3.5), что обусловлено обеднением этой зоны преципитат-образующими элементами (Cu и/или Ni, Si и Mn) вследствие их сегрегации на границах зерен.

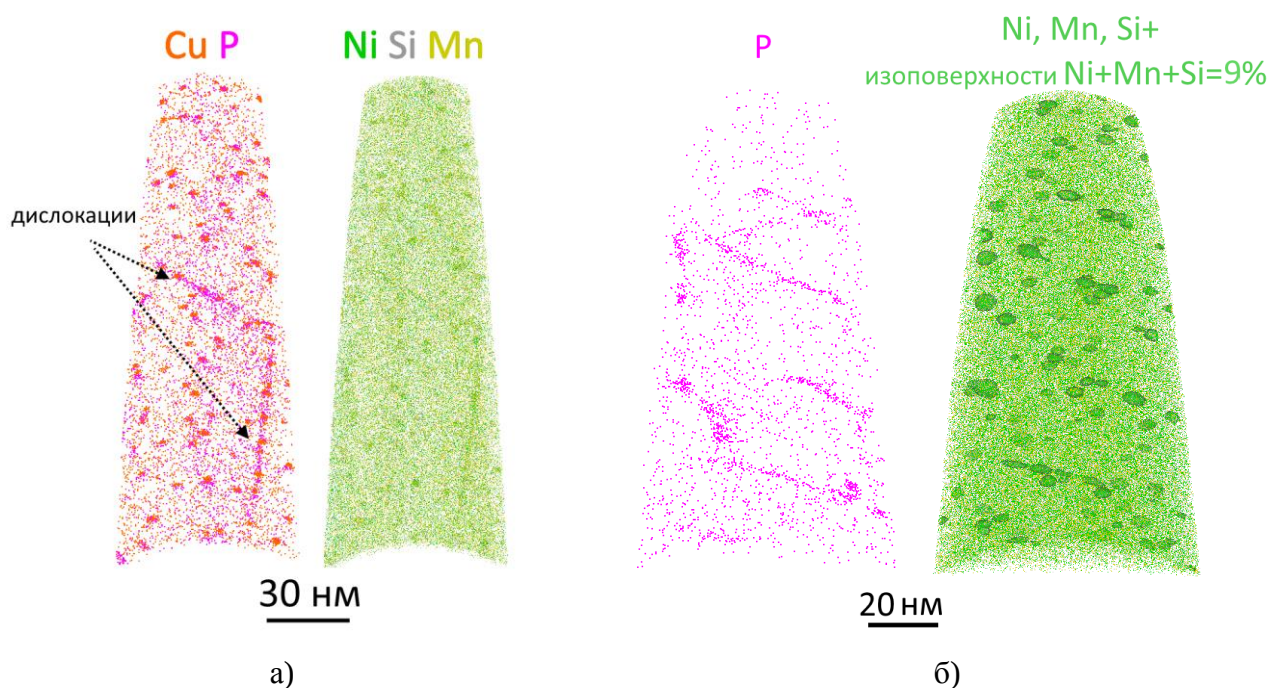


Рисунок 3.3 – Типичные АЗТ- карты распределения элементов в образцах сталей с высоким содержанием меди (а) и низким содержанием меди (б), демонстрирующие образование преципитатов в матрице и на дислокациях

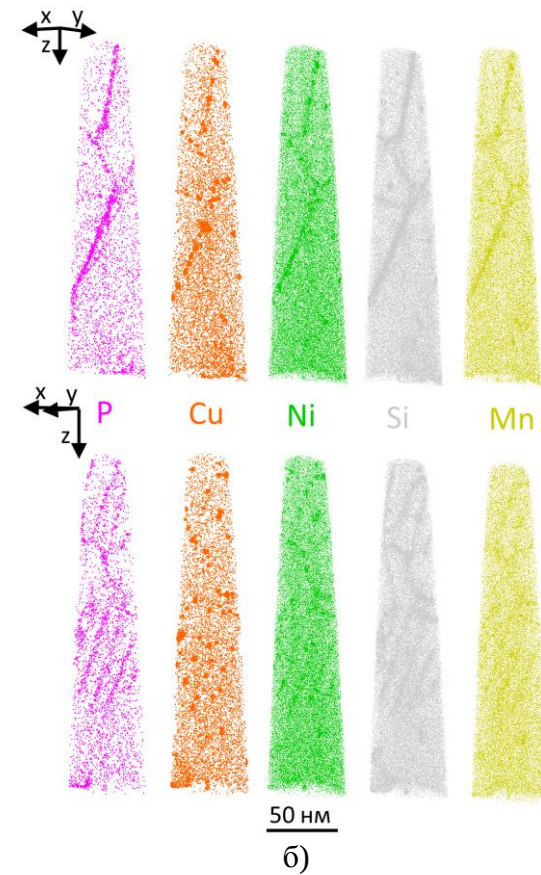
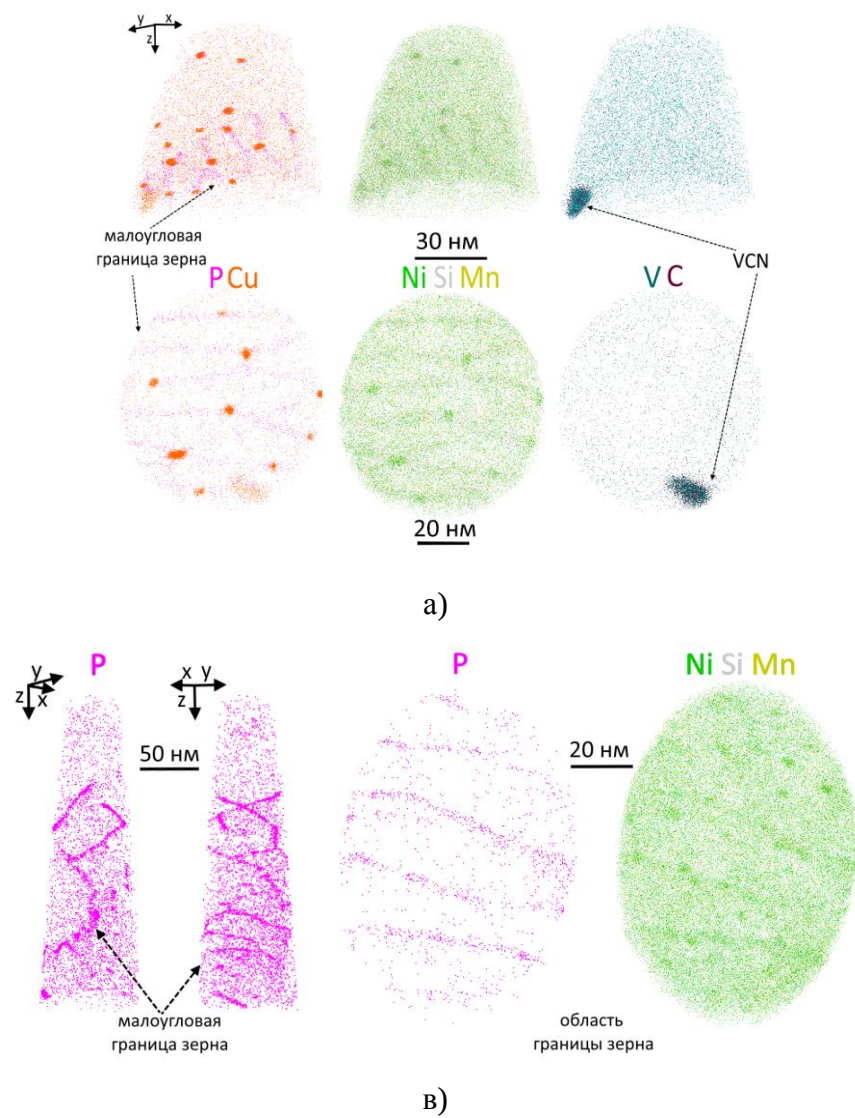


Рисунок 3.4 – Типичные АЗТ-карты распределения элементов в образцах сталей КР, демонстрирующие образование precipитатов на малоугловых границах зерен: с высоким содержанием меди и низким содержанием фосфора, ОМ ВВЭР-440 (а), с высоким содержанием меди и фосфора, МШ ВВЭР-440 (б) и низким содержанием меди, МШ ВВЭР-1000/1200 (б)

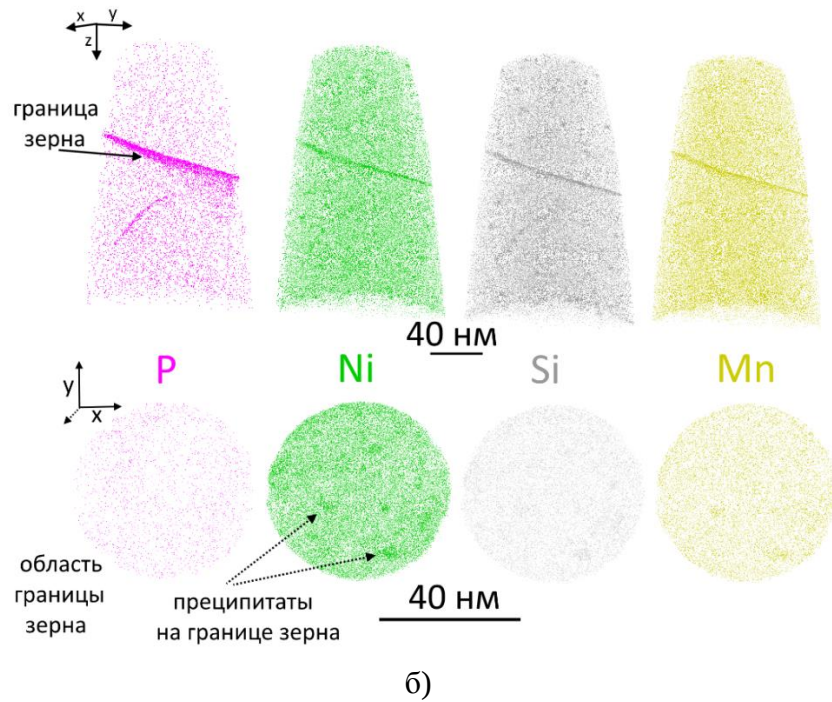
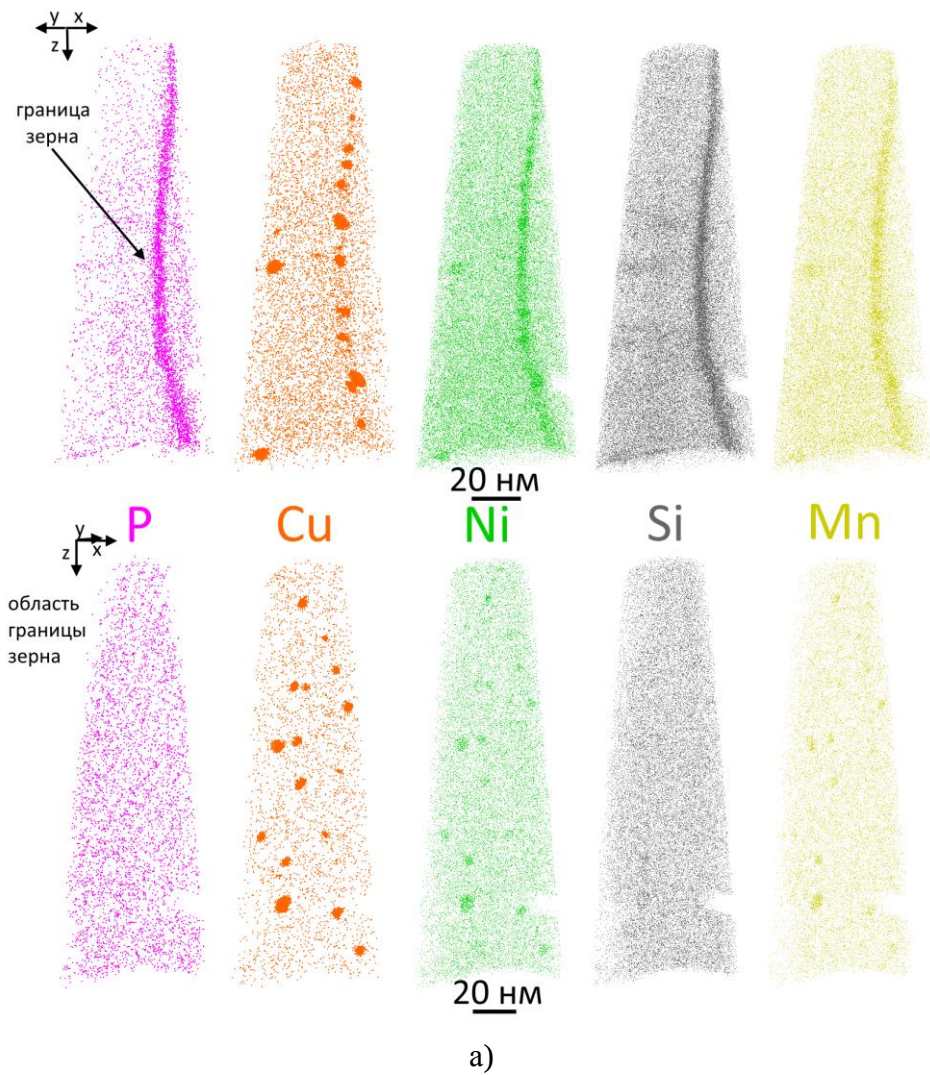


Рисунок 3.5 – Типичные АЗТ-карты распределения элементов в образцах сталей КР, демонстрирующие образование преципитатов на большеугловых границах зерен: с высоким содержанием меди, КР ВВЭР-440 (а) и низким содержанием меди, КР ВВЭР-1000/1200 (б)

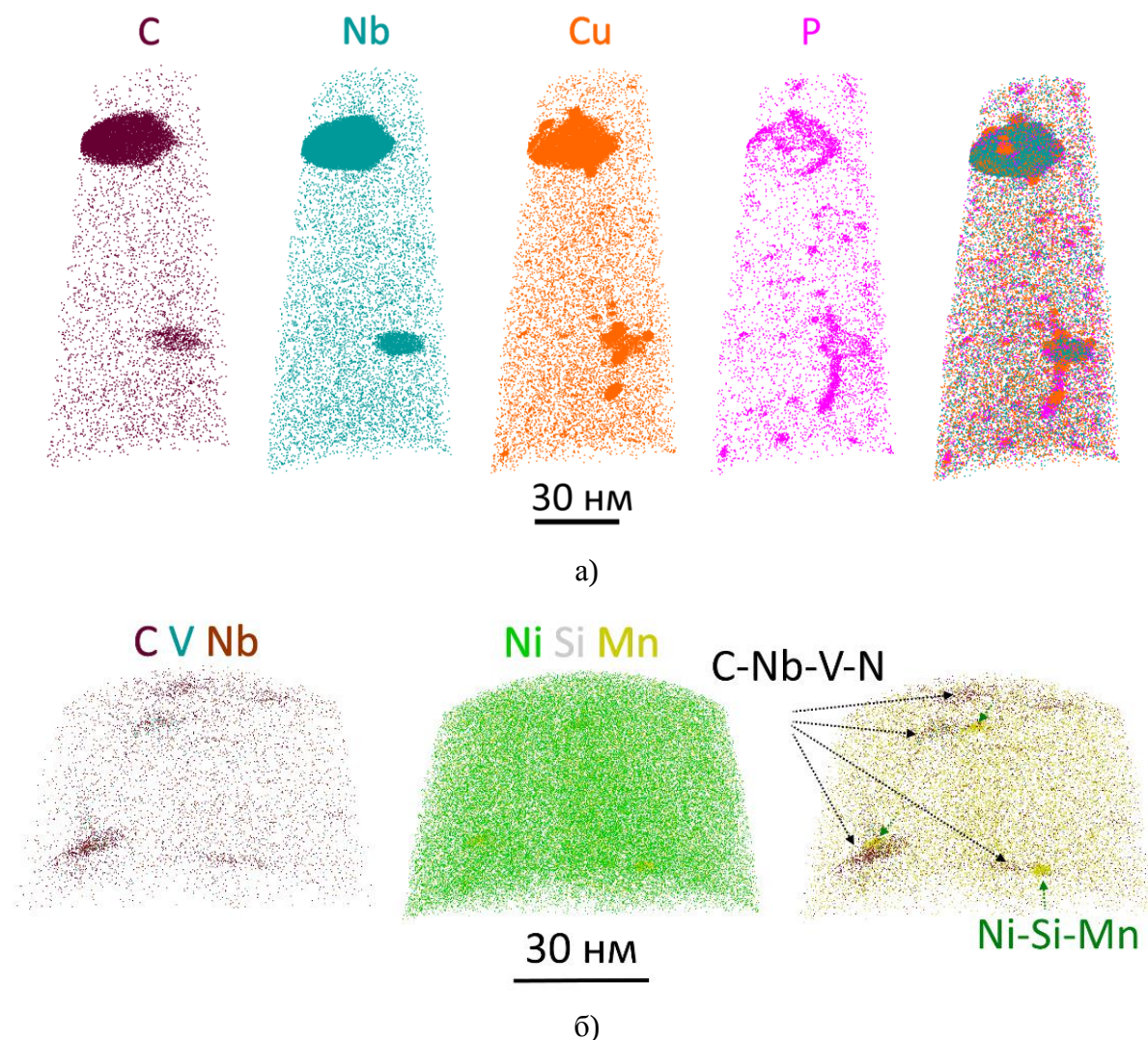


Рисунок 3.6 – Преципитаты на границе исходных карбонитридов в стали с высоким содержанием меди (а) и радиационно-стимулированных карбонитридах в стали со сверхвысоким содержанием Ni после облучения при $T=400^{\circ}\text{C}$ (б)

В этой связи при дальнейшем анализе закономерностей фазообразования исследованные стали были разделены на стали с высоким и низким содержанием меди в соответствии с типом образующихся в них преципитатов.

3.1 Закономерности образования Cu-обогащенных преципитатов в сталях с высоким содержанием меди

3.1.1 Плотность, размеры и объемная доля преципитатов

На рисунке 3.7 представлены зависимости плотности, размера и объемной доли преципитатов от флюенса быстрых нейтронов в исследованных сталях КР с высоким содержанием меди. При этом для анализа использованы результаты собственных исследований сталей КР с высоким содержанием меди после облучения в составе действующих КР (при температуре $\sim 270^{\circ}\text{C}$), а также опубликованные результаты АЗТ-исследований сталей с близким химическим составом и условиями облучения [96,102,103,111,112,146,284–286,293,327–332]. Стоит отме-

тить, что результаты, полученные в циклах «облучение-отжиг», которые будут отдельно рассмотрены в разделе 3.5, также использованы для выявления зависимости параметров преципитатов от концентрации меди и фосфора в материале к началу облучения. Для этого каждый цикл облучения после отжига рассматривается как облучение стали с измененным составом матрицы.

Линиями на рисунках 3.7 (а–в) показаны результаты обработки, демонстрирующие тенденции изменения параметров преципитатов с увеличением флюенса. При обработке результатов АЗТ-исследований и построении дозовых зависимостей плотности и объемной доли преципитатов в сталях КР был учтен вид дозовой зависимости изменения предела текучести (степенная функция вида $A + C_F \cdot F^n$, где F – флюенс быстрых нейтронов [333]). Такой вид зависимости выбран в связи с тем, что радиационное упрочнение в большей степени обусловлено образованием и ростом плотности радиационно-индуцированных преципитатов вследствие их превалирующей плотности [208].

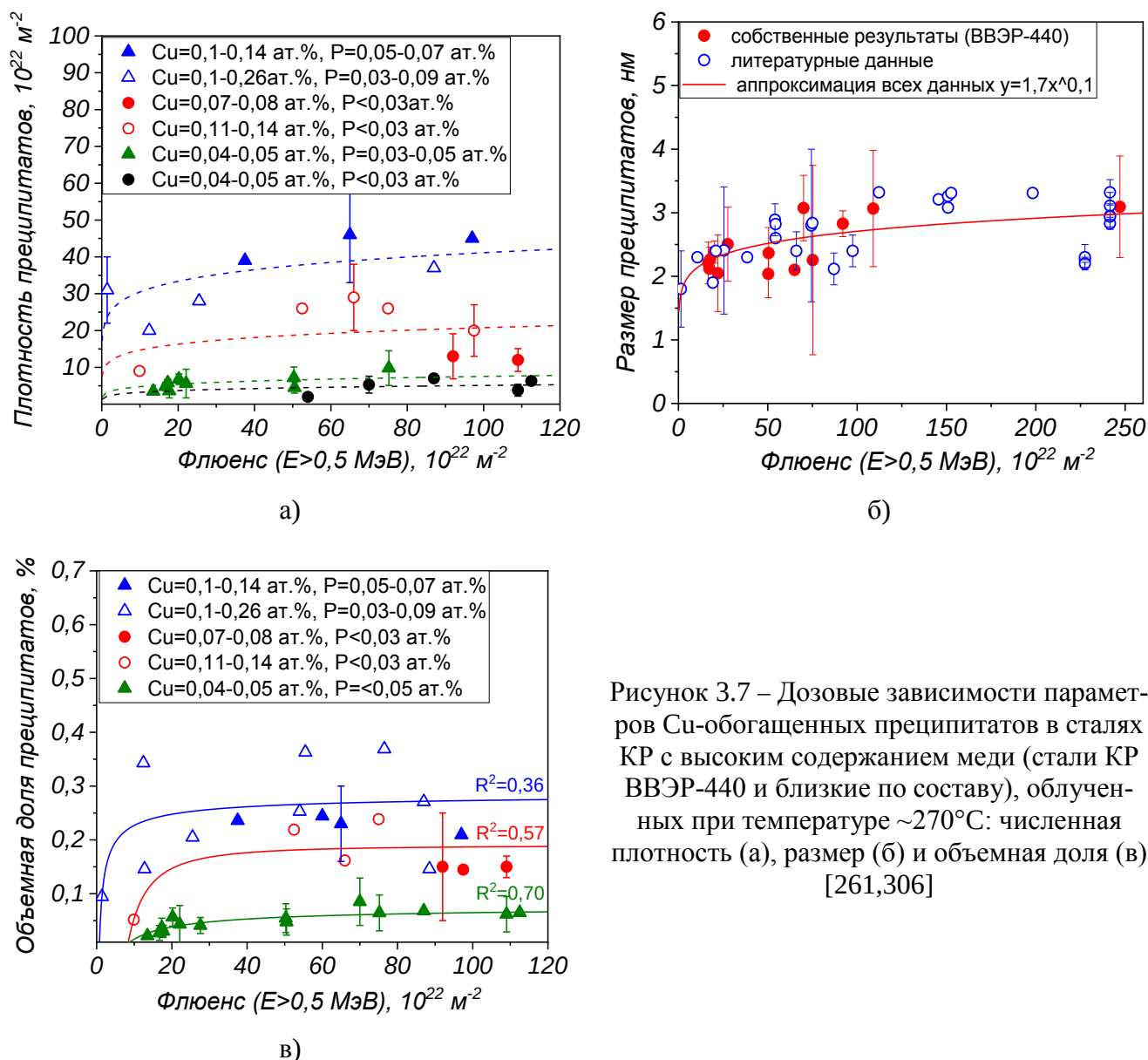
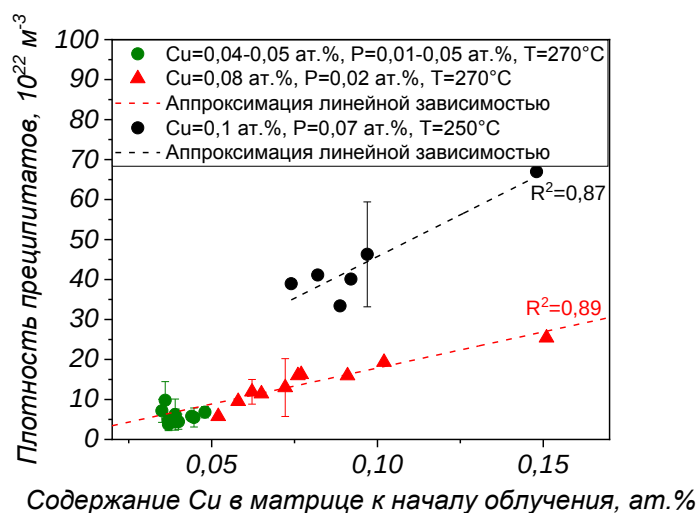


Рисунок 3.7 – Дозовые зависимости параметров Cu-обогащенных преципитатов в сталях КР с высоким содержанием меди (стали КР ВВЭР-440 и близкие по составу), облученных при температуре $\sim 270^\circ\text{C}$: численная плотность (а), размер (б) и объемная доля (в) [261,306]

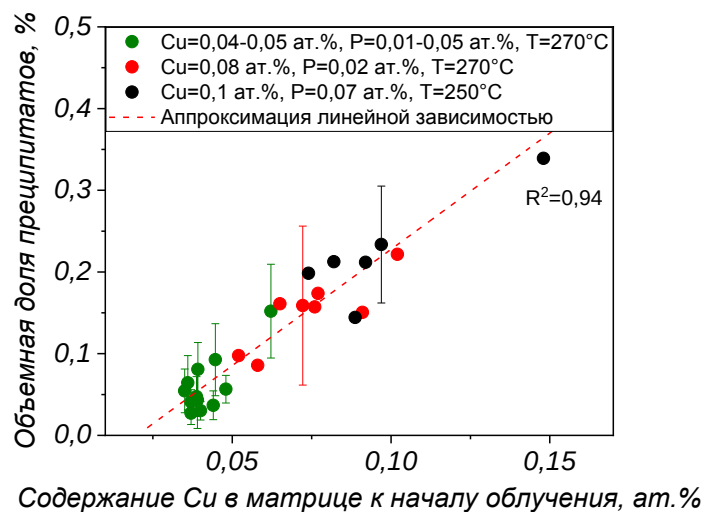
Следует отметить, что с учетом особенностей интерпретации результатов различными пользователями и низкой статистики для сталей КР с высоким содержанием меди, значения R^2 недостаточно высокие, но позволяют выявить тенденции изменения параметров преципитатов с ростом флюенса.

Видно (рисунок 3.7), что в сталях КР с высоким содержанием Си по мере облучения происходит накопление Си-обогащенных преципитатов. Зависимости размера преципитатов от состава не выявляется. Видно некоторое увеличение размера преципитатов с ростом флюенса быстрых нейтронов с тенденцией к насыщению. Тем не менее, наблюдается тенденция к несколько большим значениям размера при меньшей плотности выделений. Так, размеры преципитатов в образцах ОМ КР ВВЭР-440 выше при более низкой их плотности по сравнению с МШ ВВЭР-440 [110].

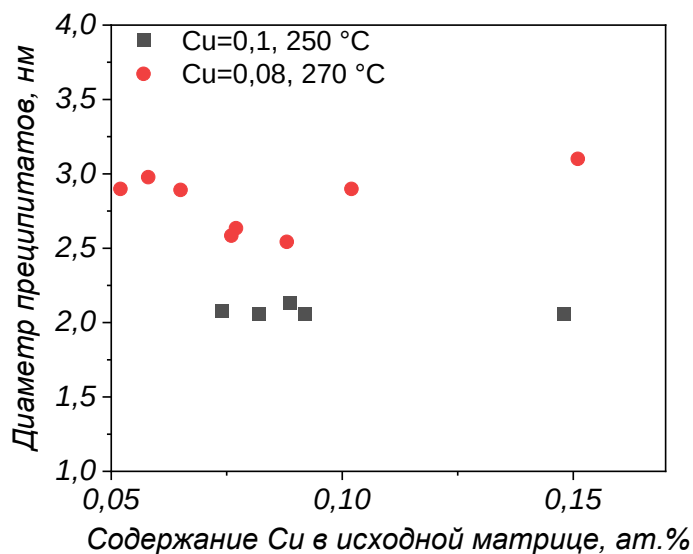
Кинетика накопления Си-обогащенных преципитатов носит затухающий характер. Видно, что плотность и объемная доля Си-обогащенных преципитатов растут уже при малых значениях флюенсов и быстро выходят на насыщение при флюенсах $(20-30) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, уровень которого определяется исходной концентрацией меди в матрице. Кроме того, чем выше исходное содержание меди в стали, тем раньше на дозовой зависимости происходит выход на насыщение плотности и объемной доли преципитатов. Из рисунков 3.7 (а и в) видно, что плотность и объемная доля Си-обогащенных преципитатов в сталях с высоким содержанием Си (при прочих равных условиях) определяется концентрациями меди и фосфора в стали. На рисунке 3.8 представлены зависимости плотности, объемной доли и размера Си-обогащенных преципитатов от содержания меди в матрице к началу облучения (в исходной матрице).



а)



б)



в)

Рисунок 3.8 – Зависимость параметров Си-обогащенных преципитатов от содержания меди в исходной матрице (в образцах) в сталях КР с высоким общим содержанием меди в материале (0,1-0,14 ат.%) после облучения до $F = (65-92) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при $T = (250-270)^\circ\text{C}$: численная плотность (а), объемная доля (б) и размер (в)

Видно, что в исследованных образцах с высоким содержанием меди (для сталей КР ВВЭР-440 при первичном облучении) наблюдается линейная зависимость плотности Си-обогащенных преципитатов от содержания меди. При этом в стали с более высоким содержанием фосфора, облученных при 250 °С (МШ КР ВВЭР-365), плотность Си-обогащенных преципитатов существенно выше (более, чем в 2 раза), а размер несколько ниже по сравнению с образцами с меньшей концентрацией фосфора, облученными при 270°С (ОМ ВВЭР-440), при близких значениях объемной доли (рисунок 3.8 (а и б)). Причиной может быть как более низкая температура облучения, приводящая к большему количеству мест для зарождения преципитатов – комплексов точечных дефектов, так и более высокое содержание фосфора в материале исследованного МШ (0,07 ат.% в МШ по сравнению с 0,01 ат.% в ОМ). По-видимому, атомы фосфора, образующие очень устойчивые комплексы как с собственными межузельными атомами, так и с вакансиями [69], могут стать центрами зарождения преципитатов, действуя как стоки точечных дефектов. При этом содержанием фосфора в преципитатах составляет ~ 1 ат.% и ~ 8 ат.% в образцах с низким и высоким содержанием фосфора соответственно. Размеры преципитатов при этом в образцах с более высоким содержанием фосфора, облученных при 250°С в 1,35 раз меньше, что обусловлено меньшей температурой облучения. Это объясняет близкие значения объемной доли преципитатов, поскольку более высокая плотность компенсируется более низкими значениями размера. Отсутствие влияния флюенса быстрых нейтронов при этом означает, что при этих флюенсах (выше $65 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) образование меднообогащенных преципитатов уже на стадии насыщения, что подтверждают низкие измеренные значения концентрации меди в матрице (0,021 и 0,028 ат.%).

Образование Си-обогащенных преципитатов в Си-содержащих сталях КР (к которым относятся стали КР ВВЭР-440) при содержании меди выше 0,05–0,07 ат.% происходит вследствие крайне низкой растворимости меди в α -Fe при температурах эксплуатации (меньше 0,01 ат.% при 300°С [115,116]). Си-обогащенные преципитаты обнаруживаются также и при термических выдержках при различных температурах даже без облучения как в модельных сталях [105], так и в реальных сталях КР [109]. Так, для Си-содержащих сталей КР ВВЭР-440 (с содержанием меди 0,1–0,14 ат.%) Си-обогащенные преципитаты были обнаружены в состоянии после длительной термической выдержки без облучения (в образцах, вырезанных из обечайки зоны патрубков после 45 лет эксплуатации при 290°С) [109,207]). Однако они состоят только из атомов меди и их плотность, размеры и объемная доля, а также результирующее обеднение матрицы по меди существенно ниже по сравнению с образующимися при облучении (верхняя оценка $(1-2) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, ~ 1,5 нм, 0,002% и 3%, соответственно [109,207]).

Сравнение параметров меднообогащенных преципитатов, образованных в результате длительных термических выдержек без облучения и после облучения при рабочих температу-

рах указывает на радиационно-ускоренную природу их образования (за счет радиационно-ускоренной диффузии вследствие увеличения числа точечных дефектов), но при существовании термодинамического стимула (пересыщения твердого раствора α -Fe медью). В случае облучения местами зарождения Cu-обогащенных преципитатов становятся образованные в каскадах комплексы Cu-вакансия [28,88,120], а движущей силой их образования является пересыщение матрицы по меди по сравнению с ее равновесной концентрацией в α -Fe. В процессе эксплуатации по мере накопления Cu-обогащенных преципитатов происходит снижение матричного содержания меди до уровней, ниже которых образование преципитатов не реализуется. Поэтому кинетика образования Cu-обогащенных преципитатов имеет затухающий характер [28] и хорошо описывается термодинамическими моделями с учетом радиационно-ускоренной диффузии [133]. С уменьшением концентрации меди в матрице уменьшается термодинамический стимул образования Cu-обогащенных преципитатов, определяющийся степенью пересыщения твердого раствора α -Fe при температуре облучения) и все больший вклад в их образование начинает вносить РИС на комплексах точечных дефектов (радиационная составляющая, зависящая от флюенса и температуры).

При низком содержании меди в матрице образование отдельных Cu-обогащенных преципитатов становится невозможным, однако атомы меди по-прежнему могут способствовать образованию преципитатов (уже на основе Ni–Si–Mn), облегчая образование зародышей преципитатов. Так, Si-Ni-Mn-обогащенные преципитаты обнаружены в матрице при облучении стали ОМ КР ВВЭР-440 (с содержанием Cu=(0,04–0,08) ат.%, P<0,02 ат.% и Ni=0,2 ат.% Mn 0,4 ат.% в матрице к началу облучения) до флюенсов $F=70 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ и выше (см. рисунок 3.9) не обнаружены при облучения до флюенса $F=27,6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

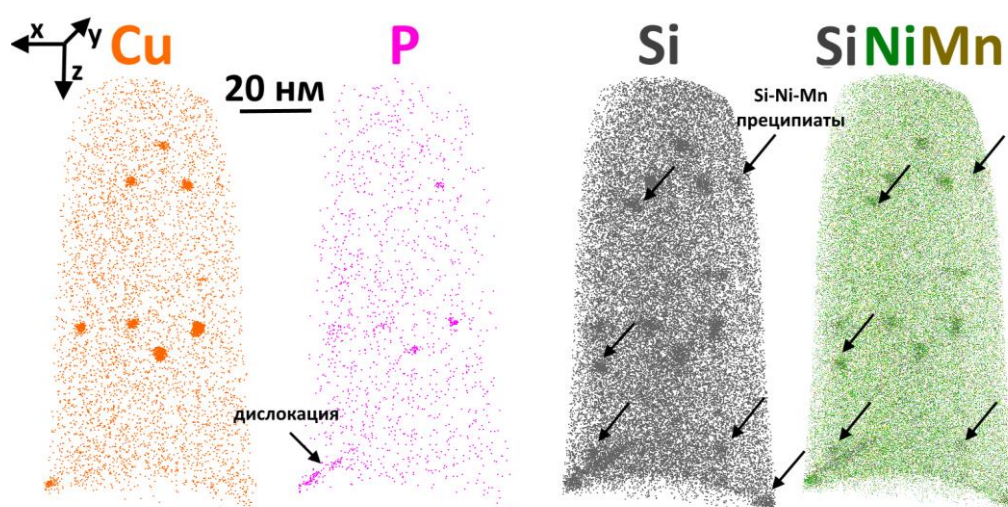


Рисунок 3.9 – АЗТ-карты распределения элементов в образцах ОМ КР ВВЭР-440, содержащих Si-Ni-Mn-обогащенные преципитаты [278]

Обнаруженные Si-Ni-Mn преципитаты имеют средний состав $\text{Ni}_{0.25}\text{Si}_{0.65}\text{Mn}_{0.1}$, в состав входит также Cu и Cr (по 5%). При этом на дислокационных петлях наблюдается сегрегация элементов Si, Ni и Mn состава, близкого преципитатам (рисунок 3.10), что указывает на определяющий вклад радиационно-индуцированной сегрегации в образование этих преципитатов.

Стоит отметить, что результаты исследования сталей 15Х2МФА модификаций А и Б – близких к ОМ ВВЭР-440, но с существенно меньшим содержанием примесей меди и фосфора и более высоким содержанием никеля (0,34 мас.% для мод. А и 0,71 мас.% для мод. Б) после ускоренного облучения при температуре 300°C выявили образование в них преципитатов близкого состава [207,281]. Размеры, численная плотность и объемная доля преципитатов в случае ОМ мод.А с близким содержанием никеля соответствует обнаруженным в ОМ ВВЭР-440 на третьем цикле облучения, а в стали ОМ мод.Б – заметно выше, что связано с более высоким содержанием в ней никеля.

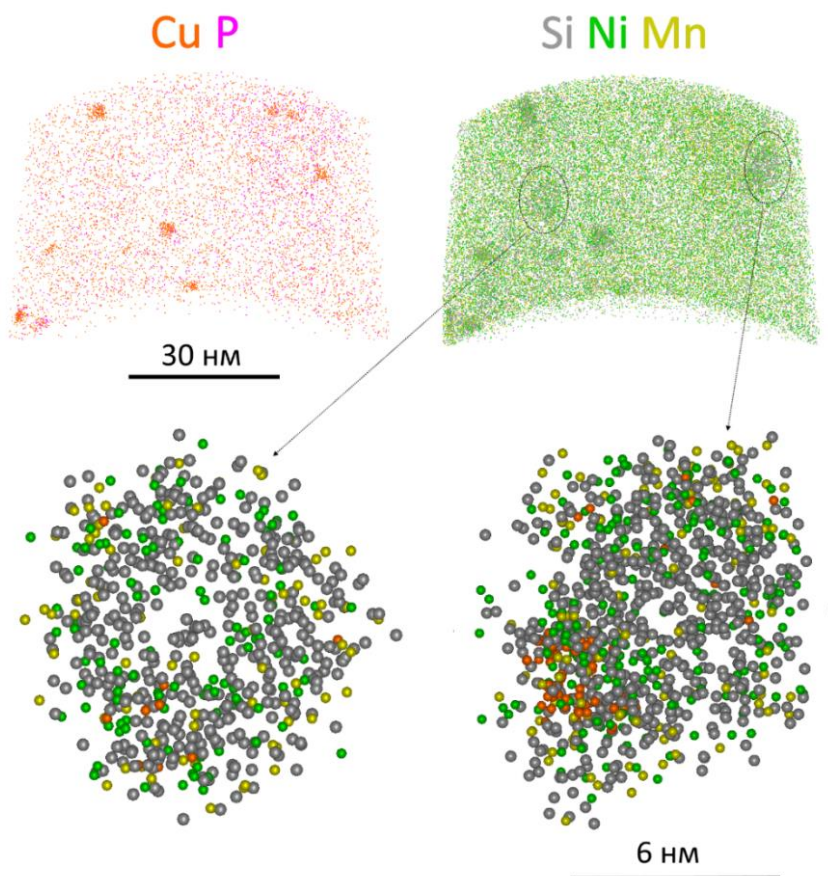


Рисунок 3.10 – АЗТ-карты распределения элементов в образцах ОМ КР ВВЭР-440, демонстрирующие сегрегацию Ni, Si и Mn на дислокационной петле

В стали МШ КР ВВЭР-440 (с содержанием $\text{Cu}=(0,04-0,1)$ ат.%, $\text{P}=(0,03-0,05)$ ат.% и $\text{Ni}\sim 0,2$ ат.% $\text{Mn} (0,7-0,9)$ ат.%) Ni-Si-Mn-обогащенные преципитаты не обнаружены во всем исследованном интервале флюенсов. Это связано с тем, что в МШ с более высокими концентрациями фосфора по мере облучения во всем исследованном диапазоне флюенсов

((17–75)·10²² м²) образуются Cu-P-обогащенные преципитаты, которые являются основными стоками для атомов Si, Ni, Mn. В то же время в ОМ образуются Cu-обогащенные преципитаты, численная плотность которых не изменяется в интервале флюенсов от (20–109)·10²² м^{–2} и значительно ниже, чем в МШ (~2·10²² м^{–3} в ОМ по сравнению с 5–10·10²² м^{–3}). В этой связи стоками для РИС атомов Si, Ni и Mn в ОМ становятся также образованные при облучении комплексы точечных дефектов, в результате чего образуются Si-Ni-Mn-обогащенные преципитаты, тогда как в МШ наличие стоков в виде Cu-P-обогащенных преципитатов большей численной плотности по сравнению с ОМ определяет преимущественную РИС атомов Si, Ni и Mn на них.

3.1.2 Состав преципитатов

На рисунке 3.11 показаны составы преципитатов в исследованных сталях с высоким содержанием Cu. При этом закрытыми символами показаны результаты собственных исследований [278], а открытыми – литературные данные [111,284,285,328,334].

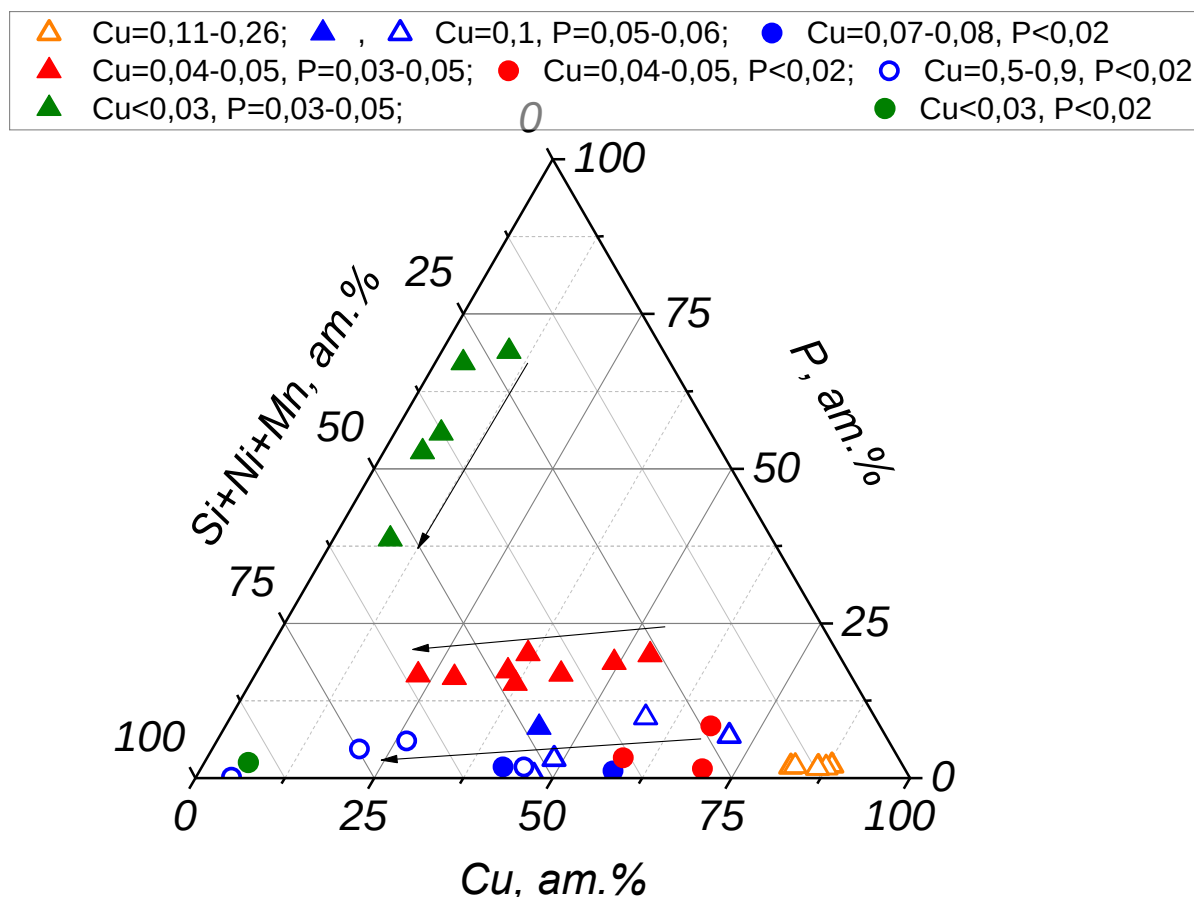


Рисунок 3.11 – Составы преципитатов, образующихся в сталях КР с высоким содержанием меди и низким содержанием никеля (КР ВВЭР-440 и близкие по составу. Стрелками показано увеличение флюенса. Указано содержание элементов Cu и P в матрице к началу облучения в ат.% [278])

Видно, что по мере облучения (увеличения флюенса быстрых нейтронов) происходит снижение содержания Cu и увеличение содержания Ni, Si, Mn. Поскольку плотность

Cu-обогащенных преципитатов быстро выходит на насыщение вследствие исчерпания матричного содержания меди, дальнейшая эволюция преципитатов происходит путем присоединения атомов Ni, Mn и Si, что и приводит к снижению в них концентрации Cu и увеличению концентрации Ni, Mn и Si. При этом в сталях с высоким содержанием как Cu, так и элементов Ni и Mn, медь в Cu-обогащенных преципитатах находится в ядре, тогда как Mn и Ni сосредоточены в оболочке (core-shell structure) [105,107,114,135].

Видно, что по мере облучения происходит снижение темпа накопления Cu-обогащенных преципитатов, что связано со снижением концентрации меди в матрице. На рисунке 3.12 представлено изменение концентрации меди в матрице для сталей КР российского и зарубежных производств с использованием данных из [102,103,111,112,284,292,293,327–329,334,335]. Видно, что для сталей с высоким и низким содержанием меди матричное содержание меди снижается до значений 0,02–0,03 ат. %.

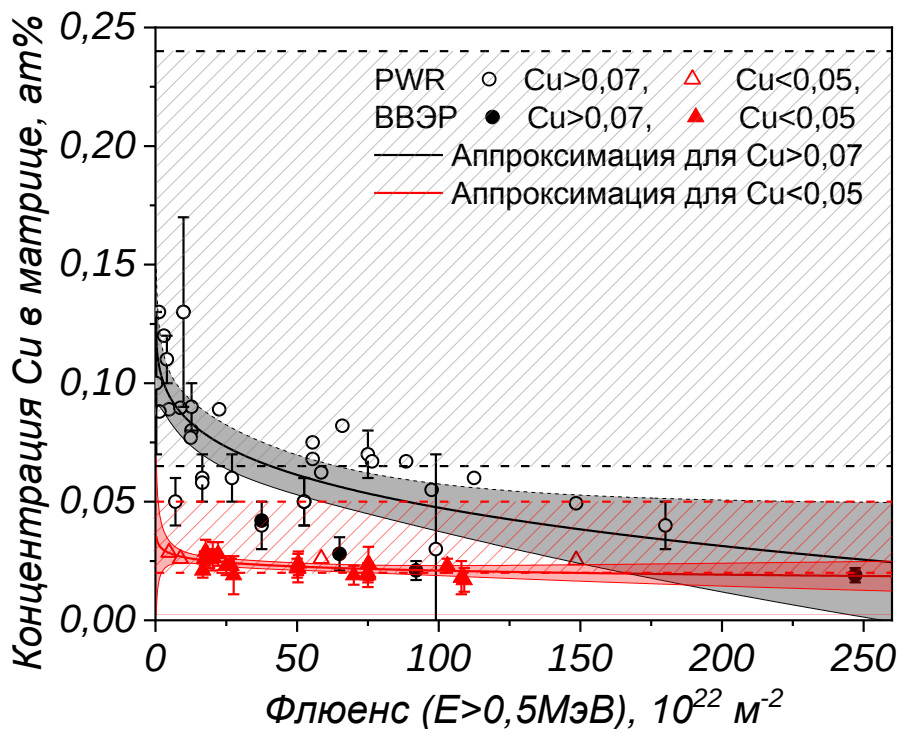


Рисунок 3.12 – Изменение концентрации меди в матрице в процессе облучения в сталях с высоким и низким исходным содержанием меди в матрице. Заштрихованные области показывают исходные значения концентраций меди до облучения [261]

3.1.3 Эффект флакса для Cu-содержащих сталей

Несмотря на отсутствие возможности экспериментального выявления влияния скорости набора дозы на фазообразование в исследованных сталях КР ВВЭР-440 путем прямого сравнения материалов, облученных в условиях, отличающихся только разницей во флаксе, и с одинаковой историей облучения (количество предшествующих циклов «облучение-отжиг»), можно высказать следующие общие соображения, основанные на литературных данных [132]. Харак-

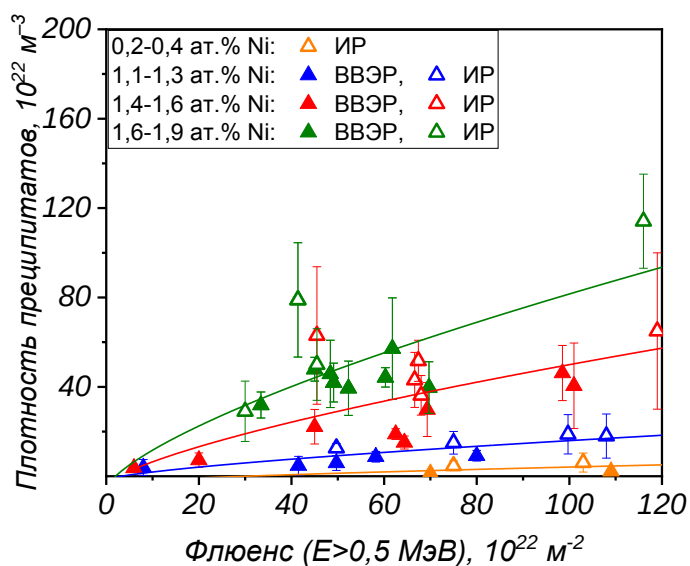
тер влияния флакса для Cu-содержащих сталей, когда образуются преципитаты на основе меди, может отличаться на разных стадиях облучения. Так, эффект флакса должен наблюдаться на начальных этапах облучения, когда образование Cu-обогащенных преципитатов еще не вышло на насыщение. Это связано с природой меднообогащенных преципитатов, для которых большую роль играет термодинамический стимул из-за пересыщения медью твердого раствора α -Fe, и поэтому сокращение времени облучения может значимо сказаться на результирующей объемной доле преципитатов. Для сталей, облученных до высоких флюенсов влияние флакса на параметры Cu-обогащенных преципитатов и их соответствующий вклад в изменение свойств должно отсутствовать в связи с выходом плотности и размера Cu-обогащенных преципитатов на насыщение.

Это было обнаружено экспериментально: для КР ВВЭР-440 была выявлена корреляция между разницей в полученных сдвигах значений критической температуры хрупкости при облучении с низким и высоким флаксами и содержанием меди [336] и отсутствие такой корреляции для фосфора. При этом показано, что при содержании меди в образцах ниже 0,13 мас.% эффект флакса можно не учитывать [336]. В работе [221] исследование эффектов флакса для Cu-содержащих модельных сталей было расширено до скоростей набора дозы $\sim 10^{-5}$ сна/с (ионное облучение). Было показано (экспериментальные результаты и моделирование), что увеличение скорости набора дозы снижает эффективность радиационно-ускоренной диффузии вследствие усиленной рекомбинации точечных дефектов, а также увеличивает скорость баллистического перемешивания, которое приводит к частичному растворению преципитатов [221].

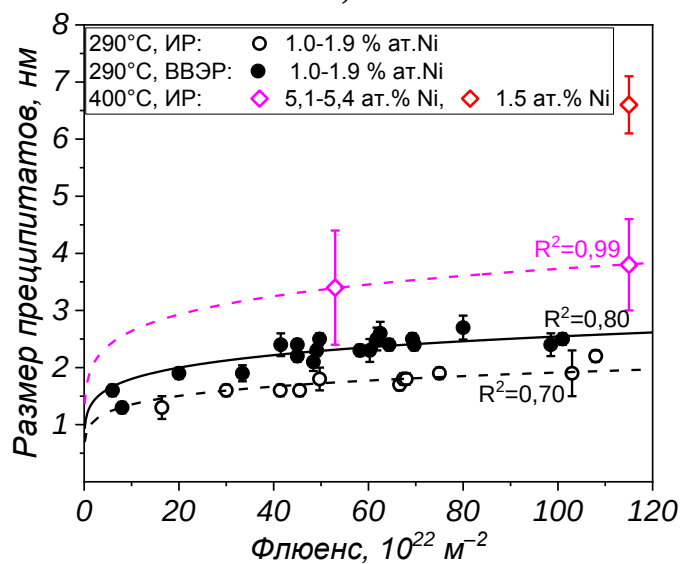
3.2 Закономерности образования Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях с низким содержанием меди

3.2.1 Влияние состава стали и повреждающей дозы (флюенса быстрых нейтронов)

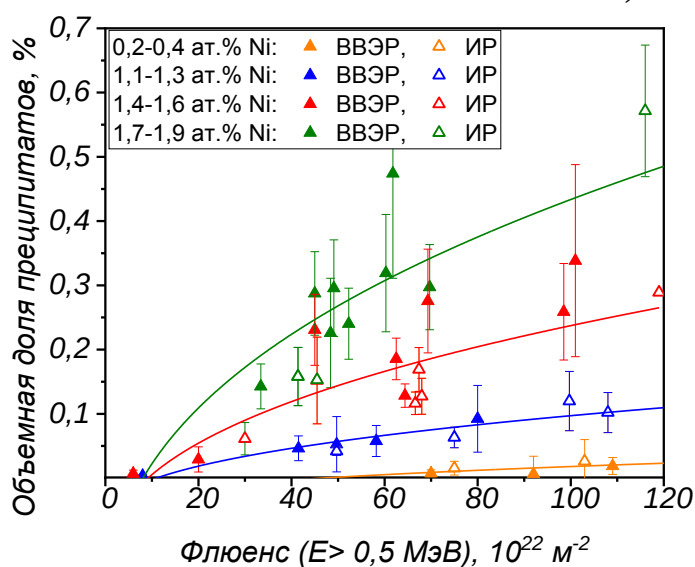
На рисунках 3.14 представлены зависимости плотности, размера и объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в исследованных сталях КР с низким содержанием меди от флюенса быстрых нейтронов. Линиями показаны тенденции изменения параметров преципитатов с увеличением флюенса по результатам обработки данных зависимостью вида $y = A + C_F \cdot F^n$. Наилучшее соответствие получилось при выборе показателя степени 0,7 – для плотности, 0,2 – для размера и 0,4 – для объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов. Коэффициенты аппроксимационных зависимостей представлены в таблице 3.1.



а)



б)



в)

Рисунок 3.13 – Дозовые зависимости параметров Ni–Si–Mn преципитатов в сталях КР ВВЭР с низким содержанием меди, облученных при температуре $\sim 290\text{--}310^\circ\text{C}$: численная плотность (а), размер (б) и объемная доля (в). Линиями показаны аппроксимации зависимостями вида $y=A+C_F \cdot F^n$ [261,306]

Из рисунка 3.13 видно, что по мере облучения в сталях с низким содержанием Cu и более высокими концентрациями Ni происходит накопление Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов. Их размер в исследованных интервалах составов (Ni (0,2–2,0) ат.% и Mn (0,5–1,1) ат.%), по-видимому, не сильно зависит от состава материала и определяется, в основном, параметрами облучения: дозой и скоростью набора дозы. Так, из рисунка 3.13 (б) видно, что размер преципитатов увеличивается с ростом накопленной дозы с тенденцией к насыщению. Тем не менее, для сталей с более низким содержанием Ni и Mn (ОМ КР ВВЭР-1000/1200) и, соответственно, более низкими значениями плотности образующихся Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, характерны несколько более высокие значения размеров преципитатов. Подобное обнаруживали ранее и для ОМ и МШ КР с высоким содержанием меди (ВВЭР-440): размеры преципитатов в образцах ОМ выше при более низкой их плотности по сравнению с МШ [110].

Таблица 3.1 – Коэффициенты дозовых зависимостей параметров преципитатов в сталях КР ВВЭР с низким содержанием меди по результатам собственных АЗТ-исследований

Параметр преципитатов	Содержание Ni в исходной матрице, ат.%	A	C	n	R ²
Плотность	0,2–0,4	-3,10	0,30	0,7	0,48
	1,1–1,3	-1,60	0,70	0,7	0,71
	1,4–1,6	-4,40	2,16	0,7	0,74
	1,6–1,9	-5,50	3,32	0,7	0,36
Объемная доля	0,2–0,4	-0,05	0,01	0,4	0,75
	1,1–1,3	-0,07	0,03	0,4	0,87
	1,4–1,6	-0,15	0,06	0,4	0,76
	1,7–1,9	-0,25	0,11	0,4	0,67
Размер	1,0–1,9, ИР	0	1,05	0,2	0,73
	1,0–1,9, ВВЭР	0	0,78	0,2	0,86
	5,1–5,4, ИР, 400°C	0		0,2	0,99

На рисунке 3.14 представлены распределения Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов по размерам в сталях КР ВВЭР-1000, облученных при близких значениях флакса до различных флюенсов быстрых нейтронов. Видно, по мере увеличения флюенса распределения сдвигаются в сторону больших значений размера. При этом существует два пика в распределении преципитатов по размерам: в области значений ~1,4–1,7 нм и ~2,1–2,5 нм. Это означает, что рост плотности преципитатов происходит за счет образования в процессе облучения преципитатов малых размеров, которые растут по мере увеличения флюенса. Это свидетельствует в пользу радиаци-

онно-индуцированной природы их зарождения на образовавшихся в результате каскадов комплексах точечных дефектов и/или точечных дефектов и растворенных атомов.

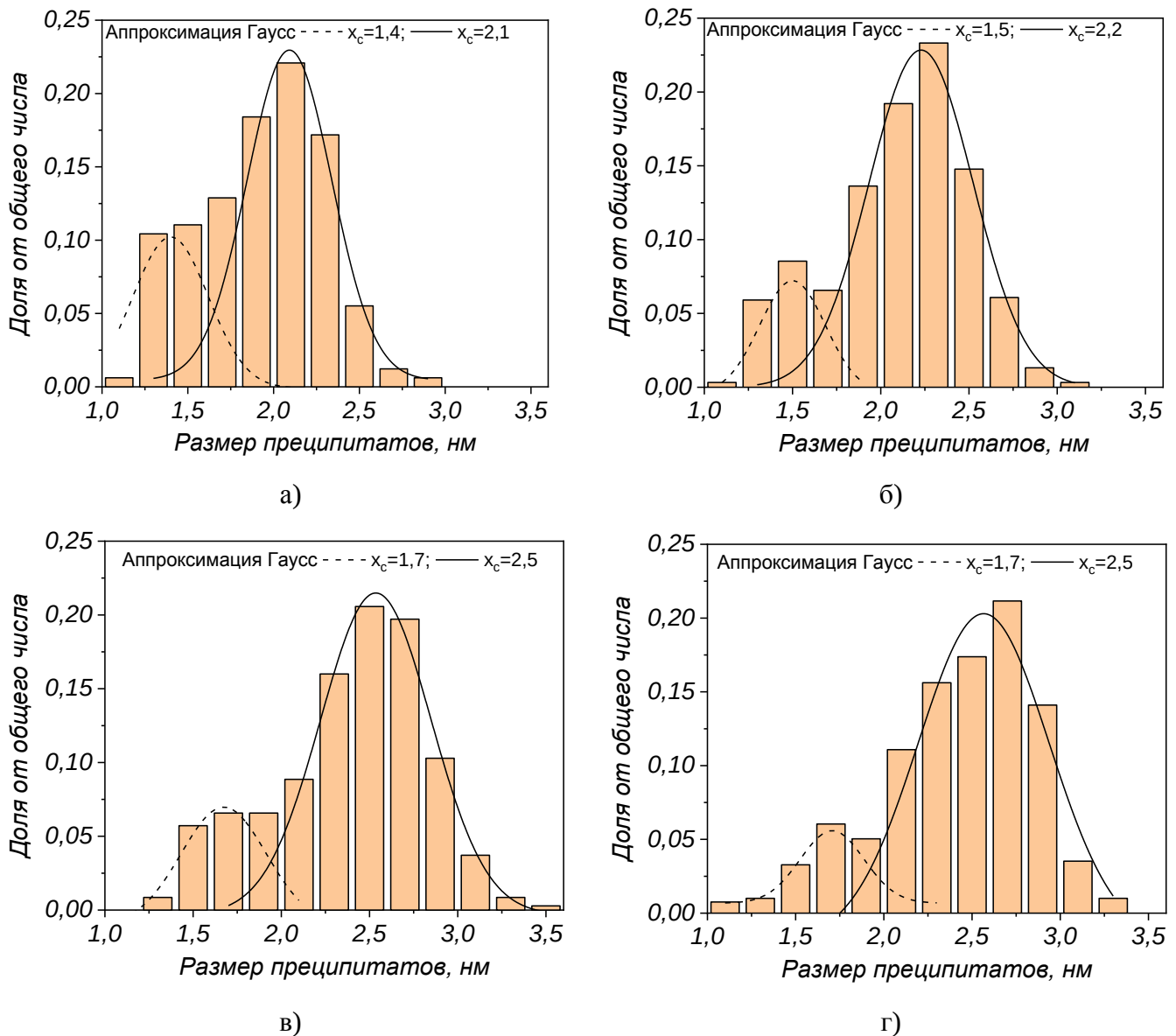


Рисунок 3.14 – Распределение по размерам Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в МШ КР ВВЭР-1000, облученных при флаксе $(8-9) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ до флюенсов: $33,4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (а) $45 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (а) $69,3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (в) $101 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (г)

Параметры Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в исследованных сталях КР зависят от условий облучения: флюенса и флакса быстрых нейтронов (повреждающей дозы и скорости набора дозы). Влияние флакса на параметры образующихся преципитатов будет рассмотрено подробно в разделе 3.2.3. Видно (рисунок 3.14), что для исследованных сталей КР наблюдается дозовая зависимость плотности и объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов. При этом существует инкубационный период образования преципитатов, который, по-видимому, зависит от состава стали. Дозовая зависимость наблюдается для сталей КР всех исследованных составов, однако для сталей с более низкими концентрациями Ni и Mn она выражена слабее из-

за меньших абсолютных значений. По мере облучения темп накопления Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов снижается, однако в исследованном диапазоне флюенсов их плотность и объемная доля не выходят на насыщение. Видно, что плотность и объемная доля преципитатов тем выше, чем выше содержание Ni и Mn в стали (при прочих равных). Так, для сталей ОМ КР ВВЭР-1000/1200 с меньшими значениями концентрации Ni и Mn в стали по сравнению с МШ, плотность Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов значительно ниже.

Как было показано, преципитаты в сталях КР могут зарождаться на видимых стоках (дислокациях, границах зерен и межфазных границах) и в матрице на гомогенно расположенных стоках, неразличимых доступными методами. При этом преципитаты, образованные на дислокациях в результате сегрегации элементов Ni, Mn и Si [337], отличаются несколько большими размерами и большим содержанием фосфора. Зависимости их плотности от состава стали и условий облучения (флюенса и флакса) в исследованных интервалах значений не выявлено (см. Главу 2) и их плотность определяется, в основном, плотностью дислокаций в стали. Оцененная плотность преципитатов на дислокациях в сталях ВВЭР при характерных значениях плотности дислокаций ($\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$) составляет $\sim (2-3) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Плотность преципитатов в матрице увеличивается с ростом флюенса быстрых нейтронов при некотором увеличении размеров и при прочих равных условиях определяется содержанием основных преципитат-образующих элементов.

Поскольку уровень радиационно-индуцированной сегрегации также увеличивается с ростом флюенса и концентрации элементов в стали [29,34], полученные результаты согласуются с механизмом образования преципитатов вследствие радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) на комплексах точечных дефектов, образованных в результате облучения. Так, на начальных стадиях облучения образование преципитатов происходит преимущественно гетерогенно на исходных стоках (дислокации, границы зерен, границы вторых фаз). С увеличением накопленного флюенса происходит накопление преципитатов в матрице, связанное как с увеличением количества мест для зарождения преципитатов в матрице (комплексов точечных дефектов), так и с увеличением уровня РИС никеля, марганца и кремния на этих стоках. При этом чем выше концентрации Ni и Mn в стали, тем выше уровень РИС этих элементов и, соответственно, выше плотность преципитатов на их основе.

Это означает, что механизм зарождения на дислокациях вносит существенный вклад только в случаях низкой плотности преципитатов ($< 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$): в сталях с низкими значениями концентрации преципитат-образующих элементов Ni и Mn (суммарно до 1,5 ат.%, рисунок 3.15) и, соответственно, низким уровнем РИС этих элементов при низком флюенсе быстрых нейтронов; при высокой температуре облучения. Модели, основанные на термодинамике CALPHAD и кинетике радиационно-ускоренной диффузии, также указывают на важную роль гетерогенного

зарождения Ni–Si–Mn преципитатов на дислокациях в сталях с низким и средним содержанием никеля (0,3–0,8) ат. % [157,164]. При высоком содержании Ni и Mn в стали (>2 ат. %) основным механизмом образования Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов является их зарождение в матрице на гомогенно расположенных комплексах точечных дефектов, образованных в каскадах, что соответствует литературным данным (экспериментальным результатам [32,337] и моделированию [157]).

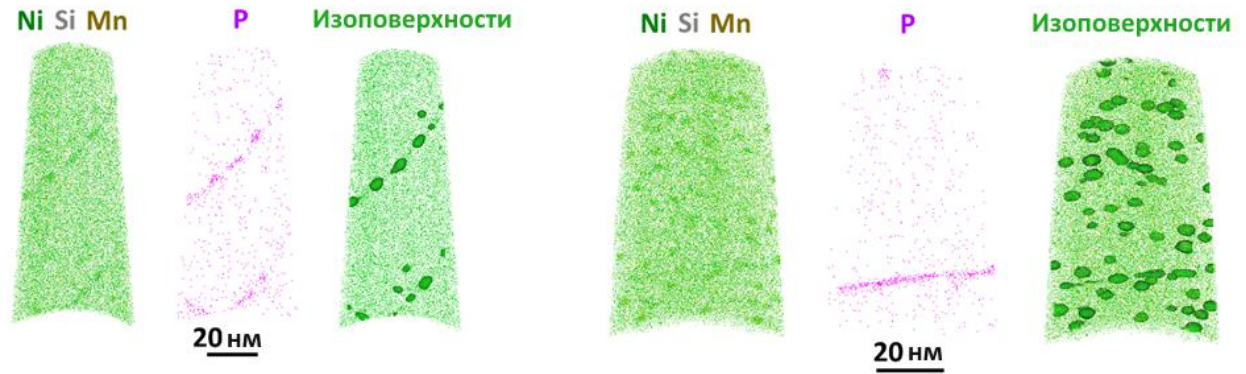


Рисунок 3.15 – 3Д карты распределения атомов в образцах сталей КР со средним (а) и высоким (б) содержанием Ni (ОМ и МШ КР ВВЭР-1000). Преципитаты дополнительно визуализированы изоповерхностями Ni+Si+Mn=9%

Образование преципитатов на основе Ni–Si–Mn приводит к некоторому снижению концентрации этих элементов в матрице. На рисунке 3.16 представлено обеднение матрицы по основным преципитат-образующим элементам (Ni, Si и Mn) в виде $(C_{Ni}+C_{Mn}+C_{Si})_{матр}/(C_{Ni}+C_{Mn}+C_{Si})_{обр}$ в зависимости от объемной доли преципитатов в сталях КР с низким содержанием меди (по результатам собственных исследований и литературных данных). Видно, что заметное обеднение матрицы наблюдается при образовании Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов с объемной долей выше ~0,8%, что было достигнуто в рамках исследовательских программ при флюенсах выше $\sim 2,5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ ($E > 0,5 \text{ МэВ}$) далеко за пределами продленных сроков эксплуатации.

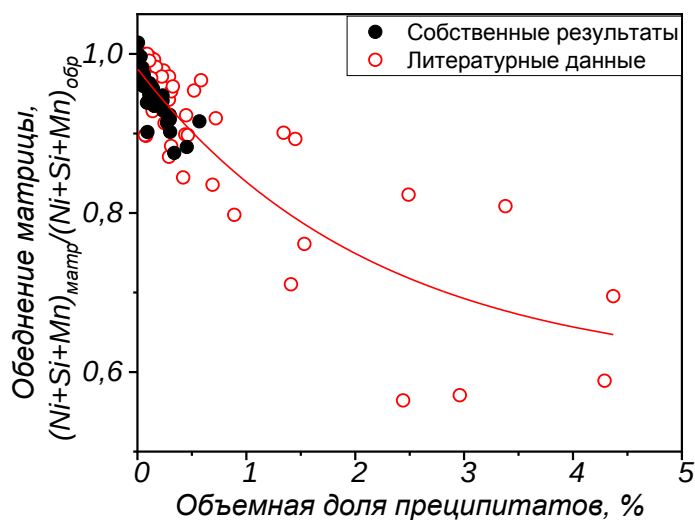


Рисунок 3.16 – Обеднение матрицы по основным преципитат-образующим элементам в сталях КР ВВЭР-1000 [261]

3.2.2 Состав Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в исследованных сталях КР

На рисунке 3.17 представлены результаты определения состава преципитатов в матрице (соотношение основных преципитат-образующих элементов Ni, Si и Mn) в рассматриваемых сталях для образованных в матрице преципитатов (см. таблицу А.1 приложения А).

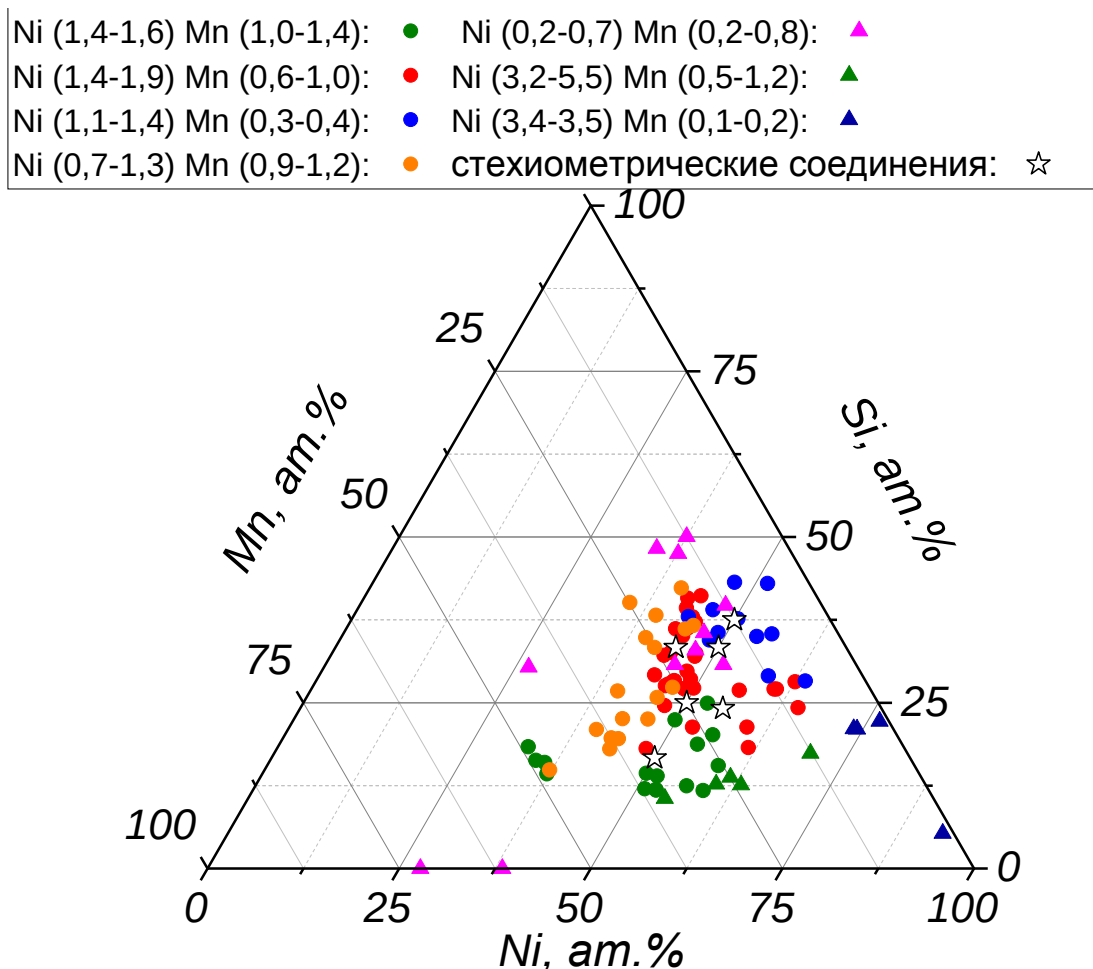
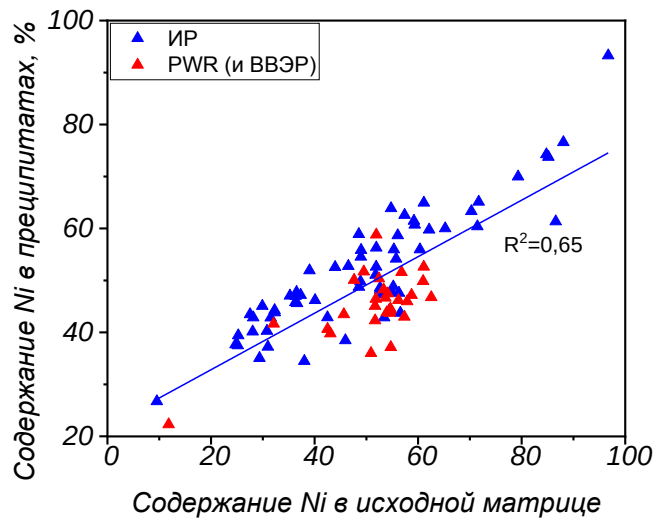
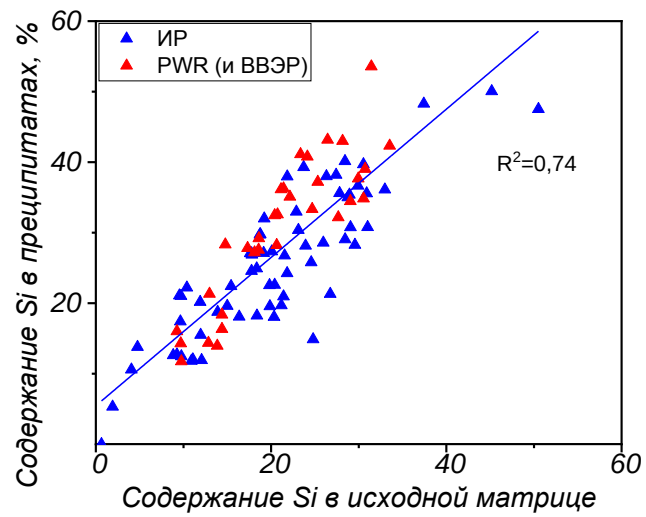


Рисунок 3.17 – Составы Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР с низким содержанием Cu на тройной диаграмме. Указаны также стехиометрические соединения $G(Mn_6Ni_{16}Si_7)$, $\Gamma_2(Mn_2Ni_3Si)$, $Ni_2(Si,Mn)$, $Ni_4Si_3Mn_2$ [207,306]

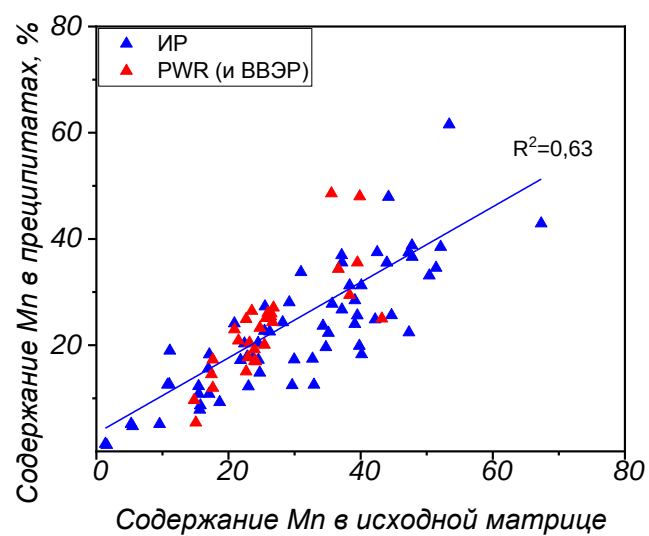
Видно, что составы преципитатов в сталях КР соответствуют области концентраций на тройных диаграммах, близкой к составам равновесных фаз, и коррелируют с содержанием преципитат-образующих элементов в стали (рисунок 3.18). Так, в исследованных сталях КР ВВЭР-1000 составы преципитатов соответствуют для сталей с 1,4–2,0 ат.% Ni – $Ni_4Si_3Mn_2$, а для сталей с 1,0–1,3 ат.% Ni – Ni_4Si_3Mn . Содержание никеля в преципитатах при этом составляет около 50 ат.%, а содержание марганца и кремния варьируется в соответствии с составом материала. Это соответствует результатам, полученным в [32,139,182,285].



а)



б)



в)

Рисунок 3.18 – Корреляция содержания основных преципитат-образующих элементов в преципитатах и в исходной матрице: Ni (а), Si (б) и Mn (в)

Расчеты из первых принципов [292] предсказывают широкий диапазон составов Ni–Si–Mn преципитатов. Для материалов с широким интервалом концентраций никеля и марганца было экспериментально показано, что в зависимости от состава стали могут образоваться преимущественно G ($\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) или Γ_2 ($\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{Si}$) - фазы (для сталей с 0,7–1,6 мас.% Ni, > 1,0 мас.% Mn и 0,4–0,8 мас.% Si) и Ni-силициды в сталях с содержанием Mn до 1 мас.% и содержанием Ni > 1,6 мас. % [32]. При этом фактические составы выделений несколько изменяются в зависимости от состава соответствующего сплава, а наличие кристаллической структуры не подтверждено. В работах [30,86,87,157,163] показана термодинамическая стабильность интерметаллидных G и Γ_2 фаз при температурах 200–400°C, что указывает на наличие термодинамического стимула для кластеризации элементов Mn, Ni и Si в низколегированных ферритных сталях. Однако без облучения их образование обнаружено только на исходных стоках (границах зерен, дислокациях) в сталях с высокими концентрациями Ni и Mn и при очень длительных термических выдержках (в течение $(20-100) \cdot 10^3$ ч при температурах 330–405°C [169]). При рабочих температурах КР одних температурных эффектов недостаточно для образования кластеров и, следовательно, для достижения равновесного состояния. Поэтому на ранних стадиях фазообразования Ni–Si–Mn преципитаты имеют упорядоченную B2 структуру, где Ni занимает позиции в одной субрешетке, а Mn/Si – в другой [87]. При этом Mn и Si могут легко замещать друг друга в соответствии с концентрациями этих элементов в сплаве. При замещении атомов Si внутри преципитата на атомы Mn из матрицы, в преципитате связь Si–Ni заменяется на Mn–Ni, а связь Mn–Fe в матрице замещается на Si–Fe, что, согласно [87], энергетически выгодно.

Это означает, что решающую роль в образовании Ni–Si–Mn преципитатов играет радиационно-индуцированная сегрегация на комплексах точечных дефектов, образованных в каскадах [96,338], и наиболее вероятно, что преципитаты, наблюдаемые в сталях КР, отличающиеся по составу от стехиометрического, являются предвыделениями (промежуточными фазами), которые при очень высоких дозах облучения и/или более высокой температуре могут перейти в равновесные G- или Γ_2 - фазу (а также в случае соответствующего легирования).

3.2.3 Влияние плотности потока быстрых нейтронов

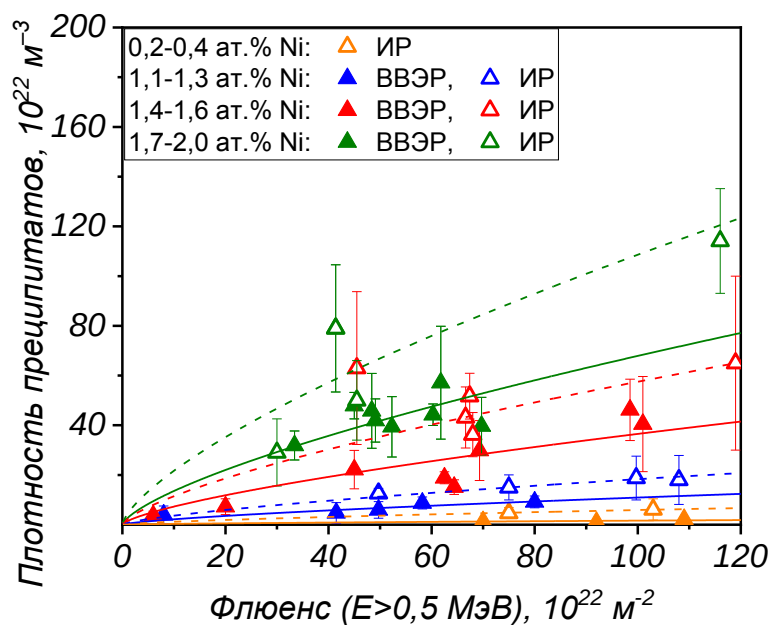
Для обоснования возможности продления срока службы сталей действующих КР и оценки радиационной стойкости перспективных сталей КР необходим опережающий прогноз их поведения и радиационной стойкости, что может быть выполнено только с использованием результатов ускоренного облучения. При этом необходимо понимать влияние скорости набора дозы (плотности потока или флакса быстрых нейтронов) на механические свойства и радиационно-индуцированную микроструктуру, в том числе, на особенности фазообразования. Наличие систематической разницы в результатах, получаемых при ускоренном облучении, по сравнению

с облучением в условиях, характерных для действующих КР, принято называть «эффектом флакса» [216,218]. В данном разделе выполнено исследование влияния флакса на фазообразование сталей по результатам собственных АЗТ-исследований и литературных данных.

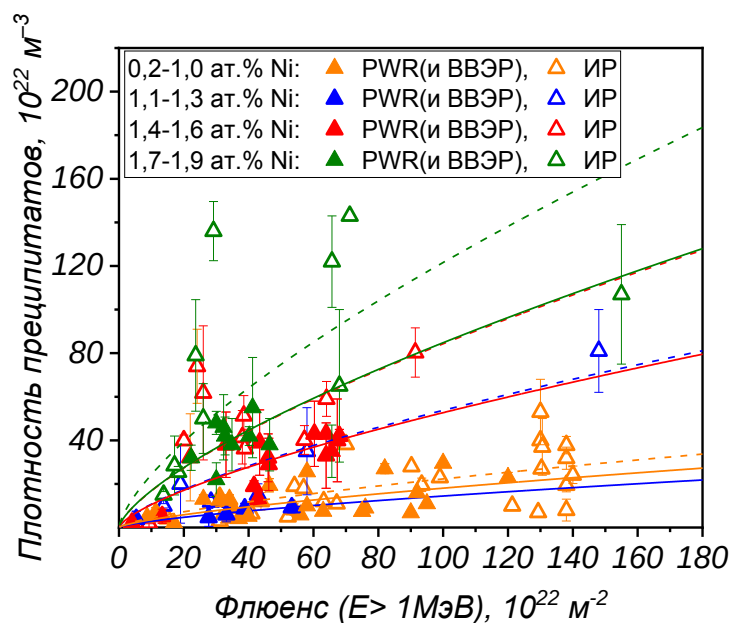
На рисунках 3.19, 3.20 и 3.21 представлены дозовые зависимости параметров Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР ВВЭР и PWR с низким содержанием меди, облученных в энергетических и исследовательских реакторах. При этом при сравнении из накопленной базы данных результатов АЗТ-исследований были исключены данные для модельных сталей со сверхвысокими/сверхнизкими значениями преципитат-образующих элементов Ni, Si и Mn, поскольку они не были облучены в энергетических реакторах и для них не может быть выявлено влияние флакса. Интервалы флаксов составили $\sim(6-20) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ для энергетических реакторов и $1,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ для исследовательских реакторов ($E > 1 \text{ МэВ}$).

Поскольку плотность преципитатов зависит от содержания преципитат-образующих элементов в матрице к началу облучения, при анализе результатов для сталей КР ВВЭР (собственные данные) данные были разбиты на группы по содержанию Ni в матрице к началу облучения: очень низкий Ni $< 0,4 \text{ ат.}\%$ (к ним добавлены стали КР ВВЭР-440), низкий Ni – в интервале $(0,6-1,3) \text{ ат.}\%$, средний Ni – в интервале $(1,4-1,6) \text{ ат.}\%$ и высокий Ni – в интервале $(1,7-2,0) \text{ ат.}\%$. Это же разделение было сохранено и при анализе интегральной базы данных: очень низкий Ni $(0,2-1,0) \text{ ат.}\%$, низкий Ni $(1,1-1,3) \text{ ат.}\%$, средним Ni $(1,4-1,6) \text{ ат.}\%$ и высоким Ni $(1,7-2,0) \text{ ат.}\%$. Содержание Mn (в исходной матрице) при этом изменялось в интервалах $(0,3-1,5) \text{ ат.}\%$ соответственно.

Линиями на рисунках обозначены результаты обработки данных зависимостями вида $y = C_F \cdot F^n$: сплошными – относящиеся к облучению в энергетических реакторах в рамках программ образцов-свидетелей, а пунктирными – к ускоренному облучению в исследовательских реакторах.



а)



б)

Рисунок 3.19 – Численные плотности Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР с низким содержанием меди и различным содержанием Ni и Mn в матрице к началу цикла облучения: результаты собственных исследований (а) и обобщение с литературными данными (б) [261,306]

Коэффициенты аппроксимационных зависимостей плотности Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР BBЭР и PWR, облученных в энергетических и исследовательских реакторах вида $y = C_F \cdot F^n$ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Коэффициенты дозовых зависимостей параметров преципитатов в сталях КР ВВЭР и РWR с низким содержанием меди по результатам

Группа по Ni*, ат.%	Реактор	C	n	R ²
0,2–0,4	ВВЭР	0,07	0,7	0,35
0,2–0,4	ИР-8	0,23	0,7	0,98
0,2–1,0	РWR и ВВЭР	0,78	0,7	0,50
0,2–1,0	ИР	0,89	0,7	0,34
1,1–1,3	ВВЭР	0,43	0,7	0,64
1,1–1,3	ИР-8	0,73	0,7	0,83
1,1–1,3	РWR и ВВЭР	0,58	0,7	0,66
1,1–1,3	ИР	2,14	0,7	0,88
1,4–1,6	ВВЭР	1,45	0,7	0,79
1,4–1,6	ИР-8	2,29	0,7	0,65
1,4–1,6	РWR и ВВЭР	2,10	0,7	0,68
1,4–1,6	ИР	3,36	0,7	0,57
1,7–2,0	ВВЭР	2,70	0,7	0,74
1,7–2,0	ИР-8	4,32	0,7	0,68
1,7–2,0	РWR и ВВЭР	3,38	0,7	0,21
1,7–2,0	ИР	4,84	0,7	0,35

Примечание – * содержание Ni в исходной матрице

Видно, что увеличение скорости набора дозы приводит к увеличению плотности образующихся Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях с низким содержанием меди, применяемых в энергетических реакторах. При этом эффект тем значимее, чем выше абсолютное значение плотности преципитатов, т.е. чем больше содержание преципитат-образующих элементов Ni (и Mn). Это означает, что для сталей с низким содержанием преципитат-образующих элементов (например, ОМ КР ВВЭР-1000/1200) разница в плотности преципитатов при облучении с разным флаксом незначительна [306].

Выявленные тенденции для сталей российского производства сохраняются и при обобщении с литературными данными, однако значения R² ниже, что связано как с особенностями интерпретации результатов АЗТ-исследований, полученных различными пользователями, так и со значительным расширением интервалов составов, флюенсов и флаксов для исследованных сталей. В частности, разбиение на группы по Ni в случае сталей ВВЭР также учитывает и Mn, поскольку для сталей КР ВВЭР с содержанием Ni (0,2–1,3) ат.% содержание Mn составляет ~0,4 ат.%, а для сталей с высоким содержанием Ni содержание Mn также слабо варьируется и находится в пределах (0,8–0,9) ат.% в исходной матрице.

Полученные результаты согласуются как с результатами проведенных ранее экспериментальных исследований [146,147,214,216,218,295,339–341] методами АЗТ, малоуглового нейтронного рассеяния и позитронно-аннигиляционной спектроскопии. С учетом результатов моделирования [342], показывающих увеличение количества комплексов точечных дефектов при облучении FeNiMn сплава при 300 °С с увеличением скорости набора дозы, полученные результаты подтверждают предположение, что такие комплексы точечных дефектов становятся центрами зарождения преципитатов. Это означает, что с увеличением скорости набора дозы происходит увеличение количества мест для зарождения преципитатов, что приводит к увеличению их численной плотности [306]. В этом смысле увеличение факса действует как снижение температуры облучения.

На рисунке 3.20 представлены дозовые зависимости размера Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР, облученных с различным факсом, а в таблице 3.3 – коэффициенты аппроксимационных зависимостей.

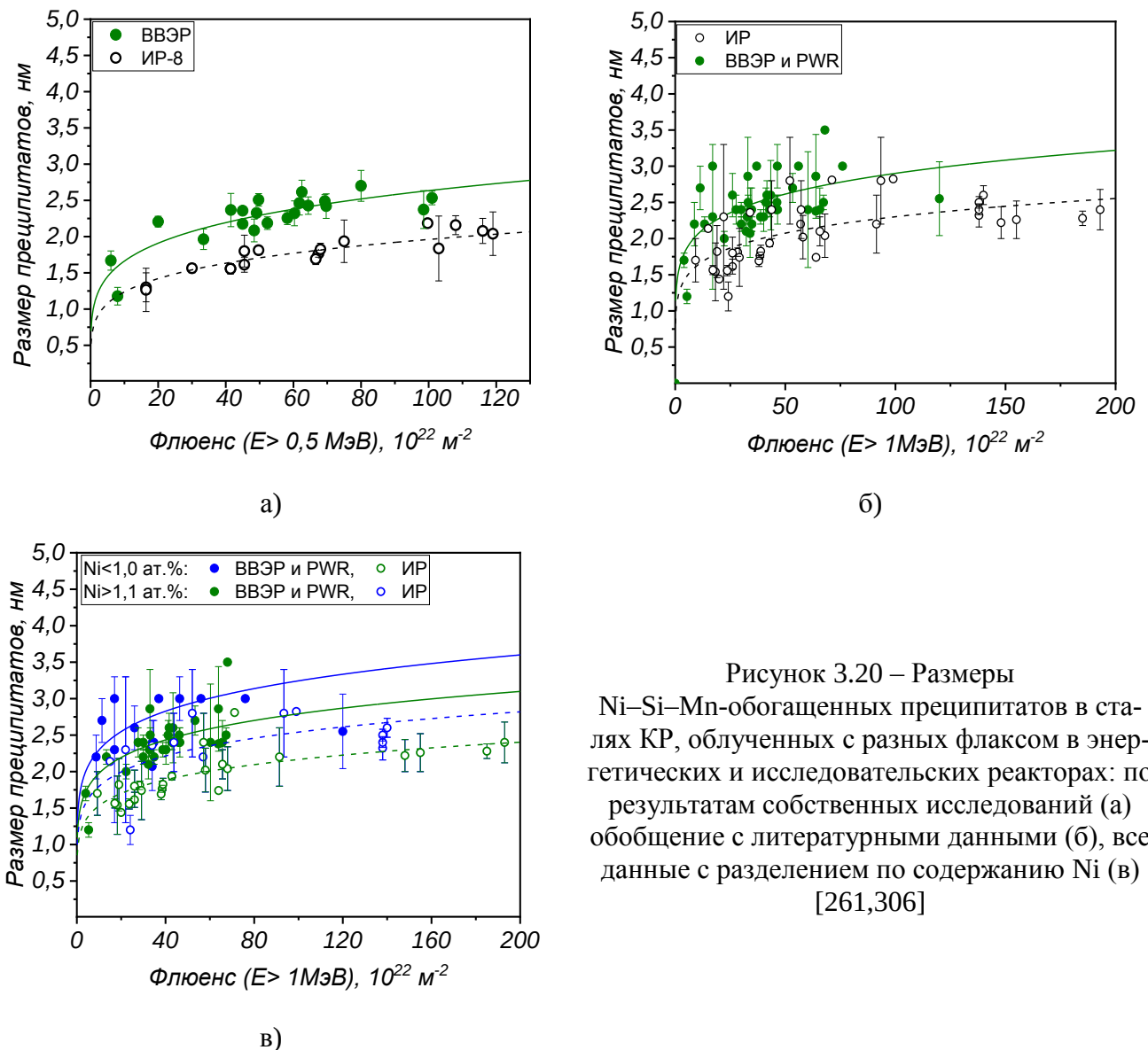


Рисунок 3.20 – Размеры Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР, облученных с разным факсом в энергетических и исследовательских реакторах: по результатам собственных исследований (а) обобщение с литературными данными (б), все данные с разделением по содержанию Ni (в) [261,306]

Таблица 3.3 – Коэффициенты дозовых зависимостей размера преципитатов в сталях КР ВВЭР и PWR с низким содержанием меди

Ni*, ат.%	Реактор	C _F	n	R ²
0,2–2,0	ВВЭР	0,78	0,2	0,86
0,2–2,0	ИР-8	1,05	0,2	0,73
0,2–2,0	PWR и ВВЭР	1,15	0,15	0,43
0,2–2,0	ИР	1,45	0,15	0,32
0,2–1,0	PWR и ВВЭР	1,63	0,15	0,27
1,1–2,0	PWR и ВВЭР	1,40	0,15	0,54
0,2–1,0	ИР	1,27	0,15	0,26
1,1–2,0	ИР	1,09	0,15	0,59

Примечание – * Содержание Ni в исходной матрице

Из рисунка 3.20 видно, что облучение сталей КР в исследовательских реакторах (с большим флаксом) приводит к образованию преципитатов значительно меньшего размера. Стоит отметить, что, как было показано в Главе 2, размер преципитатов по результатам АЗТ-исследований сильно зависит от способа его определения и поэтому может существенно различаться при определении различными пользователями [255–257]. Поэтому при сохранении общих закономерностей для результатов собственных исследований коэффициенты детерминации существенно выше по сравнению с обработкой интегральной базы данных. Обращает на себя внимание (рисунок 3.20 (в)), что для сталей с низким содержанием Ni (до 1 ат.%) размеры преципитатов несколько выше по сравнению со сталями с большим содержанием Ni (больше 1,1 ат.%). При более низком содержании Ni, по-видимому, образование зародышей преципитатов затруднено по сравнению со сталями с более высоким его содержанием, о чем свидетельствует более низкая плотность преципитатов. Поэтому в случае низкого содержания Ni меньшее количество стоков являются эффективными для РИС атомов преципитат-образующих элементов, что приводит к большему размеру преципитатов при меньшей их плотности (см. раздел 3.4).

Размер преципитатов при облучении с высоким флаксом существенно меньше, поскольку при высоком флаксе достижение высоких доз происходит при малой термической компоненте (малое время облучения при рабочей температуре КР), что в результате приводит к образованию преципитатов меньшего размера по сравнению с низким флаксом.

При реальном облучении в энергетических реакторах создание той же дозы требует большего времени, что подразумевает большее влияние термической составляющей – и, таким образом, образуются преципитаты меньшей численной плотности, но большего размера. Это согласуется с литературными данными, полученными методами АЗТ, МУРН и ПАС для сталей КР PWR [146,147,211,214,218,295,339–341].

На рисунке 3.21 дозовые зависимости объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в рассматриваемых сталях КР, облученных с различным флаксом. На рисунках 3.21 (а, б) представлена обработка различными зависимостями для сталей КР, облученных в энергетических (сплошные линии) и исследовательских (пунктирные линии) реакторах, а на рисунках 3.21 (а, б) – едиными зависимостями. Коэффициенты аппроксимационной зависимости $y=A+C_F \cdot F^n$ объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов от флюенса представлены в таблице 3.4. Полученные значения объемной доли преципитатов лучше всего описываются с показателем степени 0,4. При этом значения объемной доли преципитатов в сталях КР с близкими составами, облученными с разной плотностью потока быстрых нейтронов в интервале флаксов ($5 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{18}$) $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ описываются одними зависимостями.

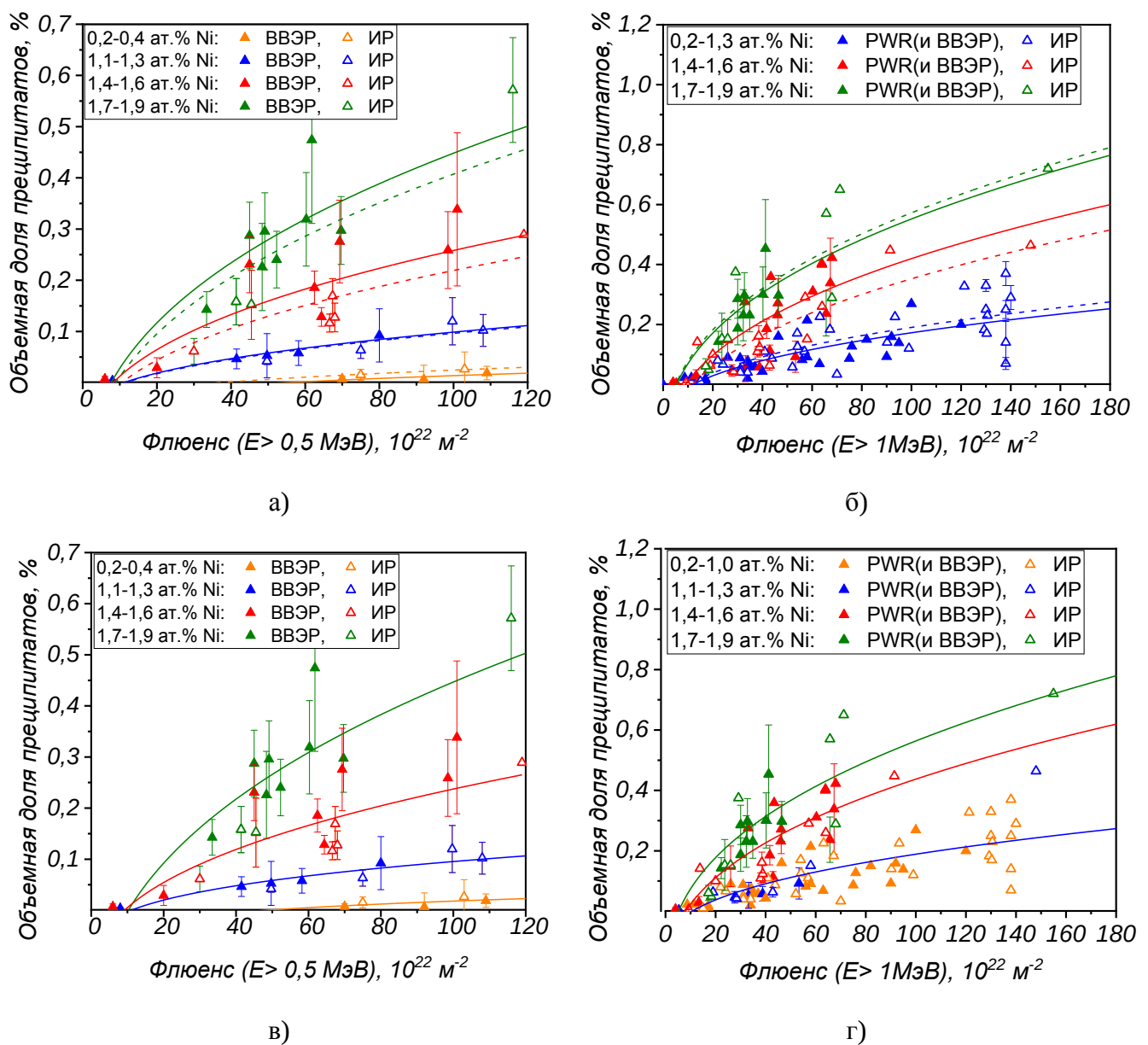


Рисунок 3.21 – Объемная доля Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР, облученных с разных флаксом в энергетических и исследовательских реакторах: для результатов собственных исследований сталей ВВЭР (а, в) и для интегральной базы данных (б, г) [261,306]

Видно (рисунок 3.21), что результирующие значения объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов для сталей с близкими содержаниями Ni и Mn при облучении с различным флаксом в энергетических и исследовательских реакторах в интервале флаксов ($5 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{18}$) $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ значимо не отличаются, поскольку описанные выше эффекты увеличения плотности преципитатов при увеличении флакса компенсируются уменьшением их размера. При этом более несколько низкие значения объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР ВВЭР случае облучения в ИР-8 для групп с содержанием Ni (1,4–1,6) и (1,7–2,0) ат.% связаны с более низкими значениями концентрации Ni в исходной матрице исследованных образцов, облученных в реакторе ИР-8. Так, интервалы содержания Ni в матрице соответствуют (1,47–1,59) и (1,67–1,8) ат.% и (1,37–1,65) и (1,72–1,94) ат.% для образцов после облучения в исследовательском и энергетических реакторах, соответственно.

Таблица 3.4 – Коэффициенты аппроксимационной зависимости объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов от флюенса $y=A+C_F \cdot F^n$

Ni*, ат.%	Реактор	A	C _F PWR/ИР	n	R ² (PWR)	R ² (ИР)	R ² (PWR+ИР)
0,2–0,4	ВВЭР и ИР-8	-0,05	0,010/0,012	0,4	0,56	0,97	0,75
1,1–1,3	ВВЭР и ИР-8	-0,07	0,027/0,026	0,4	0,92	0,74	0,87
0,2–1,3	PWR и ИР	-0,13	0,048/0,051	0,4	0,57	0,53	0,60
1,4–1,6	ВВЭР и ИР-8	-0,15	0,065/0,059	0,4	0,82	0,65	0,76
1,4–1,6	PWR и ИР	-0,26	0,108/0,097	0,4	0,60	0,81	0,76
1,7–2,0	ВВЭР и ИР-8	-0,25	0,111/0,104	0,4	0,45	0,79	0,67
1,7–2,0	PWR и ИР	-0,25	0,127/0,130	0,4	0,47	0,77	0,74

Примечание – * содержание Ni в исходной матрице

Объемная доля преципитатов зависит от содержания преципитат-образующих элементов. На рисунке 3.21 приведена зависимость объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов от содержания преципитат-образующих элементов в исходной матрице для исследованных сталей КР с низким содержанием Си.

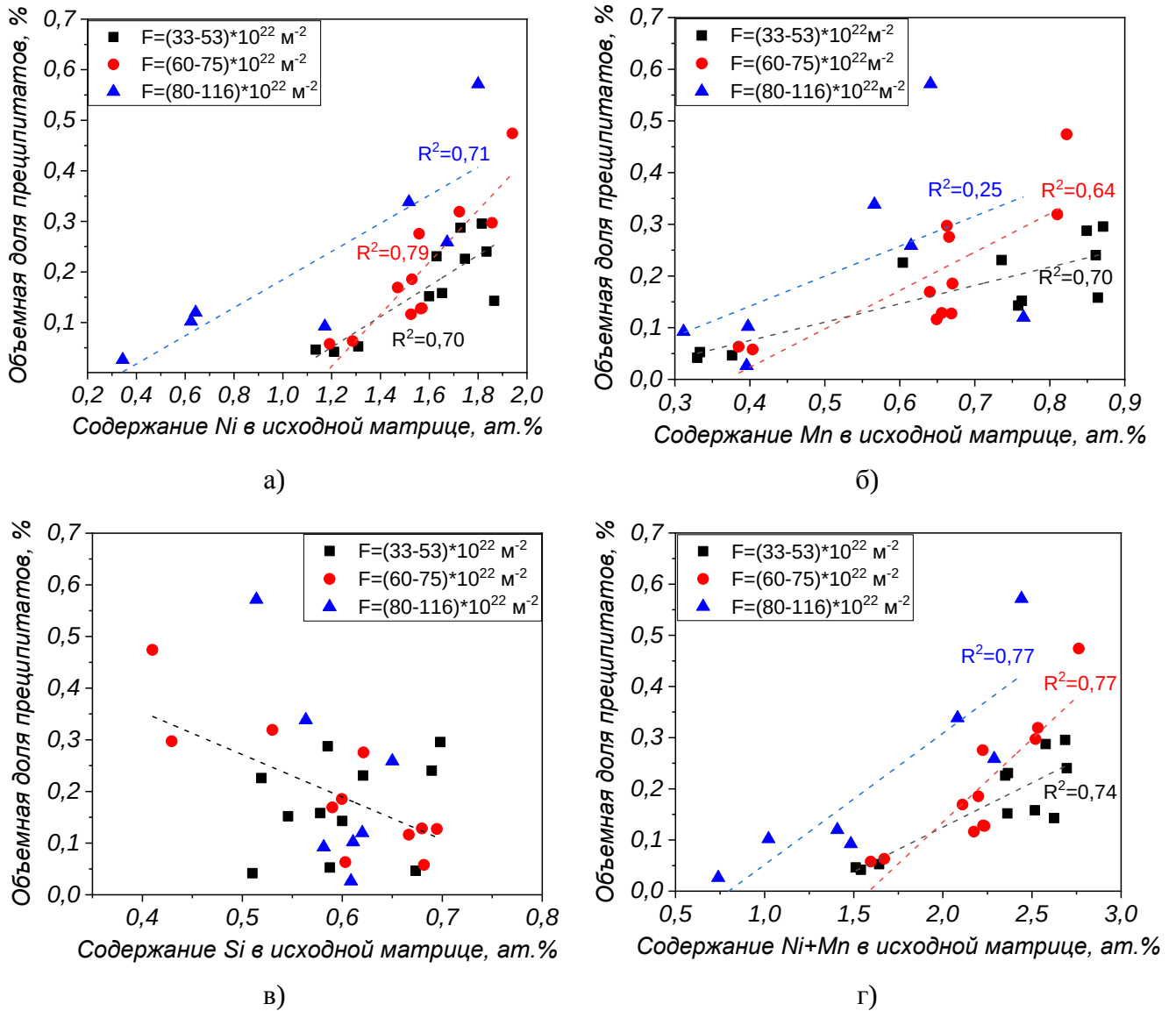


Рисунок 3.22 – Зависимость объемной доли преципитатов на основе Ni–Si–Mn в сталях КР ВВЭР от содержания основных преципитат-образующих элементов в исходной матрице стали: Ni(а), Mn(б), Si (в), Ni+Mn (г) [261]

Несмотря на различие в накопленном флюенсе, который существенно влияет на значения объемной доли преципитатов, видно (рисунок 3.21), что объемная доля преципитатов коррелирует с концентрациями Ni и Mn в стали. При этом результаты были разбиты на 3 группы по флюенсу. Корреляция между концентрацией Ni и Mn и численной плотностью и объемной долей преципитатов, и, как следствие, радиационным упрочнением, была показана в многочисленных работах (например, [187,281,343–345]). Хотя на рисунке 3.21 видна тенденция к снижению объемной доли преципитатов с увеличением концентрации Si, его концентрация в матрице исследованных сталей КР меняется в узких пределах (по сравнению с Ni и Mn) и его влияние не так очевидно. Тем не менее, в работах [346,347] было показано, что в пределах характерных для сталей КР концентраций Si (0,4–1,2 ат.%) увеличение его содержания способствует снижению

радиационного охрупчивания, в связи с чем в аналитических зависимостях радиационного охрупчивания содержание Si входит со знаком минус [333]:

$$\Delta T_F = A_F \cdot \left(\frac{F}{F_0}\right)^n, A_F = \alpha_1 \exp(\alpha_2 C_{\text{эКВ}}), \text{ где } C_{\text{эКВ}} = C_{\text{Ni}} + C_{\text{Mn}} - \alpha C_{\text{Si}} \quad (3.1)$$

Для выявления дозовых зависимостей численной плотности и объемной доли преципитатов из-за больших различий в составе по Ni и Mn значения нормировали на химический фактор – концентрацию преципитат-образующих элементов в стали $f(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Si})$. При выборе нормирующего коэффициента был учтен синергетический эффект Ni и Mn на образование Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, который был выявлен при исследовании сталей КР с широкими диапазонами легирования по Ni (0,22–3,29 мас.%) и Mn (0,08–1,52 мас.%) [32,348]. Было показано, что в сталях КР с высоким содержанием Ni и низким содержанием Mn (и наоборот) плотность Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов существенно ниже по сравнению со сталями с высоким содержанием Ni и Mn при одинаковой суммарной концентрации этих элементов.

В таблице 3.5 приведены коэффициенты детерминации при использовании различных значений C_F в дозовой зависимости объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР $y = C_F \cdot F^n$ (с учетом результатов для отдельных образцов).

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов детерминации зависимости нормированной объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов от накопленного флюенса $y = C_F \cdot F^n$ при выборе различных коэффициентов C_F

	C_F	$R^2_{\text{ВВЭР}}$	$R^2_{\text{ВВЭР\&PWR}}$	$R^2_{\text{ВВЭР\&PWR\&мод}}$
		n=174	n=274	n=348
1	Ni²+Mn²+NiMn	0,858	0,741	0,801
2	Ni ² +Mn ² + Si ² +NiMn	0,852	0,739	0,797
3	Ni ² +Mn ² + Si ² +2NiMn	0,843	0,740	0,808
4	Ni²+0,7Mn²+NiMn	0,851	0,742	0,795
5	(Ni+0,8Mn) ²	0,843	0,728	0,782
6	(Ni+Mn) ²	0,827	0,712	0,761
7	2Ni ² +Mn ² +NiMn	0,829	0,712	0,683
8	Ni ² +Mn ²	0,834	0,701	0,763
9	NiMn	0,884	0,397	0,612

Продолжение таблицы 3.5.

	C_F	$R^2_{\text{ВВЭР}}$	$R^2_{\text{ВВЭР\&PWR}}$	$R^2_{\text{ВВЭР\&PWR\&мод}}$
		n=174	n=274	n=348
10	NiMn/Si	0,907	0,159	0,140
11	Ni+Mn+Si	0,638	0,630	0,507
12	Ni+Mn	0,717	0,611	0,528

Примечания:

1. $R^2_{\text{ВВЭР}}$ – для собственных результатов для сталей КР ВВЭР;
2. R^2_{PWR} – обобщение с литературными данными для сталей КР ВВЭР и PWR ;
3. $R^2_{\text{ВВЭР\&PWR\&мод}}$ – интегральная база данных, включающая модифицированные стали.

Видно, что для сталей КР ВВЭР в более узких интервалах легирования (Ni=0,34–2,03, Mn=0,30–0,95, Si=0,32–0,68 ат.%) для большинства выбранных коэффициентов C_F значения R^2 выше 0,8. При этом для интегральной базы данных (содержание элементов в исходной матрице Ni=0,19–3,55, Mn=0,05–1,64, Si=0,07–1,06 ат.%) наибольшие значения R^2 получаются при учете синергического влияния Ni и Mn (произведения концентраций Ni и Mn). Поскольку добавление Si не улучшает R^2 , но усложняет интерпретируемость, этот член был исключен.

Для упрощения химический фактор C_F был выбран в виде $C_F = \text{Ni}^2 + \text{Mn}^2 + \text{Ni} \cdot \text{Mn}$.

Тогда общий вид аналитических зависимостей для сталей с низким содержанием меди $y = A + C_F \cdot F^n$ примет вид:

Плотность преципитатов:

$$N_d = A + (b_0 + b_1 \text{Ni}^2 + b_2 \text{Mn}^2 + b_{12} \text{NiMn}) F^\alpha \varphi^\gamma$$

Объемная доля преципитатов:

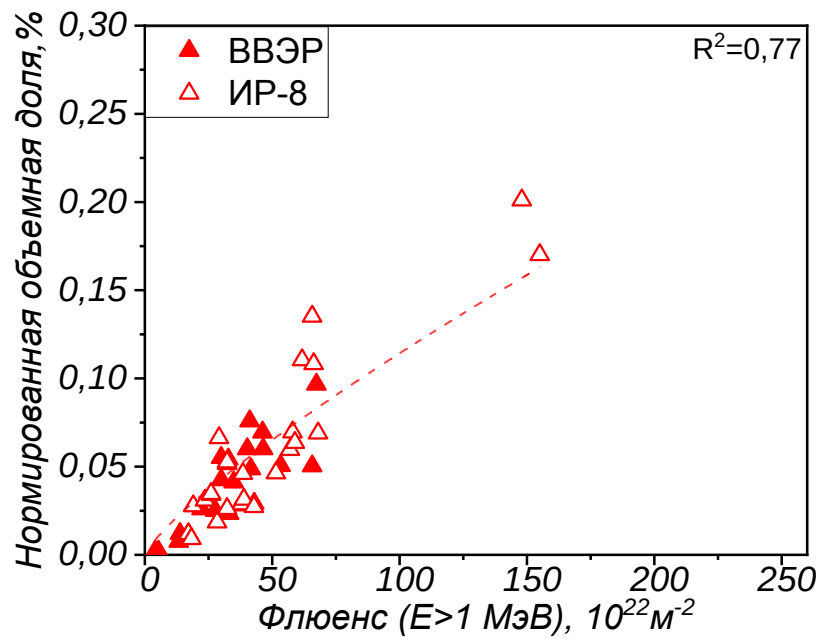
$$v_f = A + (b_0 + b_1 \text{Ni}^2 + b_2 \text{Mn}^2 + b_{12} \text{NiMn}) F^\alpha$$

Размер преципитатов:

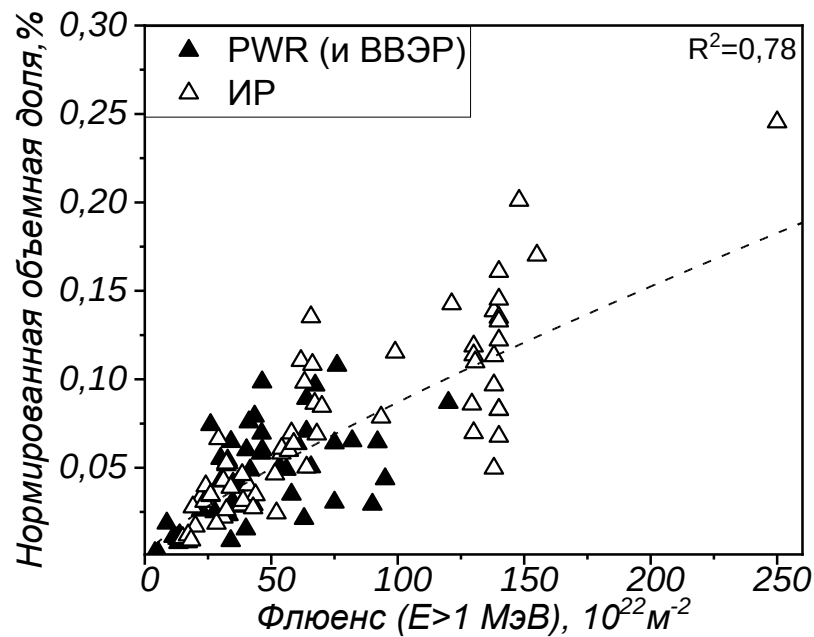
$$D = b_{0d} + b_{1d} \ln F + b_{2d} \ln \varphi + b_{3d} \ln N$$

Такой вид зависимости размера учитывает влияние флакса и флюенса и не учитывает в явном виде влияние состава, но при этом учитывает зависимость от плотности преципитатов.

На рисунке 3.23 представлены нормированные значения объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в исследованных сталях КР ВВЭР и PWR с использованием коэффициентов нормировки, дающих максимальные значения R^2 .



а)



б)

Рисунок 3.23 – Нормированные значения объемной доли преципитатов в сталях КР на концентрацию преципитат-образующих элементов в матрице: собственные результаты (а) и обобщение с литературными данными (б)

Согласно модели дисперсного барьерного упрочнения [152] увеличение предела текучести пропорционально квадратному корню из произведения численной плотности и размера преципитатов ($\sqrt{N_d \cdot d}$). На рисунке 3.24 представлены значения квадратного корня из произведения нормированных значений численной плотности и размера преципитатов для рассматриваемых в данной работе материалов, облученных с разным флюксом.

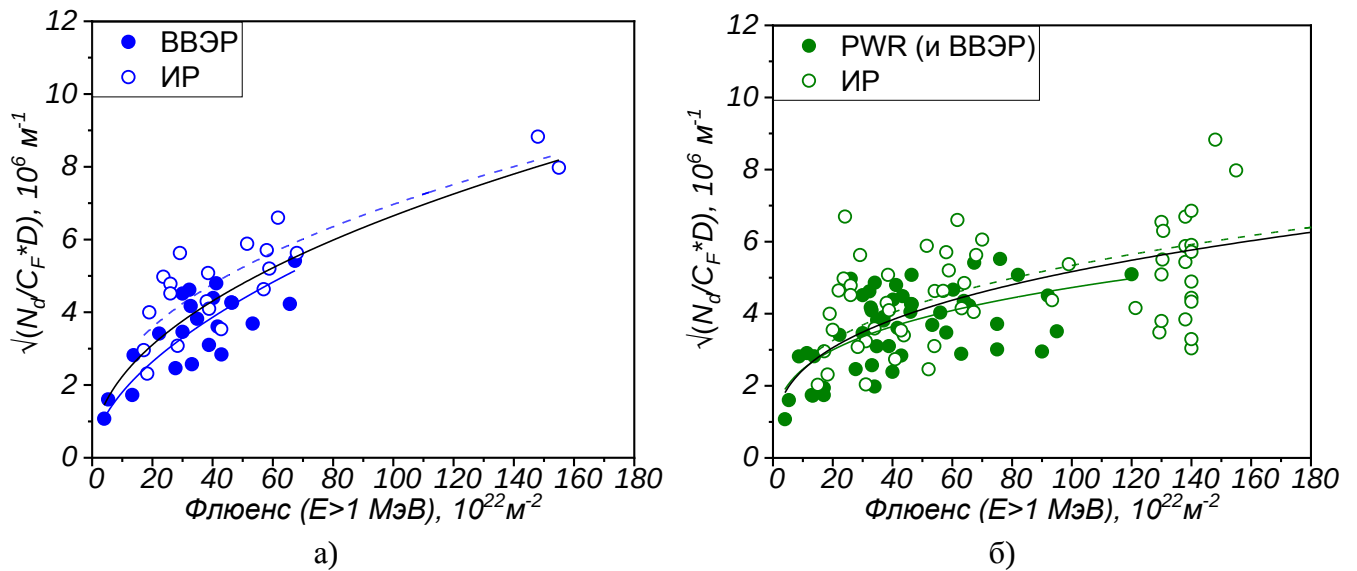
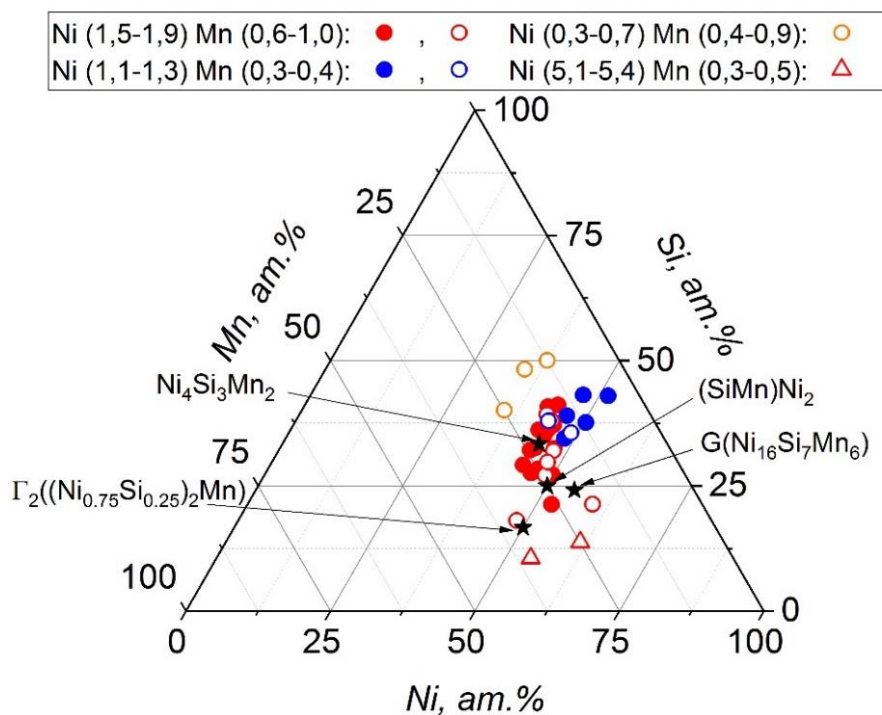


Рисунок 3.24 – Значения квадратного корня из произведения нормированной численной плотности и размера преципитатов для сталей КР ВВЭР и PWR, облученных с различным флаксом: собственные результаты (а) и обобщение с литературными данными (б). Линиями показаны аппроксимации зависимостями вида $y=A \cdot F^n$

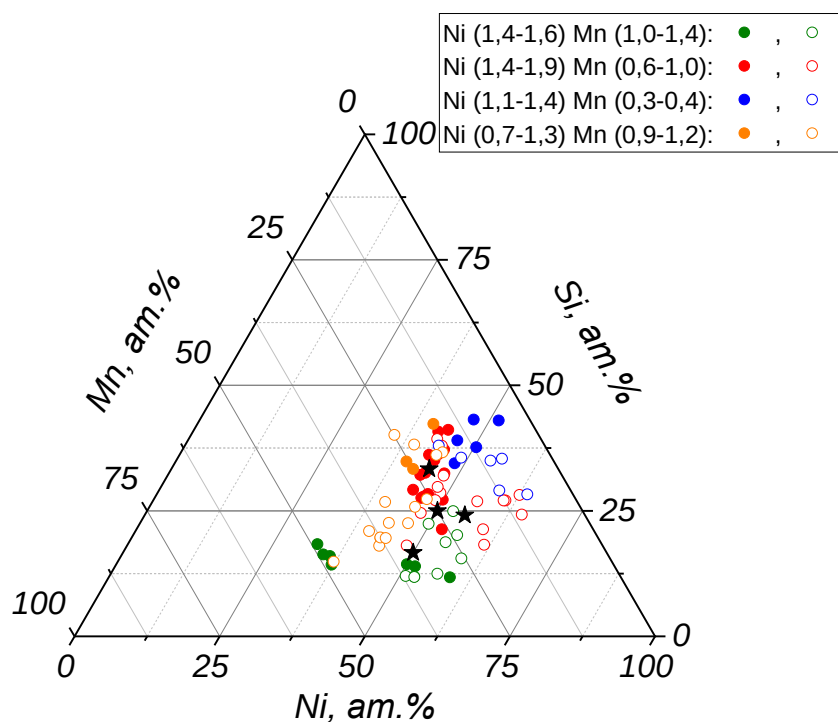
Видно, что значимой разницы между значениями $\sqrt{(N_d \cdot D)}$ для материалов КР с низким содержанием меди, облученных с разных флаксом, нет, они описываются одной зависимостью, R^2 при этом составляет 0,7–0,8 для собственных результатов и 0,5–0,6 для всей базы данных. В рамках модели барьерного упрочнения результирующее сопротивление скольжению дислокаций одинаково, если создаются небольшие кластеры с высокой плотностью (высокий флакс и небольшая термическая составляющая при облучении) или более крупные кластеры с более низкой плотностью (низкий флакс и большая термическая составляющая при облучении). В работах [146,214,215,218,290,341] также было продемонстрировано отсутствие влияния флакса (в интервале 10^{14} – $10^{17} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$) на результирующую разницу в упрочнении.

Стоит отметить, что дальнейшее увеличение флакса может привести к изменению параметров образующихся преципитатов, что может сказаться на результирующей объемной доле. Так, сравнение результатов ионного (флакс 10^{-4} сна/с) и нейтронного облучения (флакс 10^{-8} сна/с) для одних и тех же материалов при температуре 290°C показало более высокие плотности и меньшие размеры образующихся Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в случае ионного облучения и более низкие результирующие значения объемной доли при сравнимых дозах (при дозе 0,2 сна объемная доля преципитатов, образовавшихся при нейтронном облучении, примерно на 50% выше, чем при ионном) [220].

На рисунке 3.25 представлены составы преципитатов в сталях, облученных с высоким и низким флаксом.



а)

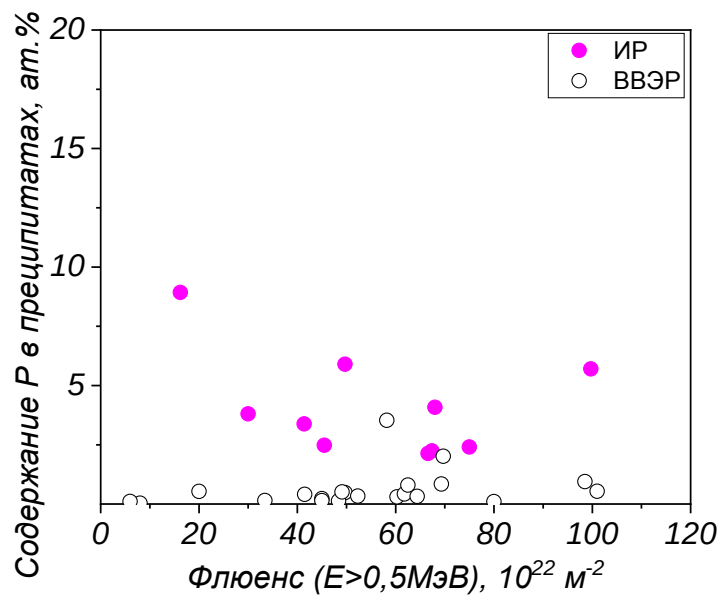


б)

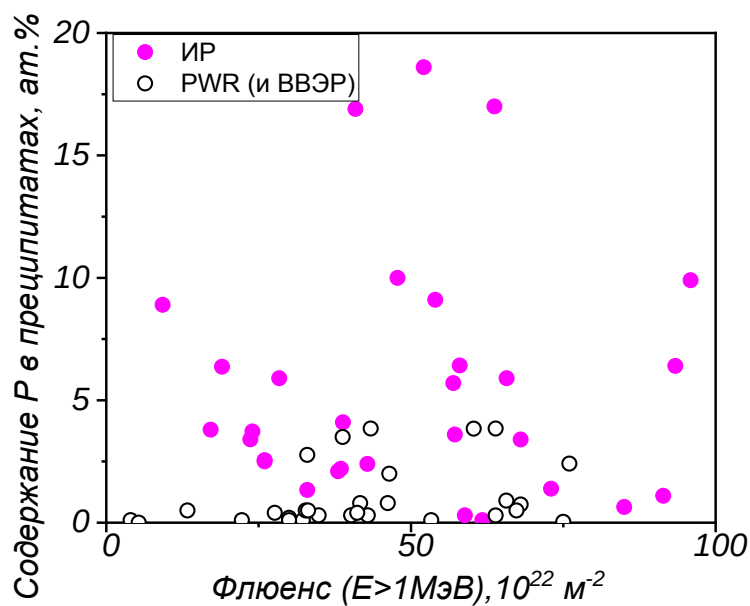
Рисунок 3.25 – Составы Ni-Si-M-обогащенных преципитатов, образующихся в сталях КР с низким содержанием Си и различным содержанием Ni и Mn (ВВЭР и PWR), облученных в энергетических (закрытые символы) и исследовательских (открытые символы) реакторах: результаты собственных исследований (а) и обобщение с литературными данными (б) [207,261]

Видно, что составы Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов при облучении сталей близкого состава с различным флаксом значимо не отличаются и определяются соотношением Ni, Si и Mn в составе стали.

При этом обращает на себя внимание присутствие большей концентрации фосфора в преципитатах в образцах, облученных с высоким флаксом, по сравнению с образцами, облученными с низким флаксом (3.26).



а)



б)

Рисунок 3.26 – Содержание фосфора в преципитатах в сталях КР с низким содержанием Си, облученных с разным флаксом: по результатам собственных исследований (а) и обобщение с литературными данными (б)

Фосфор из всех растворенных атомов в сталях КР обладает максимальной диффузионной подвижностью, поскольку образует очень устойчивые комплексы как с собственными межузельными атомами, так и с вакансиями [69] и сегрегирует на все доступные стоки: кластеры точечных дефектов, границы зерен, дислокации. Хотя границы зерен являются самыми сильными стоками, наличие большего количества стоков в теле зерна, образующихся в результате

облучения с высоким флаксом, и меньшие пути диффузии фосфора приводят к его преимущественной сегрегации на этих стоках. Обнаруженное при ускоренном облучении большее обогащение преципитатов в матрице фосфором экспериментально подтверждает преимущественную сегрегацию фосфора на стоках точечных дефектов в матрице, образованных в результате облучения. В результате сегрегация фосфора на границах зерен при облучении с высоким флаксом незначительна и проявляется в меньшей степени, чем при облучении с низким флаксом, когда пути диффузии фосфора увеличиваются. Более низкий уровень зернограницной сегрегации фосфора при ускоренном облучении сталей КР по сравнению с реальными условиями облучения с низким флаксом был экспериментально подтвержден для сталей КР ВВЭР-1000 с содержанием Ni 1,6–1,9 мас.% систематическими исследованиями зернограницной сегрегации фосфора методами ОЭС и АЗТ [29,207,216,218]. Это означает, что облучение с более высоким флаксом менее эффективно в привлечении фосфора к границам зерен, что согласуется с более короткими путями диффузии, на которые точечные дефекты переносят растворенные атомы в режиме матричной рекомбинации, когда стоки, образованные облучением, становятся более важными. Таким образом, использование для прогнозирования радиационного охрупчивания сталей КР результатов, полученных при облучении с высоким флаксом, может привести к недооценке неупрочняющей компоненты охрупчивания, связанной с зернограницной сегрегацией фосфора, что должно быть учтено введением поправочных коэффициентов для сталей, склонных к зернограницному охрупчиванию. Вопросы зернограницной сегрегации фосфора будут рассмотрены подробнее в разделе 3.4.4.

Таким образом, обобщение с литературными данными подтверждает закономерности, обнаруженные при анализе результатов собственных АЗТ-исследований сталей КР ВВЭР: облучение сталей КР с широким диапазоном составов (Ni=0,19–2,48, Mn=0,21–1,64, Si=0,19–1,06, ат.%) в исследовательских реакторах с высоким флаксом приводит к образованию более мелких Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов более высокой плотности, тогда как облучение с низким флаксом в энергетических реакторах приводит к образованию более крупных преципитатов меньшей численной плотности и с близкими значениями объемной доли, поскольку эффекты увеличения плотности компенсируются снижением размера. При этом в целом значения R^2 для собственных результатов, полученных для материалов близкого состава и условий облучения, на одном оборудовании и с помощью единой методики демонстрируют более высокие значения R^2 по сравнению с результатами анализа интегральной базы данных с широкими интервалами легирования и условий облучения.

Поскольку наблюдаемые при облучении сталей КР с увеличением скорости набора дозы эффекты увеличения численной плотности Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов компенсируются снижением их размера, с точки зрения упрочняющего механизма значимой разницы в из-

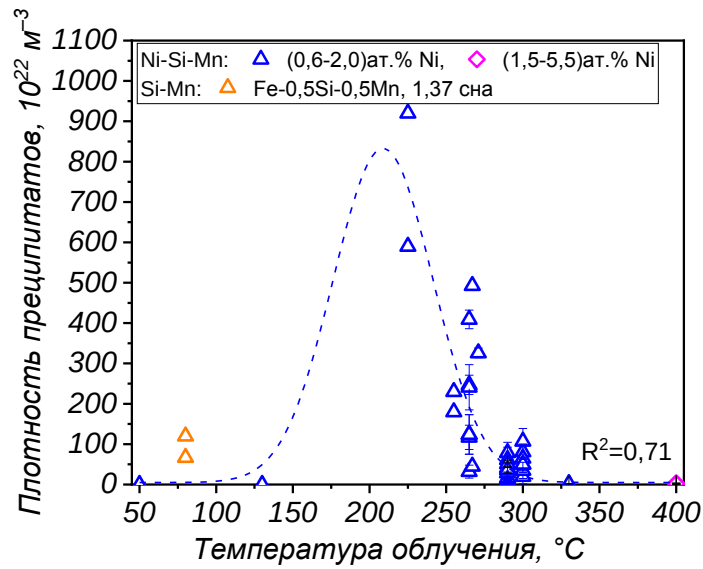
менении предела текучести при изменении скорости набора дозы (в исследованном интервале флаксов) не обнаруживается [31,207,218]. Однако разница в степени радиационного охрупчивания, обусловленная более низким уровнем зернограницной сегрегации при высоком флаксе, значима для материалов, склонных к зернограницному охрупчиванию (например, для сталей КР ВВЭР-1000 с повышенным содержанием сегрегирующих элементов – Ni и Mn) [216]. Поэтому при использовании результатов ускоренного облучения для опережающего прогноза поведения материалов при продленном сроке эксплуатации необходим учет эффекта флакса для материалов с высоким содержанием Ni, склонных к зернограницному охрупчиванию [349].

3.2.4 Влияние температуры облучения на фазообразование

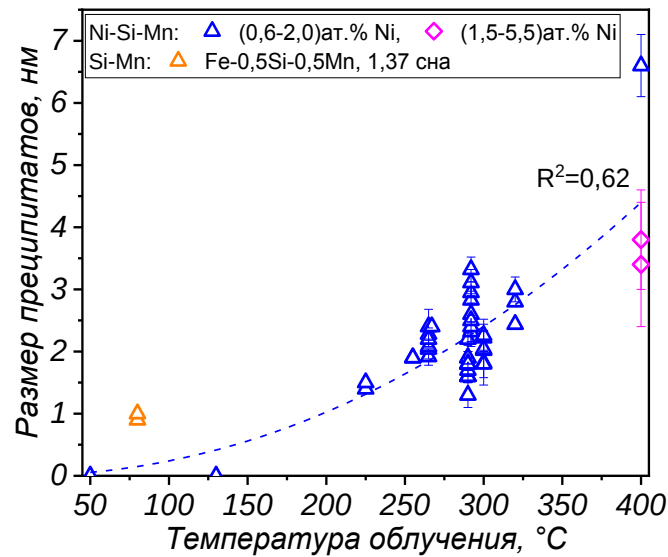
Температура облучения оказывает сильное влияние на параметры образующихся преципитатов и механизмы их образования. В зависимости от температуры облучения стали меняется диффузионная подвижность разных классов точечных дефектов (межузельных атомов и вакансий) и, соответственно, диффузионная подвижность растворенных атомов. Для образования преципитатов необходимо как наличие центров их зарождения (стоков в виде комплексов точечных дефектов), так и достаточная диффузионная подвижность преципитат-образующих элементов, температура оказывает влияние на обе этих составляющих.

На рисунке 3.27 представлены температурные зависимости плотности, размера и объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в исследованных сталях КР с низким содержанием меди с использованием литературных данных [266,350]. Линиями показаны результаты обработки экспериментальных данных, которые выявляют тенденции изменения параметров преципитатов с температурой облучения [306].

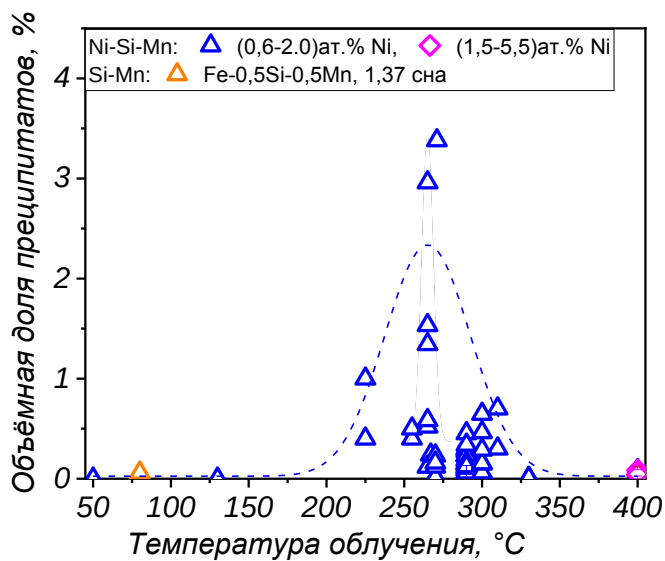
Видно (см. рисунок 3.27), что в сталях КР наблюдается характерная температурная зависимость фазообразования – Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты образуются интенсивно в температурном интервале (200–330)°С. При низких температурах облучения диффузионной подвижностью обладают только межузельные атомы, что снижает вероятность аннигиляции пар вакансия – межузельный атом, увеличивая эффективность радиационной повреждаемости, а с другой стороны – снижает диффузионную подвижность растворенных атомов. Это означает, что мест для зарождения преципитатов (стоков) образуется много, однако радиационно-ускоренной диффузии для их зарождения и роста недостаточно, поэтому они образуются только при облучении до высоких доз.



а)



б)



в)

Рисунок 3.27 – Температурные зависимости численной плотности (а), размера (б) и объёмной доли (в) Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР [261,306]

Так, при облучении стали КР при температурах 50–130°C до флюенсов $(5,1–8,5) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ температурах радиационно-индуцированные преципитаты не обнаружены, несмотря на высокую обнаруженную плотность стоков в виде радиационных дефектов – дислокационных петель (на 2 порядка выше характерных значений при 300°C) [45] [8]. Отсутствие преципитатов при температурах облучения 50–130°C связано с малым значением набранного флюенса (до $8,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$). При этом в модельной стали Fe-0,46C-0,53Si-0,5Mn (ат.%) после нейтронного облучения при температуре ~80°C до дозы 1,37 сна ($1,78 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, $E > 1 \text{ МэВ}$) были обнаружены Si-Mn кластеры высокой плотности ($6,7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $12 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ для сталей с размером зерна 0,35 и 5 мкм) с диаметром ~1 нм [282], что соответствует значениям объемной доли преципитатов 0,03 и 0,06%, а также радиационно-индуцированная сегрегация атомов Si и Mn на границах зерен [282]. В то же время облучение до близких значений доз при температурах ~300°C приводит к образованию преципитатов более высокой плотности и размера с объемной долей ~1,5–3% в зависимости от состава стали. Это свидетельствует о низкой диффузионной подвижности преципитат-образующих атомов в условиях низких температур облучения, что приводит к существенному замедлению кинетики накопления преципитатов.

В температурном интервале (~200–350°C, включая рабочие температуры КР ~300°C) подвижностью обладают оба типа точечных дефектов (вакансии и межузельные атомы) и их концентрация превышает термически равновесную для данных температуры и состава стали. Это обеспечивает как образование достаточного количества центров зарождения преципитатов в виде комплексов точечных дефектов, так и достаточную диффузионную подвижность растворенных атомов, что приводит к образованию преципитатов высокой плотности [8].

При дальнейшем повышении температуры облучения (400°C и выше) из-за высокой подвижности и степени рекомбинации точечных дефектов их концентрация близка к равновесному значению для данного состава стали [209,351]. Это приводит к резкому снижению количества мест для зарождения преципитатов (снижению радиационной повреждаемости) при увеличении диффузионной подвижности преципитат-образующих элементов. Так, по сравнению с облучением при 300°C, повышение температуры облучения до 400°C приводит к резкому снижению плотности преципитатов (до $(0,5–2,5) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ в случае их образования) и увеличению их размеров (до 4–6 нм). В исследованных сталях КР ВВЭР, облученных при 400°C до флюенсов $(50–120) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, радиационные дефекты не обнаружены, а образование преципитатов наблюдается на исходных дислокациях и межфазных границах (границы карбонитридных выделений) (рисунок 3.28) [52]. В то же время для стали КР PWR (A508 с 0,5%Ni и 1,5%Mn) облучение при температуре ~370°C до флюенса $\sim 5,5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ привело к образованию как радиационных дефектов, так и преципитатов, однако их плотность в ~5 раз ниже при больших размерах по сравнению с облучением при температуре ~275°C до близких значений флюенса [352].

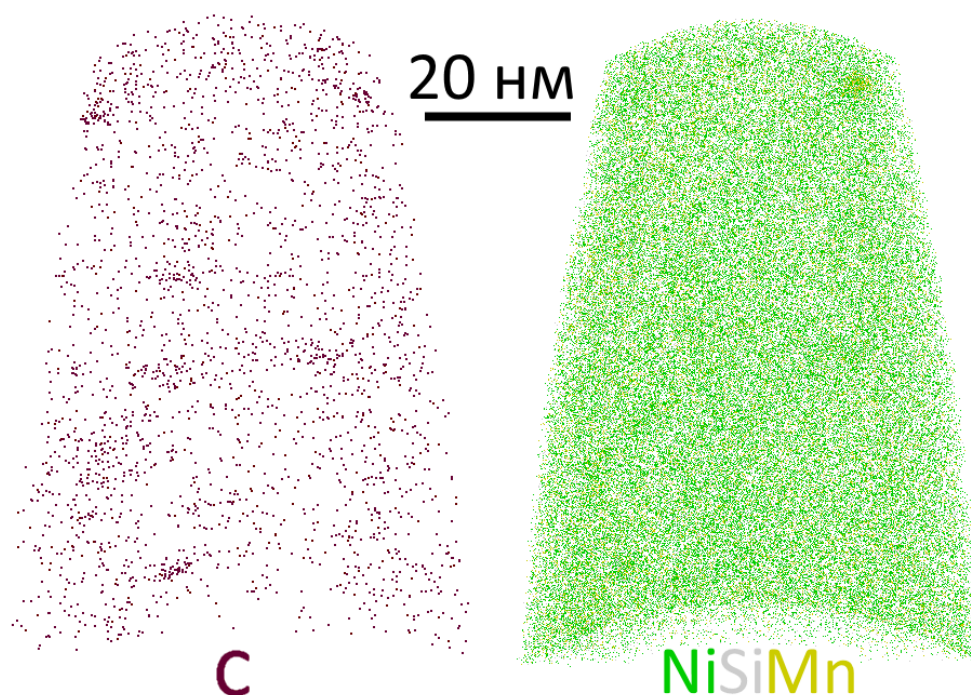


Рисунок 3.28 – АЗТ карты распределения элементов, демонстрирующие образование преципитатов в стали КР ВВЭР-1000 при облучении до флюенса $120 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при температуре 400°C

Составы преципитатов коррелируют с составом стали и близки к стехиометрическим составам G- и Γ_2 -фаз [52]. Это указывает на термически обусловленный механизм их образования, ускоренный облучением при 400°C , в отличие от преимущественно вклада радиационно-индуцированного механизма образования преципитатов при температурах облучения $\sim 300^\circ\text{C}$. При этом на возможность образования преципитатов влияет не только температура облучения, но и накопленная доза, состав и структура стали. Так, при облучении при 400°C Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты были обнаружены в стали 15X2НМФА(м) при облучении до $120 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ [52] (рисунок 3.28), хотя не были обнаружены в стали 15X2НМФА класс 1 при облучении до $45 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ [45]. Стоит отметить, что в стали 10ХН5МФБА-А с содержанием Ni 5,5 мас.% для перспективных КР после облучения при 330 и 400°C до $16 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ и $120 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ соответственно преципитаты не были обнаружены [52], что указывает на их отсутствие или плотность ниже пределов обнаружения ($< 0,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$). Это было достигнуто за счет определенного легирования стали (сверхнизкого содержания Mn $< 0,03$ мас % и снижения содержания Si до 0,11 мас.%), а также оптимизации режима термообработки, приведшего к увеличению исходной плотности стоков за счет уменьшения размера структурных элементов (блоков и пакетов бейнита) и увеличения плотности мелких карбидов (до $\sim 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) [353,354]. Стоит отметить, что при низких концентрациях Mn также наблюдали подавление образования преципитатов [32], что указывает на роль Mn в их образовании. Так, например, теоретические результаты с использованием density functional theory [355] показали, что образующиеся при облучении межузельные атомы объединяются с атомами Mn, способствуя зарождению преципитатов. При

исследовании бинарных сплавов Fe-1 ат.% Mn и Fe-1,8 ат.% Ni после облучения в ИР при температуре 288°C до флюенса $17 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при флаксе $1,35 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) плотность кластеров составила $1,4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ соответственно, что также указывает на значительное влияние Mn на зародышеобразование [155].

Кроме того, повышение температуры облучения может привести к перерастворению исходных упрочняющих фаз (карбидных) (в связи с изменением растворимости углерода в твердом растворе $\alpha\text{-Fe}$), которые при более низких температурах облучения остаются стабильными [187,304]. Так, при температурах облучения 400°C в структуре исследованных сталей (15Х2НМФА класс 1) кроме Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов наблюдаются карбидные превращения: происходит частичное растворение исходных карбидных и карбонитридных фаз и последующее образование новых карбонитридных выделений (рисунок 3.29) с увеличением общей плотности карбонитридов при уменьшении их размеров [45,52], чего не было обнаружено при более низких температурах облучения [45,187]. При этом стоит отметить, что в стали 10ХН5МФБА-А несмотря на близкое содержание карбидообразующих элементов, карбидные превращения при облучении при 400°C подавлены путем повышения структурной стабильности за счет оптимизации химического состава и режима термообработки (в частности, образования высокотемпературных карбидов Nb)[52,354].

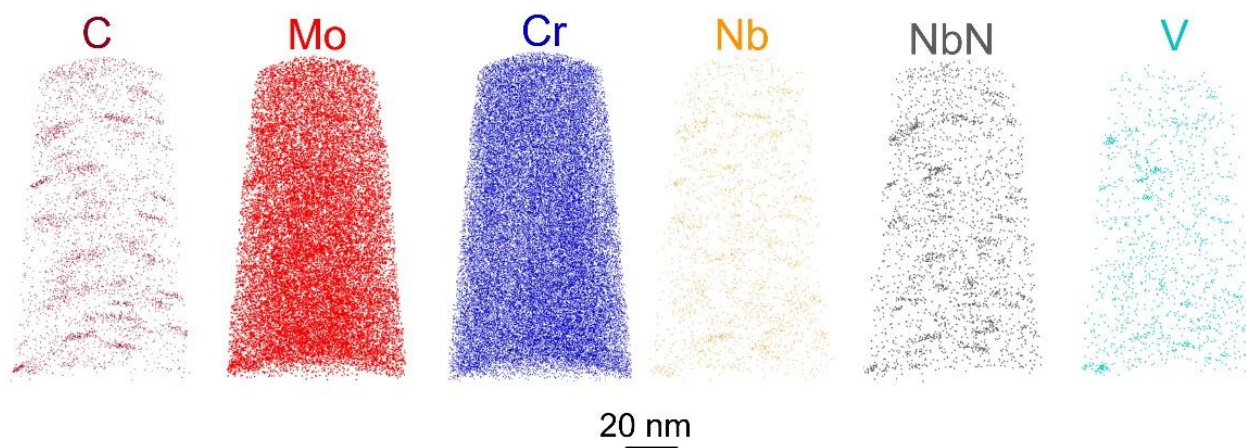


Рисунок 3.29 –АЗТ карты распределения элементов, демонстрирующие образование карбонитридных выделений в стали КР ВВЭР-1000 с 5,95 мас.% Ni и 0,76 мас.% Mn при облучении до $120 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при температуре 400°C [52]

Из рисунка 3.26 видно, что максимальные значения плотности и объемной доли преципитатов наблюдаются при различных температурах (~ 200 и $\sim 270^\circ\text{C}$, соответственно), тогда как размер преципитатов увеличивается по мере увеличения температуры облучения в интервале их образования. В целом, чем выше температура облучения (в интервале образования преципитатов), тем ниже плотность преципитатов (выше скорость рекомбинации – меньше мест для зарождения), больше размер (больше диффузионная подвижность атомов преципитат-

образующих элементов Ni, Mn, Si) и состав преципитатов ближе к стехиометрическому, то есть больше вклад термической составляющей в образование преципитатов.

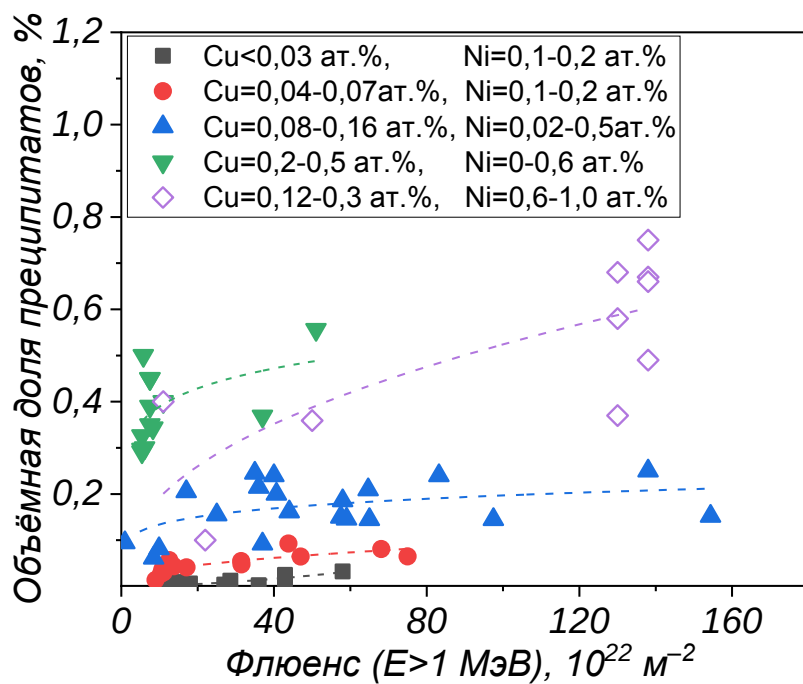
3.3 Обобщение закономерностей фазообразования в сталях КР в широком диапазоне составов

Для выявления общих закономерностей радиационно-индуцированного фазообразования в сталях КР была проанализирована интегральная база данных результатов АЗТ-исследований сталей КР ВВЭР и PWR и модельных сталей КР с интервалами составов: Cu=(0,02–0,5) мас.%, Ni=(0,2–5,5) мас.%, Mn=(0,2–2,0) мас.%. Привлечение результатов АЗТ исследований из литературных источников позволяет, во-первых, расширить базу данных, а, во-вторых, более полно выявить тенденции радиационной повреждаемости за счет образования радиационно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз в сталях КР с различным легированием и облученных в различных условиях и тем самым повысить достоверность опережающих прогнозов срока службы КР.

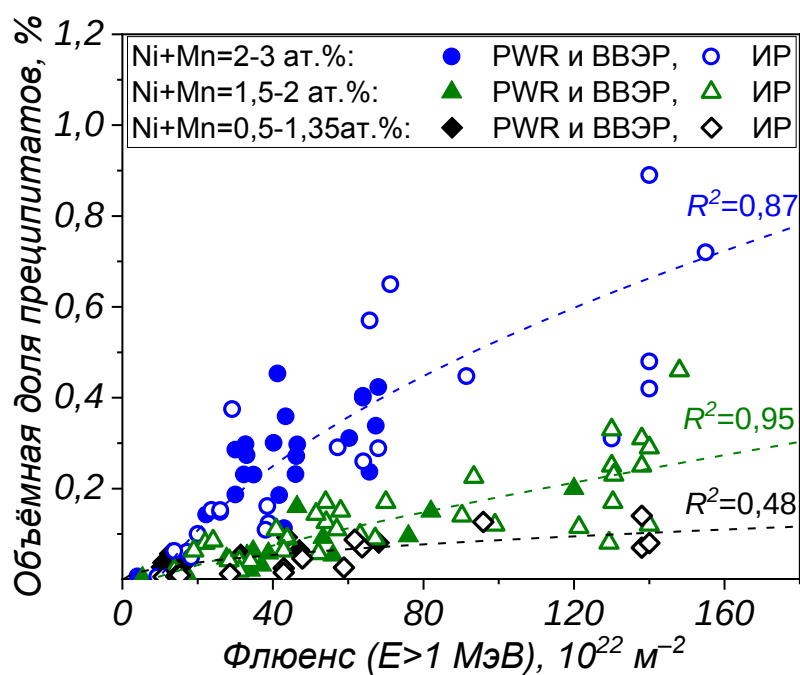
Поскольку в разделе 3.2.3 было показано, что объемная доля преципитатов, в отличие от их размера и плотности, слабо зависит от скорости набора дозы (в исследованных интервалах составов и флакса быстрых нейтронов) для объединения баз данных, полученных при облучении с разной скоростью набора дозы в качестве «выходного параметра» использовали именно объемную долю.

В зависимости от химического состава стали и параметров облучения в сталях КР образуются преципитаты различного состава.

На рисунке 3.30 представлены обобщенные зависимости объемной доли преципитатов в сталях КР с высоким содержанием Cu и низким содержанием Cu, но более высокими содержаниями Ni и Mn, облученных как в энергетических реакторах, так и в рамках исследовательских программ [79,96,102,103,111,112,130,140,146,147,149,150,152,153,155,167,200,203,265,266,284–286,288,290,292,293,295,350].



а)



б)

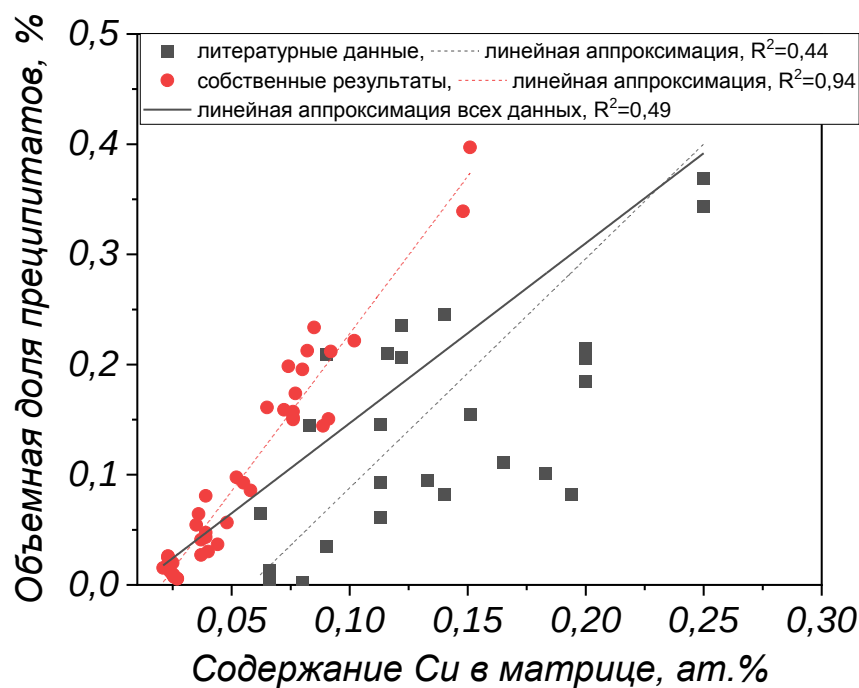
Рисунок 3.30 – Объёмная доля преципитатов в сталях КР с высоким (а) и низким (б) содержанием меди. Пунктирными линиями показана обработка данных зависимостями вида $y = A + C_F \cdot F^n [261]$

Из рисунка 3.30 видно, что в сталях КР по мере эксплуатации происходит накопление Cu-обогащенных и Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, в зависимости от состава стали. Объёмная доля преципитатов определяется содержанием матрице элементов, их образующих (Cu и/или Ni и Mn): чем выше их содержание в стали, тем выше (при прочих равных) плотность и объёмная доля преципитатов. При этом кинетика накопления Cu-обогащенных преципитатов

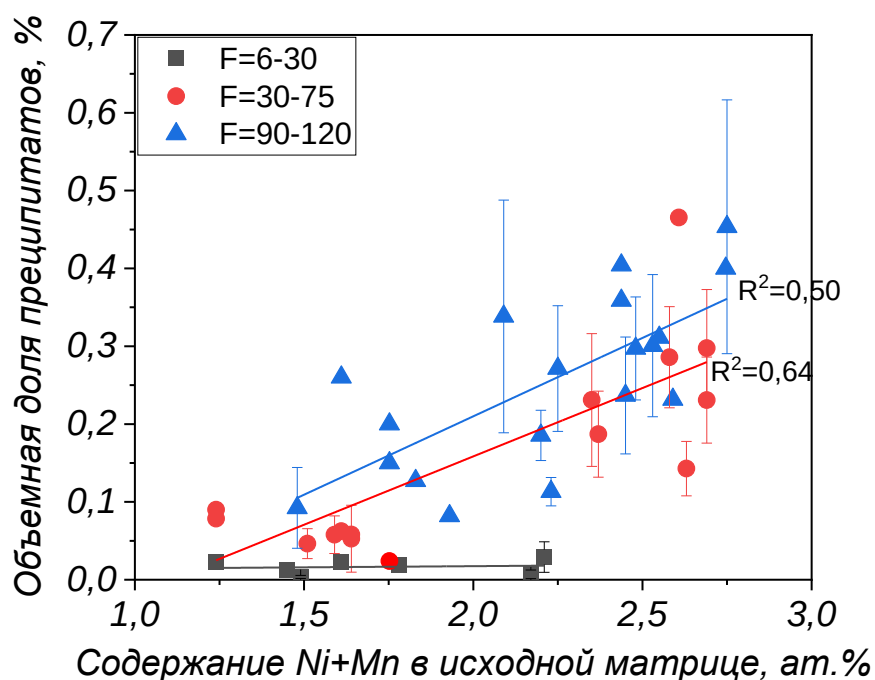
носит затухающий характер, что отличает их от Ni–Si–Mn -обогащенных преципитатов. Объемная доля Cu-обогащенных преципитатов растет при малых значениях флюенсов и быстро (до флюенсов $20\text{--}30 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) выходит на насыщение (уровень насыщения определяется концентрацией меди). В отличие от Cu-обогащенных преципитатов, Ni–Si–Mn -обогащенные преципитаты образуются позже на дозовой зависимости и их объемная плотность растет без насыщения в исследованном диапазоне флюенсов, в связи с чем они были названы *late blooming phases* (поздние фазы) [28]. В работе [28] показано, что сравнимые степени распада твердого раствора (63%) в случае образования Cu-обогащенных и Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов наблюдаются при флюенсах соответственно $10 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ и $\sim 200 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$. Хотя темп накопления Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов постепенно снижается по мере увеличения накопленной дозы, выход на насыщение во всем интервале флюенсов, характерном для эксплуатации сталей КР при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ не наблюдается, что указывает на определяющий вклад фазообразования в изменение свойств сталей КР.

В случае сталей с высоким содержанием как Cu, так и Ni могут присутствовать как Cu-обогащенные, так и Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты [102]. В этом случае на первых стадиях облучения происходит образование Cu-обогащенных преципитатов, а по мере исчерпания содержания меди в дальнейшем происходит образование Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, в связи с чем результирующая объемная доля преципитатов не выходит на насыщение (рисунок 3.30 для сталей с содержанием Cu (0,12–0,3 ат.%) и Ni (0,6–1,68 ат.%)).

На рисунке 3.31 представлены обобщенные зависимости объемной доли от состава сталей с использованием литературных данных. В случае сталей с низким содержанием меди данные разбиты на группы, соответствующие различным флюенсам. Для сталей с высоким содержанием меди это не требуется, поскольку, как было показано (рисунки 3.7, 3.8), плотность и объемная доля Cu-обогащенных преципитатов быстро выходит на насыщение.



а)



б)

Рисунок 3.31 – Обобщенные зависимости объемной доли Cu-обогащенных (а) и Ni–Si–Mn-обогащенных (б) преципитатов от содержания преципитат-образующих элементов в матрице до облучения по результатам собственных исследований и литературным данным [261]

Видно, что объемная доля преципитатов коррелирует с содержанием преципитат-образующих элементов в матрице (содержанием меди в случае сталей с высоким содержанием меди (а) и Ni и Mn в случае сталей с низким содержанием меди (б), рисунок 3.31). При этом для данных, полученных на одном оборудовании, унифицированным методом с учетом особенностей, описанных в Главе 2, значения R^2 существенно выше, чем при объединении с литератур-

ными данными (см. рисунки 3.31 (б) и 3.22 (г)). Кроме того, видно, что для низких значений флюенсов (до $20 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) зависимость объемной доли Ni–Si–Mn преципитатов от состава не выявляется, что связано с низкими значениями объемной доли преципитатов при таких флюенсах.

Заключение по разделам 3.1-3.3

Таким образом, обобщение результатов АЗТ-исследований убедительно показывает, что в сталях КР во всем интервале времен эксплуатации наблюдается образование преципитатов и увеличение их объемной доли, что вносит определяющий вклад в изменение свойств сталей КР. Образование преципитатов обусловлено рабочей температурой, дозой и скоростью облучения, растворимостью элементов в матрице твердого раствора, возможностью образования равновесных фаз, а также связью растворенных атомов с подвижными точечными дефектами, которые определяют вклад термической и радиационно-индуцированной составляющей в образование преципитатов. При этом вклад термической составляющей тем выше, чем выше температура облучения и концентрация преципитат-образующих элементов в матрице.

В сталях с высоким содержанием меди (выше 0,06–0,07 ат.%) образуются Cu-обогащенные преципитаты:

- движущей силой их образования является пересыщение матрицы по меди по сравнению с ее равновесной концентрацией в α -Fe;
- основными местами зарождения являются комплексы атомы Cu-вакансии, а также комплексы точечных дефектов, образованные в каскадах;
- кинетика фазообразования имеет затухающий характер вследствие исчерпания матричного содержания меди до значений 0,02–0,03 ат.%;
- выход на насыщение (уровень которого определяется исходным содержанием меди в матрице) наблюдается при флюенсах $\sim 20 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$), что соответствует ~ 10 годам эксплуатации.

В сталях КР с низким содержанием меди (< 0,06 ат. %), но более высоким содержанием Ni и Mn (стали КР ВВЭР-1000) образуются Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты. При этом видны следующие особенности кинетики образования Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов по сравнению с Cu-обогащенными преципитатами:

- образование преципитатов наиболее вероятно происходит в результате радиационно-индуцированной сегрегации преимущественно на сформировавшихся в результате облучения комплексах точечных дефектов;
- существует инкубационный период образования преципитатов, который, по-видимому, зависит от состава стали;

- по мере облучения темп накопления преципитатов снижается, однако процессы их образования не прекращаются при флюенсах, далеко за пределами характерных значений при эксплуатации КР. В характерных условиях эксплуатации сталей КР обнаруживаемые преципитаты являются предвыделениями фаз стехиометрического состава (G/Γ_2 фаз).

- в случае сталей КР с высоким содержанием Cu ($> \sim 0,06$ ат. %) и Ni ($> 0,6$ ат%) на первых стадиях облучения происходит образование Cu-обогащенных преципитатов, а по мере исчерпания содержания меди в дальнейшем происходит образование Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов.

Показано, что увеличение плотности потока быстрых нейтронов в интервале $6 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ приводит к увеличению плотности и снижению размера Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов при близких значениях объемной доли, что в рамках модели барьерного упрочнения не оказывает значимого влияния на результирующую разницу в радиационном упрочнении сталей КР, облученных с различным флаксом.

С практической точки зрения результаты АЗТ-исследований:

- подтверждают возможность использования результатов ускоренного облучения для прогнозирования радиационного упрочнения материалов при продлении сроков эксплуатации с точки зрения фазообразования;

- демонстрируют определяющий вклад преципитатов в изменение свойств сталей КР с низким содержанием меди во всем интервале эксплуатации.

3.4 Анализ процессов радиационно-индуцированной деградации сталей КР с точки зрения их взаимосвязи с фазообразованием

Как было показано в Главе 1, при нейтронном облучении в результате каскадных процессов происходит образование комплексов точечных дефектов, эволюция которых приводит к образованию различных классов дефектов, которые, являясь барьерами для движения дислокаций, приводят к радиационному упрочнению и охрупчиванию стали. Образующиеся в результате миграции точечных дефектов комплексы становятся центрами зарождения кластеров растворенных атомов. Кроме того, миграция точечных дефектов приводит к перераспределению примесных и легирующих элементов, что, в свою очередь, обуславливает процессы фазообразования, а также может приводить к зернограничному охрупчиванию за счет снижения когезивной прочности границ зерен вследствие зернограничной сегрегации примесных и легирующих элементов.

3.4.1 Концепция силы стоков

В структуре сталей КР, которая представляет собой бейнит отпуска, в исходном состоянии присутствуют дислокации, исходные упрочняющие фазы (крупные и мелкие карбиды и

карбонитриды) и неметаллические включения. Все эти элементы являются стоками для образующихся при облучении точечных дефектов, в связи с чем их плотность, которая определяется степенью дисперсности структуры (размером бейнитных пакетов и блоков), а также плотностью дислокаций и исходных карбидных/карбонитридных фаз, оказывает сильное влияние на радиационную повреждаемость. Кроме того, в процессе облучения образуются дополнительные стоки в виде образовавшихся преципитатов и дислокационных петель.

Для характеристики способности стоков поглощать точечные дефекты используют величину силы стоков k^2 , которая выражается в единицах м^{-2} и может быть оценена для различных стоков [356–358]:

Исходные стоки:

Дислокации:

$$k^2_{disl} = \rho Z, \quad (3.2)$$

где ρ – линейная плотность дислокаций, м^{-2} ,

Z – фактор поглощения ~ 1 для вакансий $\sim 1,2$ для межузельных атомов;

Границы зерен:

$$k^2_{gb} = \frac{6\sqrt{k^2_{tot}}}{d}, \quad k^2_{gb} \sim \frac{12}{d^2}; \quad (3.3)$$

Карбиды:

$$k^2_{carb} = 2\pi Nd \quad (3.4)$$

Стоки, образующиеся в результате облучения:

Петли:

$$k^2_{loop} = Z_i \rho_{loop}, \quad (3.5)$$

где i соответствует межузельной или вакансионной петле $\rho_{vac} = 2\pi Nr$
 $\rho_{int} = 2\pi Nd$.

Преципитаты:

$$k^2_{prec} = 2\pi Nd; \quad (3.6)$$

Неподвижные кластеры точечных дефектов (ниже пределов обнаружения методами ПЭМ и АЗТ):

$$k^2_{pdc} = \frac{8}{1,3} \frac{c_{cluster}}{a^2} = \frac{8}{1,3} \frac{N}{Na a^2}, \quad (3.7)$$

где $c_{cluster}$ – концентрация кластеров в расчете на 1 атом;

$Na = 8,49 \cdot 10^{28}$ – число атомов в 1 м^3 ;

a – параметр решетки.

Межузельные дефекты имеют преференс поглощения межузельных атомов, в связи с чем сила стока для этих дефектов относительно межузельных атомов увеличивается ($Z \sim 1,2$ – фактор поглощения).

В таблице 3.6 приведены характерные параметры стоков и соответствующие значения силы стоков в сталях КР.

Таблица 3.6 – Параметры стоков и соответствующие оценки их поглощающей способности (силы стоков) в сталях КР

Сток	Параметры стока, характерные значения	Величина силы стока $k^2, \text{м}^{-2}$
Дислокации	Плотность дислокаций $(0,5-2) \cdot 10^{14}, \text{м}^{-2}$	$(1-3) \cdot 10^{14}$
Границы зерен/субзерен	1,5–3 мкм	$0,1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{12}$
Карбиды/ карбонитриды	ВВЭР-440: $N=(2,4-6,8) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}, d=(12-20) \text{ нм}$	$(3-7) \cdot 10^{14}$
	ВВЭР-1000: $N=(1,2-4,3) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}, d=(17-21) \text{ нм}$	$(2,5-5) \cdot 10^{14}$
	ВВЭР-СКД: $N=(2-10) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}, d=(4-6) \text{ нм}$	$(1-2) \cdot 10^{15}$
Петли	при $F=100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ $N=1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}, d=5-6 \text{ нм}$	$(4-4,5) \cdot 10^{14}$
Преципитаты	при $F=(50-100) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ $N=(3-6) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}, d=2,2-2,6 \text{ нм}$	$(4-10) \cdot 10^{15}$
Кластеры точечных дефектов	по результатам моделирования [342] при 0,1 сна ($\sim 80 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) и $\varphi=1 \cdot 10^{-8}$ сна/с:	
	вакансионные $\sim 2 \cdot 10^{24} d=0,9 \text{ нм}$	$2 \cdot 10^{15}$
	межузельные $\sim 1 \cdot 10^{24} d=1,4 \text{ нм}$	$2 \cdot 10^{14}$

Видно, что для сталей КР суммарная сила стоков в исходном состоянии составляет $(0,5-1) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и максимальный вклад дают мелкие карбиды/карбонитриды и дислокации. Если пути диффузии точечных дефектов до стоков меньше расстояния между одиночными точечными дефектами, то поглощение точечных дефектов стоками будет вероятнее, чем образование их комплексов. Средний путь диффузии дефектов до стоков можно оценить как $L = \frac{1}{\sqrt{k_{tot}^2}}$, а сред-

нее расстояние между одиночными дефектами можно оценить как $\frac{a}{c^{1/3}}$, где a – параметр решетки, а c – концентрация точечных дефектов.

Увеличение исходной плотности стоков за счет увеличения дисперсности структуры (уменьшения размеров бейнитных блоков), и в большей степени – за счет увеличения плотности исходных карбидов должно приводить к снижению уровня радиационной повреждаемости сталей КР или к увеличению «инкубационного периода» – то есть к смещению в область более высоких значений флюенса. Так, для стали 10ХН5МФА-А для перспективных КР плотность мелких (~ 4 нм) карбидов ($\sim 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) выше, чем для традиционных сталей ВВЭР [353]. Согласно оценкам (см. таблицу 3.60), это привело к увеличению суммарной силы стоков исходной карбидной фазы до 10^{15} м^{-2} , что способствует увеличению вероятности поглощения точечных дефектов стоками по сравнению с образованием их комплексов. В результате снижение количества комплексов точечных дефектов наряду со снижением концентрации преципитат-образующих элементов Mn и Si до значений $<0,03 \text{ мас.}\%$ и $0,11 \text{ мас.}\%$ соответственно, способствовало тому, что при облучении до флюенса $16 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ при 330°C преципитаты не были обнаружены, тогда как для стали 15Х2НМФА класс 1, облученной в тех же условиях, процесс фазообразования уже начинается, несмотря на низкий флюенс. Кроме того, для исследованных в работах [359,360] химически модифицированных сталей на базе 15Х2НМФА плотности карбидов составили $(3-5) \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ при размерах 30–40 нм, в то время как для традиционной стали КР ВВЭР-1000 15Х2НМФА плотности карбидов составляют $(3-5) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, при размерах ~ 20 нм, что на порядок выше. Это привело к тому, что при облучении до сопоставимых флюенсов плотность преципитатов в сталях с меньшей плотностью карбидов существенно выше по сравнению со сталью 15Х2НМФА [266].

Образование в процессе облучения различных дефектов структуры высокой плотности – кластеров точечных дефектов, преципитатов и/или петель само по себе приводит к увеличению общей плотности стоков, что должно приводить к снижению темпа радиационной повреждаемости. При этом максимальный вклад в изменение силы стоков вносит образование преципитатов (см. таблицу 3.6).

Дислокации и границы зерен являются преференциальными стоками до тех пор, пока их сила стока не станет ниже, чем сила стоков кластеров в матрице. Это согласуется с экспериментальными результатами, которые демонстрируют, что механизм зарождения преципитатов на дислокациях значим для сталей с низким содержанием преципитат-образующих элементов и/или низким значениям флюенса (раздел 3.2.1). Так, было показано, что плотность преципитатов на дислокациях составляет $\sim 2-4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, а преципитаты сопоставимой плотности в матрице были обнаружены в сталях с низким содержанием Ni ($0,3-1,3\% \text{ мас.}\%$) после облучения в интервале флюенсов $(8-50) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ и сталей с высоким содержанием Ni ($1,4-1,6 \text{ мас.}\%$) при об-

лучении до флюенсов $(6-20) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$. В то же время сопоставление силы стоков дислокаций и преципитатов в матрице показывает, что при значениях плотности дислокаций $\sim (1-2) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ $k^2_{disl} = (1-2,5) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, и такие значения силы стоков преципитатов в матрице наблюдаются при их плотности и размерах $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и 1,5–2 нм.

Скорость аннигиляции точечных дефектов на стоках зависит от коэффициента диффузии и пути диффузии до стоков. Если пути диффузии точечных дефектов до стоков меньше расстояния между одиночными точечными дефектами, то поглощение точечных дефектов стоками будет вероятнее, чем образование их комплексов.

Можно оценить средний путь диффузии дефектов до стоков L :

$$L = \frac{1}{\sqrt{k^2_{tot}}} \quad (3.8)$$

Концентрацию точечных дефектов можно оценить в рамках теории скорости (rate theory) [356], в которой скорость изменения концентрации вакансий и межузельных атомов можно описать уравнениями баланса:

$$\frac{dC_{i,v}}{dt} = G_{i,v} - RC_iC_v - C_{i,v}D_{i,v} \sum_j k^2_{i,v}^j, \quad (3.9)$$

где C_v , C_i – концентрации вакансий и межузельных атомов;

$G_{i,v}$ – скорость генерации свободных вакансий и межузельных атомов вследствие облучения (избежавших внутрикаскадной рекомбинации и кластеризации), пропорциональна скорости набора дозы ϕ ($G = \sigma_f \phi$, σ_f – сечение их образования);

RC_iC_v – описывает рекомбинацию вакансий и межузельных атомов (R – параметр рекомбинации);

$C_{i,v}D_{i,v} \sum_j k^2_{i,v}^j$ – количественно определяет поглощение точечных дефектов стоками типа j , $D_{i,v} = D_{i,v}^0 \exp(-E_{i,v}^m/kT)$ коэффициенты диффузии межузельных атомов и вакансий;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура;

$E_{i,v}^m$ – энергия миграции межузельного атома и вакансии где r_{vi} – радиус взаимной рекомбинации;

$k^2_{i,v}^j$ – сила стоков типа j для межузельных атомов и вакансий.

С учетом того, что в установившемся режиме скорости изменения концентрации вакансий/межузельных атомов равны 0 [358], а скорость взаимной рекомбинации пренебрежимо мала по сравнению с аннигиляцией на стоках при силе стоков $k^2 \sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и выше [361], тогда:

$$G_{i,v} = C_{i,v}D_{i,v} \sum_j k^2_{i,v}^j \quad (3.10)$$

Можно оценить потоки точечных дефектов к стокам как $-D_{i,v}\nabla C_{i,v}$, где $\nabla C_{i,v} = C_{i,v}^{eq} - C_{i,v}/L$, где $C_{i,v}^{eq}$ – равновесная концентрация вакансий и межузельных атомов, которая на несколько порядков ниже по сравнению с их концентрацией при облучении, в связи с чем $\nabla C_{i,v} = -C_{i,v}k_{tot}$, а $L = 1/\sqrt{k_{tot}^2}$, – среднее расстояние до стоков. Тогда:

$$\nabla C_{i,v} = -\frac{G_{i,v}}{D_{i,v}\sum_j k_{i,v}^j} = \frac{G_{i,v}}{D_{i,v}(k_{disl,i,v}^2 + k_{gb,i,v}^2 + k_{carb,i,v}^2 + k_{loops,i,v}^2 + k_{prec,i,v}^2 + k_{pdc,i,v}^2)} \quad (3.11)$$

Взаимодействие потоков точечных дефектов с растворенными атомами приводит к радиационно-индуцированной сегрегации атомов, для которых эта связь положительная.

Из уравнений, определяющих потоки точечных дефектов к стокам, качественно следует, что:

- Экспериментально наблюдаемое увеличение плотности преципитатов с увеличением концентрации преципитат образующих элементов в стали (при прочих равных), должно приводить к увеличению их силы стока и уменьшению расстояния между стоками и, соответственно, уменьшению соответствующего потока точечных дефектов к ним. Поскольку потоки точечных дефектов обеспечивают рост кластеров растворенных атомов, это объясняет экспериментально наблюдаемые меньшие размеры преципитатов при более высокой их плотности (раздел 3.2.1).

- Увеличение скорости набора дозы ϕ должно привести к увеличению скорости генерации точечных дефектов G ($G = \sigma_f \phi$, σ_f – сечение их образования), не изменяя при этом параметры рекомбинации и их поглощение стоками, то есть приводит к увеличению общей концентрации точечных дефектов и их комплексов в установившейся стадии с увеличением скорости набора дозы. Это, в свою очередь, должно привести к увеличению плотности преципитатов, сопровождаемому снижением их размера, что соответствует экспериментально выявленным закономерностям (раздел 3.2.3).

- Увеличение плотности преципитатов и петель по мере облучения приводит к повышению суммарной силы стоков (так, например, образование преципитатов размерами 2 нм и плотностью $3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ приведет к увеличению суммарной силы стоков на $\sim 4 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$), что должно привести к снижению потоков точечных дефектов кластеров точечных дефектов, которые являются зародышами дислокационных петель и/или преципитатов (кластеров растворенных атомов), что согласуется с наблюдаемым экспериментально снижением темпа накопления преципитатов при высоких значениях флюенса (см. раздел 3.2.1).

Таким образом, поведение материалов под облучением определяется как исходной структурой, так и ее эволюцией, которая, в свою очередь, зависит от концентрации стоков, потоков точечных дефектов к стокам, и их взаимодействия с растворенными атомами. Для про-

гнозирования поведения сталей КР при длительной эксплуатации необходимо рассмотреть все взаимосвязанные процессы возможной деградации структуры.

3.4.2 Эволюция карбидных и карбонитридных исходных упрочняющих фаз

В исходном состоянии процессе штатной термической обработки сталей КР образуются карбидные и карбонитридные фазы (рисунок 3.32). Так, в сталях КР ВВЭР-440 образуются карбиды типа Me_7C_3 на основе хрома, Me_2C на основе молибдена и хрома, карбонитриды на основе ванадия $Me(C,N)$, а также неметаллические включения (сульфиды марганца MnS и оксиды кремния SiO_2), в зависимости от состава стали [279]. В сталях КР ВВЭР-1000 исходные упрочняющие фазы представлены: карбидами типа $(Cr,Mo)_{23}C_6$ и карбидами типа $Me_4C_{2,5}$ в МШ и карбидами типа $(Cr,V)_{23}C_6$ и карбонитридами $V(C,N)$ в ОМ [45,304].

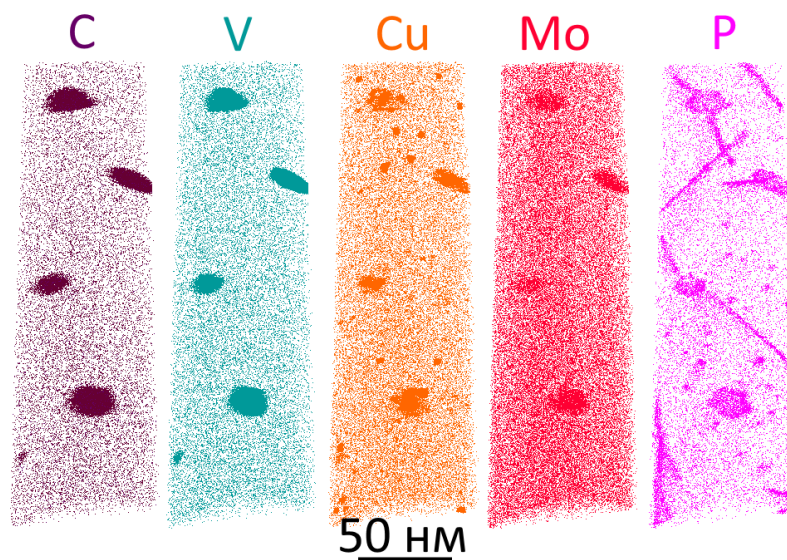


Рисунок 3.32 – АЗТ карты распределения элементов в образце стали КР ВВЭР-440
РЭМ-изображение карбидных/карбонитридных

Для результатов испытаний прочностных характеристик образцов-свидетелей температурных комплектов КР ВВЭР-1000 (диапазон температур 310–320°C) характерен большой разброс свойств [362]. В связи с этим длительное время сложно было подтвердить или опровергнуть предполагаемое ранее наличие максимума на зависимости изменения критической температуры хрупкости этих материалов при температурном воздействии на начальной стадии эксплуатации (до 50 тыс. ч) [344]. Предполагали, что в процессе длительной термической выдержки происходит образование карбидов (цементита) и их последующая коагуляция [363,364]. Выполненные в НИЦ «Курчатовский институт» структурные исследования образцов-свидетелей контрольных, температурных и лучевых комплектов образцов-свидетелей сталей КР ВВЭР-1000 с низким содержанием Cu и высоким повышенным содержанием Ni методами РЭМ и ПЭМ показали отсутствие карбидных превращений в процессе эксплуатации при температурах 290–310°C вплоть до 200 тыс. ч [45,187,304,365–367]. В [304] было показано, что упрочня-

ющий механизм не вносит вклад в термическое охрупчивание сталей КР ВВЭР-1000 при рабочих температурах и изменение свойств может быть обусловлено исключительно неупрочняющим механизмом.

Анализ результатов исследования карбидных и карбонитридных составляющих в сталях КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг» методами ПЭМ и РЭМ показывает, что исходные крупные карбиды типа Me_7C_3 и Mo_2C не претерпевают превращений ни в процессе термического старения, ни облучения, ни восстановительного отжига [8,279]. При этом, в принципе, эволюция мелких карбонитридных выделений возможна в процессе длительной эксплуатации, включая восстановительные отжики сталей КР ВВЭР-440 (при повышенной по сравнению с рабочей температурой). Так, в [279] была отмечена тенденция некоторого изменения плотностей и размеров карбонитридных составляющих при отжиге, не приводящих к значимому изменению свойств, но отсутствие исходного состояния не позволяет подтвердить или опровергнуть эти наблюдения.

На рисунке 3.33 приведены обобщенные результаты плотностей карбонитридных фаз в исследованных материалах КР ВВЭР-440 по результатам [8,279]. Стоит отметить, что из-за отсутствия исходного материала в необлученном состоянии для сравнения приведены результаты исследования сталей 15Х2МФА мод. А и Б близкого состава [281].

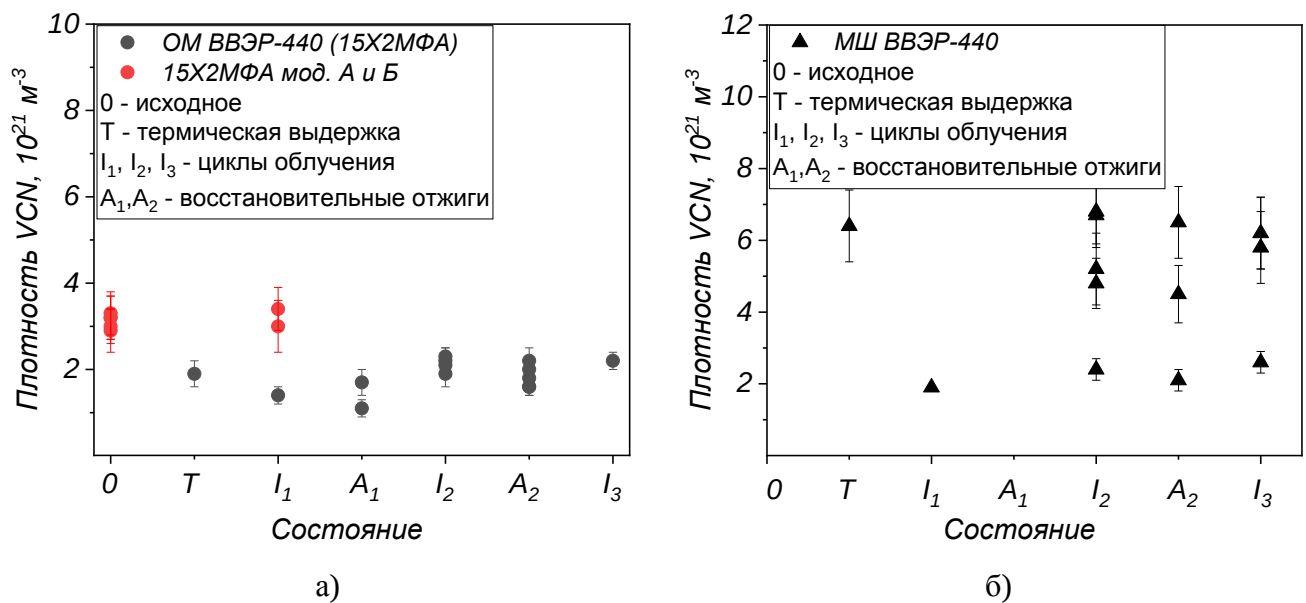


Рисунок 3.33 – Плотности карбонитридных фаз в исследованных ОМ (а) и МШ (б) ВВЭР-440 в различных состояниях

Обобщение имеющихся экспериментальных данных (рисунок 3.33) показывает, что наблюдаемые различия в размерах и плотностях карбонитридных фаз находится в пределах разброса данных (обусловленных характерным разбросом локального химического состава). Это свидетельствует о том, что значимых изменений исходных карбидных и карбонитридных фаз в

сталях КР ВВЭР-440 в процессе эксплуатации, включая восстановительные отжиги, не происходит, и они не дают значимого вклада в изменение свойств.

Исследование влияния облучения при 400 °С продемонстрировало возможность карбидных превращений при этих температурах (в зависимости от состава стали и технологии изготовления (термической обработки) сталей [45,52]. Так, в сталях КР при облучении при 400°С обнаружены карбидные превращения, которые при температурах облучения 50–300°С в сталях КР ранее не наблюдали. Облучение при 400°С может привести к заметному росту плотности мелких карбонитридов типа MeCN (рисунок 3.29). При этом путем оптимизации химического состава и режима термической обработки можно избежать как карбидных превращений, так и образования преципитатов при температуре облучения 400°С [52]. Наличие карбидных превращений (наряду с образованием Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов) было обнаружено при облучении 400°С до $F=(50-120) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ для сталей с 5,95% Ni и 0,76% Mn и с 1,57% Ni и 0,31% Mn и не обнаружено для стали 5,26% Ni и 0,03% Mn (в мас.%) [52].

Таким образом, вклад от возможного изменения параметров исходных упрочняющих фаз необходимо учитывать только при высоких температурах облучения (400°С). Облучение сталей КР при температурах 50–300 °С, а также восстановительные отжиги при температурах 475–565 °С за сравнительно короткое время их проведения не приводят к значимому закономерному изменению параметров исходных упрочняющих фаз как в сталях КР ВВЭР-440, так и в сталях КР ВВЭР-1000.

3.4.3 Образование радиационных дефектов

Комплексы точечных дефектов, которые образуются в результате облучения, становятся центрами зарождения кластеров растворенных атомов. При этом оценить их плотность экспериментально затруднительно, поскольку их ультрамалые размеры не позволяют обнаружить их доступными методами исследования. Тем не менее, их дальнейший рост приводит к тому, что они могут быть визуализированы методом ПЭМ – дислокационные петли в виде black dots. Поэтому по плотности дислокационных петель можно качественно судить о количестве мест для зарождения преципитатов.

ПЭМ-исследования облученных модельных сталей КР в диапазоне флюенсов $\sim(17-130) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (что соответствует 0,026–0,19 сна) выявили образование дислокационных петель межузельного типа, плотность и размеры которых увеличиваются с ростом дозы облучения и уменьшаются с усложнением химического состава материала по сравнению с чистым железом [42]. Для реальных сталей КР ВВЭР систематические ПЭМ-исследования [8,101] выявили закономерный рост плотности и некоторое увеличение размера дислокационных петель с ростом флюенса быстрых нейтронов (рисунок 3.34) и не выявили влияние флакса (в исследо-

ванном диапазоне флюксов $2 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$) и состава стали (в пределах характерных для низколегированных сталей КР ВВЭР составов) на параметры дислокационных петель. Результаты моделирования также показывают [19], что в характерных для сталей КР условиях облучения (до сравнительно низких доз, в пределах 0,1 сна), независимо от состава материалов, количество комплексов точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов) увеличивается с ростом накопленной дозы.

В интервале флюенсов, типичном для эксплуатации КР ВВЭР значения плотности дислокационных петель в сталях КР могут быть описаны дозовой зависимостью, близкой к линейной ($y = A + C \cdot F^n$, $n = 0,8$, рисунок 3.34 (б)). Несколько более высокая плотность петель для сталей КР ВВЭР-440 связана с более низкой температурой облучения (270°C по сравнению с 290°C для КР ВВЭР-1000). Размер дислокационных петель при этом несколько увеличивается в интервале (3–5) нм.

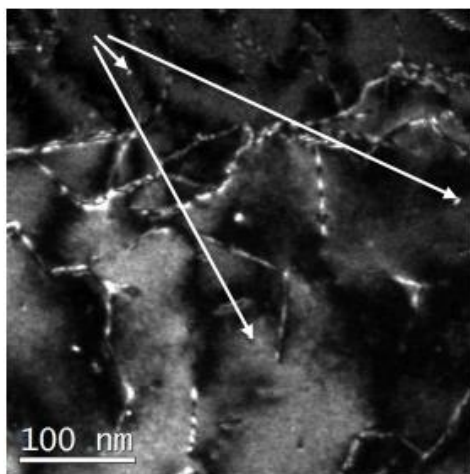
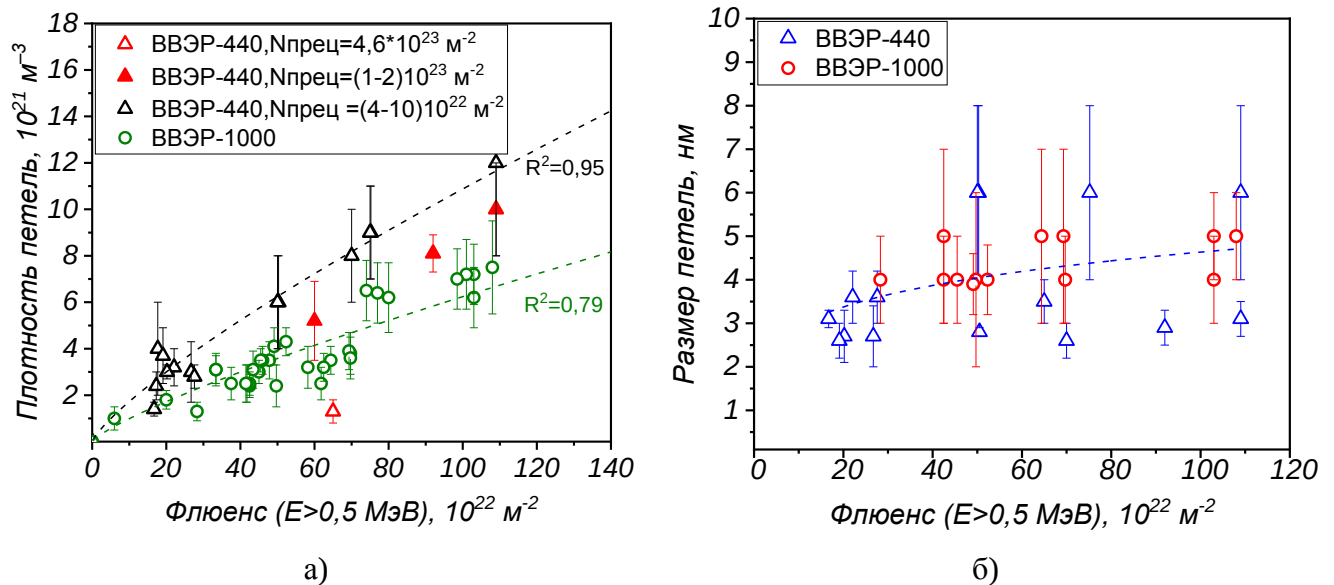


Рисунок 3.34 – Дозовые зависимости параметров дислокационных петель в сталях КР по данным [8,101]: плотность (а) и размер (б), а также типичное темнопольное ПЭМ-изображение петель в стали КР ВВЭР-1000 (в) [109]. Пунктирными линиями показаны аппроксимации зависимостью вида $y = A + C \cdot F^n$

При этом плотность петель в сталях КР (при прочих равных) тем ниже, чем выше плотностью преципитатов и, соответственно, содержание преципитат-образующих элементов в мат-

рице стали. Это отмечали при исследовании стали А508 с содержанием меди 0,17 и 0,06 мас.% и плотностью преципитатов $\sim 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $0,3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, соответственно [368]. Из рисунка 3.34 (а) для сталей КР ВВЭР-440 также видно, что плотность петель выше для тех образцов, в которых плотность Cu/Cu-P обогащенных преципитатов ниже (на втором и третьем циклах облучения, когда содержание меди в матрице после восстановительного отжига ниже по сравнению с первым циклом облучения, см. раздел 3.5.1).

Такая же взаимосвязь между плотностью преципитатов и дислокационных петель была отмечена и для сталей с низким содержанием меди [287,291,296]. Так, было показано [296,359], что увеличение содержания Ni от 0 до 2% и Mn от 0,4 до 1,4% в сталях, облученных до $\sim 1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ сопровождается снижением плотности петель с $2,8 \cdot 10^{21}$ до $0,1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и одновременным увеличением плотности Ni-Si-Mn-обогащенных преципитатов с $0,5 \cdot 10^{24}$ до $5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Это согласуется с модельными представлениями, рассмотренными в Главе 1, что, в принципе, дислокационные петли и преципитаты на начальной стадии образования представляют собой кластеры точечных дефектов и растворенных атомов, и их дальнейшая эволюция и классификация определяются преимущественным содержанием того или иного компонента (собственных межузельных атомов в случае петель или растворенных атомов в случае преципитатов).

Для сталей с высоким содержанием Ni и Mn (или Cu и P) высокий уровень РИС этих атомов на кластерах точечных дефектов, по-видимому, определяет их дальнейшую эволюцию как преципитатов и не позволяет им вырасти в обнаруживаемые методом ПЭМ петли. Это указывает на конкуренцию процессов роста петель и преципитатов. При этом при АЗТ-исследованиях обнаружить петли можно по сегрегации на них растворенных атомов, как в случае ОМ КР ВВЭР-440 (см. рисунок 3.10). Если размеры петель превышают $\sim 4\text{--}5 \text{ нм}$, то их легко можно определить по форме (см. рисунок 3.35).

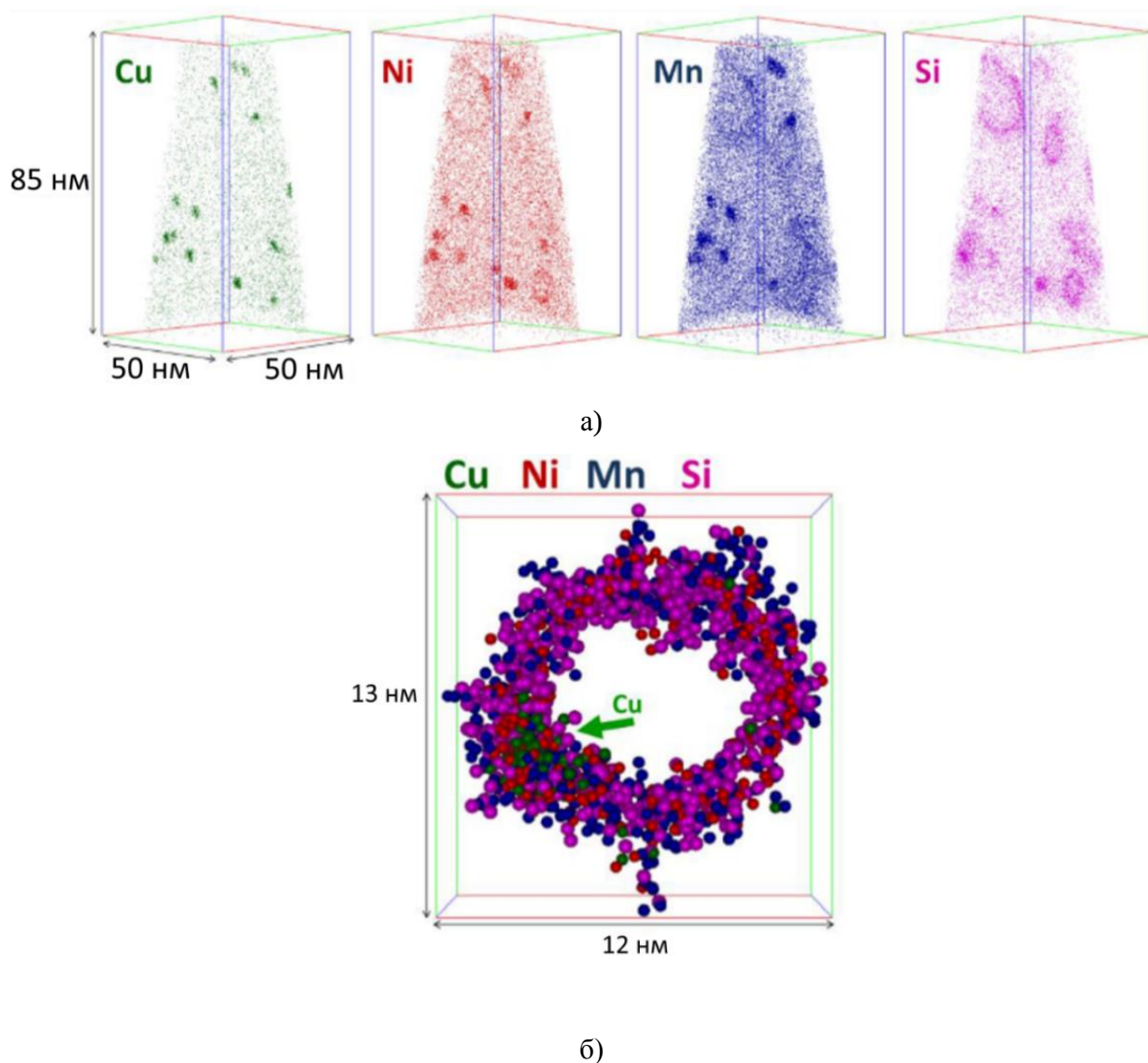


Рисунок 3.35 – АЗТ-карты распределения элементов в образце с 0,41Cu–0,18Ni после облучения в реакторе АТР до флюенса $1100 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (а), а также результаты обработки, демонстрирующие присутствие дислокационной петли (б) (из [287])

Такие явно выраженные дислокационные петли обнаруживаются при АЗТ-исследованиях сталей КР только в случае облучения до очень высоких значений флюенса и для сталей с составом, близким к составу применяемых сталей КР обнаруживается ~ 1 петля на 5–10 образцов, что свидетельствует об их очень низкой плотности (меньше $0,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$) [287]. При более низких размерах петель они будут практически неотличимы от обнаруживаемых кластеров. Отличием может быть содержание фосфора, для которого характерен гантельная диффузия посредством собственных межузельных атомов, в связи с чем большее обогащение фосфором может свидетельствовать о более высокой концентрации межузельных атомов, для которых имеется преференс поглощения межузельными дефектами. На рисунке 3.36 показаны карты распределения элементов, демонстрирующие более высокое обогащение фосфором отдельных кластеров. Это обсуждали также в работе [369].

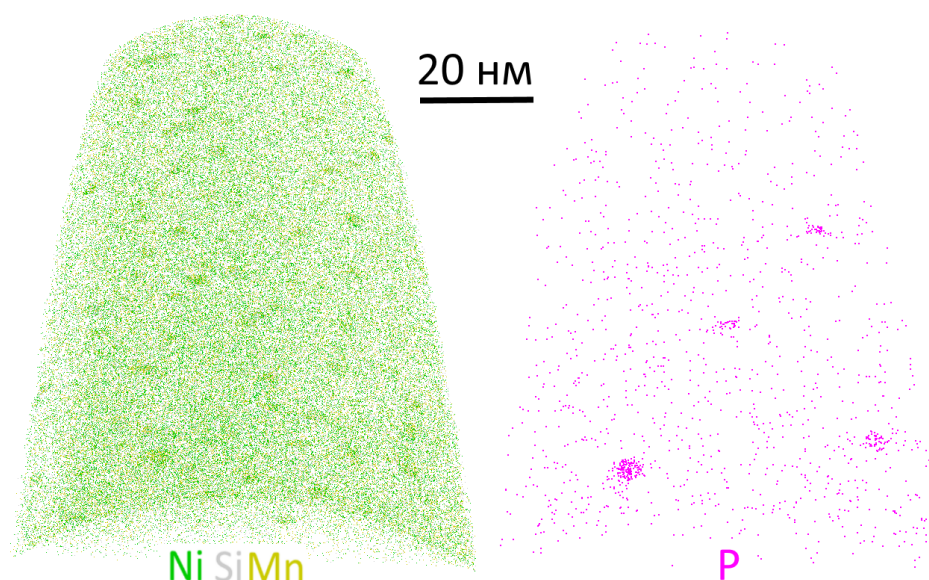


Рисунок 3.36 – АЗТ-карты распределения элементов Ni, Si, Mn и P, демонстрирующие присутствие отдельных кластеров с более высоким обогащением фосфором

По имеющимся экспериментальным данным (обобщены в [370]) и результатам моделирования [371,372] плотность дислокационных петель при дозах до 0,15 сна не превышает $1\text{--}2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, т.е. на $\sim 1\text{--}2$ порядка ниже плотности преципитатов. В этой связи в зарубежных работах радиационное упрочнение сталей КР при характерных температурах их эксплуатации часто объясняют исключительно образованием преципитатов, пренебрегая отдельным вкладом дислокационных петель, плотность которых существенно ниже. Такое допущение справедливо для малых доз облучения, характерных для сталей КР, при условии монотонного роста плотности как дислокационных петель, так и преципитатов.

Определяющее влияние на плотность дислокационных петель оказывает температура облучения (рисунок 3.37).

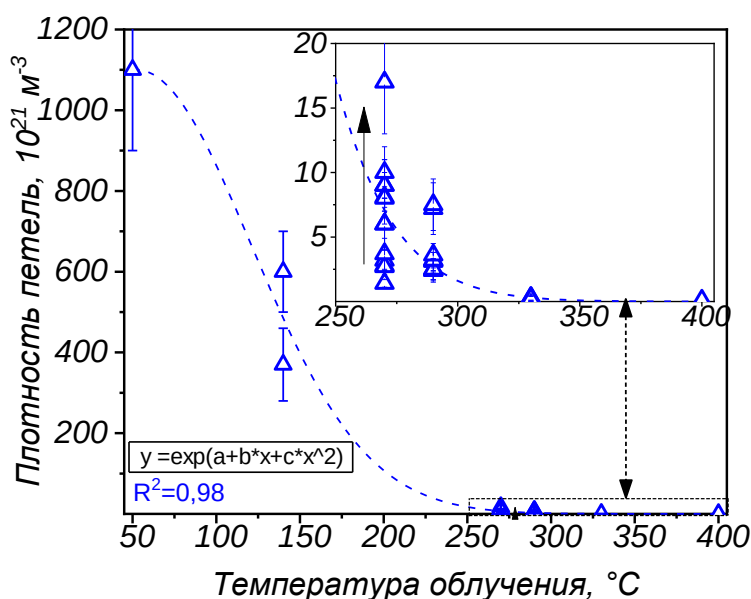


Рисунок 3.37 – Температурная зависимость плотности дислокационных петель в сталях КР ВВЭР (по данным [8,45]). Стрелкой показано увеличение флюенса

Облучение при низких температурах (50–130°C), несмотря на существенно более низкие значения флюенса $(5,1–8,5) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, приводит к образованию дислокационных петель значительно более высокой плотности (на 1,5–2 порядка выше) и несколько меньшими размерами по сравнению с облучением при температурах эксплуатации реакторов ВВЭР (270–290°C) до флюенсов $(20–110) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

С ростом температуры облучения до 270–330°C из-за увеличения подвижности точечных дефектов и скорости их рекомбинации плотность дислокационных петель значительно уменьшается при некотором увеличении среднего размера, что согласуется с литературными данными [373]. При увеличении температуры до 400°C дислокационные петли практически не образуются вследствие высокой степени рекомбинации точечных дефектов.

Для исследованных сталей КР, облученных при низких температурах до флюенсов $(5,1–8,5) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, наблюдаемое радиационное упрочнение и охрупчивание связано исключительно с образованием дислокационных петель, поскольку радиационно-индуцированные преципитаты, а также проявление неупрочняющего механизма охрупчивания в этих условиях облучения не обнаружены. Очевидно, что наблюдаемое при этом упрочнение невозможно описать в соответствии с уравнением Орована с использованием общепринятого коэффициента прочности барьеров для петель $\alpha=0,33$, поскольку для стали, облученной при 50°C, уравнение Орована (при плотности петель $(4–11) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) дает упрочнение 1150 МПа при экспериментально определенном упрочнении 96 МПа [45].

3.4.4 Процессы зернограничной сегрегации

Как было показано в Главе 1, происходящие под облучением сталей КР процессы перераспределения примесных и легирующих элементов приводят к их накоплению на границах зерен, усиливающему эффекты обратимой отпускной хрупкости, свойственные для сталей данного класса. В зависимости от степени развития сегрегационных процессов, определяемых как составом материала (содержанием примеси фосфора и легирующих элементов Ni и Mn), так и условиями эксплуатации, это может приводить к охрупчиванию стали по неупрочняющему механизму [8,29,241,374,375].

Закономерности зернограничного охрупчивания в сталях КР широко исследованы в НИЦ «Курчатовский институт» методами ОЭС, АЗТ и фрактографического анализа и отражены в работах [29,33,34,216,367,376]. Комбинация этих методов исследования позволила провести качественную и количественную оценку зернограничной концентрации примесных и легирующих элементов в сталях КР ВВЭР и степени их зернограничного охрупчивания, а также оценить вклад неупрочняющего механизма в общее радиационное охрупчивание [29,34,279]. Так, исследования зернограничной сегрегации в сталях КР ВВЭР-1000 показали [29,33,34,216,367,376],

что длительные выдержки (более 60 000 ч) при рабочих температурах КР $\sim 300^\circ\text{C}$) приводят к сегрегации фосфора на границах зерен, хотя и более медленными темпами по сравнению с температурным интервалом максимального проявления отпускной хрупкости ($400\text{--}600^\circ\text{C}$ для сталей данного класса с максимумом при $\sim 480^\circ\text{C}$ для сталей КР ВВЭР-1000 [377]). Нейтронное облучение ускоряет диффузионные процессы и приводит к увеличению темпа сегрегации на границах зерен [378,379].

Результаты ОЭС и АЗТ исследований демонстрируют обогащение границ зерен в сталях КР ВВЭР-1000 элементами P, Ni, Mn, Si, (рисунок 3.38), а также C, Mo и Cr. Следует отметить, что результаты АЗТ-измерений были получены без установления ориентации границ зерен, которая влияет на кинетику накопления примесей на границах зерен [380]. Тем не менее, метод АЗТ позволяет определить сегрегацию как на большеугловых, так и на малоугловых границах (соответствующие углам разориентации менее 15°), которые представляют собой сетки дислокаций с различным расстоянием между ними [275] (рисунок 3.39). Оценка уровня сегрегации на различных границах демонстрирует их больший уровень на большеугловых границах по сравнению с малоугловыми, что соответствует теоретическим представлениям и литературным данным [240,245,274,381,382].

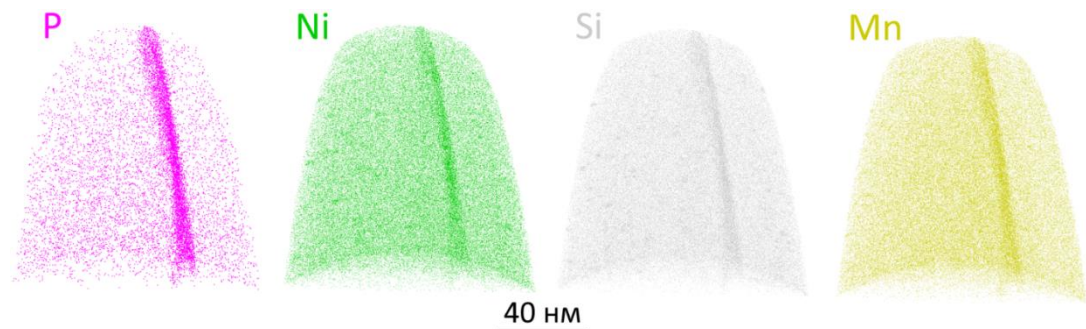


Рисунок 3.38 – АЗТ-карты, демонстрирующие зернограничную сегрегацию различных элементов в стали КР (на примере МШ КР ВВЭР-1000)

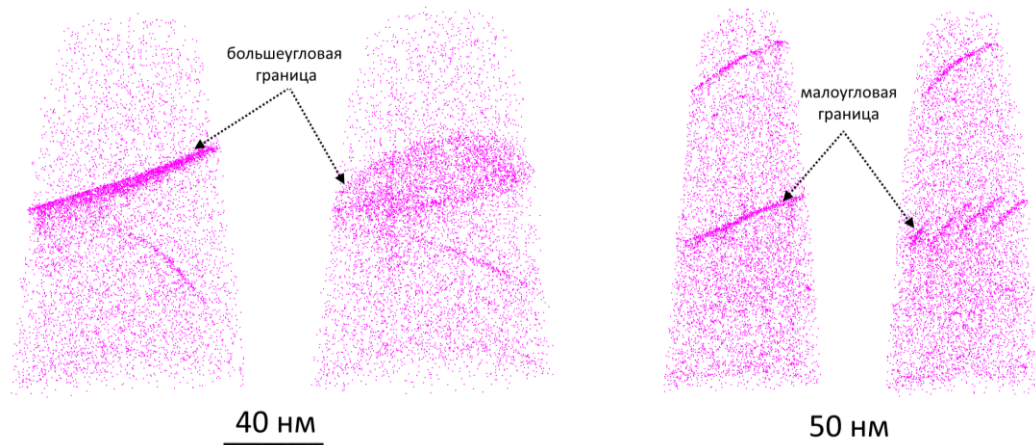


Рисунок 3.39 – АЗТ-карты, демонстрирующие сегрегацию фосфора на большеугловых и малоугловых границах

На рисунках 3.40 и 3.41 показаны обобщенные результаты АЗТ и ОЭС - исследований МШ КР ВВЭР-1000 с содержанием никеля $>1,6\%$.

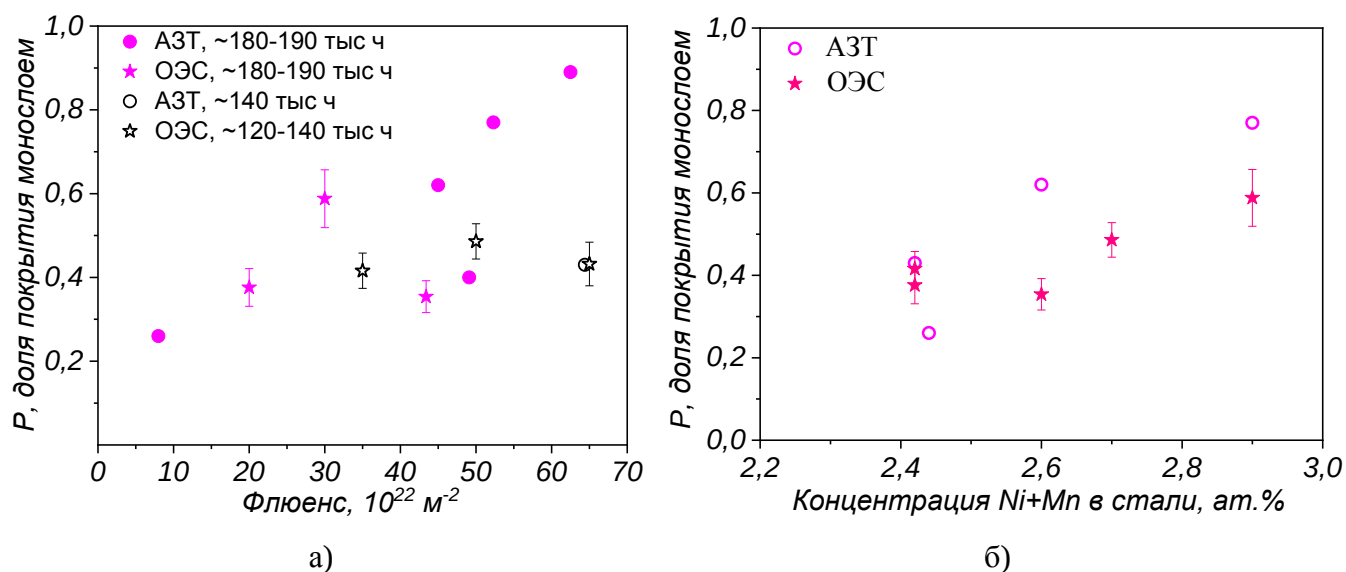


Рисунок 3.40 – Сравнительные данные АЗТ и ОЭС по концентрации фосфора в долях покрытия монослоем в МШ КР ВВЭР-1000 с содержанием никеля $>1,6\%$ в зависимости от накопленного флюенса (а) и концентрации Ni и Mn в стали (б) [8,34]

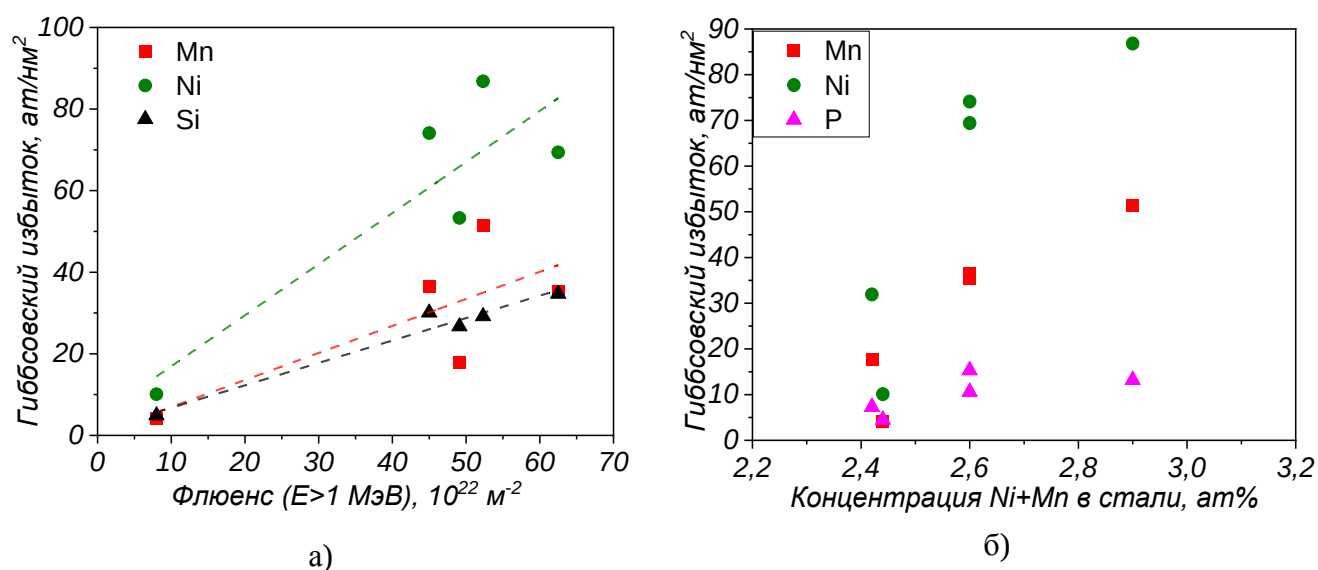


Рисунок 3.41 – Уровень сегрегации Ni, Mn и Si в границах зерен в зависимости от накопленного флюенса быстрых нейтронов (а) и концентрации Ni и Mn в стали (б) [34]

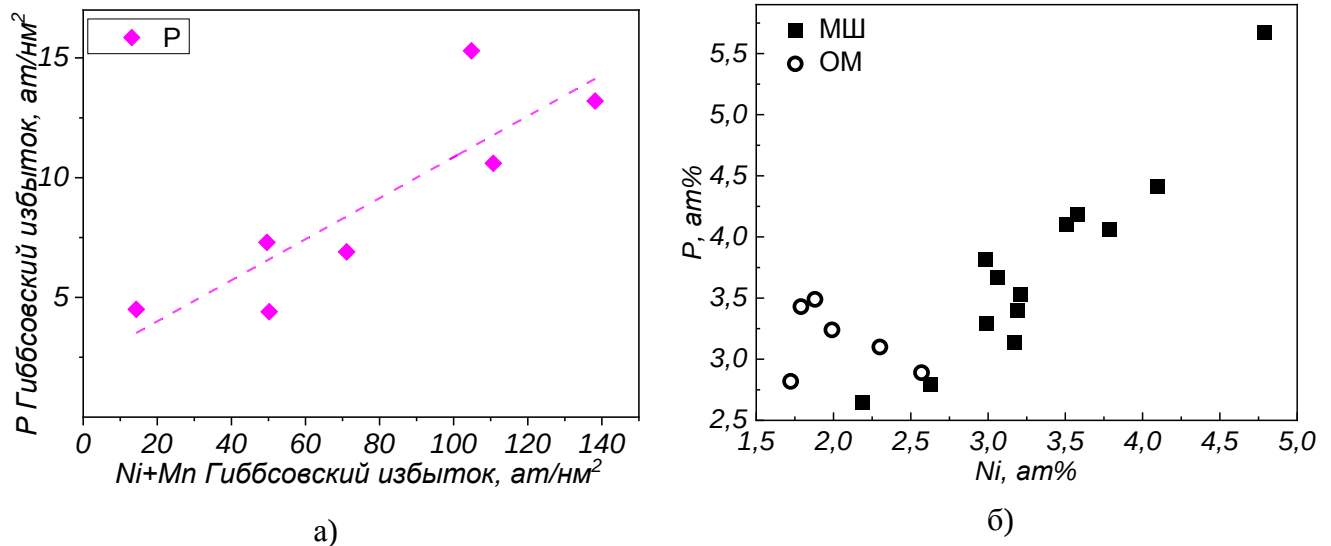


Рисунок 3.42 – Корреляция между содержанием фосфора и никеля в границах зерен МШ КР ВВЭР-1000 по данным АЗТ (а) [34] и ОЭС (б) [33]

Результаты исследования границ зерен методами АЗТ и ОЭС находятся в хорошем соответствии и убедительно демонстрируют, что облучение сталей КР при рабочей температуре вследствие радиационно-ускоренной диффузии приводит к повышению концентрации Р на границах зерен по сравнению с исходным состоянием и состоянием после длительной термической выдержки. При этом обнаружены следующие закономерности [33,34,383] (рисунки 3.40–3.42):

- Увеличение уровня зернограницной сегрегации преципитат-образующих элементов (Р, Ni, Si и Mn) с увеличением флюенса быстрых нейтронов и их концентрации в стали.
- Обоedнение приграницной зоны преципитат-образующими элементами (Ni, Si и Mn) вследствие их сегрегации на границах зерен, в связи с чем преципитаты в зоне вблизи границ зерен отсутствуют.
- Влияние уровня сегрегации фосфора в исходном состоянии на темп сегрегации: чем выше уровень сегрегации в исходном состоянии, тем ниже будет ее темп накопления при приближении к равновесной сегрегации в процессе последующей эксплуатации.

Обнаруженное усиление зернограницной сегрегации фосфора сталях КР ВВЭР-1000 с увеличением содержания Ni и Mn в стали согласуется с теорией косегрегации примеси и легирующего элемента [384–386]: в зависимости от знака константы взаимодействия легирующий элемент стимулирует или подавляет зернограницную сегрегацию примеси (положительная в парах Ni-P, Mn-P, Cr-P и Mo-P и отрицательная в паре C-P). В работе [387] было показано, что кремний при его содержании в стали выше 0,3 мас.% также усиливает зернограницное охрупчивание, однако, из-за узких пределов изменения содержания Si в сталях КР, основную роль в усилении их зернограницного охрупчивания играет содержание Ni и Mn.

Для прогнозирования уровня зернограницного охрупчивания сталей КР ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации в НИЦ «Курчатовский институт» была разработана модель накопления

зернограничной сегрегации фосфора, учитывающая структуру стали [33,209]. На рисунке 3.43 представлен прогноз значений концентрации фосфора в границах зерен сталей КР ВВЭР-1000 при длительной эксплуатации по модели НИЦ «Курчатовский институт», демонстрирующий рост зернограничной концентраций фосфора вплоть до 60–80 лет возможной эксплуатации с постепенным затуханием темпа накопления сегрегаций к срокам эксплуатации ≥ 60 лет. При этом темп накопления в ОМ с меньшими концентрациями Ni и Mn существенно ниже.

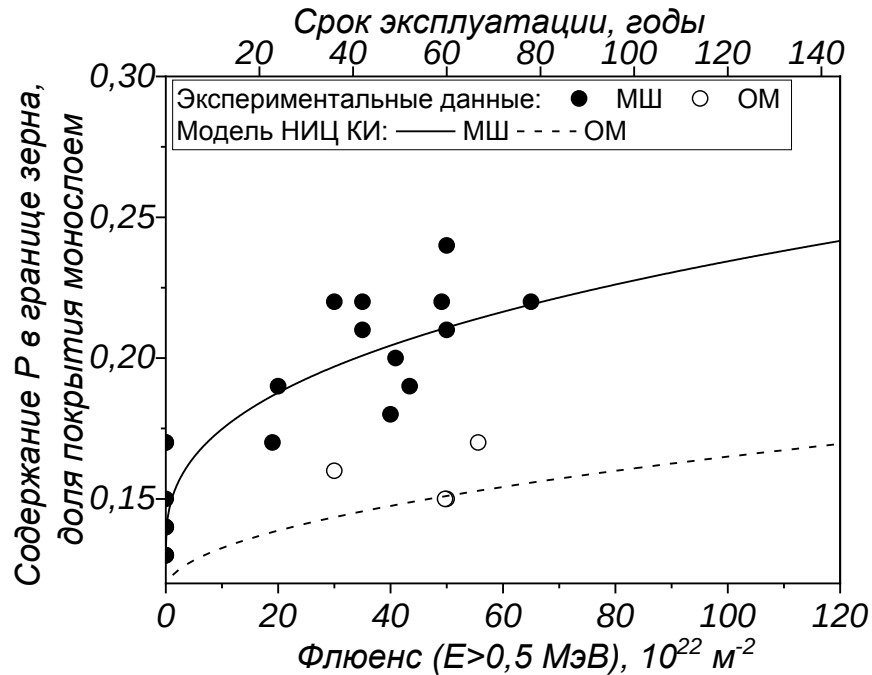


Рисунок 3.43 – Кинетика сегрегации фосфора на границах зерен после длительного воздействия облучения при рабочей температуре согласно модели НИЦ «Курчатовский институт» [33,208]

Таким образом, обнаруженные закономерности свидетельствуют о взаимосвязи процессов зернограничной сегрегации и фазообразования в сталях КР: по мере облучения происходит увеличение плотности стоков в матрице и преимущественная сегрегация на них (образование и рост преципитатов) по сравнению с исходными стоками – границами зерен и дислокациями.

Увеличение уровня зернограничной сегрегации приводит к снижению когезивной прочности границ зерен и появлению участков хрупкого межзеренного разрушения в поверхностях разрушения образцов, испытанных на ударный изгиб. Поскольку доля хрупкого межзеренного разрушения в образцах, испытанных на ударный изгиб, зависит от температуры испытания, в качестве меры оценки для группы образцов, испытанных для одного состояния (одной серийной кривой) используют максимальную долю хрупкого межзеренного разрушения, соответствующую температуре вязко-хрупкого перехода. Было показано [29], что максимальная доля хрупкого межзеренного разрушения увеличивается с увеличением длительности термической выдержки и накопленного флюенса (тем большее, чем выше содержание Ni и Mn в стали) с тенденцией к насыщению в интервале флюенсов $(50\text{--}80) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (рисунок 3.44).

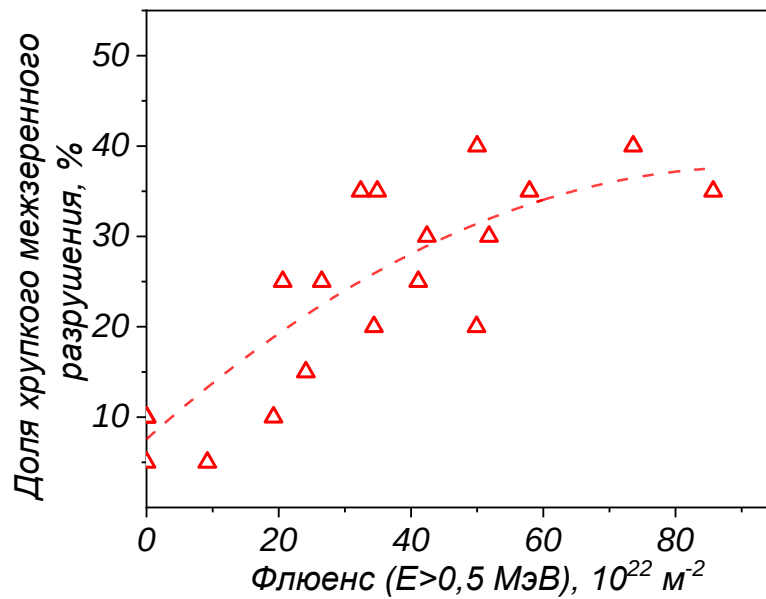


Рисунок 3.44 – Дозовая зависимость максимальной доли хрупкого межзеренного разрушения в изломах испытанных на ударный изгиб образцов МШ КР ВВЭР-1000 с содержанием никеля $\sim(1,6\text{--}1,9)\%$, облученных в энергетическом реакторе [34]

Доля хрупкого межзеренного разрушения, в целом, коррелирует с уровнем зернограницной сегрегации фосфора (рисунок 3.45). При этом на долю хрупкого межзеренного разрушения оказывает влияние также размер зерна и соотношение прочности тела и границ зерен. Радиационное упрочнение (повышение предела текучести под облучением вследствие образования высокой плотности преципитатов и петель), наряду с накоплением зернограницной сегрегации, способствует увеличению доли зернограницного разрушения [133].

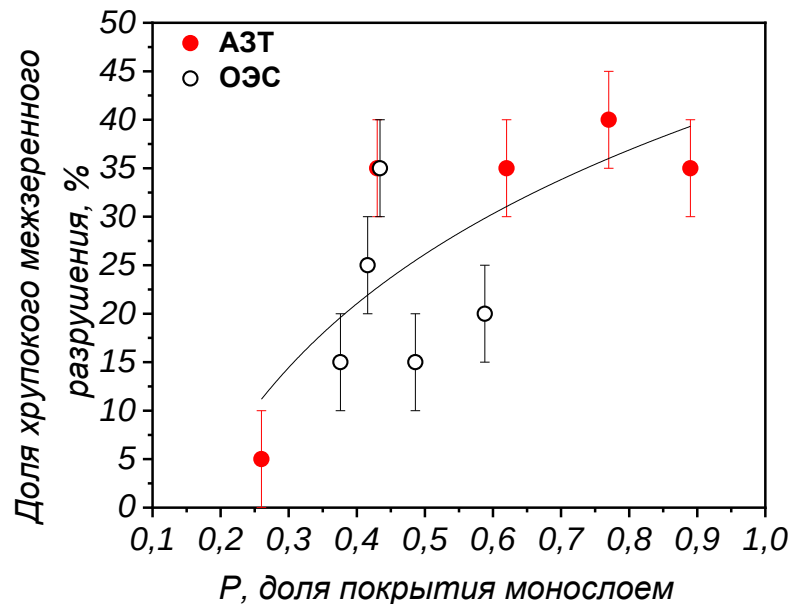


Рисунок 3.45 – Корреляция между сегрегацией фосфора в монослоях по результатам АЗТ и ОЭС и долей хрупкого межзеренного разрушения по результатам фрактографических исследований для МШ ВВЭР-1000 с содержанием никеля 1,6–1,9 мас.% [34]

При этом хрупкое межзеренного разрушение начинает вносить вклад в изменение свойств при уровне выше 10–15% [249,304], что соответствует уровню сегрегации $\sim 40\%$ покрытия монослоем фосфора (или $\sim 20\%$ покрытия монослоем для ОЭС измерений, при которых анализируется 1/2 поверхности границы зерна разрушенного образца). Поэтому значимый вклад неупрочняющего механизма охрупчивания в изменение свойств наблюдается для МШ (см. рисунки 3.43 и 3.44).

Было показано, что для сталей КР с низким содержанием меди, подверженных только температурному воздействию при 300°C, единственным механизмом охрупчивания является увеличение зернограницной сегрегации фосфора [33,304,388]. При одновременном воздействии рабочей температуры и облучения радиационное охрупчивание обусловлено как накоплением зернограницной сегрегации, так и образованием Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов и дислокационных петель. Это означает, что для сталей с высоким содержанием Ni и Mn, для которых наблюдается существенное увеличение уровня зернограницной сегрегации фосфора (МШ КР ВВЭР-1000), вклад неупрочняющего механизма значим и его необходимо учитывать при прогнозировании радиационного охрупчивания сталей КР.

Поскольку для прогнозирования поведения сталей КР при длительной эксплуатации используют результаты ускоренных облучений в исследовательских реакторах, необходимо понимать влияние флакса на кинетику накопления зернограницной сегрегации фосфора и зернограницное охрупчивание. В условиях облучения с высоким флаксом при температуре 300°C реализуется только радиационно-стимулированная диффузия фосфора при минимальном вкладе термически стимулированной диффузии из-за малого времени облучения. Исследования зернограницной сегрегации фосфора в сталях МШ КР ВВЭР-1000 (с содержанием Ni > 1,5%) показали меньшее изменение концентрации фосфора в образцах, облученных при 300°C в исследовательских реакторах по сравнению с образцами-свидетелями, облученными в энергетических реакторах с меньшим флаксом до близкого флюенса [29,325]. В разделе 3.2.3 было показано, что облучение с более высоким флаксом менее эффективно в привлечении фосфора к границам зерен вследствие преимущественной сегрегации фосфора на стоках точечных дефектов, образованных в результате облучения в матрице (более короткие пути диффузии). В результате сегрегация фосфора на границах зерен при облучении с высоким флаксом (при малой термической компоненте) незначительна и проявляется в меньшей степени, чем при облучении с низким флаксом, когда пути диффузии фосфора увеличиваются. Это может привести к недооценке неупрочняющей компоненты охрупчивания при прогнозировании радиационного охрупчивания сталей КР по результатам ускоренного облучения, и для сталей, склонных к зернограницному охрупчиванию, должно быть учтено введением поправочных коэффициентов.

Таким образом в условиях длительной эксплуатации вплоть до $\sim 1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ исходные карбиды значимо не изменяются, плотность петель не превышает значений $1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а зернограничная концентрация стремится к насыщению (к равновесной), что делает преципитаты основными структурными элементами, ответственными за радиационное упрочнение и охрупчивание сталей КР ВВЭР-1000. Особенности механизмов радиационного охрупчивания в сталях КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг» будет рассмотрена в разделе 3.5.1.

Заключение по разделу 3.5

Рассмотрена взаимосвязь процессов радиационно-индуцированной деградации структуры сталей КР в процессе длительной эксплуатации и сточки зрения силы стоков (эффективность поглощения стоками точечных дефектов) объяснены наблюдаемые экспериментально закономерности и тенденции. Показано, что:

- Увеличение исходной плотности мелких карбидных/карбонитридных фаз, которые наряду с дислокациями обладают наибольшей силой стоков в сталях КР в исходном состоянии, могут способствовать значимому снижению уровня радиационной повреждаемости.
- Увеличение суммарной силы стоков за счет образования преципитатов и петель в результате облучения приводит к снижению потоков точечных дефектов к ним, что приводит к постепенному замедлению темпа их образования, а также способствуют образованию преципитатов меньшего размера при более высокой их плотности.
- Увеличение концентрации точечных дефектов и их комплексов вследствие увеличения скорости набора дозы приводит к увеличению плотности преципитатов при снижении их размера.
- Конкуренция процессов роста преципитатов и петель приводит к обратной дозовой зависимости между плотностью петель и плотностью преципитатов и, соответственно, определяется содержанием преципитат образующих элементов в матрице стали (при сопоставимых условиях облучения).
- Зернограничная сегрегация фосфора, никеля и марганца, которые являются преципитат образующими элементами, способствует отсутствию преципитатов в приграничных областях.
- При ускоренном облучении происходит преимущественная сегрегация (в первую очередь, фосфора) на стоках точечных дефектов в матрице, образованных в результате облучения, по сравнению с границами зерен, что приводит к недооценке вклада зернограничного охрупчивания при прогнозировании поведения сталей КР по результатам ускоренного облучения.

3.5 Закономерности фазообразования в сталях КР в циклах «облучение- отжиг»

В разделах 3.1 и 3.2 было показано, что эксплуатация сталей КР в условиях облучения приводит к образованию радиационно-индуцированных/стимулированных преципитатов и в

пределах проектного срока эксплуатации этот механизм (при стабильности исходных карбидных фаз, раздел 3.4.2) является основным механизмом радиационного упрочнения сталей и, как следствие, их радиационного охрупчивания. Очевидно, что темп накопления преципитатов и, соответственно, темп радиационного охрупчивания каждого конкретного КР определяется химическим составом (в первую очередь, концентрацией примесных элементов – меди, фосфора и легирующих элементов – никеля и марганца). В ряде случаев, для наиболее критичных с точки зрения химического состава КР (материалы которых проявляют высокий темп радиационного охрупчивания) темп деградации структуры и свойств может оказаться выше нормативного. В таком случае, в зависимости от уровня деградации свойств, обеспечение безопасной эксплуатации в течение проектного (назначенного) или продленного срока службы КР невозможно без проведения компенсирующих мероприятий – восстановительного отжига наиболее проблемных зон КР (металла сварного шва), наряду с выполнением технических мероприятий для ослабления радиационной нагрузки на стенку КР.

Растворение преципитатов при отжиге является как частью важной технической задачи обеспечения восстановления свойств и возможности дальнейшей эксплуатации материала КР, а также представляет непосредственный научный интерес, поскольку таким образом позволяет оценить вклад радиационно-индуцированных/стимулированных преципитатов в общее охрупчивание. Кроме того, поведение радиационно-индуцированных/ускоренных преципитатов при последующих за облучением отжигах по различным режимам может также уточнить механизмы их образования. В этой связи исследование влияния различных режимов отжига на эволюцию преципитатов проводили для сталей как с высоким, так и с низким содержанием меди, в которых образуются соответственно Cu-обогащенные и Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты [111,150,154,286,290,297,327,389–393]. При этом о степени растворения преципитатов судили либо по прямым результатам микроструктурных исследований, либо по степени возврата предела текучести (твердости).

Для сталей с высоким содержанием меди в работах [111,286,327,391,392,394] показано, что отжики при температурах 343–475°C различной продолжительности приводят к частичному растворению Cu-обогащенных преципитатов с коагуляцией наиболее крупных преципитатов. При этом плотность преципитатов снижается до значений $\sim 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а размер увеличивается до значений 3–5 нм [293].

Исследования влияния отжигов различной продолжительности на эволюцию Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в сталях КР с низким содержанием меди показывают [150,154,290,297,389,390,393], что, в целом, отжики при температурах 400–500°C (в зависимости от продолжительности) приводят к существенному снижению объемной доли Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов вплоть до полного растворения. При этом кинетика рас-

творения преципитатов зависит как от параметров самих преципитатов, которые, в свою очередь, определяются составом материала и условиями предшествующего облучения, так и от параметров отжига (температуры и продолжительности).

Температура и флакс быстрых нейтронов при облучении влияют на термическую стабильность кластеров при последующих отжигах: чем ниже температура облучения и выше флакс, тем быстрее происходит растворение кластеров [297]. Это связано с тем, что при более низких температурах облучения и/или более высоком флаксе быстрых нейтронов меньше вклад термической составляющей в образование преципитатов вследствие малого времени воздействия рабочей температуры, в связи с чем их размер значимо ниже и, по-видимому, выше доля точечных дефектов в кластерах. Это приводит к тому, что такие «дефектные» кластеры малых размеров легче растворяются при отжигах (при более низкой температуре и за меньшее время).

Так, для стали КР с высоким содержанием Ni и Mn (1,58 и 1,37 мас.%, соответственно) при отжиге 445°C/24 ч показано полное растворение Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, образовавшихся при облучении с высоким флаксом, и неполное растворение преципитатов в случае облучения с низким флаксом [297]. Такое различие авторы связывают с большим размером и меньшей степенью дефектности (меньшим содержанием точечным дефектов) кластеров, образованных при низком флаксе [297]. Кроме того, в материале, облученном с высоким флаксом, обнаружено быстрое снижение твердости, которое авторы связывают с отжигом так называемых матричных дефектов – комплексов точечных дефектов. В [154] методом позитронно-аннигиляционной спектроскопии также продемонстрированы две стадии восстановления при отжигах в температурном интервале 300–650°C в течение 30 мин, отнесенные к растворению вакансионных кластеров при 377°C и растворению кластеров вакансия-растворенные атомы при 477°C. Ряд исследователей предполагает, что растворение Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов происходит путем вытеснения из них точечных дефектов, которые за счет сильного взаимодействия с атомами Mn, способствуют быстрой диффузии атомов Mn в матрицу [290].

Экспериментальные результаты АЗТ и ПЭМ исследований [167] показали, что длительный отжиг (до 57 недель) при температуре 425°C может привести как в полному (в случае стали со средним содержанием Ni), так и существенному, но неполному (в случае стали КР с высоким содержанием Ni) растворению преципитатов, сформировавшихся при облучении до флюенсов, далеко за пределами проектных значений ($1,1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ при 320°C).

В случае сталей КР с высоким содержанием Ni отжиг в течение 29–57 недель привел к снижению плотности преципитатов до значений $\sim (1-3) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, увеличению их диаметра до 4,3–5,6 нм при значениях объемной доли $\sim 0,1 \%$ (исходные значения $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, 3 нм и 2,82%) [167]. Было показано [167], что сначала происходит быстрое растворение наиболее мелких преципитатов, за которым следуют процессы дальнейшего растворения и роста наиболее крупных

преципитатов с радиусом больше критического (>2 нм). Преципитаты такого размера наблюдаются только при облучении до очень высоких значений флюенса (далеко за пределами проектных значений). На рисунке 3.46 показаны типичные распределения преципитатов по размерам по результатам АЗТ исследований образцов сталей КР с высоким содержанием Ni, облученных в энергетических реакторах. Видно, что облучение до флюенсов, характерных для проектных значений, не приводит к образованию преципитатов с размерами выше критического, которые могли бы укрупняться при последующих отжигах. Это должно приводить к полному растворению преципитатов при отжигах.

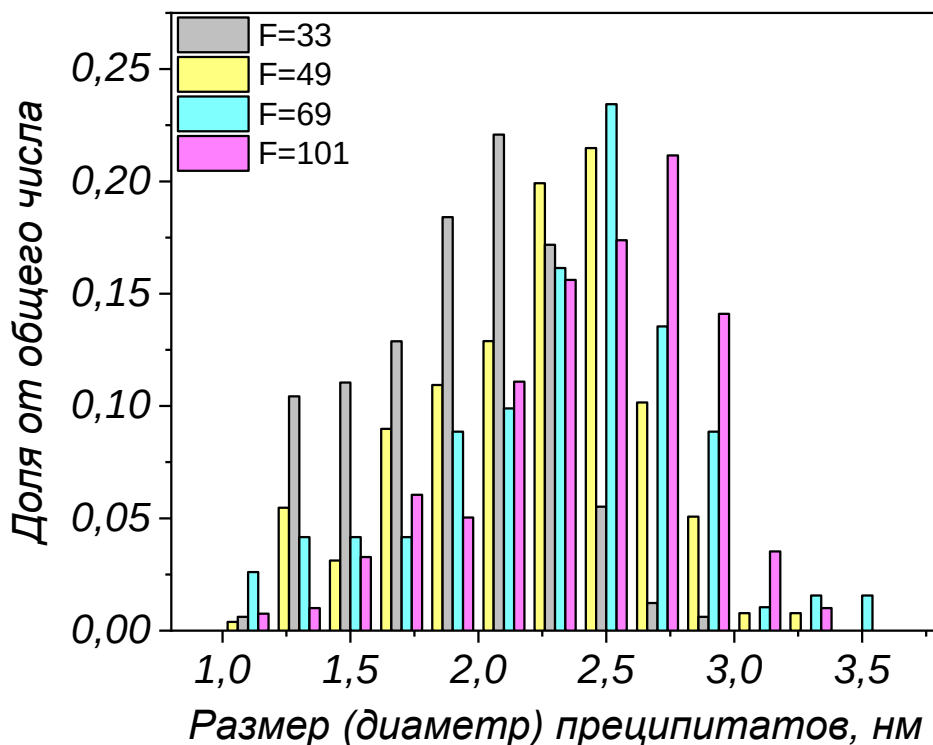


Рисунок 3.46 – Гистограммы распределения преципитатов по размеру для МШ КР ВВЭР-1000, облученных до $F=(33–101) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$

Результаты моделирования показывают [161], что полное растворение Γ_2 фазы ($\text{Mn}(\text{Ni}, \text{Si})_2$) в стали с высоким содержанием Ni (1,69 мас.%) происходит при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, а полное растворение Γ и Γ_2 фазы в стали со средним содержанием Ni (0,74 мас.%) происходит при температуре $\sim 415^\circ\text{C}$. Сопоставление результатов моделирования с описанными выше экспериментальными результатами по отжигам сталей КР разного состава, облученных в различных условиях, позволяет предположить, что в сталях КР при облучении до флюенсов, характерных для эксплуатации КР образующиеся преципитаты не являются фазами, поскольку содержат точечные дефекты в том большем количестве, чем выше флюкс быстрых нейтронов.

Таким образом, отжики облученных сталей КР (при температурах выше 450°C) приводят к значительному растворению Si-обогащенных преципитатов в случае сталей с высоким со-

держанием меди и низким содержанием Ni и полному растворению Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в случае сталей КР с низким содержанием меди и высоким содержанием Ni, что должно обеспечить существенное снижение радиационного упрочнения сталей КР.

Для снижения радиационного охрупчивания сталей корпусов легководных реакторов были сделаны попытки использования, так называемого, «мокрого» отжига [395], который выполняется путем нагрева теплоносителя главными циркуляционными насосами при температурах ниже 350°C в течение 168 ч, технологически гораздо более простого и удобного по сравнению с «сухим». «Мокрый» отжиг был реализован на реакторах SM-1A (США, Аляска, 1967 г.) и BR-3 (Бельгия, 1984 г.), в результате чего достигнутая степень восстановления свойств составила 70% для SM-1A (температура эксплуатации 220°C) и 20–30% для BR-3 (температура эксплуатации 260°C) [395]. Для ОС КР ВВЭР-440 (с температурой эксплуатации 270°C) отжиг при 340°C также не привел к существенному восстановлению свойств (12%) [394]. В этой связи для сталей с температурами эксплуатации выше 250°C обеспечить необходимое продление срока службы КР удалось только при «сухом» отжиге при 475°C, эффективность восстановления свойств стали при котором составляет не менее 82% [395]. В этом случае теплоноситель и внутрикорпусные устройства удаляются из реактора, а нагрев осуществляется внешним источником тепла, располагаемым внутри корпуса. Термический отжиг является наиболее эффективным способом восстановления свойств металла облучаемой зоны КР и единственной проверенной технологией продления срока службы корпусов энергетических реакторов. Такой отжиг более эффективен по сравнению с «мокрым», однако технически более сложен и требует проведения комплекса сложных расчетных и экспериментальных работ по обоснованию работоспособности других элементов конструкций.

Такие комплексные работы, которые включали также выбор и обоснование режимов отжига КР, были выполнены в НИЦ «Курчатовский институт» сначала для КР ВВЭР-440, а затем и для ВВЭР-1000. Эти работы начались во второй половине 80-х годов, когда возникли проблемы с обеспечением срока эксплуатации КР первых поколений (серий ВВЭР-440/179 и ВВЭР-440/230). Для них высокая степень радиационного охрупчивания МШ с более высоким содержанием примесей меди и фосфора по сравнению с ОМ не позволила эксплуатировать энергоблоки ВВЭР-440 (даже в пределах назначенного срока), и основным компенсирующим мероприятием явился восстановительный отжиг наиболее радиационно-охрупченной зоны КР (МШ №4, расположенного напротив активной зоны) [101,228]. При выборе режима отжига для любых сталей КР необходим индивидуальный подход, основанный на особенностях механизмов их деградации, обусловленных химическим составом, структурным состоянием и условиями эксплуатации. Поэтому для МШ КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 были выбраны различные режимы отжига [231].

Для КР ВВЭР-440 первых поколений с высоким содержанием меди был выявлен недопустимо высокий уровень радиационного упрочнения и охрупчивания МШ КР вследствие образования высокой плотности Си-обогащенных преципитатов наряду с дислокационными петлями [101,396] Задачей восстановительного отжига сталей КР ВВЭР-440 первого поколения с высоким содержанием меди и фосфора было снижение уровня радиационного упрочнения – растворение Си-обогащенных преципитатов и радиационных дефектов, для чего был выбран режим 475°C/150 ч.

Восстановительный отжиг МШ КР ВВЭР-440 по режиму 475°C/150 ч приводит к восстановлению свойств за счет полного растворения радиационных дефектов и существенного растворения Си-обогащенных преципитатов [102,103,293,327,332,397]. В результате медь не полностью возвращается в твердый раствор и при повторном облучении из твердого раствора с уже меньшим содержанием меди выделяются преципитаты существенно меньшей плотности, что определяет меньший темп повторного радиационного охрупчивания МШ КР ВВЭР-440 [332] (см. рисунок 3.29). Разработанная технология восстановительного отжига в 1987–2010 гг. была применена для МШ 17-ти корпусов ВВЭР-440, эксплуатировавшихся в России и за рубежом. Достигнутая степень восстановления свойств при этом составила 80–100%, что позволило продлить срок их эксплуатации до 45 лет [398–401]. После окончания продленного 45-летнего срока эксплуатации ряда энергоблоков ВВЭР-440 первого поколения технология восстановительного отжига была применена повторно [402].

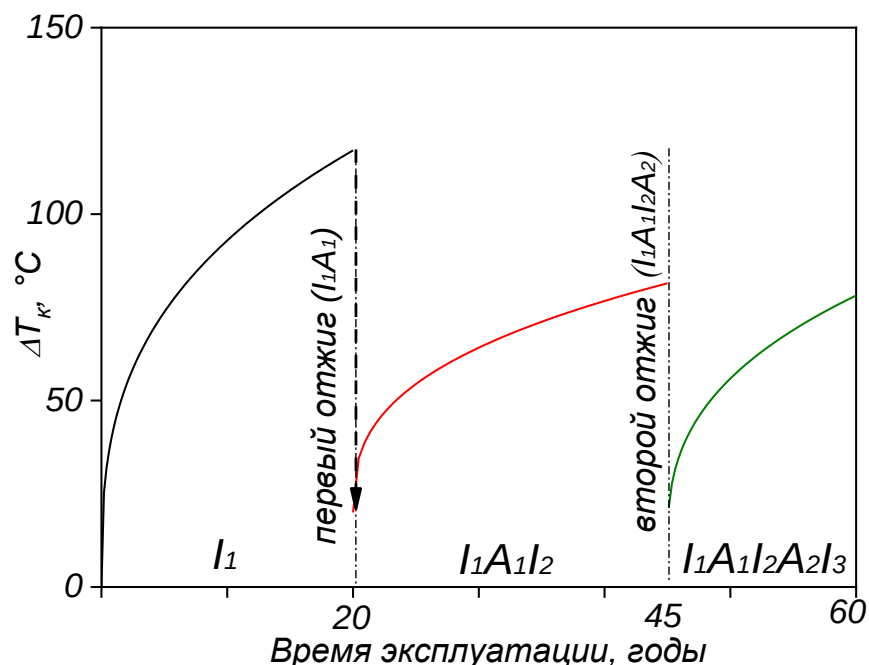


Рисунок 3.47 – Влияние восстановительных отжигов на изменения свойств МШ КР ВВЭР-440 (схема) [333]

В дальнейшем проблемы возникли и для некоторых КР ВВЭР-1000, для МШ которых с содержанием никеля >1,7 мас.% (на верхнем пределе диапазона концентраций, разрешенного

по техническим условиям) был обнаружен высокий темп радиационного охрупчивания [101,150,229,344,403–406]. Для некоторых блоков АЭС, темп охрупчивания МШ которых выше нормативного, это ограничивает возможность продления их ресурса за пределами назначенного проектом срока службы [404]. В этой связи для КР энергоблока №1 Балаковской АЭС (с перспективой применения и для других КР с высоким темпом охрупчивания МШ) также возникла необходимость проведения восстановительных отжигов для продления их срока службы до 60 лет. С учетом успешного опыта применения восстановительного отжига для продления сроков эксплуатации КР ВВЭР-440, для МШ КР ВВЭР-1000 прежде всего был опробован режимы отжига 475°C в течение 100–150 ч. Однако эффективность отжига при температуре 475°C, при которой для МШ КР ВВЭР-440 наблюдается практически полное восстановление свойств, для МШ КР ВВЭР-1000 в ряде случаев оказалась ниже 70% [228,231,404], что связано с различиями в механизмах деградации структуры и свойств МШ КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000.

Выбор режима восстановительного отжига проблемных МШ КР ВВЭР-1000 был основан на учете комплексного характера и особенностей физических механизмов деградации структуры и свойств сталей в процессе эксплуатации [101,228–231,399,404,407]. Определяющую роль при выборе режима восстановительного отжига ВВЭР-1000 сыграло выявление неупрочняющего механизма охрупчивания, что не было учтено при разработке режима для МШ ВВЭР-440. Структурные аспекты исследования сталей ВВЭР-1000 подробно рассмотрены автором в работе [408]. Для сталей КР с высоким содержанием Ni и Mn, наряду с высоким темпом накопления радиационно-индуцированных Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, наблюдается интенсивное накопление зернограницной сегрегации примесных и легирующих элементов (см. раздел 3.4.4) – проявление неупрочняющего механизма охрупчивания. Поэтому задачей отжига для таких сталей является также растворение зернограницной сегрегации фосфора, для чего необходимы температуры выше температурного интервала максимального проявления отпускной хрупкости – 550°C и более [101,377,409]. Таким образом при выборе режима отжига МШ КР ВВЭР-1000 критерием полноты возврата структурного состояния, наряду с растворением дислокационных петель и радиационно-индуцированных преципитатов, стало также восстановление уровня зернограницной сегрегации фосфора и, соответственно, доли хрупкого межзеренного разрушения в изломах испытанных образцов до исходных значений [231,408].

В результате комплекса работ по выбору и обоснованию режима восстановительного отжига для сталей КР ВВЭР-1000 [101,228,229,407,409] был выбран режим восстановительного отжига при температуре 565°C в течение 100 ч (штатный режим) и показано, что темп повторного радиационного охрупчивания будет не выше, чем при первичном облучении, (рисунок 3.48).

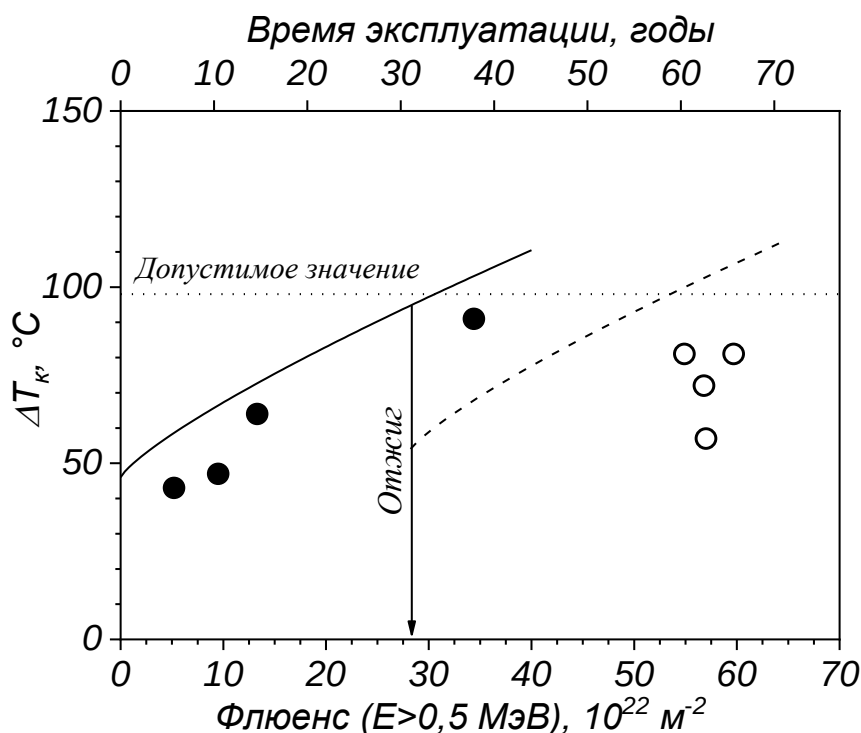


Рисунок 3.48 – Влияние восстановительного отжига на изменение свойств МШ КР ВВЭР-1000 (схема) [228,229,407]

В целом, разработка технологии восстановительного отжига КР явилась комплексным проектом, который включал разработку научных основ технологии с определением особенностей механизмов радиационного охрупчивания сталей КР ВВЭР-1000, расчетные и экспериментальные исследования структуры, механических характеристик сталей и наплавки КР, его опорных конструкций и биологической защиты из бетона, а также темпа повторного радиационного охрупчивания сталей КР после восстановительного отжига. Работы выполняли при непосредственном участии, научном руководстве и сопровождении НИЦ «Курчатовский институт» с участием организаций АО «НПО «ЦНИИТМАШ», АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС», АО «Концерн Росэнергоатом». Это позволило в 2018 году впервые в мире выполнить пилотный восстановительный отжиг КР реактора ВВЭР большой мощности на энергоблоке №1 Балаковской АЭС [410].

Выполненный в НИЦ «Курчатовский институт» комплекс исследований и методических разработок, позволивший обосновать продление срока службы ряда КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 до 60 лет с применением восстановительного отжига (включая повторный), предусматривал также проведение комплексных структурных исследований материалов КР на всех этапах эксплуатации, что повысило достоверность прогнозных оценок радиационного охрупчивания [228,229]. Одной из задач при этом было выявление кинетики фазообразования в сталях КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 в циклах «облучение-отжиг».

3.5.1 Закономерности фазообразования в сталях КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг»

Исследования изменения наноструктуры материалов КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг» выполняли как в России, так и за рубежом [110,112,178,279,293,327,328,331,334,411–413]. Было показано, что Си-обогащенные преципитаты, образовавшиеся в процессе облучения, при последующем отжиге частично растворяются с образованием более крупных (остаточных) преципитатов низкой плотности. При этом остались некоторые вопросы, требующие прояснения по результатам исследования большого числа материалов и состояний:

- изменение состава, плотности и размера преципитатов¹⁰ в процессе циклов «облучение-отжиг»;
- кинетика изменения состава матрицы;
- механизмы образования преципитатов на каждом цикле облучения.

АЗТ-исследования закономерностей фазообразования сталей КР ВВЭР-440 первого поколения с высоким содержанием меди в циклах «облучение–отжиг» выполнены в работах [109,110,207,279] для материалов темплетов 1 и 2 блоков Кольской АЭС и 4 блока Нововоронежской АЭС и трепанов 2 и 3 блоков Нововоронежской АЭС и обобщены в [110,278]. АЗТ-карты распределения элементов в образцах сталей КР ВВЭР-440 после циклов облучения приведены на рисунке 3.49, а после восстановительных отжигов – на рисунке 3.50.

¹⁰ Преципитаты, образующиеся в циклах облучения называются радиационно-индуцированными, а оставшиеся после отжига – остаточными

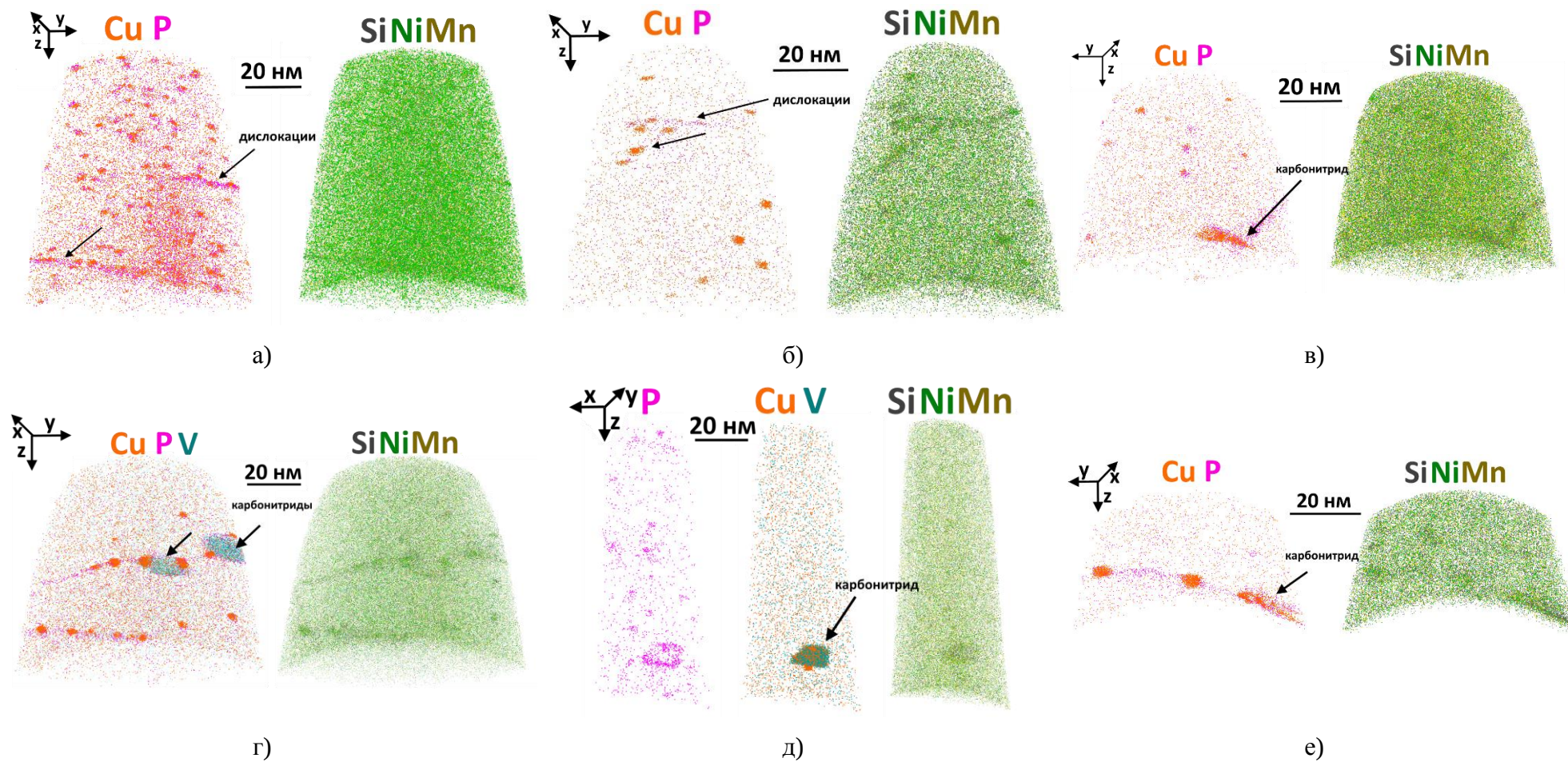


Рисунок 3.49 – АЗТ-карты распределения элементов в сталях ВВЭР-440 (МШ (а,в,д) и ОМ (б,г,е)) на разных циклах облучения: первый(а,б), второй (в,г) и третий (д,е) [278]

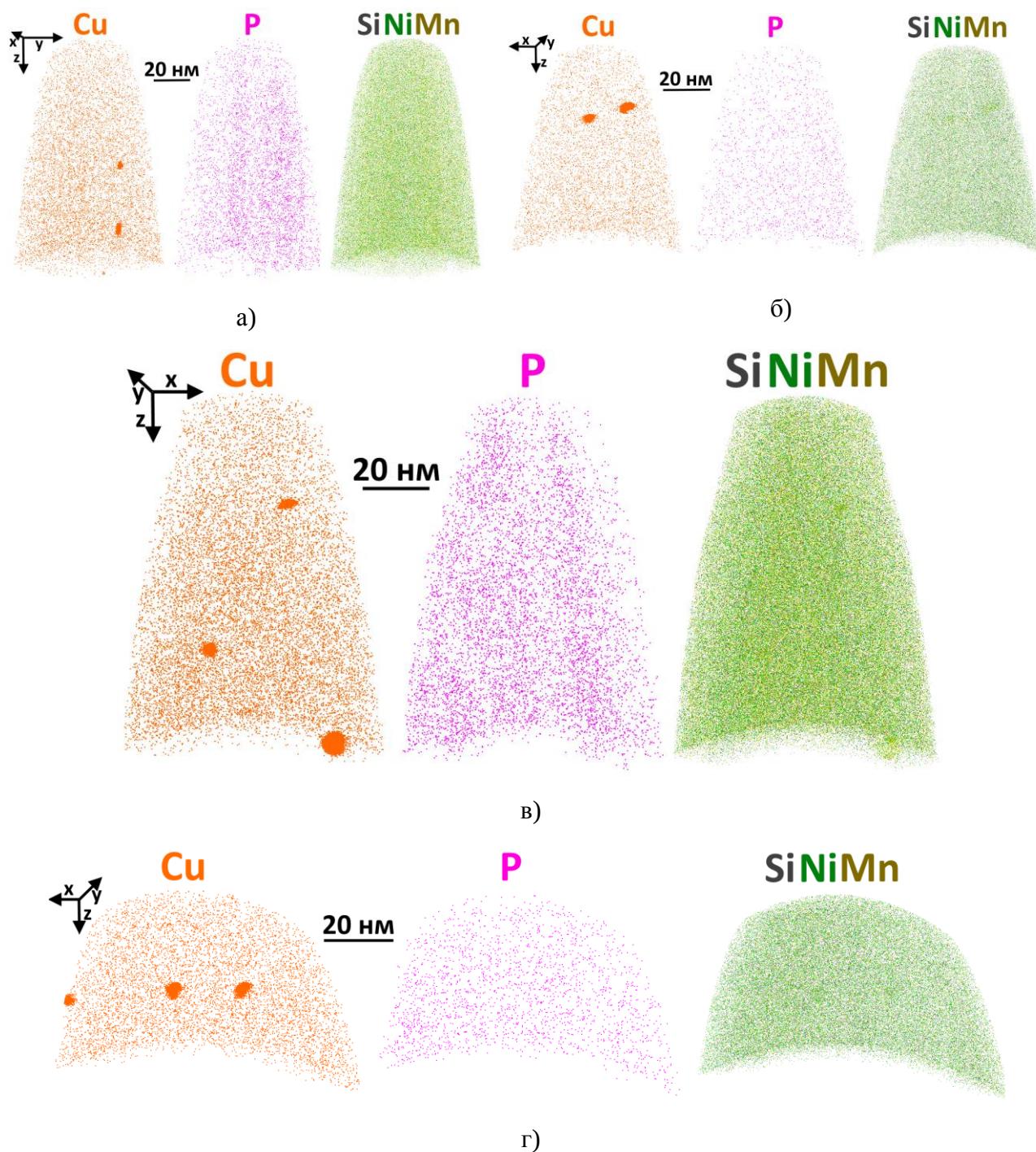
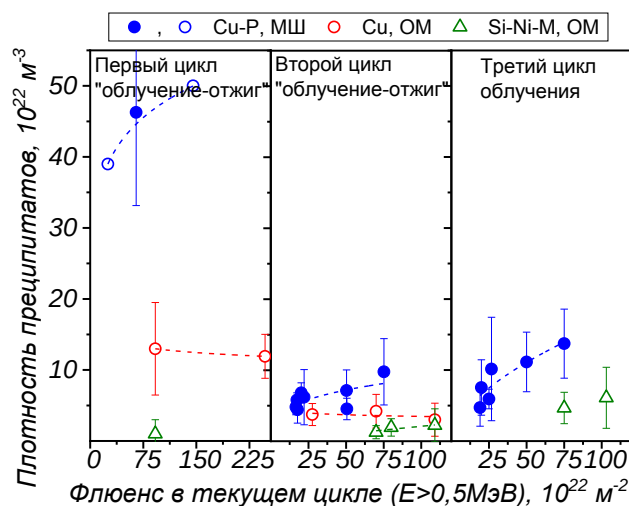
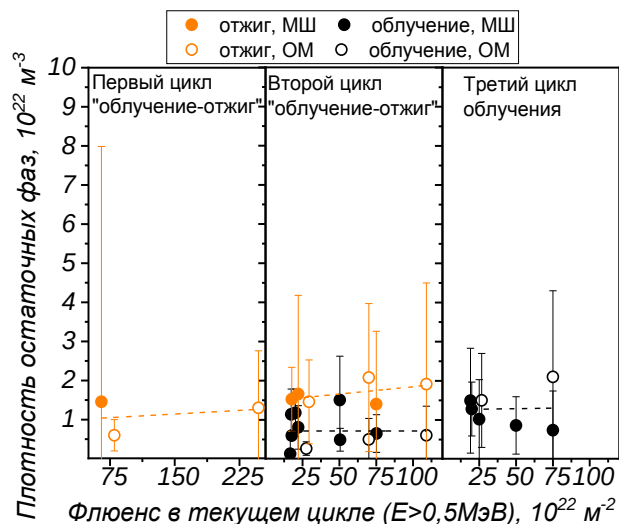


Рисунок 3.50 – АЗТ-карты распределения элементов в сталях ВВЭР-440 (МШ (а, в) и ОМ (б, г)) после восстановительного отжига: первого (а, б) и второго (в, г) [278]

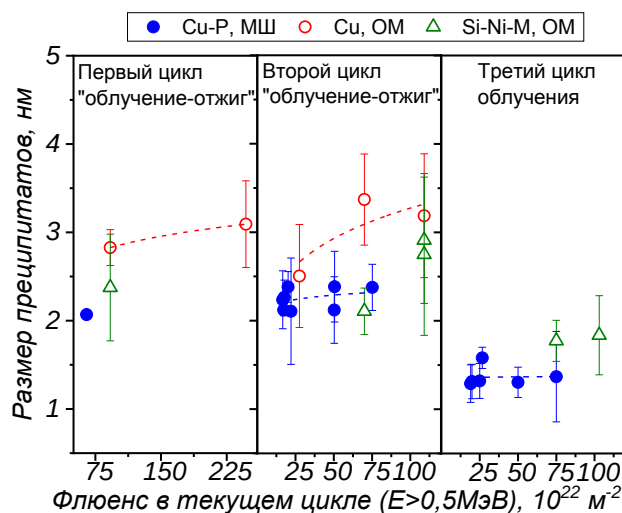
Видно, что на всех циклах облучения происходит образование преципитатов, состав, плотность, размеры и объемная доля которых зависят от состава материала, накопленного флюенса и наличия предшествующих отжигов. Дозовые зависимости численной плотности, размера и объемной доли преципитатов в исследованных МШ и ОМ ВВЭР-440 в зависимости от накопленного флюенса на текущем цикле облучения представлены на рисунке 3.51 (с учетом литературных данных [102,103,293,327–329,414]).



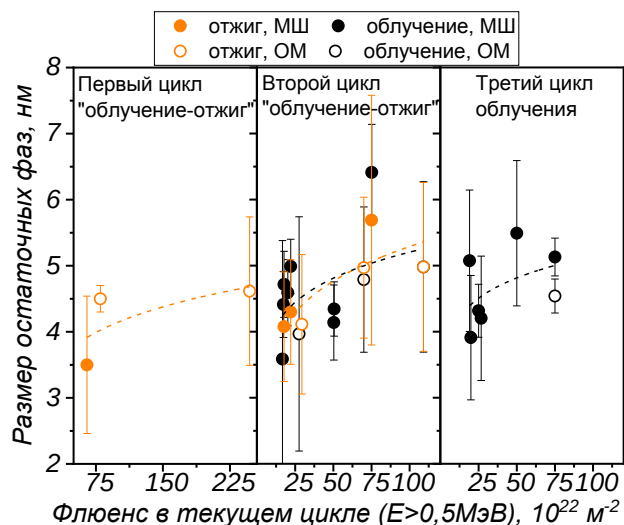
а)



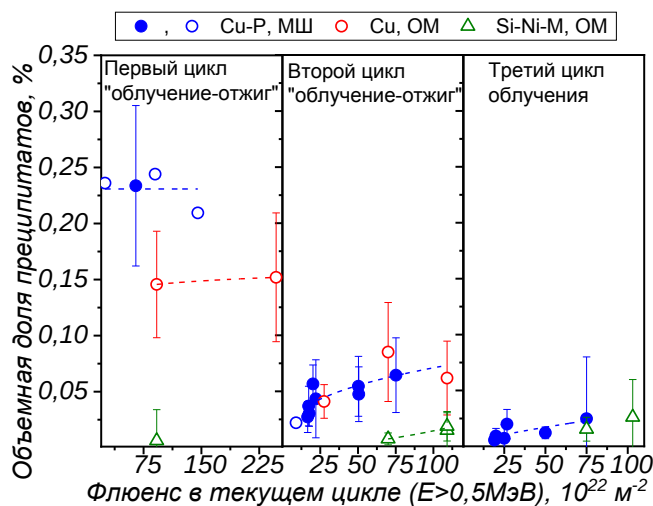
б)



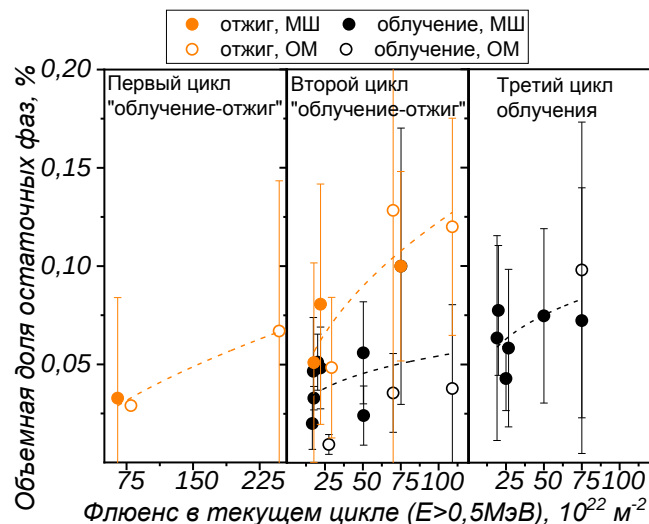
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.51 – Зависимость изменения параметров радиационно-индуцированных (а, в, д) и остаточных (б, г, е) преципитатов в циклах «облучение-отжиг»: плотность (а, б), размер (в, г) и объемная доля (д, е)

Cu/Cu-P-обогащенные преципитаты, образующиеся в процессе эксплуатации в сталях КР с высоким содержанием меди, располагаются как в теле зерна, так и на исходных стоках (дислокациях). При этом вклад механизма зарождения преципитатов на дислокациях выше для ОМ вследствие более низкой плотности преципитатов по сравнению с МШ (50–60% от общей плотности преципитатов для ОМ и 10–30% для МШ) [278]. Это связано с меньшей концентрацией преципитат-образующих элементов в ОМ по сравнению с МШ, и, соответственно, меньшей плотностью преципитатов в ОМ. Закономерного изменения доли преципитатов, зародившихся на дислокациях, от накопленного флюенса и/или цикла облучения не выявлено. По составу преципитаты, обнаруженные на дислокациях, отличаются от расположенных в матрице более высоким содержанием меди и несколько большими размерами [278].

Каждый последующий цикл облучения можно рассматривать как облучение материала с измененным составом матрицы (по меди и фосфору) за счет связывания меди в остаточные преципитаты и образования зернограницной сегрегации фосфора. Видно (рисунок 3.51 (в)), что объемная доля Cu/Cu-P-обогащенных преципитатов снижается с каждым последующим циклом облучения и выходит на насыщение с дозой облучения вследствие снижения матричного содержания меди до уровней, ниже которых образование преципитатов не реализуется.

Так, на втором цикле облучения после первого восстановительного отжига концентрация меди в матрице снижается до значений (0,035–0,055) ат.%, и в образовании преципитатов все большую роль играет РИС. При этом образуются преципитаты на основе меди и фосфора в МШ и преимущественно меди – в ОМ. Размер преципитатов в ОМ увеличивается с дозой облучения при неизменной численной плотности, в отличие от МШ, где, наоборот, увеличивается численная плотность, а размеры меняются незначительно. Это, по-видимому, связано с преимущественной диффузией атомов Cu к более сильным стокам в ОМ в виде уже образовавшихся преципитатов. В МШ образование новых преципитатов в матрице происходит легче из-за сильной связи атомов P с точечными дефектами, что приводит к образованию стабильных зародышей преципитатов [69].

На третьем цикле облучения преципитаты образуются уже практически без участия меди: на основе фосфора и Si-Ni-Mn – в МШ и на основе Si-Ni-Mn – в ОМ. При этом их плотность несколько выше по сравнению со вторым циклом облучения при значительно более низких их размерах, что связано с более высокой плотностью потока быстрых нейтронов на третьем цикле облучения.

С исчерпанием матричного содержания меди в ОМ на первом и последующих циклах облучения (в исследованном интервале флюенсов $(70\text{--}109) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) происходит образование Si-Ni-Mn-обогащенных преципитатов, в которых присутствует также некоторое обогащение по Cr и Cu (25Ni-55Si-10Mn-5Cu-5Cr). При этом в МШ Si-Ni-Mn-обогащенные преципитаты не об-

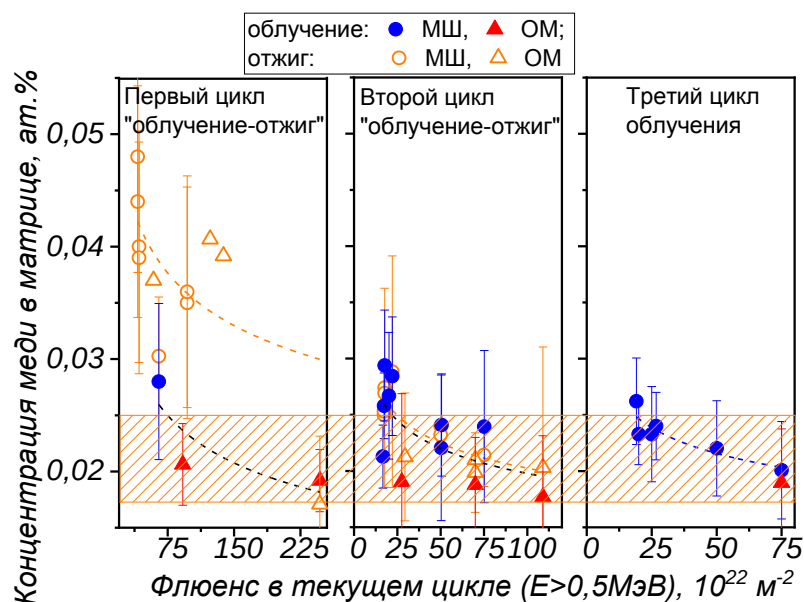
наружены во всем исследованном диапазоне флюенсов $(17-75) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, что, по-видимому, связано с образованием в МШ Cu-P-обогащенных преципитатов более высокой плотности, чем в ОМ, которые являются преимущественными стоками для сегрегации атомов Si, Ni и Mn. Преципитаты близкого состава, размеров и плотности образуются при облучении стали 15X2МФА мод. А (с существенно меньшим содержанием примесей меди и фосфора) [207].

Стоит отметить, что для исследованного состояния ОМ КР ВВЭР-440, находившегося в градиенте температур в процессе отжига металла шва, оцененная температура отжига составила 420°C . При этой температуре уже происходит растворение преципитатов на основе Si-Ni-Mn и дислокационных петель, однако растворение Cu-обогащенных преципитатов еще не наблюдается [147]. Поэтому это состояние можно рассматривать как первичное облучение с точки зрения Cu-обогащенных преципитатов и как повторное после отжига облучение с точки зрения Si-Ni-Mn преципитатов.

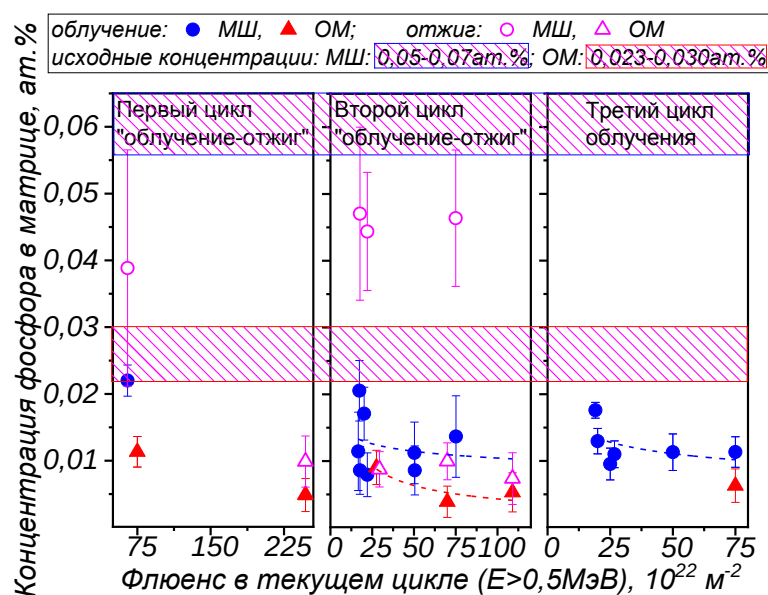
Таким образом, по мере снижения концентрации меди в матрице механизм образования преципитатов от радиационно-ускоренного переходит радиационно-индуцированному и со второго цикла облучения все большую роль в фазообразовании в сталях КР ВВЭР-440 начинает играть содержание фосфора. Его роль заключается также в образовании зернограницной сегрегации, увеличение уровня которой в результате облучения и последующего отжига по результатам ОЭС и фрактографических исследований было показано для ОМ и МШ КР ВВЭР-440 в работах [109,279]. При этом в случае ОМ накопление зернограницной сегрегации происходит на границах первичных аустенитных зерен (бейнит/бейнит), тогда как в МШ, где по границам первичных аустенитных зерен присутствуют выделения избыточного α -феррита – по границам феррит/бейнит [415]. При этом уровень зернограницной сегрегации фосфора увеличивается в большей степени при восстановительных отжигах [109,279], поскольку температура отжига (475°C) находится в температурном интервале интенсивного развития отпускной хрупкости для этого типа сталей ($460-490^\circ\text{C}$ [377]).

На рисунке 3.52 показано изменение концентрации меди и фосфора в матрице в циклах облучения с восстановительными отжигами в зависимости от флюенса, накопленного в текущем цикле облучения.

Видно (рисунок 3.52 (а)), что в циклах «облучение-отжиг» за счет образования Cu/Cu-P-обогащенных преципитатов в процессе облучения и их перерастворения при последующем отжиге содержание меди в матрице последовательно снижается. В результате второго цикла «облучение-отжиг» концентрации меди в матрице составляет $\sim 0,018-0,025 \text{ ат.}\%$, что по оценкам [115,116] ниже предела ее растворимости в матрице.



а)



б)

Рисунок 3.52 – Изменение состава матрицы в зависимости от цикла облучения и накопленного флюенса: Cu (а) и P (б)

Концентрация фосфора в матрице также меняется в процессе облучения (рисунок 3.52 (б)). Так, при облучении концентрация фосфора снижается как в ОМ, так и в МШ (при исходно более высоких значениях концентрации фосфора в МШ (0,05–0,07 ат. %) по сравнению с 0,023–0,03 ат. % в ОМ). Это происходит за счет образования Cu-P-обогащенных преципитатов и сегрегации фосфора на дислокациях и границах зерен [34]. При восстановительном отжиге, несмотря на увеличение зернограницной сегрегации фосфора как в ОМ, так и в МШ (рисунок 3.53), происходит существенное увеличение концентрации фосфора в матрице МШ

счет растворения Cu-P-обогащенных преципитатов, тогда как в матрице ОМ увеличения концентрации фосфора при отжиге не наблюдается.

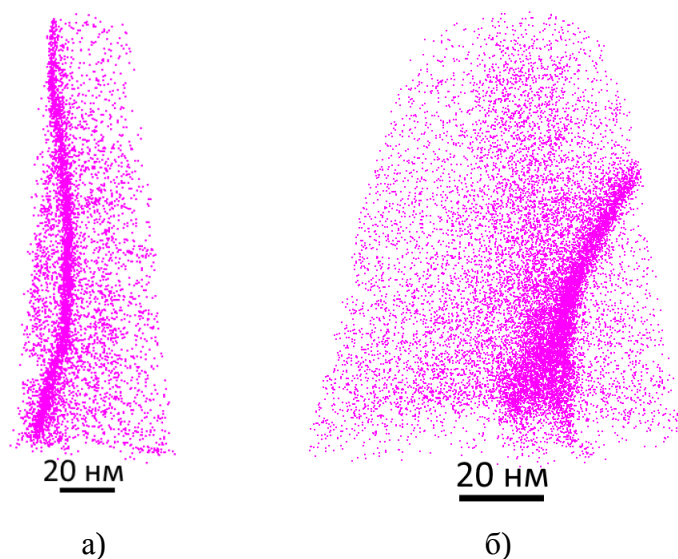


Рисунок 3.53 – АЗТ-карты распределения фосфора в образцах ОМ (а) и МШ (б) КР ВВЭР-440 после второго цикла «облучение-отжиг»

На рисунке 3.54 приведен состав преципитатов ($C_{Cu}+C_P+C_{Si+Ni+Mn}=100\%$) преципитатов в исследованных образцах сталей КР ВВЭР-440 в циклах облучения с использованием литературных данных.

1 цикл облучения: $\triangle$ Cu=0,11-0,26; $\blacktriangle$ Cu=0,1, P=0,05-0,06; $\bullet$ Cu=0,05-0,09, P<0,02
 2 цикл облучения: $\blacktriangle$ Cu=0,04-0,05, P=0,03-0,05; $\bullet$ Cu=0,04-0,05, P<0,02;
 3 цикл облучения: $\blacktriangle$ Cu<0,03, P=0,03-0,05; $\bullet$ Cu<0,03, P<0,02;
 Остаточные Cu: $\bullet$ отжиг; $\circ$ облучение; Si-Ni-Mn: $\star$ Cu=0,02-0,08, P<0,02

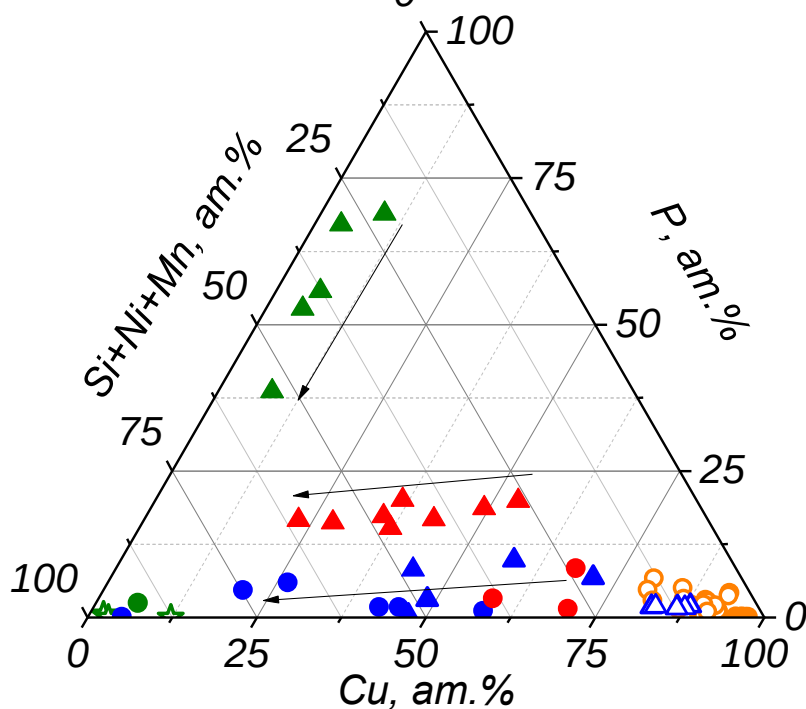


Рисунок 3.54 – Состав выделений в сталях КР ВВЭР-440 на разных циклах облучения. Стрелками указано увеличение флюенса быстрых нейтронов

Видно, что по мере истощения матричного содержания меди в циклах «облучение-отжиг» происходит снижение концентрации меди в преципитатах и увеличение концентрации других элементов – P, Si, Ni и Mn в МШ и Si, Ni и Mn в ОМ.

Таким образом, с точки зрения фазообразования проведенные исследования на большой базе результатов подтвердили выявленные ранее закономерности, а также выявили некоторые особенности, которые ранее не отмечали [109,110,207,278,279]:

- Восстановительные отжиги приводят к частичному растворению Cu-обогащенных преципитатов с коагуляцией оставшихся нерастворенными наиболее крупных преципитатов, которые содержат более 95% Cu и расположены, в основном, на дислокациях, границах зерен и межфазных границах карбонитридов. Объемная доля таких преципитатов при втором отжиге несколько увеличивается преимущественно за счет увеличения их плотности.

- Снижение темпа накопления преципитатов с каждым последующим циклом облучения с изменением их состава вследствие образования из матрицы другого состава (с меньшим содержанием меди): в сталях ОМ и МШ с соответственно низким и высоким содержанием фосфора образуются Cu/Cu-P-обогащенные преципитаты на втором и Si-Ni-Mn и P-Si-Ni-Mn на третьем циклах облучения.

- После второго цикла облучения и последующего отжига содержание меди в матрице снижается до значений 0,018–0,025 ат.%, что ниже предела ее растворимости в матрице; Механизм образования преципитатов при этом меняется с преимущественно радиационно-ускоренного на преимущественно радиационно-индуцированный.

- Концентрация фосфора в матрице в циклах облучения снижается за счет образования Cu-P-обогащенных преципитатов (в МШ) и сегрегации фосфора на дислокациях и границах зерен (в ОМ и МШ). При отжигах фосфор сегрегирует на границы зерен в ОМ и МШ, вследствие чего увеличения концентрации фосфора в матрице ОМ не наблюдается (при более низких исходных концентрациях по сравнению с ОМ), тогда как в матрице МШ концентрация фосфора существенно увеличивается за счет растворения Cu-P-обогащенных преципитатов, но не до исходных значений.

- На всех циклах облучения после истощения матричного содержания меди и завершения процесса образования Cu-обогащенных преципитатов в ОМ, в отличие от МШ, происходит образование Si-Ni-Mn-обогащенных преципитатов.

В целом, из представленных результатов АЗТ-исследований видно, что по мере увеличения продолжительности эксплуатации КР ВВЭР-440, включающей циклы облучения с промежуточными восстановительными отжигами, изменяются механизмы фазообразования и его вклад в радиационное упрочнение, что будет рассмотрено в разделе 3.6.1.2. Кроме того, показано, что при длительном облучении и еще более значимо – при восстановительном

отжиге – происходит увеличение уровня зернограницной сегрегации фосфора как в ОМ, так и в МШ КР ВВЭР-440 [8,109,279], что вносит вклад в общее радиационное охрупчивание (без изменения прочностных характеристик), восстановительный отжиг способствует резкому снижению радиационного упрочнения за счет растворения радиационных дефектов и существенного снижения плотности Cu/Cu-P-обогащенных преципитатов и в целом необходим для снижения степени радиационного охрупчивания и продления срока службы КР ВВЭР-440.

3.5.2 Закономерности фазообразования в сталях КР ВВЭР-1000 в циклах «облучение-отжиг»

Особенности радиационного охрупчивания сталей КР ВВЭР-1000 (с высоким содержанием Ni) не позволили использовать режим отжига, разработанный ранее для сталей МШ КР ВВЭР-440 (с высоким содержанием меди и низким содержанием Ni). В этой связи для КР реакторов ВВЭР большой мощности потребовалась разработка и обоснование нового режима и технологии восстановительного отжига. Кроме изменения режима отжига (повышения температуры отжига с 475 до 565°C), разработанная технология проведения восстановительного отжига предполагает одновременный отжиг металла проблемных сварных швов № 3 и № 4, при котором нагреву подвергается обечайка, расположенная между ними отжигаемыми сварными швами, а обечайки, расположенные выше и ниже них находятся в градиенте температуры, реализуемом при проведении отжига. Хотя металл обечаек КР не представляет проблемы с точки зрения радиационного охрупчивания и обеспечения продления срока службы КР, изменение технологии отжига потребовало исследования влияния нагревов в интервале температур 400–580°C на структуру и свойства ОМ.

Для сталей КР с высоким содержанием Ni и Mn обоснование эффективности режима отжига проводили на основании комплекса исследований структурного состояния и механических свойств образцов-свидетелей КР ряда энергоблоков ВВЭР-1000 с высоким содержанием Ni в МШ и, в первую очередь, энергоблока №1 Балаковской АЭС.

Результаты АЗТ – исследований закономерностей фазообразования в сталях КР ВВЭР-1000 (с низким содержанием меди и высоким содержанием Ni и Mn) в циклах «облучение-отжиг» опубликованы в работах [101,229,231,280,414,416] и представлены на рисунках 3.55 и 3.56.

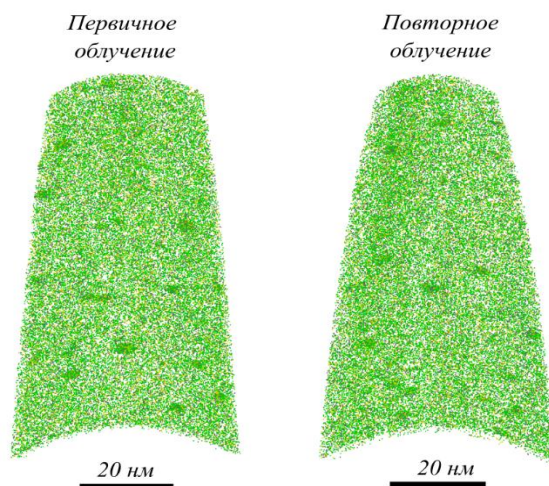


Рисунок 3.55 – Сравнение 3D АЗТ-карт распределения элементов (Ni, Si, Mn) в образцах МШ с содержанием Ni 1,99 ат. % после первичного и повторного облучения (срез толщиной 20 нм)

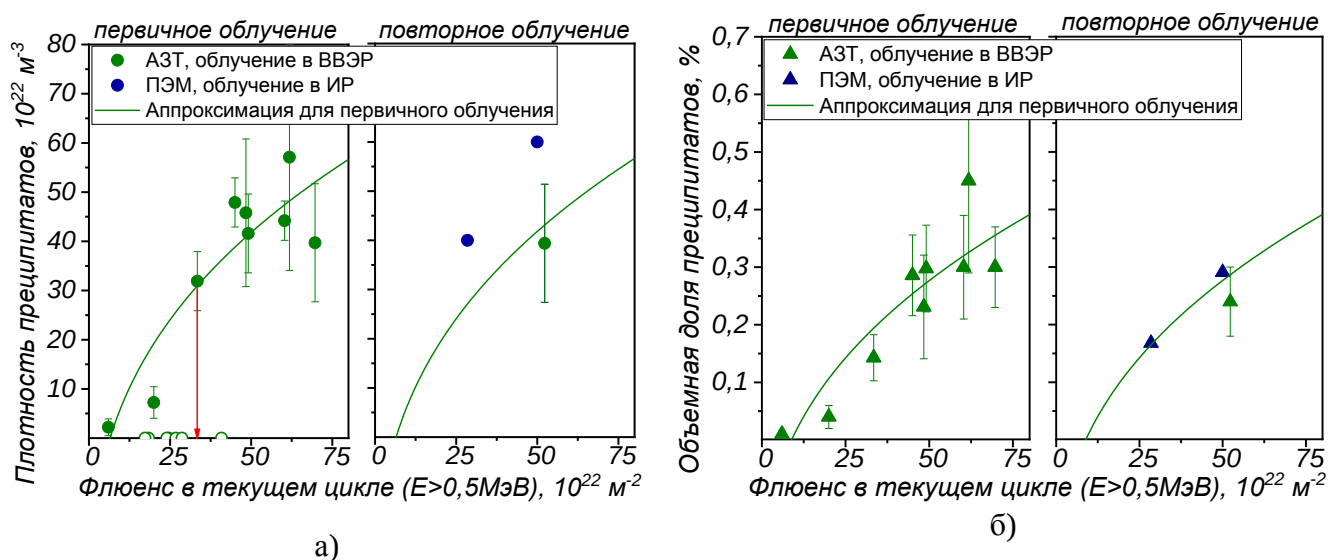


Рисунок 3.56 – Параметры Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов в МШ КР ВВЭР-1000 после первичного облучения, восстановительного отжига и повторного облучения: плотность (а) и объемная доля (б)

АЗТ – исследования сталей КР с низким содержанием меди и высоким содержанием Ni и Mn показали в циклах «облучение-отжиг» показали [101,228,229,407,408]:

- Для МШ – полное растворение Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов при отжигах по режиму 565°C/100 ч.

- Для ОМ – полное растворение Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов при температурах в интервале 400–580°C, реализуемых при проведении отжига МШ.

- Образование Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов при повторном облучении, параметры которых соответствуют их параметрам при первичном облучении с учетом влияния флкса (см. раздел 3.2.3).

Таким образом, с точки зрения фазообразования и его вклада в упрочнение существует принципиальное отличие при проведении восстановительного отжига сталей КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000. Так, восстановительный отжиг сталей КР ВВЭР-1000 приводит к полному растворению радиационно-индуцированных Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов и восстановлению состава матрицы в отличие от сталей КР ВВЭР-440, где происходит изменение состава матрицы на первом цикле «облучение-отжиг» за счет снижения концентрации меди в твердом растворе. Поэтому при повторном облучении сталей КР ВВЭР-1000 образование радиационно-индуцированных Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов происходит в материале с матрицей того же состава, что и при первичном облучении.

Совместно с результатами ПЭМ-исследований, показавшими полное растворение дислокационных петель при восстановительном отжиге и близкие значения их плотности и размера при первичном и повторном облучении, это указывает на полное снятие радиационного упрочнения и одинаковый уровень радиационного упрочнения при первичном и повторном облучении, что было подтверждено результатами механических испытаний [228,229,407]. При этом была также подтверждена стабильность исходных карбидных фаз в МШ КР ВВЭР-1000 при первичном облучении, восстановительном отжиге и повторном облучении: плотность и размеры карбидных фаз (типа Cr_{23}C_6 и $\text{Mo}_3\text{CrC}_{2,5}$) практически не изменяются (с учетом разброса локального химического состава) [280].

Кроме процессов фазообразования, выполненные в НИЦ «Курчатовский институт» исследования уровня зернограницной сегрегации и зернограницного охрупчивания методами ОЭС (рисунок 3.57 (а)), АЗТ (рисунок 3.57 (б)) и фрактографического анализа (рисунок 3.57 (в)), показавшие [101,228,229,407,408]:

- существенное растворение зернограницной сегрегации фосфора при отжиге 565°C/100 ч до уровня, соответствующего исходному состоянию;
- отсутствие увеличения уровня зернограницной сегрегации фосфора по сравнению с облученным состоянием в результате воздействия температур в интервале 400–580°C на ОМ за сравнительно короткое время проведения восстановительного отжига МШ;
- одинаковый уровень зернограницной сегрегации фосфора при первичном и повторном облучениях в условиях энергетического реактора до близкого флюенса.

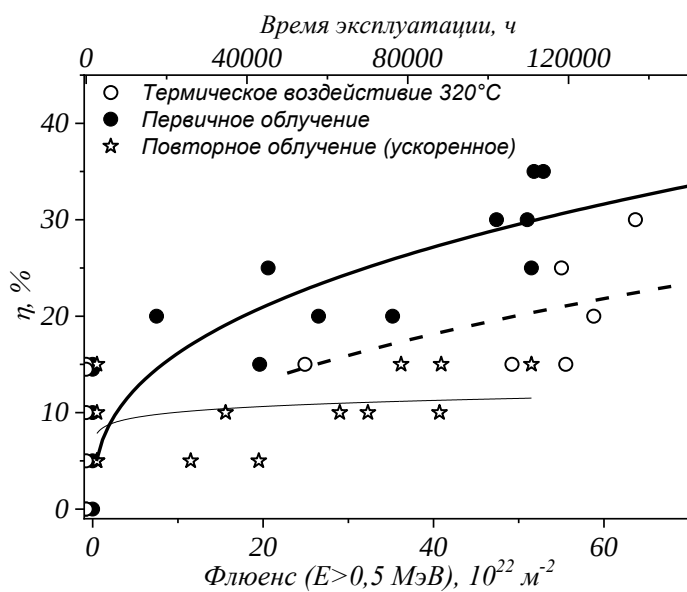
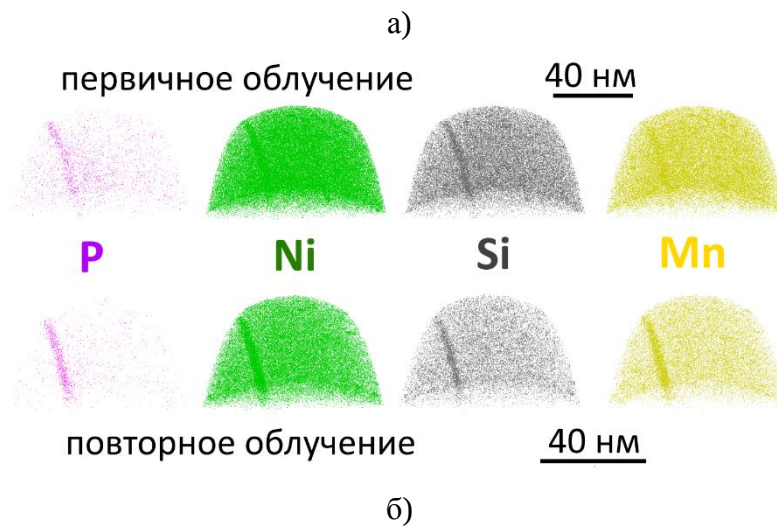
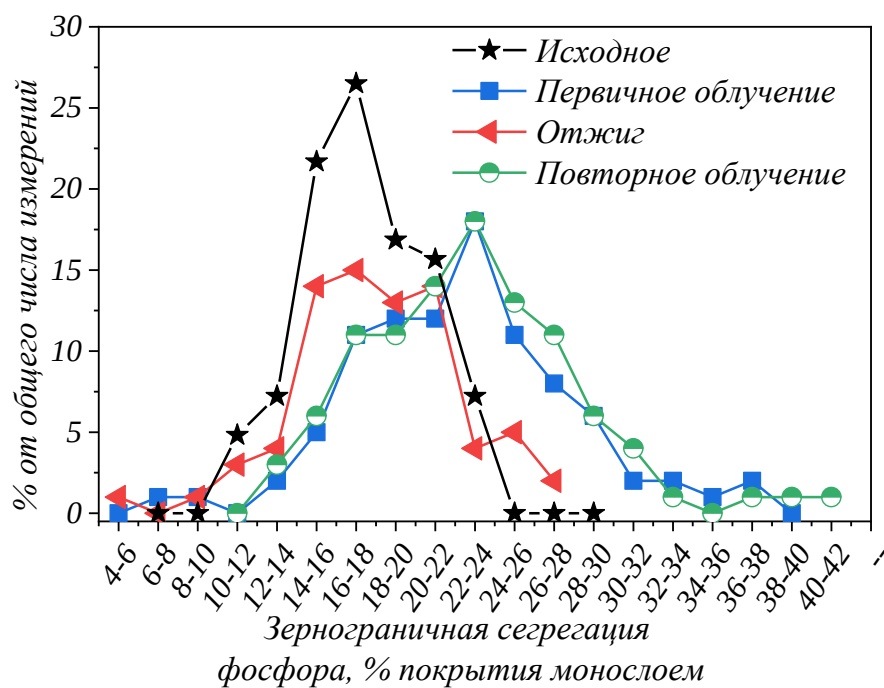


Рисунок 3.57 – Сопоставление уровня зернограницной сегрегации фосфора в образцах исследованных ОС МШ при первичном и повторном облучении: гистограмма распределения фосфора по границам зерен (а) [280], АЗТ-карты распределения фосфора (б) и максимальная доля хрупкого межзеренного разрушения (в) [229,280]

Стоит отметить, что при прогнозировании поведения материалов (структурного состояния и механических характеристик) при повторной эксплуатации использовали результаты как облучения в исследовательском реакторе ИР-8 [229,407], требующие учета эффекта флакса для МШ [417], так и облучения в энергетическом реакторе [280]. Поскольку эффект флакса связан в большей степени разным уровнем зернограницной сегрегации при облучении с различным флаксом (см. раздел 3.2.3), исследования уровня зернограницной сегрегации МШ после первичного и повторного облучения до близких значений флюенса быстрых нейтронов в условиях в условиях энергетического реактора убедительно показали, что вклад неупрочняющего механизма в радиационное охрупчивание при первичном и повторном облучении МШ ВВЭР-1000 идентичен [414,417].

Полученные результаты исследований процессов радиационной деградации структуры сталей КР ВВЭР-1000 показали, что восстановительный отжиг по штатному режиму приводит к практически полному (в пределах разброса) восстановлению структурного состояния и свойств МШ без ухудшения структуры ОМ, а идентичный темп и механизмы деградации их структуры при первичном и повторном облучении, подтвердили, что темп повторного радиационного охрупчивания МШ должен быть не выше, чем при первичном облучении.

Таким образом, выполненные в НИЦ «Курчатовский институт» комплексные исследования структуры (в том числе, с участием автора) в сопоставлении с механическими свойствами [33,51,101,228,229,231,407–409] позволили разработать научные основы технологии восстановительного отжига КР ВВЭР-1000 с учетом особенностей механизмов их радиационной повреждаемости. Разработанная технология дает возможность продления срока службы проблемных корпусов ВВЭР-1000 (с высоким темпом радиационной повреждаемости металла корпуса) до 60 и более лет. Кроме того, поскольку на любой стадии вплоть до 60 лет эксплуатации энергоблоков, при необходимости, возможно продление ресурса за счет проведения восстановительного отжига, несменяемый элемент ядерного энергоблока – корпус реактора перестает быть элементом, лимитирующим допустимый срок службы установки в целом.

Заключение по разделу 3.6

В данном разделе систематизированы и проанализированы результаты АЗТ-исследований сталей КР, уточнены механизмы и кинетика образования преципитатов в сталях КР с высоким содержанием меди (ВВЭР-440) и с низким содержанием меди и повышенным содержанием никеля (КР ВВЭР-1000) в циклах «облучение-отжиг». При этом:

Рассмотрено влияние отжигов при температурах (350–565°C) различной продолжительности на поведение Cu-обогащенных и Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, образовавшихся при предшествующем облучении.

Выявлена роль примесных (меди и фосфора) и легирующих (никеля и марганца) элементов в радиационном упрочнении и охрупчивании на всех стадиях эксплуатации. Показано, что в сталях КР ВВЭР-440 по мере увеличения циклов «облучение-отжиг» происходит исчерпание матричного содержания меди (до значений 0,02–0,03 ат.%), плотность и объемная доля преципитатов выходят на насыщение, и на третьем цикле облучения медь уже практически не принимает участия в фазообразовании. При этом составы преципитатов в содержащих Cu сталях меняются по мере облучения (в циклах «облучение-отжиг»): концентрация меди и фосфора в преципитатах снижается, а обогащение Ni, Si и Mn растет.

Продемонстрированы принципиальные отличия в кинетике фазообразования в сталях КР ВВЭР-1000 по сравнению со сталями КР ВВЭР-400 в циклах «облучение-отжиг»: полное растворение в случае Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов и частичное растворение в случае Cu/Cu-P-обогащенных преципитатов. Это привело к изменению состава матрицы в случае сталей КР ВВЭР-400 и не привело – в случае сталей КР ВВЭР-1000. Это стало причиной изменения кинетики накопления преципитатов другого состава и механизма их образования в сторону увеличения вклада радиационно-индуцированной составляющей в сталях КР ВВЭР-440 и идентичную кинетику фазообразования в сталях КР ВВЭР-1000.

В целом, проведенные исследования структуры (и фазообразования в частности) сталей КР повысили надежность обоснования продления срока службы проблемных корпусов ВВЭР с применением первичного (ВВЭР-1000) и повторного (ВВЭР-440) восстановительного отжига. В результате были успешно реализованы повторные отжиги КР ВВЭР-440 и – впервые в мире – успешно реализован восстановительный отжиг корпуса реактора ВВЭР мощностью 1 ГВт (энергоблока №1 Балаковской АЭС), что позволило продлить суммарные сроки службы этих корпусов до ~ 60 лет.

3.6 Разработка методологии прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР по структурным параметрам на основе учета особенностей радиационного фазообразования при длительной эксплуатации

В данном разделе представлена методология прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР ВВЭР и PWR на всех сроках эксплуатации, включающая:

- подход к выбору коэффициентов барьерной прочности структурных элементов с учетом взаимосвязи между ними;
- разработку модели машинного обучения для прогнозирования параметров преципитатов на основе сформированной репрезентативной Базы данных параметров преципитатов в сталях КР.

Для сталей КР величиной, используемой в инженерных расчетах, является сдвиг критической температуры хрупкости в результате облучения, поэтому, в принципе, необходимо прогнозирование этой величины, однако в литературе часто приписывают линейную корреляцию между сдвигом критической температуры хрупкости и изменением предела текучести $\Delta\sigma_{02}$, и ограничиваются только расчетом последнего. Такое использование постоянного коэффициента пересчета является допущением и будет дополнительным источником разброса, но может быть справедливо в условиях, когда вклад зернограницного охрупчивания пренебрежимо мал (для сталей КР определенного состава и/или условий облучения, как показано в Главе 1). Более точное прогнозирование радиационного охрупчивания должно учитывать оба механизма охрупчивания.

В рамках нормативного подхода общее изменение критической температуры хрупкости T_K (или референсной температуры T_{100}) представляют в виде [333]:

$$\Delta T_K = \Delta T_F + \Delta T_T, \quad (3.12)$$

где ΔT_F и ΔT_T представляет собой сдвиги T_K вследствие облучения и термического воздействия. При этом заложенный в нормативной зависимости сдвиг ΔT_T составляет 30°C [333].

С учетом рассмотренных особенностей протекания процессов радиационно-индуцированной деградации структуры сталей КР, представленных в разделе 3.4, ΔT_F представляет собой вклад упрочняющего механизма охрупчивания, а ΔT_T – вклад неупрочняющего механизма охрупчивания.

Грубо вклад неупрочняющего механизма в радиационное охрупчивание может быть учтен следующим образом. Увеличение зернограницной сегрегации фосфора приводит к снижению когезивной прочности границ зерен и, соответственно, сопровождается увеличением доли хрупкого межзеренного разрушения при испытаниях на ударный изгиб, по которым определяется сдвиг T_K . Поэтому можно оценить, насколько изменяется T_K в зависимости от изменения доли хрупкого межзеренного разрушения, что было сделано в работе [304], где была установлена корреляция между изменением доли хрупкого межзеренного разрушения и сдвигом критической температуры хрупкости (затухающая зависимость вида $\Delta T = c(\Delta\eta)^{0.5}$). Как было показано (раздел 3.4.4), при флюенсах выше $(50-80) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ увеличения доли хрупкого межзеренного разрушения уже не наблюдается (уровень зернограницной концентрации фосфора приближается к равновесному), а максимальные значения изменения по сравнению с исходным состоянием не превышают 20–30%. Тогда верхняя оценка вклада зернограницной сегрегации при запроектных значениях флюенса составляет ~20–30°C. Для МШ КР ВВЭР-1000 (0,008 мас.% Р, 1,5 мас.% Ni) был оценен вклад зернограницной сегрегации в общее радиационное охрупчивание путем проведения отжига по режиму, при котором равновесная для данной температуры зерно-

границная концентрация фосфора не изменяется, а упрочняющие радиационно-индуцированные элементы структуры полностью растворяются, который составил около 20°C при флюенсе $60 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, то есть ~30% от общего сдвига T_k [29]. Эти оценки соответствуют заложенному в нормативной зависимости сдвигу ΔT_T (30°C) [333].

При оценке вклада упрочняющего механизма для упрощения можно использовать линейную корреляцию $\Delta T_{упр}(\text{°C}) = k \cdot \Delta \sigma_{02}(\text{МПа})$. Коэффициент k определяется эмпирически из сопоставления экспериментально наблюдаемых сдвигов предела текучести и критической температуры хрупкости и находится в интервале 0,6–0,8 [29,97].

Таким образом, при грубой оценке ΔT_k при длительной эксплуатации вклад неупрочняющего механизма не превышает 30°C, а основной вклад вносит упрочняющий механизм охрупчивания ($\Delta T_k = 30^\circ\text{C} + k \cdot \Delta \sigma_{02}$). В этой связи необходимо оценить радиационное упрочнение по структурным параметрам.

3.6.1 Особенности расчетно-экспериментальной оценки радиационного упрочнения сталей КР

В разделе 3.4 рассмотрены особенности радиационной повреждаемости и проявления механизмов радиационного охрупчивания сталей КР и показано, что наибольший вклад в охрупчивание вносит радиационное упрочнение, особенно при длительных сроках эксплуатации, когда вклад зернограницного охрупчивания близок к насыщению.

В общем случае радиационное упрочнение определяется [202]:

$$\Delta \sigma_{0,2} = \sqrt{\sigma_{gb}^2 + \sigma_{dis}^2 + \sigma_{carb}^2 + \sigma_{DL}^2 + \sigma_{SC}^2} - \sqrt{\sigma_{gb}^2 + \sigma_{dis}^2 + \sigma_{carb}^2}, \quad (3.13)$$

где σ_i – соответствующие вклады от границ зерен, дислокаций, карбидов, дислокационных петель и преципитатов

Для упрощения предполагается, что многочисленные параметры исходной структуры (параметры зеренной и субзеренной структуры, плотность дислокаций, распределение исходных фаз – карбидов, карбонитридов, неметаллических включений и др) одинаковы для всех рассматриваемых сталей КР (за исключением модельных сплавов). Это является допущением и не соответствует действительности, поскольку для каждого материала свои (хоть и близкие) параметры исходной структуры, определяющиеся комбинацией состава стали и условий термических обработок. В процессе эксплуатации значимых изменений параметров исходной микроструктуры не наблюдается упрочняющих фаз не наблюдается (см. раздел 3.4.2), в связи с чем радиационное упрочнение сталей КР может быть обусловлено только образованием радиационно-индуцированных преципитатов и радиационных дефектов – дислокационных петель в ви-

де дефектов типа black dots. Тогда общее радиационное упрочнение (3.13) можно оценить путем среднеквадратичного суммирования вкладов precipitates и дислокационных петель:

$$\Delta\sigma_{0,2} = \sqrt{\Delta\sigma_l^2 + \Delta\sigma_{sc}^2} \quad (3.14)$$

В соответствии с моделью дисперсного барьерного упрочнения (DBH) [200] вклад этих упрочняющих элементов определяется, с одной стороны, их плотностью (N) и размером (d), а с другой – их эффективностью как барьеров (α - коэффициент прочности барьера). Обычно используют значения константы прочности барьера $\alpha_{sc} = 0,07\text{--}0,10$ для Ni–Si–Mn-обогащенных и $\alpha_{sc} = 0,07\text{--}0,15$ для меднообогащенных precipitates [44,134,201,418] и $\alpha_l = 0,25\text{--}0,33$ для дислокационных петель [44,201,358,419].

Таким образом, для прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР заданного состава в заданных условиях эксплуатации, во-первых, необходимо выбрать модель и соответствующие коэффициенты модели для оценки радиационного упрочнения, а, во-вторых, необходимо знать параметры радиационно-индуцированных precipitates и петель в этих условиях, наиболее часто определяемые методами АЗТ и ПЭМ. При этом экспериментальные данные по параметрам петель в сталях КР в литературе крайне ограничены и количественное определение параметров дефектов типа black dots с размерами 1–3 нм методом ПЭМ связано с большими ошибками измерений. Стоит отметить, что при этом не учитывается присутствие кластеров точечных дефектов и растворенных атомов, не обнаруживаемых методами АЗТ и ПЭМ, т.е. размерами до ~1 нм.

При рабочих температурах КР ~ 300°C показаны (разделы 3.1–3.5):

- Для сталей с низким содержанием Cu и повышенным содержанием Ni – монотонный рост плотности Ni–Si–Mn-обогащенных precipitates до значений $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$ в зависимости от состава стали и накопленного флюенса при росте плотности дислокационных петель во всем интересующем интервале флюенсов до значений $\sim 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

- Для Cu-содержащих сталей с низким содержанием Ni – рост плотности Cu-обогащенных precipitates до значений $\sim 10^{22}\text{--}10^{23} \text{ м}^{-3}$ с выходом на насыщение вследствие исчерпания матричного содержания меди при росте плотности дислокационных петель во всем интересующем интервале флюенсов до значений не выше $1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

Это означает, что для сталей КР, в которых образуются Ni–Si–Mn-обогащенные precipitates, их плотность на 1–2 порядка выше по сравнению с плотностью петель и вносит определяющий вклад в радиационное упрочнение. В то же время для сталей КР, в которых образуются Cu-обогащенные precipitates на поздних стадиях эксплуатации (ВВЭР-440 после восстановительного отжига) плотность петель может быть сравнима с плотностью precipitates, и

радиационное упрочнение определяется образованием как преципитатов, так и петель. В этой связи в данной работе выполнена расчетно-экспериментальная оценка радиационного упрочнения сталей КР по результатам определения параметров преципитатов методом АЗТ и дислокационных петель (при их значимом вкладе) методом ПЭМ. Для накопленной базы данных результатов АЗТ-исследований сталей КР предлагается прогнозирование дозовых зависимостей параметров преципитатов с использованием методов машинного обучения. Исходными данными являются состав стали и условия облучения (флюенс и флукс быстрых нейтронов, температура облучения).

3.6.1.1 Стали КР с низким содержанием Cu и повышенным содержанием Ni

Как было показано при АЗТ-исследованиях сталей КР ВВЭР, дислокационные петли в рассматриваемом интервале флюенсов практически неотличимы от преципитатов (раздел 3.4.1) и, таким образом, результаты АЗТ-исследований, фактически, дают суммарную плотность преципитатов и петель. Поэтому при оценке радиационного упрочнения сталей КР, в которых плотность преципитатов существенно превышает плотность петель (как в случае образования Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов), дислокационные петли в явном виде можно не учитывать, а их вклад в радиационное упрочнение можно учесть путем параметризации коэффициента барьерного упрочнения для преципитатов.

Увеличение предела текучести вследствие образования преципитатов может быть определено в соответствии с моделями, включающими различные параметры барьеров и константы материала, представленные для сталей КР в таблице 3.7.

В соответствии с моделью Рассела-Брауна [203]:

$$\Delta\sigma_{02} = MG_2 \frac{b}{1.77r} V_f^{1/2} \left[1 - \left(\frac{G_1}{G_2} \frac{\ln(r/r_0)}{\ln(R/r_0)} + \frac{\ln(R/r)}{\ln(R/r_0)} \right)^2 \right]^{3/4} \quad (3.15)$$

В соответствии с моделью, изначально предложенная Bacon, Kocks и Scattergood, и адаптированной Monnet (BKS-M)[202]:

$$\Delta\sigma_{02} = M \frac{\Omega_{sc}}{\Omega_{\infty}}^{3/2} \left(\frac{\ln(\bar{D}/b)}{\ln(l/b)} \right)^{3/2} \frac{\ln(l/b)}{2\pi} Gb\sqrt{Nd} \quad (3.16)$$

Здесь фактор $\left(\frac{\ln(\bar{D}/b)}{\ln(l/b)} \right)^{3/2}$ учитывает взаимодействие дислокации с несколькими случайно распределенными препятствиями, фактор $\frac{\ln(l/b)}{2\pi}$ учитывает влияние единичного препятствия, а фактор $\frac{\Omega_{sc}}{\Omega_{\infty}}$ учитывает прочность барьера (сопротивление сдвигу).

В соответствии с моделью дисперсного барьерного упрочнения (DBH) [200]:

$$\Delta\sigma_{02} = M\alpha_{sc}Gb\sqrt{N_{sc}d_{sc}} \quad (3.17)$$

Сопоставление уравнений (3.16) и (3.17) позволяет для преципитатов определить значение α_{sc} в виде [202]:

$$\alpha_{sc} = \left(\frac{\Omega_{sc}}{\Omega_{\infty}} \frac{\ln(2\bar{D}/b)}{\ln(l/b)} \right)^{3/2} \frac{\ln(l/b)}{2\pi}. \quad (3.18)$$

Фактически модель DBH и модель BKS-M отличаются тем, что в последней коэффициент прочности барьера преципитатов зависит от их размера.

Таблица 3.7 – Параметры и константы, используемые в моделях (3.15)–(3.17)

Обозначение	Описание	Значение	Ссылка
Константы материала			
M	Фактор Тейлора	2,7 3,06	[200,202,420]
G, G_2	Модуль сдвига матрицы	80 ГПа, 71,8 МПа	[200]
b	Вектора Бюргерса	0,248 нм	[200]
r_0	радиус ядра дислокации	$2,5b$	[151]
R	радиус обрезки	$2500b$	[151]
Параметры барьеров (кластеров растворенных атомов)			
N	численная плотность преципитатов	определяется экспериментально по результатам АЗТ	
r и d	радиус и диаметр преципитатов		
v_f	объемная доля преципитатов		
$l = \frac{1}{\sqrt{dN}} - d$	свободное расстояние между преципитатами		
$\bar{D} = \frac{ld}{(l+d)}$	эффективный диаметр барьера (гармоническая сумма)		
α_{sc}	коэффициент прочности барьера		
G_1	модуль сдвига преципитатов	для Ni–Si–Mn 70 ГПа	[296]
Ω_{sc}	сопротивление сдвигу преципитата при взаимодействии с дислокацией	для преципитата со структурой В2 2,4 ГПа	[421]
Ω_{∞}	сопротивление сдвигу абсолютно неперерезаемого преципитата	4,5 ГПа	[202]

Неопределенными параметрами, определяющими прочность барьеров, являются значения модуля сдвига преципитатов G_1 в модели Рассела-Брауна, сопротивления сдвигу преципитатов Ω_{sc} в модели ВКС-М и прочности барьера α_{sc} - в модели DBH. Эти параметры могут быть определены из сопоставления с определенными по результатам механических испытаний значениями изменения предела текучести для тех же состояний, приведенными в таблице А.1. Приложения А.

На рисунках 3.58 и 3.59 представлены результаты определения радиационного упрочнения по структурным параметрам по моделям DBH, RB и ВКС-М в сравнении с экспериментальными значениями с использованием коэффициентов $\alpha_{sc}=0,07$, $0,1$ и $0,15$ [31,200,296], $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа [421] и $G_1 = 70$ ГПа [296].

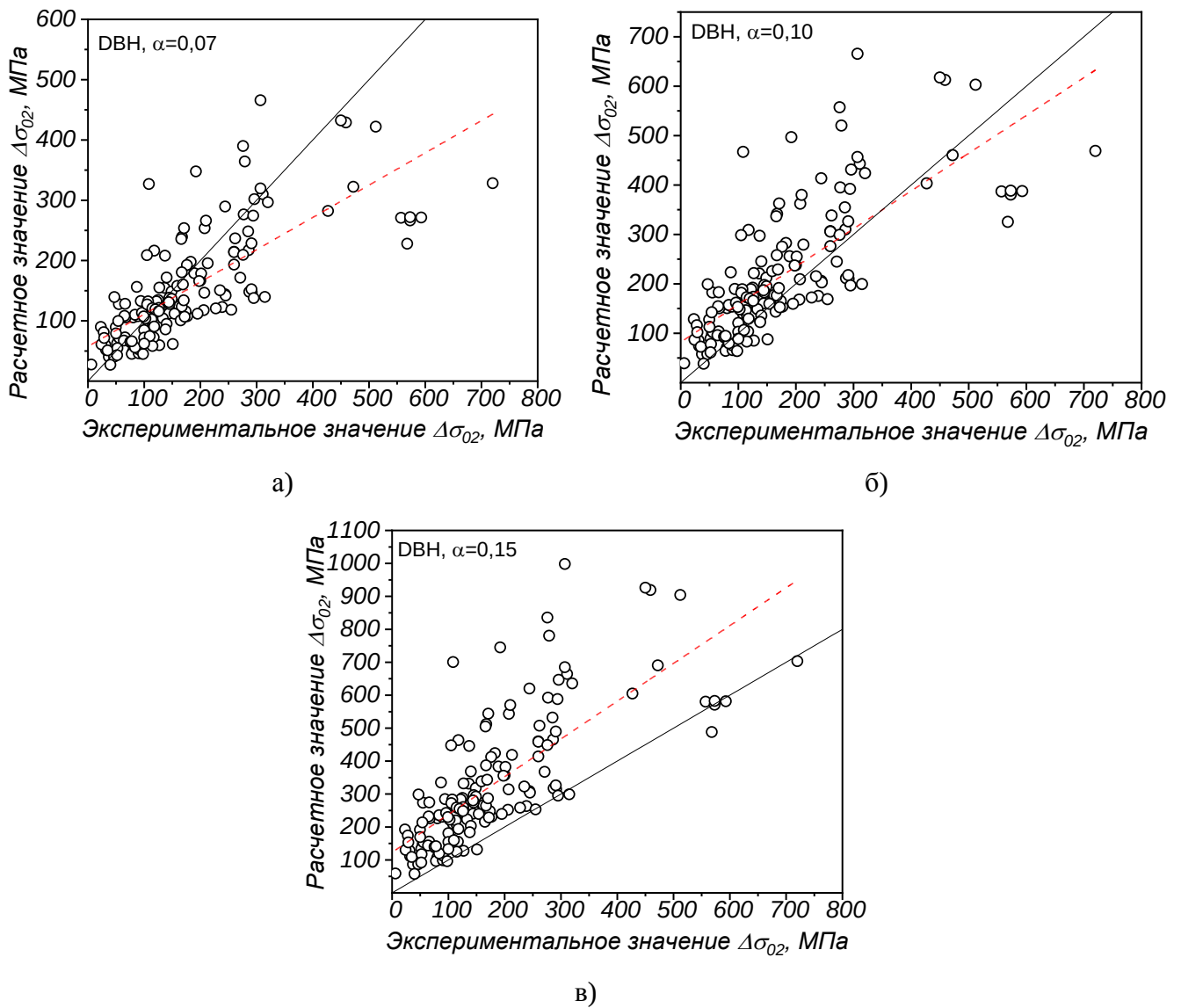


Рисунок 3.58 –Сравнение расчетных значений радиационного упрочнения по структурным параметрам в соответствии с моделью DBH при использовании различных коэффициентов α_{sc} : $0,07$ (а); $0,1$ (б) и $0,15$ (в) [422]

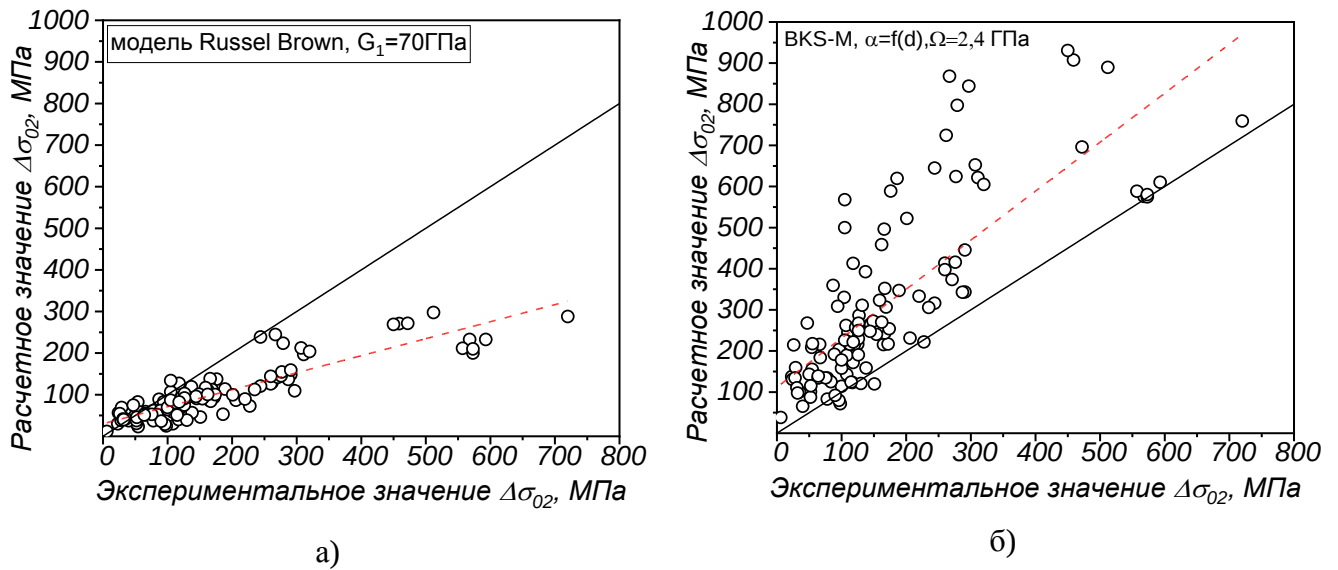


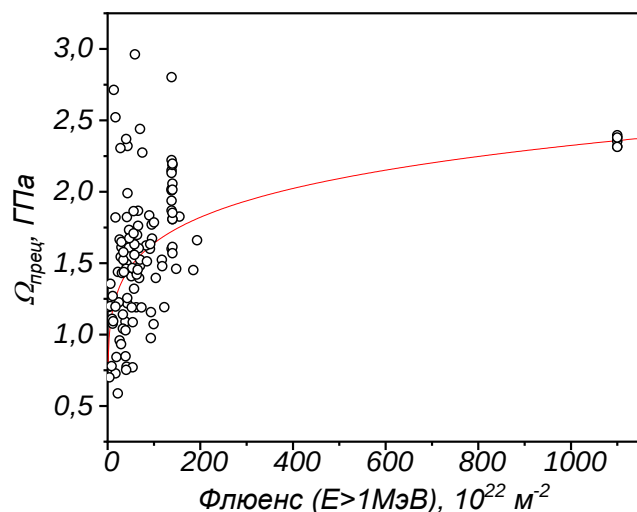
Рисунок 3.59 – Сравнение расчетных значений радиационного упрочнения по структурным параметрам в соответствии с моделью RB (а) и BKS-M (б) с использованием коэффициентов $G_1 = 70$ ГПа и $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа [422]

Видно, что использование фиксированных значений коэффициентов Ω_{sc} , G_1 и α_{sc} для всей базы данных дает неудовлетворительное соответствие расчетно-экспериментальных значений радиационного упрочнения с экспериментально определенными сдвигами предела текучести. Эти параметры, очевидно, меняются в зависимости от состава преципитатов и/или того, являются ли обнаруживаемые кластеры выделениями или предвыделениями. Для дальнейшей оценки выбрана модель BKS-M, в которой коэффициент прочности барьера зависит от его размера.

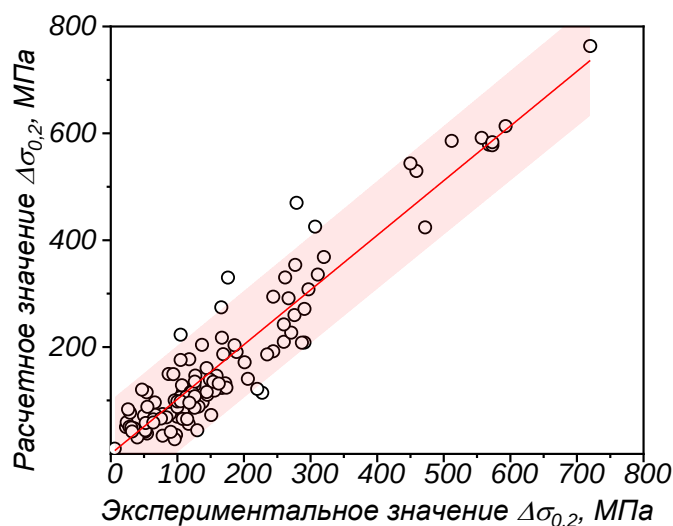
Значение сопротивления сдвигу $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа было определено по результатам термодинамического моделирования при 300 К в модельных сплавах Fe и Ni, Mn и Cu (близким к сталям КР) для преципитатов, имеющих собственную решетку (типа В2) [421]. Из рисунка 3.59 видно, что разница между расчетными и экспериментальными значениями уменьшается с увеличением флюенса при использовании $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа, определенного для выделений по результатам термодинамического моделирования. Это означает, что $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа может быть верхним пределом – для преципитатов, образованных в сталях при высоких температурах и/или высоких дозах облучения.

Для предвыделений, которыми являются обнаруживаемые кластеры в сталях КР в характерных для РВР и ВВЭР условиях облучения (до доз в пределах 0,2 сна), эта величина должна быть ниже. Можно предположить, что степень совершенства преципитата зависит от его размера. В рамках предложенной концепции фазообразования это означает, что по мере роста преципитатов происходит переход от предвыделений к выделениям, и значение сопротивления сдвигу преципитатов при взаимодействии с дислокациями приближается к величине $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа.

Поскольку было показано, что размер преципитаты увеличивается с дозой облучения, была предложена степенная дозовая зависимость Ω_{sc} с выходом на насыщение. Такой подход при выборе параметра Ω_{sc} в зависимости от флюенса быстрых нейтронов позволяет также учесть вклад дислокационных петель, плотность которых монотонно увеличивается с ростом флюенса. Параметр Ω_{sc} путем параметрической оптимизации подбирался таким образом, чтобы обеспечить наилучшее соответствие экспериментальным данным (рисунки 3.60). На рисунке 3.60 (б) представлено сопоставление расчетных значений радиационного упрочнения по структурным параметрам с использованием модели BKS-M и $\Omega_{sc}=f(F)$.



а)



б)

Рисунок 3.60 – Параметризация коэффициента барьерного упрочнения: $\Omega_{sc}=f(F)$ (а) и сопоставление соответствующих расчетно-экспериментальных значений радиационного упрочнения экспериментальных значений сдвига предела текучести для сталей КР (б) [422]

На рисунках 3.61 представлена расчетно-экспериментальная оценка радиационного упрочнения сталей КР ВВЭР-1000 с использованием коэффициента барьерного упрочнения

$\Omega_{sc}=f(F)$ (рисунок 3.61 (а)) в сопоставлении с результатами механических испытаний¹¹ для тех же состояний (рисунок 3.61 (б)) и для большей выборки сталей КР ВВЭР-1000 (рисунок 3.61 (в)) [31,187,216].

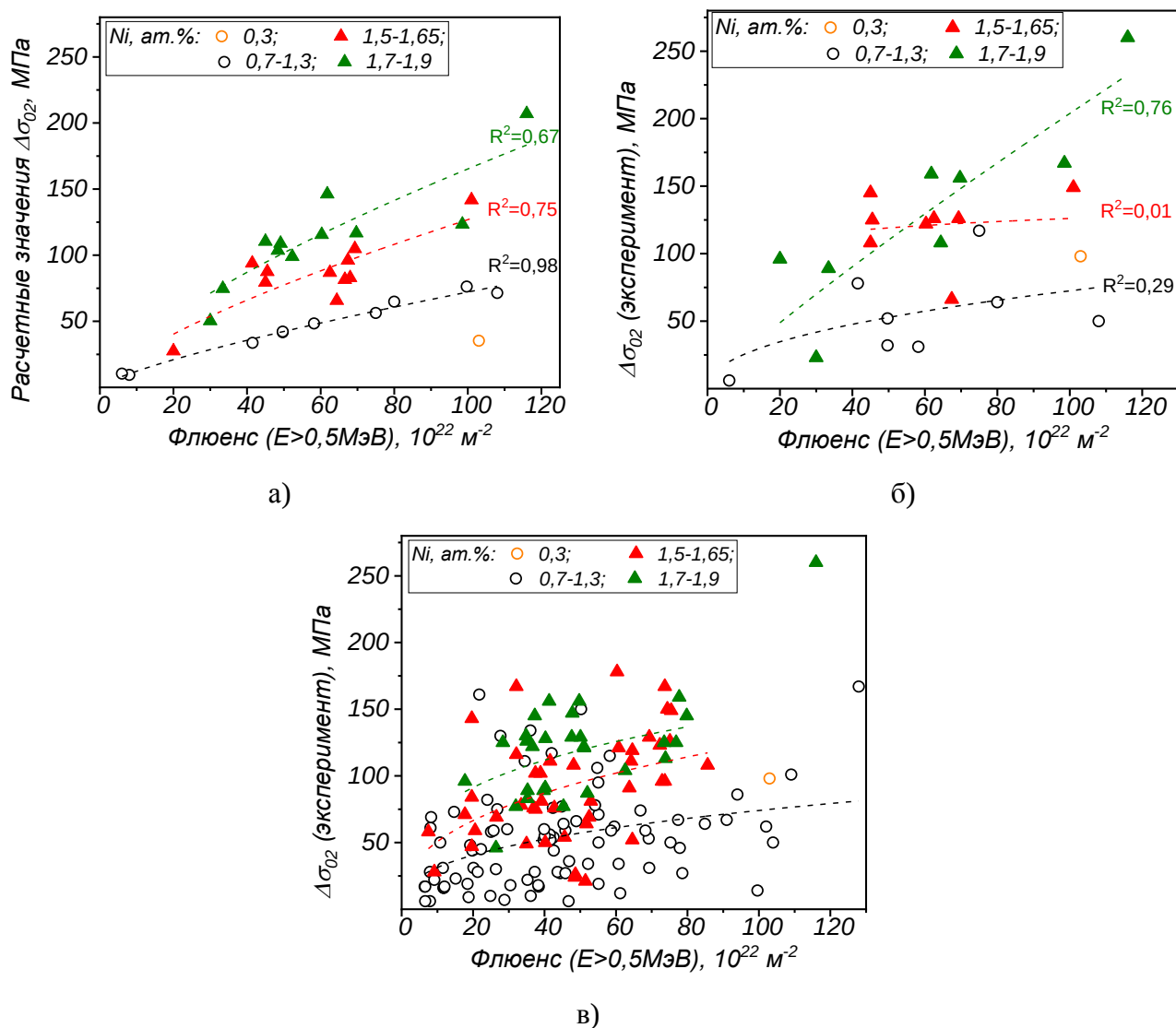


Рисунок 3.61 – Расчетно-экспериментальная оценка (а) в сопоставлении с экспериментальными значениями (б, в) радиационного упрочнения исследованных сталей КР ВВЭР-1000 [422]

Видно, что расчетно-экспериментальная оценка по определенным методом АЗТ параметрам преципитатов дает более закономерную дозовую зависимость радиационного упрочнения, тогда как для результатов механических испытаний характерен большой разброс, обусловленный неоднородностями химического состава и термической обработки образцов, вырезанных из разных слоев толстостенных заготовок. Тем не менее, при увеличении статистики тенденции изменения предела текучести выявляются и по результатам механических испытаний (рисунок 3.61 (в)).

¹¹ Результаты механических испытаний получены в ОРМиТ КК НБИКС-ПТ НИЦ «Курчатовский институт» под руководством к.т.н. Д.А. Журко и опубликованы в [31,187,216]

На рисунке 3.61 представлены расчетно-экспериментальные значения радиационного упрочнения в сопоставлении с экспериментально определенными значения сдвига предела текучести для сталей КР ВВЭР-1000 с высоким содержанием Ni (1,6–1,9) мас. %.

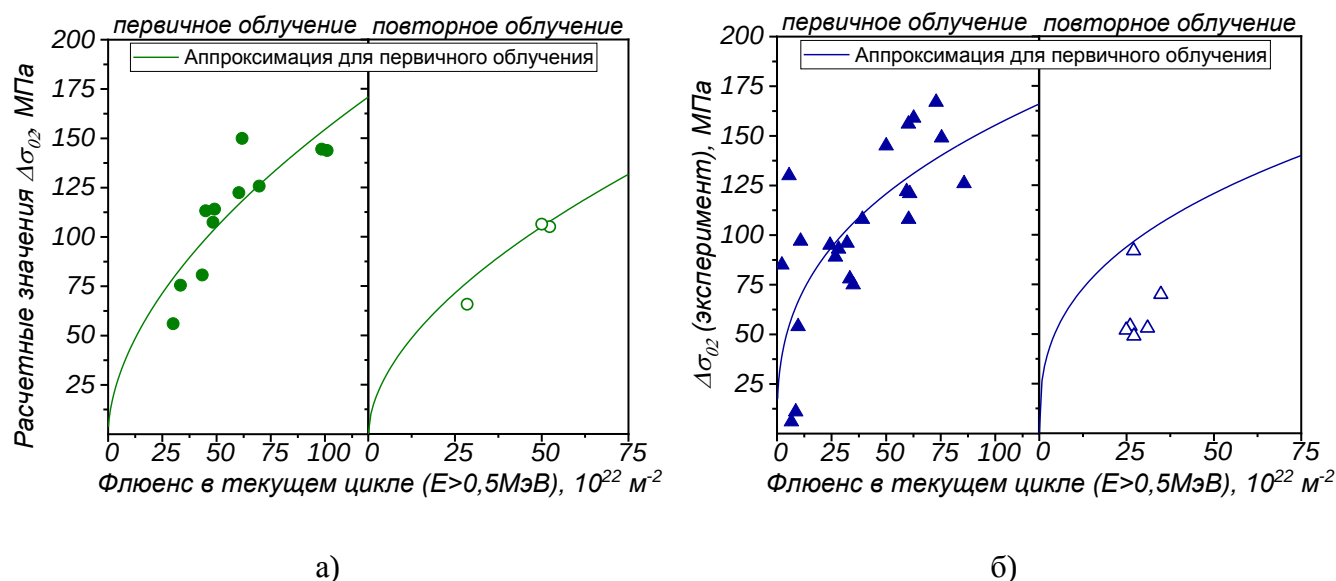


Рисунок 3.62 – Радиационное упрочнение МШ КР ВВЭР-1000 при первичном и повторном после восстановительного отжига облучении: расчетно-экспериментальная оценка (а) экспериментальные значения (б)

Видно, что темп радиационного упрочнения при повторной эксплуатации должен быть не выше, чем при первичном облучении вследствие идентичных вкладов радиационно-индуцированных упрочняющих элементов структуры при первичном и повторном облучении. С учетом одинакового темпа накопления зернограницной сегрегации, это означает, что результирующий темп повторного радиационного охрупчивания должен быть не выше, чем при первичном облучении, что свидетельствует о возможности продления срока службы подвергнутых восстановительному отжигу КР ВВЭР-1000 суммарно до 60 и более лет. Для КР ВВЭР-1000 с низким содержанием никеля, ресурс которых по прогнозным оценкам может составить 60 лет, применение восстановительного отжига может существенно продлить их срок службы за пределами 60 лет.

3.6.1.2 Стали КР с высоким содержанием Cu и низким содержанием Ni

При оценке радиационного упрочнения сталей КР ВВЭР-440 учет упрочняющего вклада дислокационных петель таким образом, как это было выполнено для случая Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов, невозможен. Это связано с тем, что плотность Cu/Cu-P-обогащенных преципитатов определяется содержанием этих элементов в матрице и по мере их истощения выходит на насыщение, в то время как плотность дислокационных петель монотонно увеличивается. Так, на втором цикле облучения их плотность в интервале флюенсов

$(16,7-110) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ меняется слабо (от $5 \cdot 10^{22}$ до $10 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$), в то время как плотность петель монотонно растет ~от $0,2 \cdot 10^{22}$ до $1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Это означает, что вклад преципитатов в радиационное упрочнение практически не изменяется с ростом флюенса, тогда как вклад петель постоянно увеличивается и его уже нельзя учесть путем параметризации коэффициента барьерного упрочнения, как это было сделано для сталей КР ВВЭР-1000.

В этом случае радиационное упрочнение можно оценить как:

$$\Delta\sigma_{0,2} = M \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{(\alpha_l \sqrt{N_l d_l})^2 + (\alpha_{sc} \sqrt{N_{sc} d_{sc}})^2}, \quad (3.19)$$

где $N_{l,sc}$ и $d_{l,sc}$ – экспериментально определенные плотность и размеры петель и преципитатов;

M , G и b – константы в соответствии с таблицей 3.7;

$\alpha_{l,sc}$ – константы прочности барьера для петель и преципитатов с зависимостью от размера в виде (3.18).

При выборе коэффициента барьерного упрочнения α_{sc} стоит учитывать, что в циклах облучение-отжиг вследствие истощения матричного содержания меди происходит изменение состава образующихся при последующих циклах облучения преципитатов и механизма их образования. По мере истощения меди в матрице все больший вклад начинает вносить радиационно-ускоренный механизм образования преципитатов. При этом состав преципитатов изменяется в сторону снижения концентрации меди и увеличения концентрации P, Ni, Si и Mn в соответствии с составом стали. В этой связи для первого и второго циклов облучения, когда образуются Cu/Cu/P-обогащенные преципитаты при определении коэффициента барьерного упрочнения использовали $\Omega_{sc}=2,4$ ГПа, тогда как для третьего цикла облучения преципитатов использовали $\Omega_{sc}=f(F)$ в соответствии с рисунком 3.60.

При оценке вклада дислокационных петель использовали экспериментально определенные методом ПЭМ значения их плотности и размера. Если экспериментальные данные отсутствовали, использовали значения плотности и размера дислокационных петель с аппроксимационных зависимостей, полученных по имеющимся экспериментальным данным (рисунок 3.34, раздел 3.4.3). При выборе аппроксимационной зависимости для численной плотности петель руководствовались тем, что источником дислокационных петель являются точечные дефекты, образованные в генерируемых облучением каскадах, количество которых линейно зависит от накопленной дозы. Увеличение флюенса приводит к увеличению плотности стоков в виде преципитатов или петель, что, в свою очередь, приводит к замедлению роста плотности петель. Поэтому выбрана степенная зависимость плотность дислокационных петель, которая в исследованном интервале флюенсов близка к линейной зависимости [1]. Разница при использовании

максимальных и минимальных значений размера и плотности составляет не более 10%. Для дислокационных петель был выбран коэффициент барьерного упрочнения в интервале 0,2–0,33 в зависимости от размера (в виде (3.18)).

Результаты расчетно-экспериментальной оценки радиационного упрочнения исследованных сталей КР ВВЭР-440 на каждом цикле облучения, а также сдвиги предела текучести по результатам механических испытаний представлены на рисунке 3.66. Стоит отметить, что определение радиационного упрочнения для сталей КР ВВЭР-440 по результатам механических испытаний осложнено отсутствием фактически определенных значений предела текучести в исходном состоянии и состояниях после первичных восстановительных отжигов, в связи с чем результаты, представленные на рисунке 3.66 (б) представляют собой обработку имеющихся в литературе экспериментальных данных для сталей КР ВВЭР-440 [328,332,423]. В этой связи для сталей КР ВВЭР-440 особенно важно получить расчетно-экспериментальные оценки радиационного упрочнения. Видно, что определенные по структурным параметрам значения предела текучести находятся в хорошем соответствии с оцененными значениями по результатам механических испытаний (с учетом разброса свойств).

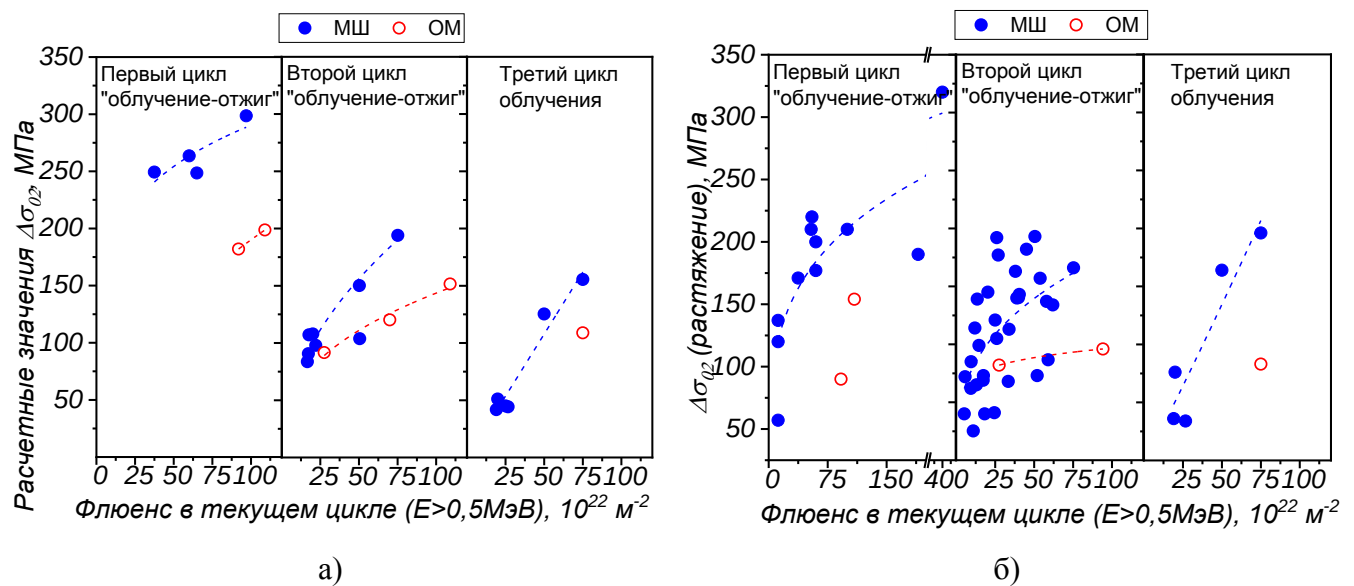


Рисунок 3.63 – Радиационное упрочнение сталей КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг»: расчетно-экспериментальная оценка (а) и обработка экспериментальных данных [278] (б)

На рисунке 3.64 показаны вклады в упрочнение от преципитатов и петель согласно расчетно-экспериментальным оценкам.

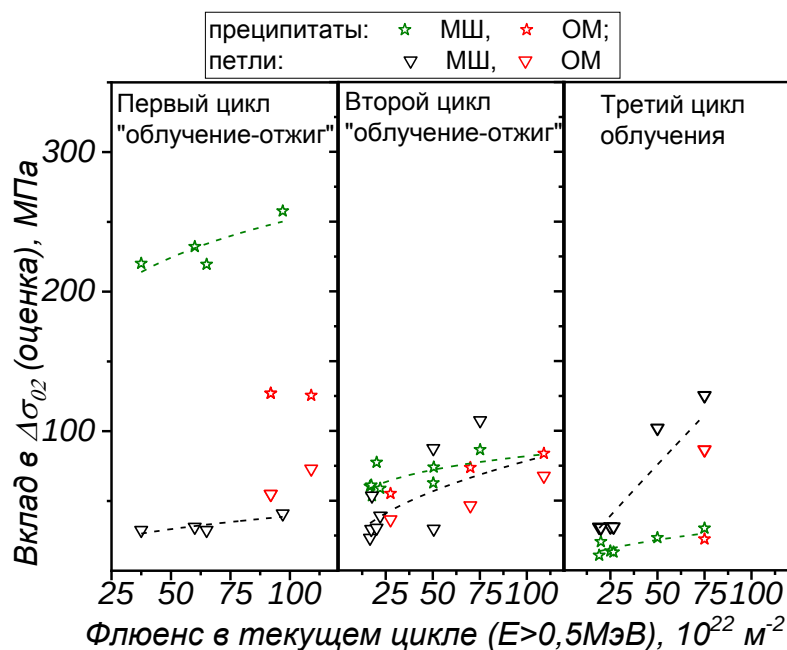


Рисунок 3.64 – Расчетно-экспериментальная оценка вкладов радиационно-индуцированных преципитатов и дислокационных петель в радиационное упрочнение сталей КР ВВЭР-440 в циклах «облучение-отжиг»

Видно, что для сталей КР ВВЭР-440 с каждым циклом облучения вклад преципитатов в радиационное упрочнение становится все ниже, а вклад петель увеличивается, что связано со снижением плотности преципитатов по мере истощения матричного содержания меди в стали. Видно также, что на первом цикле облучения вклад петель (в абсолютных значениях) ниже, чем на втором, вследствие меньшей плотности петель при одинаковых значениях флюенса, что связано с более высокой (на порядок) плотностью стоков в виде преципитатов на первом цикле облучения по сравнению с вторым циклом. На втором и третьем циклах облучения при насыщении плотности радиационно-индуцированных преципитатов с ростом флюенса превалирующий вклад в радиационное упрочнение начинают вносить дислокационные петли. Оценка вклада остаточных преципитатов при использовании коэффициента $\alpha=0,15$ показывает остаточное упрочнение от 20 до 90 МПа.

В целом, восстановительный отжиг приводит к резкому снижению радиационного упрочнения сталей КР ВВЭР-440, а темп радиационного упрочнения при каждом последующем цикле облучения будет не выше, чем на предыдущем (3.63). Это повышает надежность обоснования применения восстановительного отжига для продления срока службы КР ВВЭР-440. Однако при этом стоит учитывать эффекты зернограницной сегрегации как в ОМ, так и в МШ КР ВВЭР-440, проявляющиеся как при длительном облучении, так и, в большей степени, при восстановительном отжиге [109] (см. раздел 3.5.1).

Таким образом, предложенный подход к прогнозированию радиационного упрочнения сталей КР различного состава демонстрирует хорошее соответствие с результатами механиче-

ских испытаний при более закономерных значениях радиационного упрочнения, полученных расчетно-экспериментальным путем. Это позволяет по структурным параметрам прогнозировать радиационное упрочнение сталей КР в процессе эксплуатации в условиях широкого разброса значений предела текучести по результатам механических испытаний и существенно повышает надежность и достоверность прогнозирования свойств сталей КР на различных этапах эксплуатации, включая восстановительные отжиги.

3.6.2 Прогнозирование фазообразования в зависимости от состава сталей КР легководных реакторов (ВВЭР и зарубежных PWR) на всех стадиях их эксплуатации с использованием методов машинного обучения

Разработка различных физически обоснованных моделей радиационного охрупчивания и эволюции структуры требует значительных усилий и глубокого физического понимания. В то же время методы машинного обучения позволяют при минимальном количестве физических допущений получить преимущества в скорости разработки, гибкости и общности моделей, в связи с чем широко применяются в настоящее время при решении задач прогнозирования свойств конструкционных материалов. Такие модели были разработаны для прогнозирования свойств зарубежных сталей КР (например, [217,424]), однако использование результатов механических испытаний без привязки к структуре материалов, их определяющей, может скрыть эффекты из-за существенных разбросов.

В этой связи в данной работе впервые для интегральной базы данных результатов АЗТ-исследований с учетом выявленных в разделах 3.1–3.3 закономерностей выполнено прогнозирование изменения параметров преципитатов с применением методов машинного обучения¹² [422,425]. Такое прогнозирование способствует повышению надежности прогнозирования свойств в процессе эксплуатации, включая продленный период.

Применение регрессионного анализа с использованием методов машинного обучения для прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР в широком диапазоне составов потребовало накопления большой базы данных результатов определения параметров преципитатов методом АЗТ. Как было указано в Главе 2, для увеличения числа точек для обучения набор данных был аугментирован данными по отдельным образцам (при наличии), обладающими некоторыми разбросами химического состава, что не только увеличивает объем обучающей выборки, но и позволяет добавить стохастичности обучению, повышая обобщающую способность модели. Итоговый набор данных состоит из 757 точек (рисунок 3.65). На рисунке 3.65 пред-

¹² Разработка моделей машинного обучения для прогнозирования параметров преципитатов выполнена совместно с Малиновским Е.Д.

ставлены диаграммы рассеяния с указанием областей параметров облучения и диапазонов химических составов сталей КР.

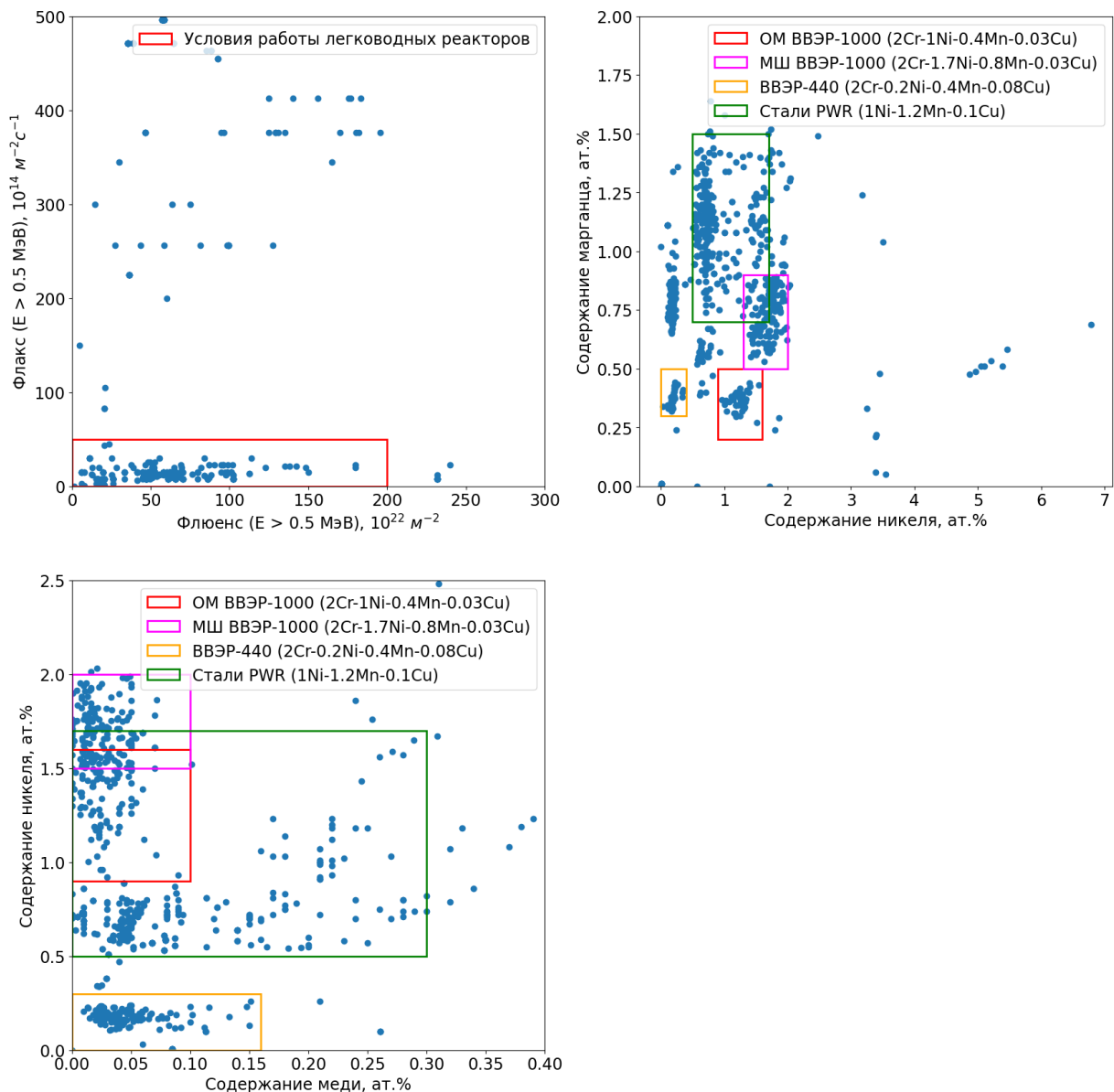


Рисунок 3.65 – Диаграммы рассеяния элементов набора данных [425]

Исходный набор данных содержит 3 целевых переменных – параметры precipitates (плотность, размер и объемная доля), 9 признаков химического состава и параметров облучения: Ni (ат.%), Mn (ат.%), Si (ат.%), Cu (ат.%), Cr (ат.%), температура T ($^{\circ}\text{C}$), флюкс быстрых нейтронов ϕ ($E > 1 \text{ МэВ}$, $10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$), флюенс быстрых нейтронов F ($E > 1 \text{ МэВ}$, 10^{22} м^{-2}). При этом содержание элементов соответствуют составу матрицы до облучения (см. Главу 2). Гистограммы распределения элементов набора данных по значениям признаков представлены на рисунке 3.66 и имеют явный нормальный (признаки химического состава и температуры) либо логнормальный (флюенс и флюкс) характер.

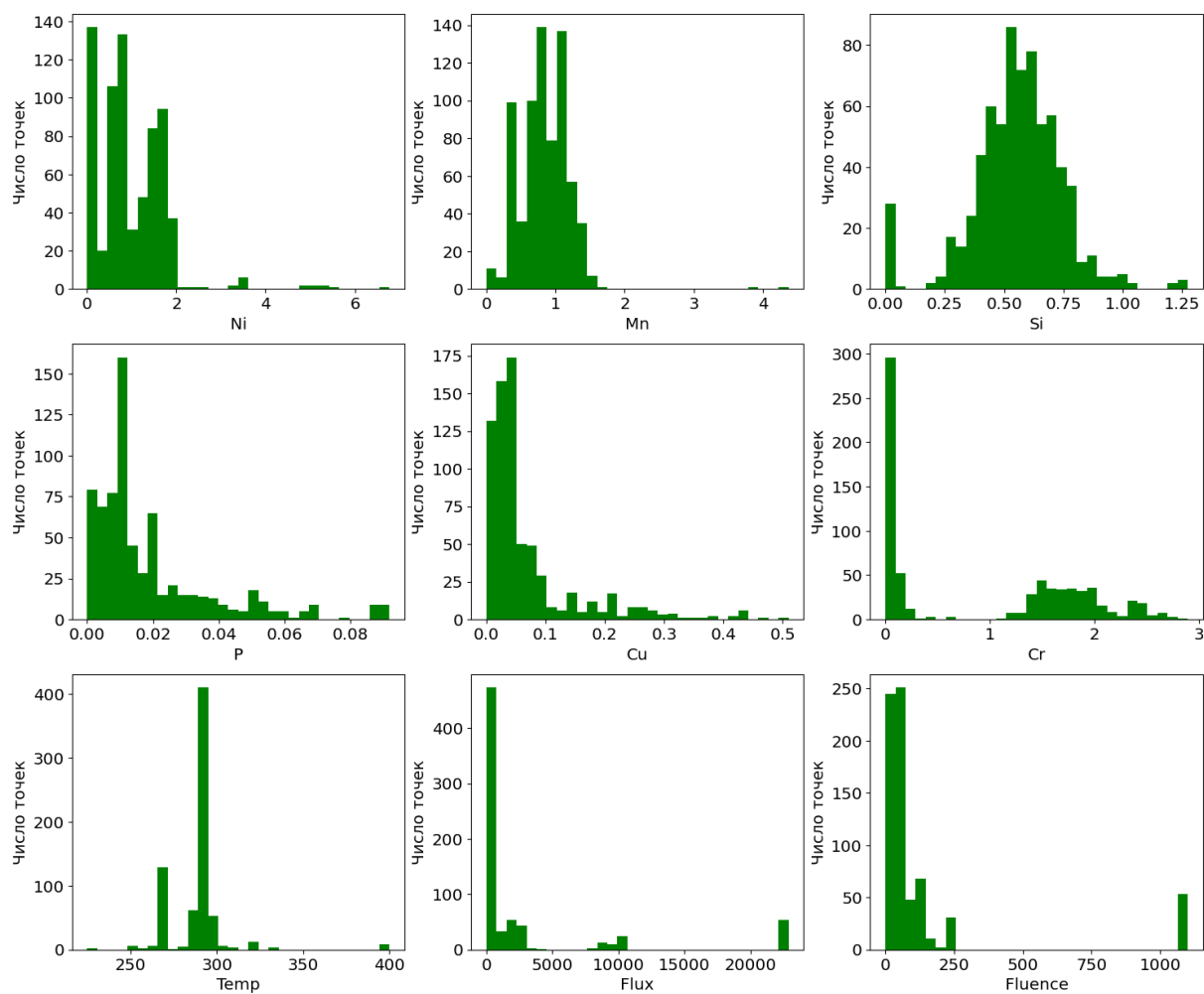


Рисунок 3.66 – Гистограммы распределения элементов выборки по значениям признаков [425]

Первичный отбор признаков проводился при помощи анализа взаимных коэффициентов корреляции Спирмена целевых переменных (плотность, размер и объемная доля преципитатов) и признаков, представленных на рисунке 3.67, и анализа физической значимости признаков.

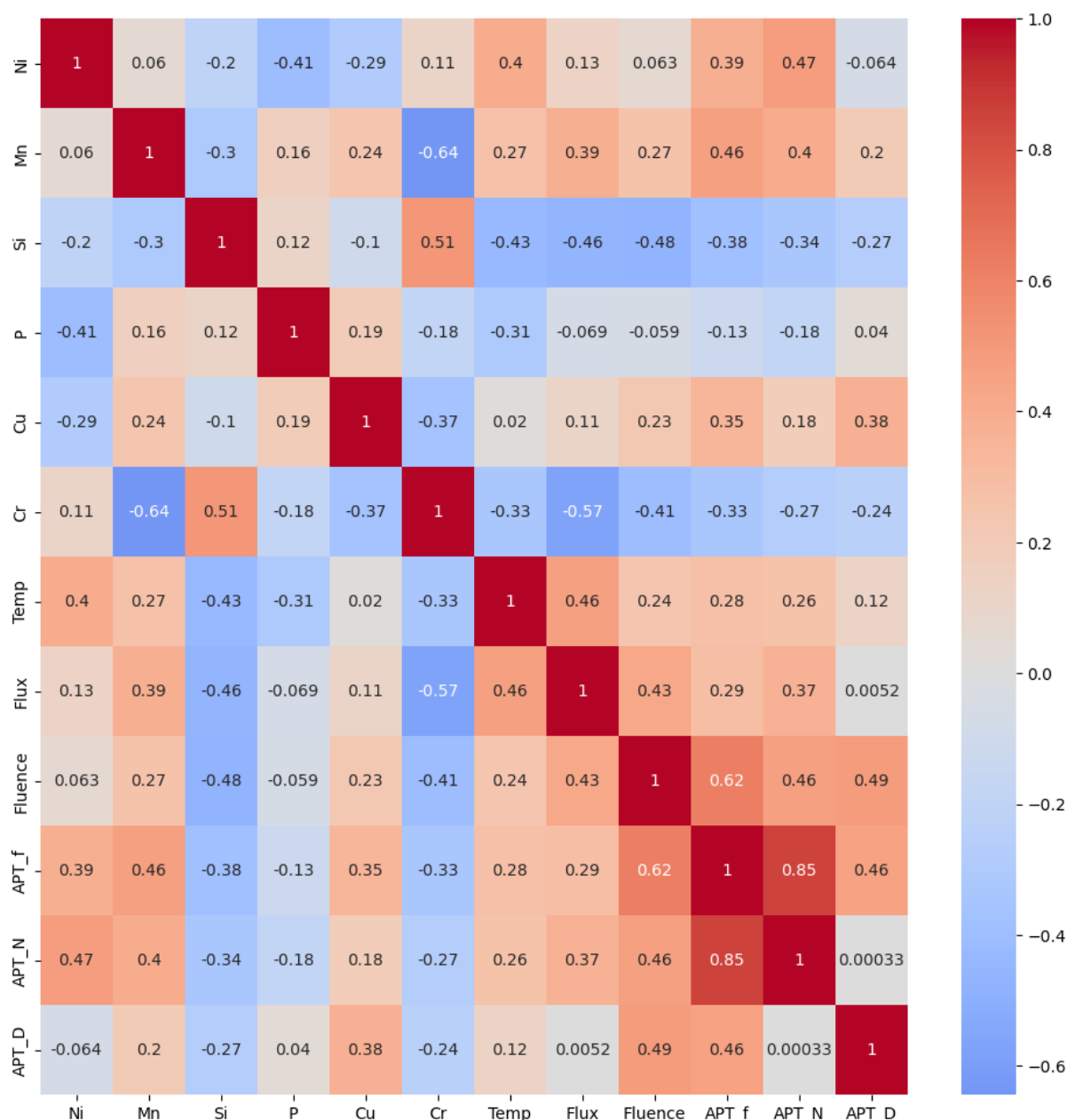


Рисунок 3.67 – Взаимные коэффициенты корреляции признаков и целевых переменных [425]

Коэффициент корреляции описывает не физическую связь между переменными, а их связь в наборе данных, в связи с чем возникают аномалии в виде сильного отрицательного коэффициента корреляции содержаний марганца и хрома или положительную связь флюенса и флукса или флукса и температуры. Это связано с особенностями сталей и проведения эксперимента. В сталях КР РВР хром не является легирующим элементом, а содержание марганца высокое, тогда как в сталях КР ВВЭР, легированных хромом, содержанием марганца, как правило, ниже. Очень высокие флюенсы или температуры облучения, не соответствующие облучению в энергетических реакторах, можно получить только при облучении в исследовательских реакторах с высоким флюксом. Основными преципитат-образующими элементами в сталях КР явля-

ются Cu, P, Ni, Si и Mn. Однако содержание фосфора в большинстве исследованных сталей (АЗТ образцов) низкое, а концентрация кремния меняется в узких пределах, что не позволяет выявить влияние этих признаков на целевые переменные. В результате в качестве исходного набора признаков для обучения выбраны: содержание Ni (ат.%), Mn (ат.%) и Cu (ат.%), температура облучения T ($^{\circ}\text{C}$), флюкс быстрых нейтронов ϕ ($E > 1$ МэВ, $10^{14} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$) и флюенс быстрых нейтронов F ($E > 1$ МэВ, 10^{22} м^{-2}).

Целевыми переменными при обучении являлись плотность и объемная доля преципитатов. В связи с явной связью между целевыми переменными по формуле $v_f = \frac{\pi}{6} d^3 N_v$, которая в ряде случаев была использована при определении объемной доли для литературных данных, а также из-за описанной ранее неопределенности оценки размера преципитатов методом АЗТ (см. Главу 2), размер из числа целевых переменных был исключен.

Для устойчивости обучения из набора данных были исключены явные выбросы в признаках и в целевых переменных, удаленные от экспоненциальных «хвостов» их распределений [425]. Удаление выбросов проводилось путем вычисления нормированной дальности нахождения точки от величины 95%-го интервала по признаку и последующей обработке полученных отклонений робастной функцией потерь Хубера. После удаления выбросов объем набора данных сократился до 725 элементов. Полученный набор данных в дальнейшем делился на обучающую и тестовую выборки в соотношении 80/20 с перемешиванием данных [425].

Задача прогноза зависимостей параметров преципитатов от химического состава и параметров облучения с учетом их нелинейного характера представляет собой задачу нелинейной регрессии, которая относится к классическим задачам машинного обучения. Наиболее часто при решении таких задач с небольшим размером набора данных применяют непараметрические модели градиентный бустинг и случайный лес [426], поскольку при простоте обращения (минимальном требовании к настройке гиперпараметров или подбору функций) они дают максимальную точность при обработке любых табличных данных. Однако на выходе эти модели дают кусочно-постоянные функции. Параметрические модели, дающие на выходе гладкие функции, позволяют получить преимущества в интерпретируемости и возможности экстраполяции полученных прогнозов. Однако они требуют знания аналитической формы оптимизируемой целевой функции, что зачастую невозможно.

В данной работе разработана гибридная модель регрессии, сочетающая параметрический и непараметрический подходы. Архитектура модели построена на основе моделей деревьев решений M5 и Cubist, сочетающих линейную регрессию и регрессионные деревья [427,428], и выбрана из-за того, что она хорошо интерпретируема и применима для задач нелинейной регрессии и, в результате, позволяет получить набор точных моделей для разных наборов признаков (химических составов сталей). Обучение состоит из нескольких этапов [427,428]:

1. Построение одиночного регрессионного дерева по алгоритму CART использовался готовый алгоритм `DecisionTreeRegressor` из библиотеки `Scikit-Learn` (1.7.2) [429] на языке `Python`.

2. Обучение в узлах дерева линейных моделей.

3. Обрезка дерева.

4. Сглаживание прогнозов.

В данной работе модель M5/Cubist была модифицирована путем обучения в узлах дерева нелинейных моделей вида:

$$y = b_{00} + (b_0 + b_1Ni + b_2Mn + b_3Cu + b_{12}NiMn + b_{13}NiCu + b_{23}MnCu)F^\alpha\varphi^\gamma e^{\frac{-(T-\delta)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.20)$$

Вид зависимости выбран с учетом выявленных закономерностей влияния флюенса, флакса, температуры и химического состава (см. разделы 3.1–3.3):

- зависимость от флюенса в общем виде описывается степенной функцией вида $C_F F^\alpha$, где C_F – фактор, зависящий от химического состава материала [333];

- зависимость от плотности потока нейтронов в виде $F^\alpha\varphi^\gamma$, где $\gamma < \alpha$ [430];

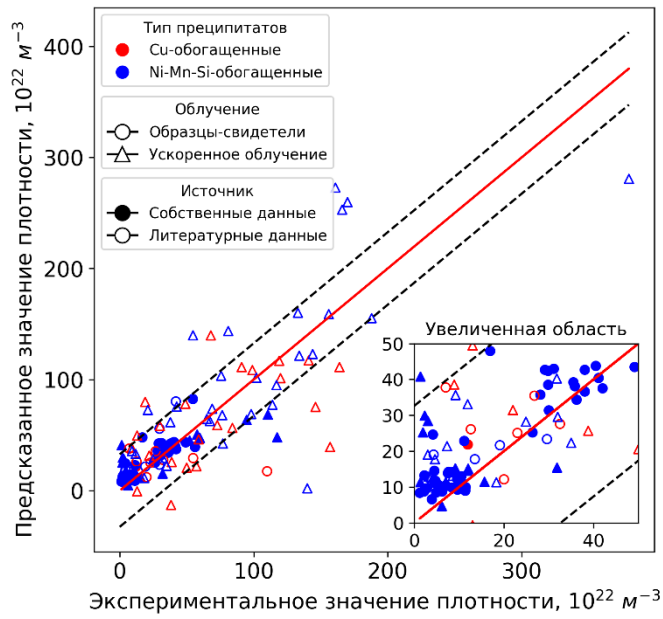
- зависимость от температуры в виде функции Гаусса [189].

Смешанные члены $NiMn$, $NiCu$ и $MnCu$ обучались только при достаточно большом объеме узла (>100), поскольку в узлах с малым объемом они могут приводить к значительному переобучению. Для дополнительной устойчивости модели к переобучению и лучшего качества обучения использовалась L2-регуляризация и ограничение величины нелинейных параметров на физически осмысленные значения, а также Z-нормализация выборки в узлах. Прогнозы проводились с учетом статистик нормализации, полученных исключительно на обучающей выборке.

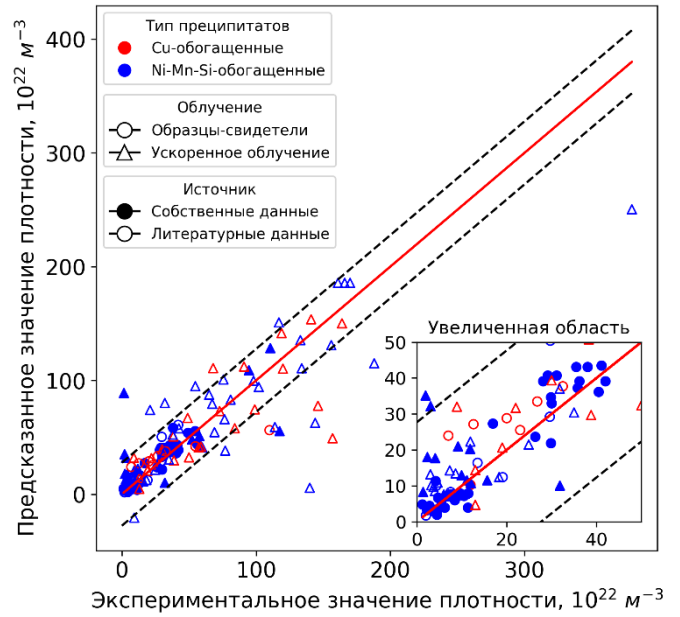
Для сравнения с разработанной M5/Cubist моделью выбрана модель градиентного бустинга (`Gradient Boosting Regressor`), реализованная в библиотеке `Scikit-Learn`. Оценки распределения ошибок по набору данных проводились по `hold-out` тестовой выборке (20% набора данных), оценки метрик (коэффициент детерминации R^2 , средняя абсолютная ошибка MAE) – на 5-фолдовой кросс-валидации. Сравнение моделей ожидаемо демонстрирует, что точность разработанной M5/Cubist модели не превосходит точность непараметрической ансамблевой модели градиентного бустинга и представлено на рисунках 3.68 и 3.69:

- Распределение ошибок по данным для обучаемых моделей на зависимостях прогноза целевой переменной от ее истинного значения (рисунок 3.68).

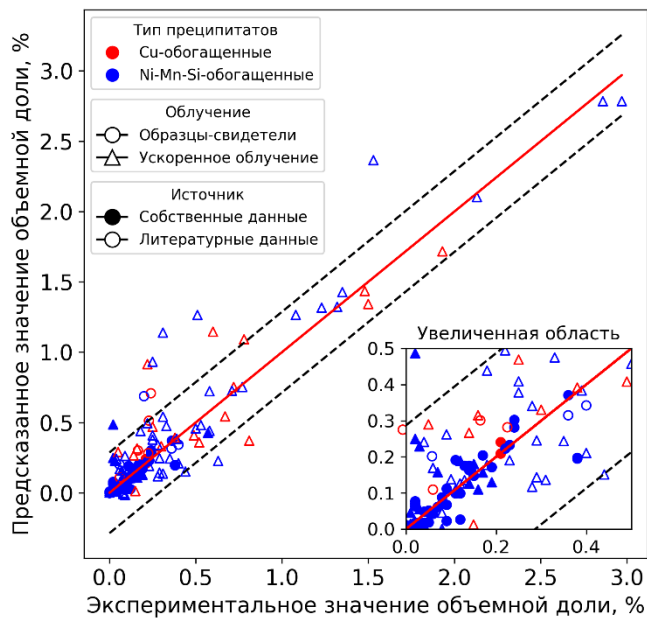
- Распределения R^2 и MAE тестовой выборке (рисунок 3.69).



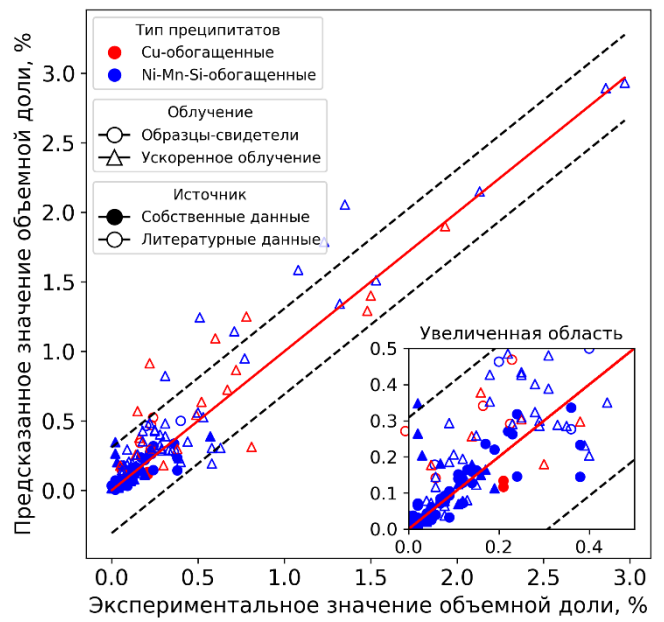
а)



б)



в



г)

Рисунок 3.68 – Сопоставление прогнозных и истинных значений плотности (а,б) и объемной доли (в,г) в наборе данных для градиентного бустинга (а,в) и разработанной модели (б, г) [425]

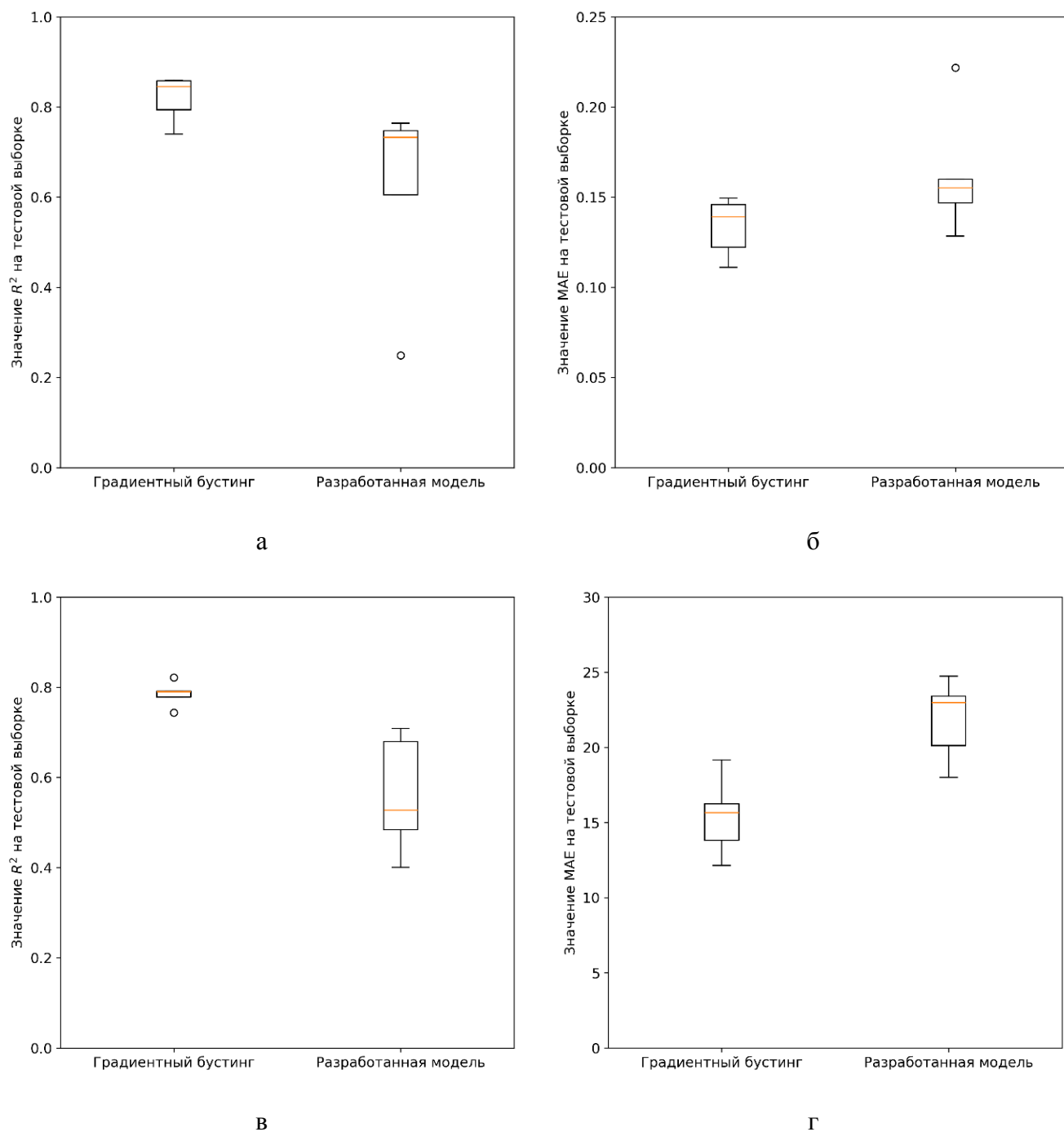
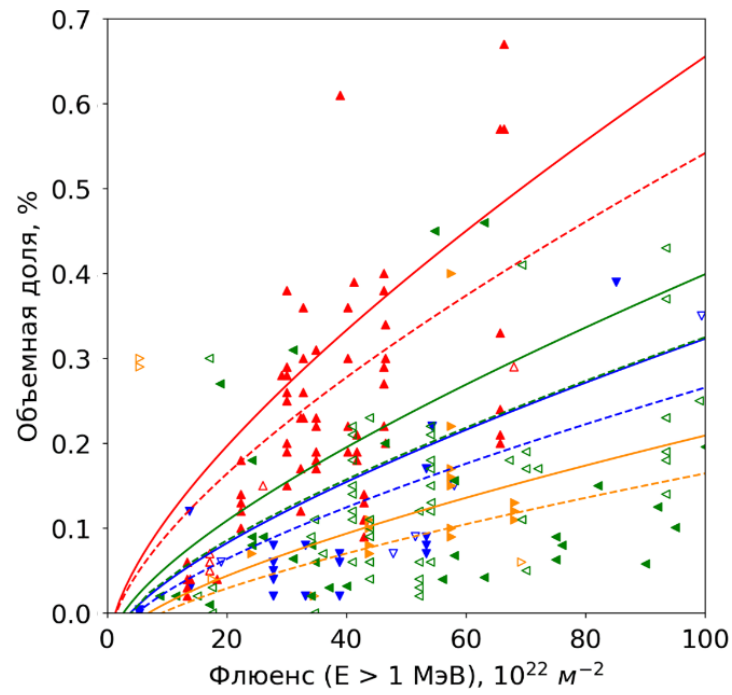
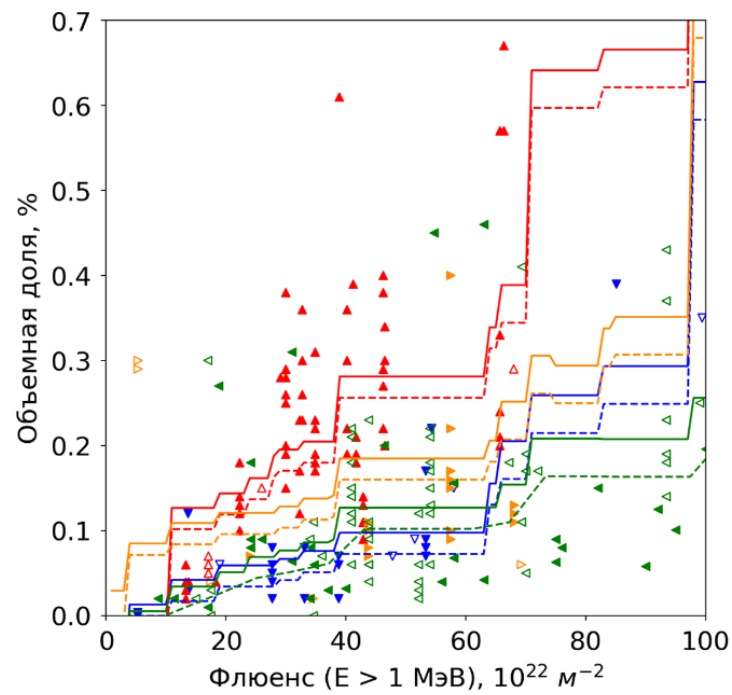


Рисунок 3.69 – Значения метрик регрессии (R^2 (а, в) и MAE (б, г) при 5-fold кросс-валидации на тестовых выборках для моделей объемной доли (а,б) и плотности (в,г) [425]

Разработанная в данной работе модель и модель градиентного бустинга после тестирования были обучены на полном наборе данных. При помощи обученных моделей для типичных составов сталей КР ВВЭР-1000 и КР РWR построены дозовые зависимости объемной доли и плотности радиационно-индуцированных преципитатов, а также дозовые зависимости размера, вычисленного из объемной доли и плотности, представленные на рисунке 3.70.



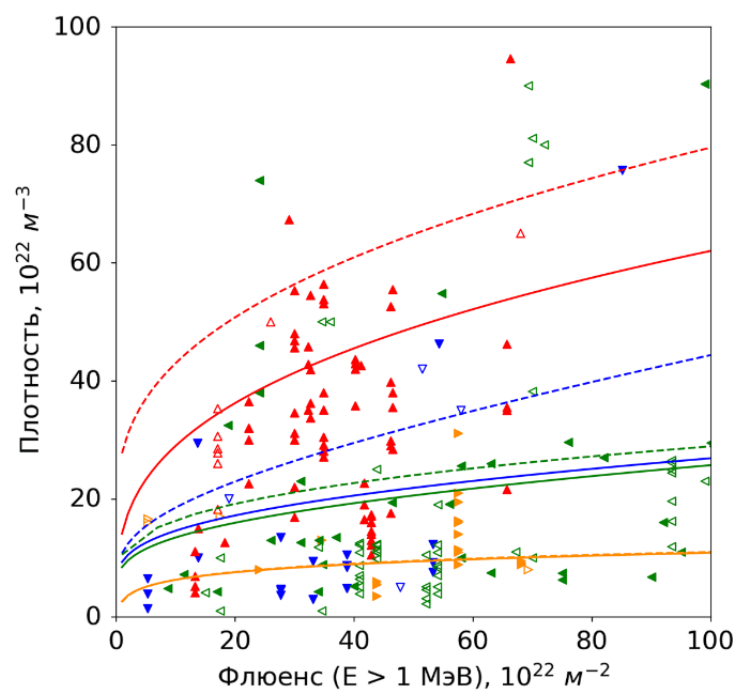
а)



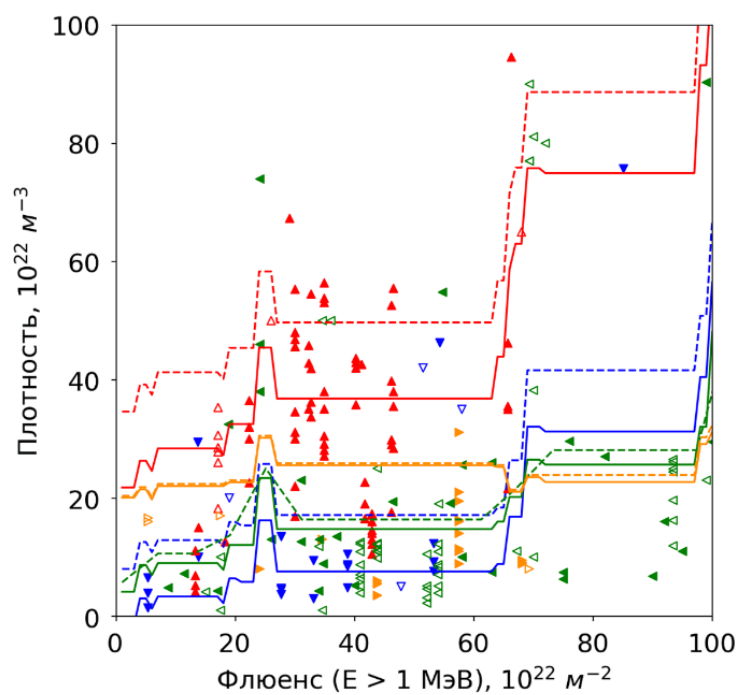
б)



Рисунок 3.70 – Дозовая зависимость объемной доли (а,б), плотности (в,г) и размера (д,е) преципитатов в сталях КР по разработанной модели (а, в, д), и модели градиентного бустинга (б, г, е) [425]



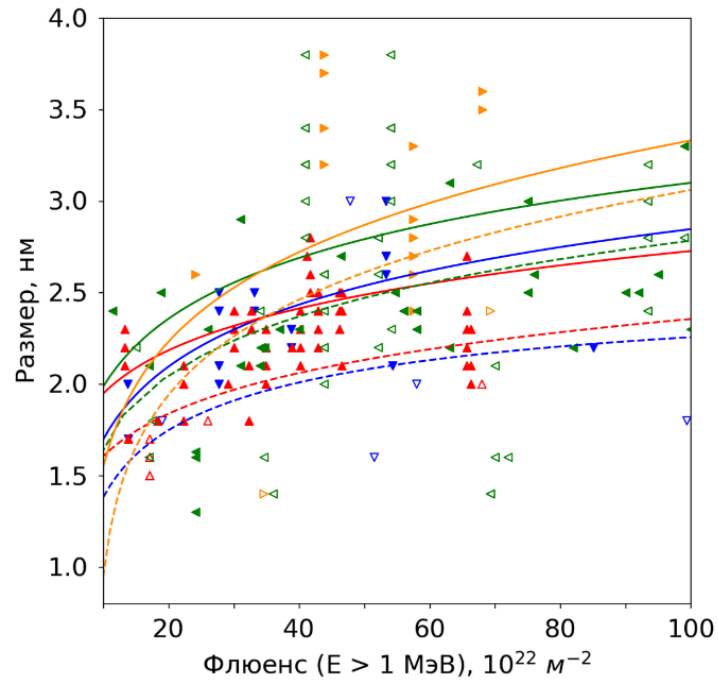
В)



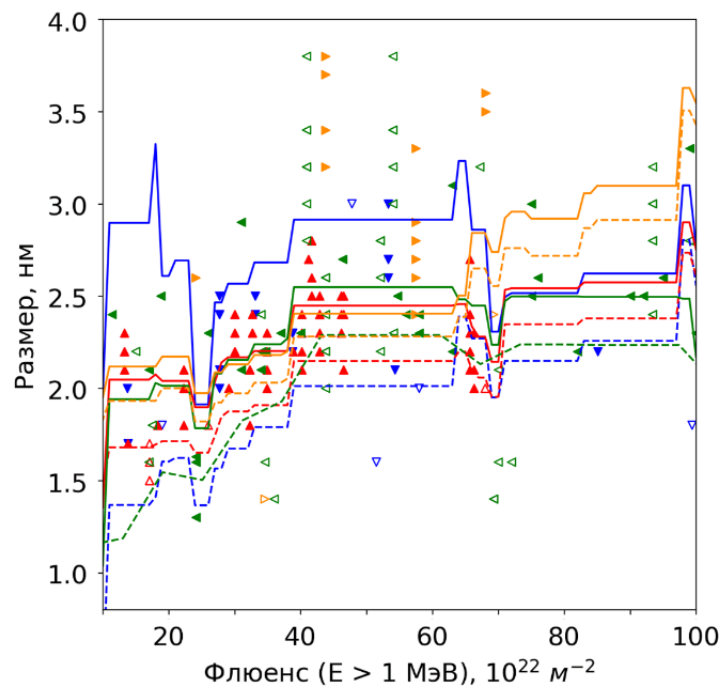
Г)



Рисунок 3.70 – Лист 2



д)



е)

- ▼— OM ВВЭР-1000 (2Cr-1Ni-0.4Mn-0.03Cu)
- - -▼- OM ВВЭР-1000 (ускоренное облучение)
- ▲— МШ ВВЭР-1000 (2Cr-1.7Ni-0.8Mn-0.03Cu)
- - -▲- МШ ВВЭР-1000 (ускоренное облучение)
- ▲— Сталь КР PWR (0.7Ni-1.0Mn-0.06Cu)
- - -▲- Сталь КР PWR (ускоренное облучение)
- ▶— OM ВВЭР-440 (2Cr-0.2Ni-0.3Mn-0.1Cu)
- - -▶- OM ВВЭР-440 (ускоренное облучение)

Рисунок 3.70 – Лист 3

Градиентный бустинг хоть и демонстрирует лучшие значения метрик регрессии, но представляет кусочно-постоянные функции, «подстраивающиеся» под экспериментальные данные, что противоречит физической природе процесса образования радиационно-индуцированных преципитатов и не позволяет выявить какие-либо закономерности. Разработанная в данной работе модель демонстрирует гладкую затухающую зависимость, аппроксимирующую экспериментальные данные как для целевых переменных, так и для вычисленного размера, в сочетании с достаточно высокими значениями метрик регрессии R^2 и MAE.

Полученные в результате моделирования дозовые зависимости позволили подтвердить выявленные ранее закономерности фазообразования в сталях КР (см. разделы 3.1–3.3), а именно:

- затухающую дозовая зависимость плотности и объемной доли преципитатов;
- отсутствие значимого влияния флакса на объемную долю при существенном влиянии на плотность и размер преципитатов;
- насыщение плотности преципитатов в сталях с высоким содержанием Cu и низким содержанием Ni при низких значениях флюенса и отсутствие такого насыщения для сталей с высоким содержанием Ni в характерном для эксплуатации сталей КР интервале флюенсов.

Это показывает робастность разработанной M5/Cubist модели и ее применимость для достоверного прогноза зависимости параметров радиационно-индуцированных преципитатов от химического состава и условий облучения (см. рисунок 3.70).

С использованием значений параметров преципитатов, полученных в результате моделирования, и выбранной модели и коэффициентов барьерного упрочнения (раздел 3.6.1) построена дозовая зависимость радиационного упрочнения сталей КР ВВЭР-1000 типичных составов (1Ni–0,4Mn (мас.%), соответствующий ОМ и 1,7Ni–0,8Mn (мас.%), соответствующий МШ) в сопоставлении с результатами испытаний на растяжение для сталей близкого состава (рисунок 3.71).

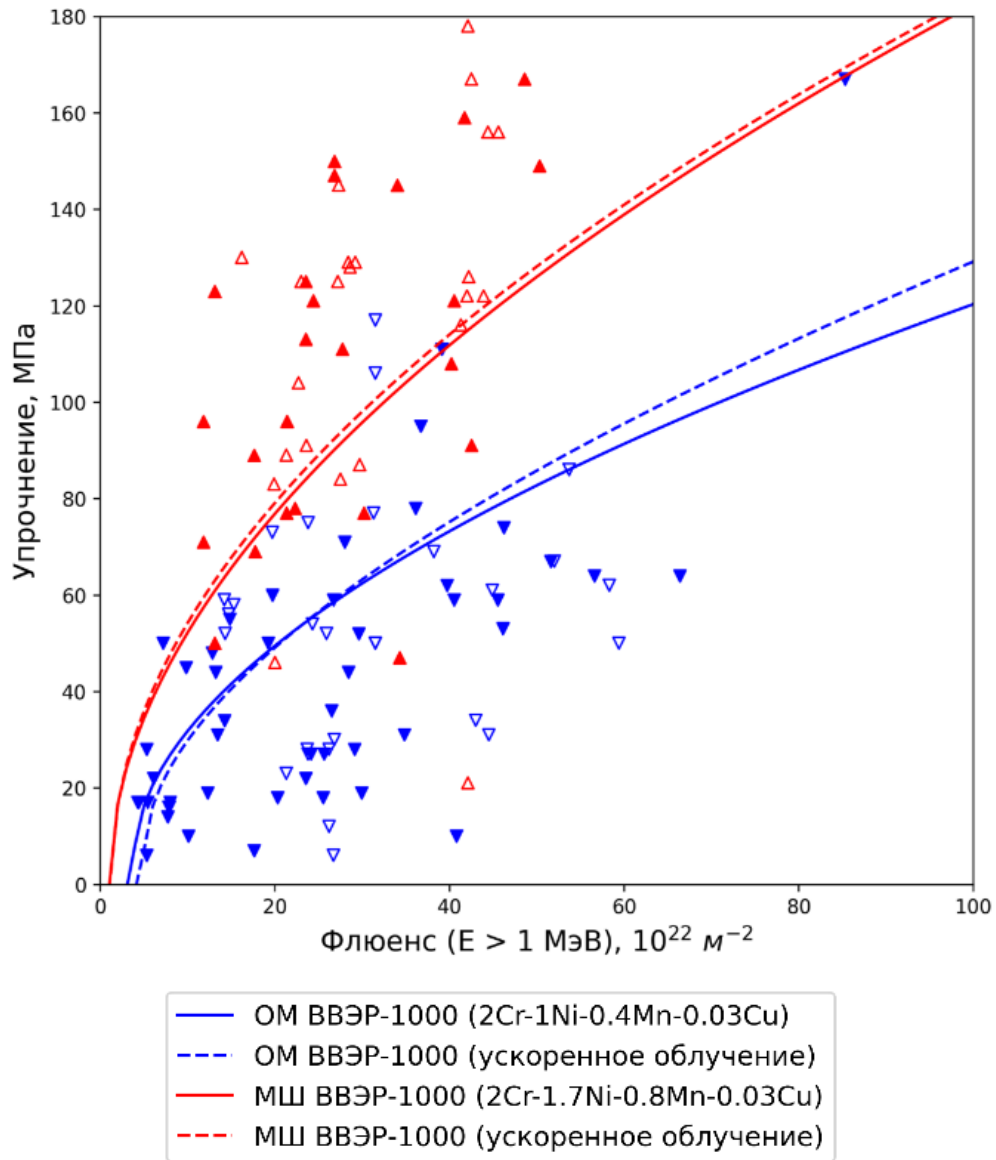


Рисунок 3.71 – Смоделированная дозовая зависимость радиационного упрочнения для сталей КР ВВЭР-1000 [425]

Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными представлено на рисунке 3.72. Видно, что результаты испытаний образцов-свидетелей, вырезанных из разных слоев обечайки, имеют значительную дисперсию, обусловленную разбросом химического состава, в то время как модель показывает различные монотонные кривые для сталей с различным содержанием никеля и марганца.

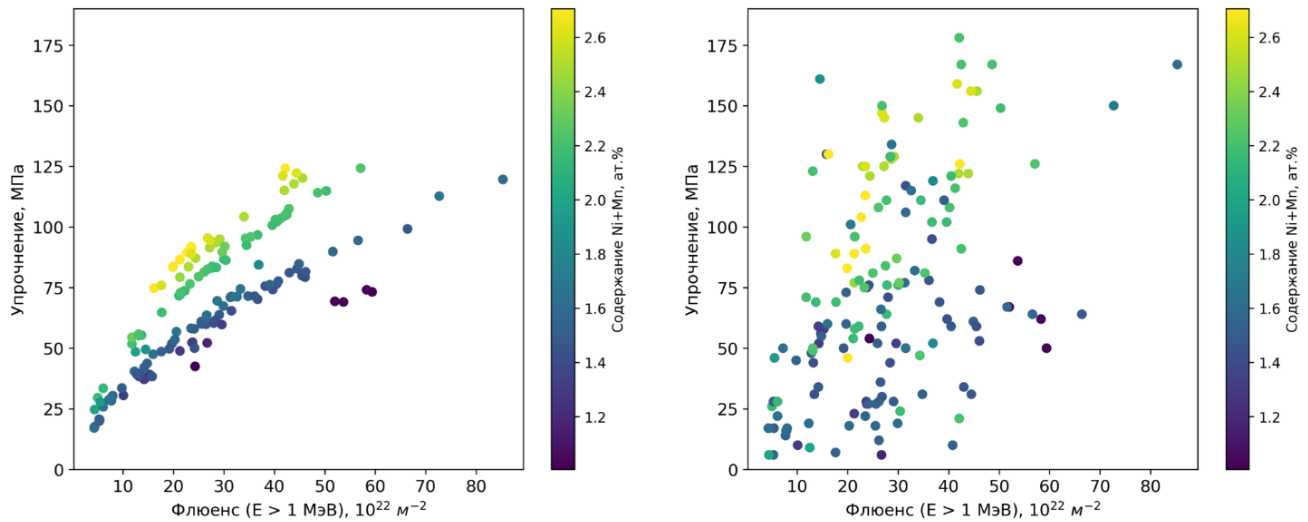


Рисунок 3.72 – Диаграмма рассеяния прогнозных данных радиационного упрочнения и соответствующая ей диаграмма рассеяния экспериментальных данных [425]

Эти результаты свидетельствуют о том, что разработанные подходы (учет особенностей АЗТ при формировании базы данных и особенности расчетно-экспериментальной оценки с использованием модели барьерного упрочнения) являются весьма перспективным для прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР в условиях продления срока службы.

Таким образом, разработанная модель машинного обучения, обученная на значениях плотности и объемной доли радиационно-индуцированных преципитатов, полученных по результатам АЗТ-исследований, обеспечивает высокую предсказательную способность ($R^2=0,80$ для значений объемной доли, $R^2=0,76$ для значений плотности), физически интерпретируема и применима для прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР легководных реакторов в широком диапазоне составов на основе структурных параметров с хорошим соответствием с экспериментальными данными.

Область применимости разработанной модели. Разработанная модель представляет собой основанную на экспериментальных данных инженерную модель для прогнозирования параметров радиационно-индуцированных преципитатов и радиационного упрочнения сталей корпусов легководных реакторов в исследованном диапазоне их химических составов. Однако модель не может уловить эффекты влияния фосфора из-за ограниченной выборки для сталей с высоким содержанием Р (а также кремния). В дальнейшем база данных может быть уточнена за счет включения по мере накопления данных большего количества точек с высоким флюенсом и низким флаксом, повышенной/пониженной температурой облучения, увеличенным содержанием Ni, Si и Р.

Разработанная модель обеспечивает надежную интерполяцию в пределах указанного диапазона и допускает осторожную экстраполяцию по флюенсу. В дальнейшем она может быть расширена за счет получения дополнительных данных, а также интегрирована в общую модель

радиационного охрупчивания, включающую более точную оценку вклада дислокационных петель и учет неупрочняющего механизма охрупчивания вследствие зернограницной сегрегации примесных и легирующих элементов.

При разработке и создании новых материалов с повышенными радиационной и термической стойкостью для КР ВВЭР следующего поколения необходимо использовать опыт эксплуатации действующих реакторов и сохранять референтность стали. На основании проведенных исследований можно дать следующие рекомендации:

- Создание высокой плотности стоков в исходном состоянии за счет уменьшения размера зерна (увеличение площади границ зерен) и бейнитной субструктуры и повышение плотности исходных упрочняющих фаз (карбидов/карбонитридов).

- Оптимизация состава – снижение (ограничение) содержания вредных примесей и выбор оптимальной комбинации легирующих элементов Ni и Mn.

- При разработке РУ с повышенной температурой и давлением теплоносителя и требованием повышенных прочностных характеристик и характеристик длительной прочности, которые могут быть достигнуты за счет повышения содержания Ni, необходима компенсация этого увеличения снижением содержания Mn и Si.

Примером таких разработок являются стали с пониженным содержанием Ni и примесей (15X2НМФА мод.А разработки ЦНИИ КМ «Прометей») и сталь с повышенным содержанием Ni (10ХН5МФБА-А разработки АО НПО «ЦНИИТМАШ»). Для них достигнутая за счет оптимизации состава и структуры радиационная и термическая стойкость обеспечивает требуемый срок службы 80 лет.

В целом, представленный в работе подход к прогнозированию радиационного упрочнения сталей КР, который был верифицирован для большого набора данных результатов механических испытаний сталей данного класса широкого состава, является основой для предварительной экспресс-оценки поведения конструкционных материалов ядерных реакторов в рамках цифрового материаловедения. На основании доступной исходной информации (состав стали, температура облучения, флюенс и флакс быстрых нейтронов) в любой момент их эксплуатации без проведения длительных и дорогостоящих облучательных экспериментов, испытаний и исследований может быть получена оценка их служебных характеристик (радиационного упрочнения). Эти результаты могут быть использованы при выборе и оптимизации химического состава сталей КР и ВКУ под заданные условия эксплуатации действующих реакторов, а также при разработке и аттестации новых материалов КР и ВКУ перспективных проектов ВВЭР, что сокращает сроки разработок изделий из данных сталей и повышает конкурентоспособность российских реакторов на мировом рынке.

Заключение по Главе 3

Выполненный комплексный анализ фазообразования в сталях КР ВВЭР и PWR, основанный на авторских АЗТ-исследованиях, сопоставлении с литературными данными и использовании методов регрессионного анализа (в том числе, машинного обучения), позволил установить, систематизировать и обосновать фундаментальные закономерности радиационно-индуцированного фазообразования и его влияния на эксплуатационные свойства сталей КР широкого состава на различных стадиях эксплуатации, включая продленный срок службы, в том числе, за счет восстановительного отжига. При этом:

I. Обоснована физическая концепция радиационного фазообразования в сталях корпусов легководных реакторов в зависимости от химического состава стали ($\text{Cu}=0\text{--}0,5$, $\text{P}=0\text{--}0,09$, $\text{Si}=0\text{--}1,0$, $\text{Ni}=0\text{--}5,5$, $\text{Mn}=0\text{--}1,6$, ат.%), температуры облучения ($50\text{--}400^\circ\text{C}$), флюенса ($0,6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $-1,1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, $E > 1 \text{ МэВ}$) и флаксов ($0,1 \cdot 10^{14}\text{--}2,3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$):

1. Установлены физические закономерности и систематизированы механизмы радиационно-индуцированного фазообразования:

- В сталях с высоким содержанием меди ($> 0,06\text{--}0,07$ ат.%) и низким содержанием Ni *Си-обогащенные преципитаты* формируются на ранних стадиях облучения, характеризуются затухающей кинетикой вследствие истощения меди в матрице до $\approx 0,02\text{--}0,03$ ат.%; достигают насыщения ($\sim 10^{22}\text{--}10^{23} \text{ м}^{-3}$) при флюенсах $\sim 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$), в связи с чем определяют деградацию свойств при сроках $\sim 10\text{--}15$ лет; Механизм образования связан с пересыщением матрицы медью, а по мере ее истощения все больший вклад вносят радиационно-индуцированные процессы.

- В сталях с низким содержанием меди ($< 0,05$ ат.%) и повышенным Ni ($> 0,8$ ат.%) образуются Ni–Si–Mn-обогащенные преципитаты, характеризующиеся монотонным ростом плотности до $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$ без насыщения в диапазоне флюенсов, соответствующих 60–90 годам эксплуатации. Они определяют долгосрочную деградацию механических свойств. Механизм образования преимущественно радиационно-индуцированный, обусловленный сегрегацией растворенных атомов на стоках, образующихся при облучении.

- В сталях с высоким содержанием как Cu ($> 0,06$ ат.%), так и Ni ($> 0,6$ ат.%) на ранних стадиях облучения происходит образование Си-обогащенных преципитатов, а по мере истощения меди – образование Ni–Si–Mn-обогащенных преципитатов.

2. Экспериментально обосновано, что в штатных условиях эксплуатации КР формируются предвыделения G/G₂-фазы.

Анализ АЗТ данных, включающих эксперименты по отжигам, теоретических представлений и результатов моделирования в сопоставлении с результатами механических испытаний демонстрирует, что при облучении при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ до флюенсов, характерных для эксплуа-

тации КР, образующиеся преципитаты представляют собой предвыделения, в состав которых входят собственные межузельные атомы. Выделения стехиометрического состава (G/G_2 – фаза) могут образоваться при увеличении дозы и/или температуры облучения и/или концентрации преципитат образующих элементов в стали, т.е. при увеличении термодинамического стимула их образования.

3. Экспериментально выявлено влияние условий облучения на параметры преципитатов:

- Повышение **флакса** приводит к *увеличению численной плотности преципитатов и снижению их размера*, что при умеренных изменениях флакса 10^{14} – 10^{18} м⁻²с⁻¹ не изменяет объемную долю и не оказывает значимого влияния на величину радиационного упрочнения (эффекты увеличения плотности в рамках модели барьерного упрочнения компенсируется снижением размера); однако при экстремально высоких флаксах (имитационное ионное облучение) наблюдается снижение объемной доли преципитатов.

- Повышение **температуры облучения** (в интервале 220–400°C) усиливает *термическую составляющую* фазообразования: снижает плотность преципитатов (из-за усиления рекомбинации точечных дефектов) и увеличивает их размер и близость к равновесным фазам (G/G_2 -фаза), что повторяет закономерности, обнаруживаемые при уменьшении флакса и, таким образом, повышение температуры облучения с точки зрения кинетики точечных дефектов имитирует снижение флакса.

II. Экспериментально выявленная кинетика фазообразования и ее взаимосвязь с остальными механизмами деградации свойств объяснена с точки зрения силы стоков (эффективности поглощения стоками точечных дефектов), что позволило системно описать эволюцию микроструктуры, которая регулируется балансом силы стоков:

- Высокая исходная плотность карбидных/карбонитридных фаз (сильных стоков) снижает радиационную повреждаемость.

- Рост суммарной силы стоков в процессе облучения (за счет образования преципитатов и петель) снижает потоки точечных дефектов к ним, что приводит к саморегуляции: постепенному замедлению темпа их образования, а также к формированию преципитатов меньшего размера при более высокой плотности.

- Конкуренция процессов образования дислокационных петель и преципитатов объясняет обратную корреляцию их плотностей (при прочих равных) и определяется содержанием преципитат образующих элементов в матрице стали.

- Дислокации и границы зерен являются преференциальными стоками до тех пор, пока их сила стока не станет ниже, чем сила стоков кластеров в матрице, в связи с чем механизм зарож-

дения преципитатов на дислокациях значим для сталей с низким содержанием преципитат-образующих элементов ($\text{Ni } 0,3\text{--}1,3\%$ мас.%) и/или низким значениям флюенса до $20 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

- Сегрегация Ni , Mn и P на границах зерен подавляет образование преципитатов на основе этих элементов в приграничных зонах.

- При ускоренном облучении (с высоким флаксом) фосфор преимущественно сегрегирует на стоках точечных дефектов в теле зерна, поскольку большое количество кластеров дефектов и короткие диффузионные пути ограничивают его миграцию к границам зерен. При низком флаксе увеличиваются пути диффузии, что способствует значимой сегрегации P на границах зерен. Это приводит к недооценке вклада зернограничного охрупчивания в радиационное охрупчивание при экстраполяции данных ускоренных испытаний на реальные условия для материалов, склонных к зернограничному охрупчиванию (например, для сталей КР ВВЭР-1000 с повышенным содержанием Ni и Mn).

III. Оптимизирован метод прогнозирования и оценки прочностных характеристик сталей КР:

1. **Предложен и верифицирован физически обоснованный подход к прогнозированию радиационного упрочнения**, основанный на параметризации коэффициентов барьерного упрочнения с учетом: степени структурного совершенства преципитатов (от предвыделений к фазам), вклада дислокационных петель; компенсации эффектов увеличения плотности и снижения размера преципитатов с увеличением флакса. Расчетно-экспериментальные оценки радиационного упрочнения по структурным параметрам с учетом параметризации коэффициентов барьерного упрочнения показывают наилучшее соответствие с результатами механических испытаний.

2. **Разработана предиктивная модель на основе регрессионного анализа (машинного обучения)**, позволяющая с высокой достоверностью прогнозировать параметры преципитатов (плотность, объемная доля, размер) и обеспечивающая физически обоснованное прогнозирование радиационного упрочнения сталей КР в широком диапазоне составов при различных условиях облучения.

IV. Продемонстрирована практическая применимость результатов АЗТ-исследований для решения задач обеспечения безопасности АЭС:

1. Демонстрируют **определяющий вклад преципитатов** в изменение свойств сталей КР с низким содержанием меди во всем интервале эксплуатации.

2. Обеспечивают **физическое обоснование применения ускоренных реакторных испытаний** для прогнозирования радиационного охрупчивания сталей КР: возможность корректного прогноза радиационного упрочнения (обусловленного преимущественно образованием преципитатов) и необходимость учета влияния флакса на неупрочняющий механизм охруп-

чивания (зернограничную сегрегацию фосфора) при экстраполяции данных ускоренных облучений на условия длительной эксплуатации КР).

3. Позволяют получать **прогнозные зависимости радиационного упрочнения по структурным параметрам**, что повышает достоверность прогнозных оценок радиационного охрупчивания сталей КР ВВЭР и PWR на всем сроке их эксплуатации, а также позволяет оптимизировать составы сталей КР применительно к изменяющимся условиям облучения.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют значительно повысить научную обоснованность, надежность и достоверность прогнозирования поведения сталей КР на всех стадиях эксплуатации, включая продленный ресурс, в том числе, за счет восстановительного отжига, на основе физических механизмов радиационной повреждаемости в условиях нейтронного облучения. Полученные закономерности применимы для сталей КР как российских (ВВЭР-440/1000 и новых проектов), так и зарубежных (PWR) легководных реакторов и формируют научную основу для разработки новых поколений радиационно-стойких сталей КР.

Результаты исследований были использованы при научном обосновании безопасной эксплуатации действующих и проектируемых энергоблоков АЭС с ВВЭР, включая продление сроков эксплуатации, в том числе, за счет проведения первичных (ВВЭР-1000) и повторных (ВВЭР-440) восстановительных отжигов корпусов. Это позволило повысить обоснованность продления суммарного срока службы корпусов реакторов до ~60 лет – результат, имеющий стратегическое значение для отечественной и мировой атомной энергетики.

Глава 4. Закономерности фазообразования и радиационной повреждаемости сталей внутрикорпусных устройств

Несмотря на различие в составе и условиях эксплуатации конструкционных материалов ядерной техники, образование в них наноразмерных выделений/предвыделений фаз носит общий характер, а природа и механизмы их образования имеют общие закономерности. В данной главе представлены результаты исследований сталей внутрикорпусных устройств, облученных в различных условиях, с точки зрения радиационного фазообразования. При этом из-за ограниченного количества экспериментальных результатов исследований сталей ВКУ с применением атомно-зондовой томографии, анализ результатов исследований фазообразования в сталях ВКУ был выполнен в сопоставлении с закономерностями, выявленными для сталей КР. Это позволило выявить общие механизмы и особенности образования преципитатов в сталях КР и ВКУ и обосновать единую концепцию фазообразования в этих материалах.

4.1 Влияние условий эксплуатации на фазообразование в применяемых и перспективных сталях ВКУ ВВЭР

Результаты АЗТ-исследований сталей ВКУ, выполненных автором, опубликованы в работах [64,306,307,431] и в таблице А.2 (приложение А).

На рисунке 4.1 представлены типичные АЗТ карты распределения элементов в образцах сталей ВКУ, а на рисунке 4.2 – области, содержащие преципитаты.

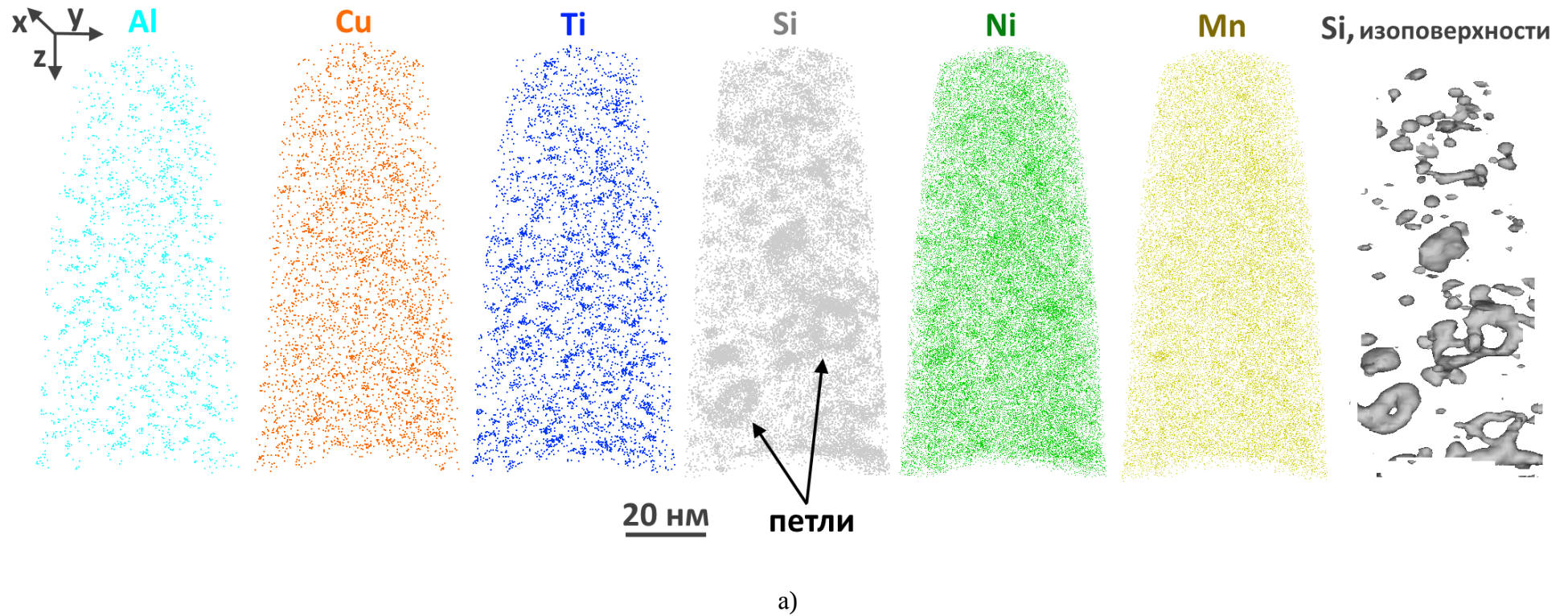
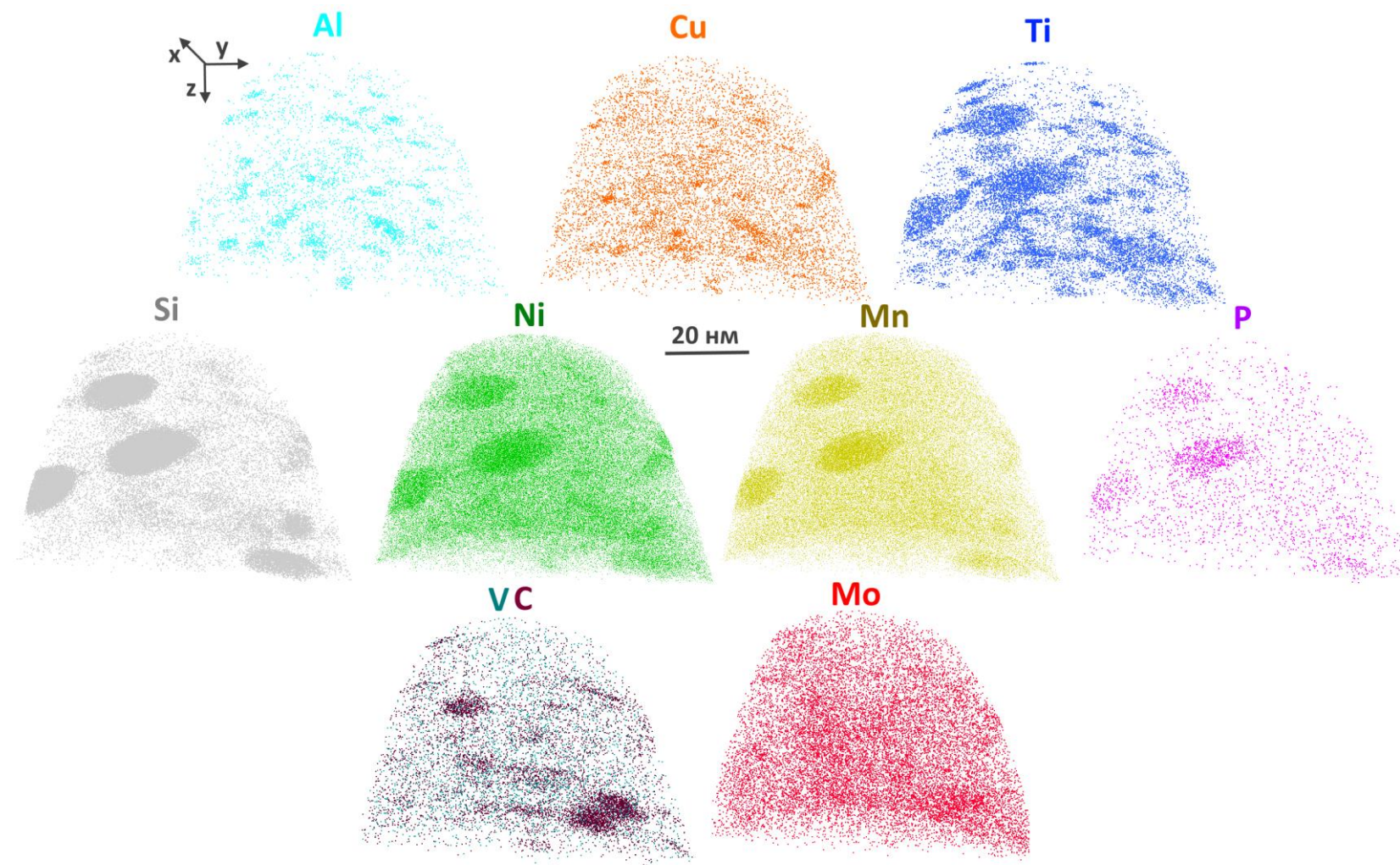


Рисунок 4.1 – Типичные 3D АЗТ-карты распределения элементов в образцах ВКУ после облучения в условиях реакторов ВВЭР до дозы 7,9 сна при 280°C (а), и БОР-60 до дозы 130 сна при 330–355 °С (б) [306]



б)

Рисунок 4.1 – Лист 2

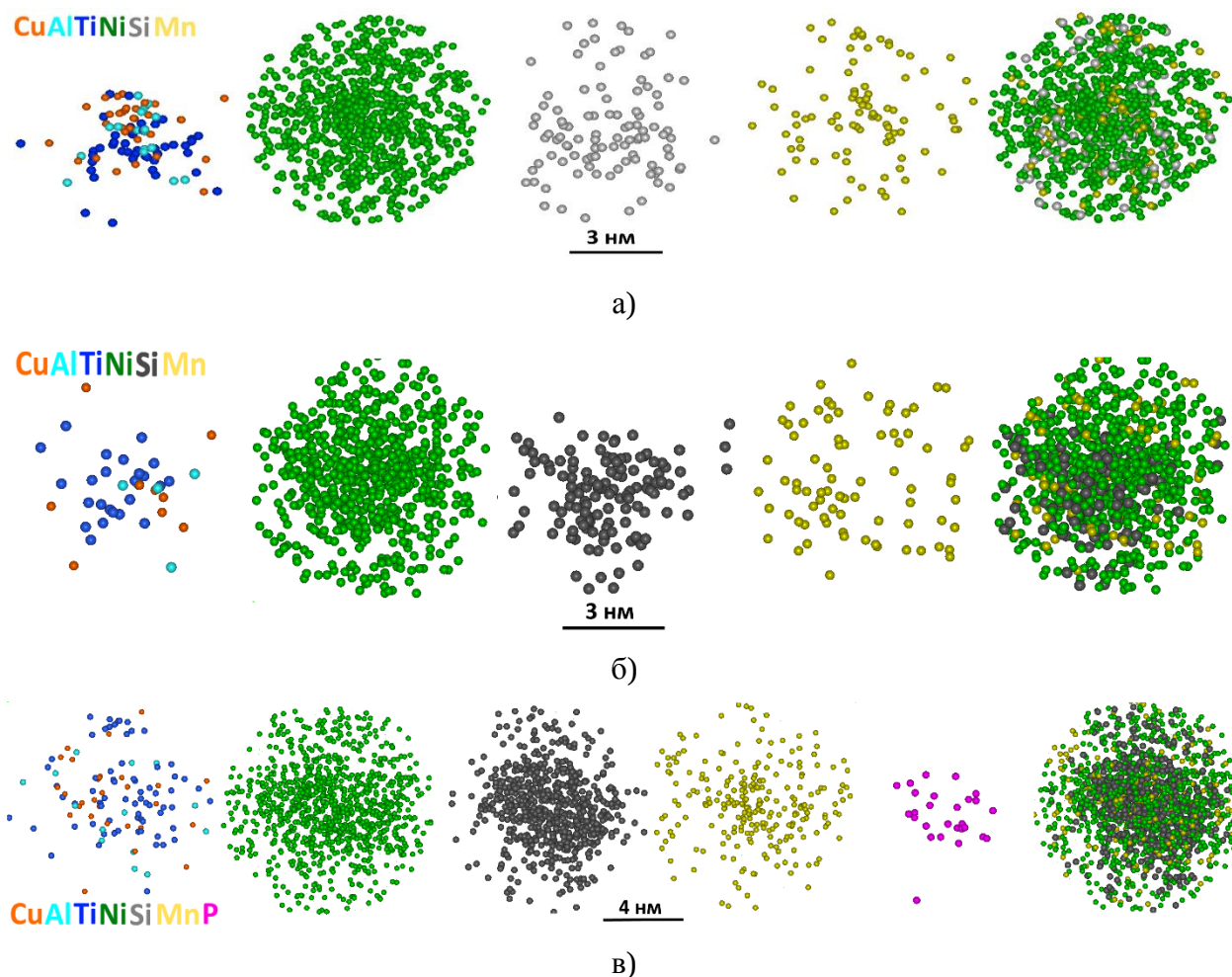


Рисунок 4.2 – Типичные 3D АЗТ-карты распределения элементов в образцах ВКУ в области, содержащей преципитат: на основе Al-Cu-Ti-Ni – предвыделения γ' -фазы $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ (а), на основе Ni-Si-Ti размером до 5 нм – предвыделения G-фазы (б), на основе Ni-Si-Ti размером свыше 5 нм – выделения G-фазы (в) на примере образца из чехла КНИ после облучения в условиях реактора ВВЭР-440 до дозы 7,9 сна при 280°C [306]

Анализ результатов собственных АЗТ-исследований образцов ВКУ ВВЭР (из стали X18H10T), выявил образование преципитатов различного типа (см. рисунки 4.1–4.2):

- На основе Al-Cu-Ti-Ni, распределенные гомогенно в матрице, присутствуют во всех исследованных состояниях, с размерами $\sim 2,5\text{--}3$ нм и плотностью $10^{23}\text{--}10^{24} \text{ м}^{-3}$ в зависимости от температуры облучения.

- На основе Ni-Si-Ti, распределенные гомогенно в матрице, в том числе на преципитатах на основе Al-Cu-Ti-Ni, а также карбидах TiC, с размерами ~ 3 нм и плотностью $10^{23}\text{--}10^{24} \text{ м}^{-3}$; присутствуют только при температурах облучения до $\sim 330^\circ\text{C}$.

- На основе Ni-Si-Ti размерам более 5 нм, образованные преимущественно на дислокациях и дислокационных петлях плотностью $10^{22}\text{--}10^{23} \text{ м}^{-3}$, которые обнаруживаются также методом ПЭМ.

Как и в случае сталей КР, основными преципитат-образующими элементами в сталях ВКУ являются медь, никель, кремний, а также титан и алюминий, которые отсутствуют в ста-

лях КР. В литературе [166,170,172,308,310,312,316,317,323] при исследовании зарубежных сталей ВКУ также отмечают образование преципитатов/кластеров на основе Cu-Al, а также на основе Ni-Si, последние в ряде исследований также делят на крупные и мелкие.

Относительные составы образующихся под облучением преципитатов в исследованных сталях ВКУ на тройной диаграмме представлены на рисунке 4.3.

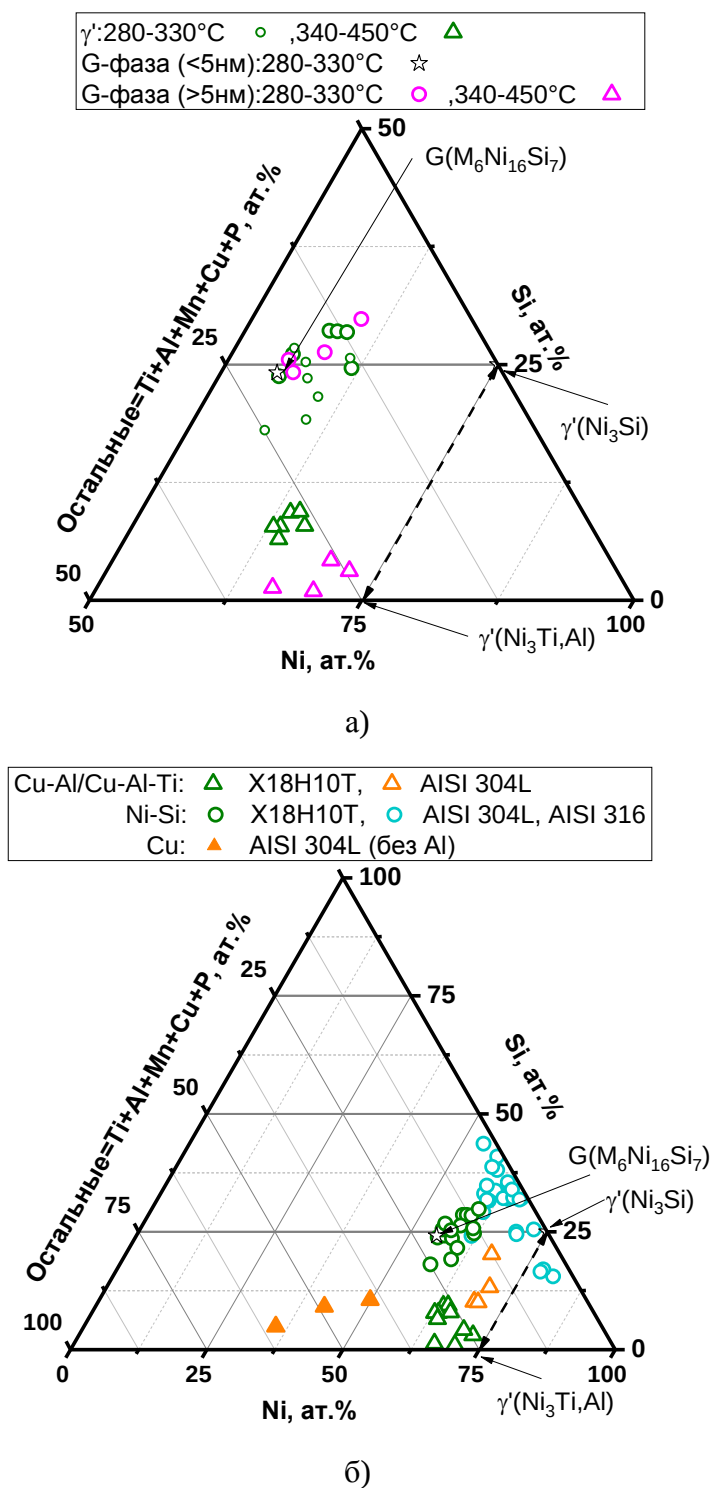


Рисунок 4.3 – Составы преципитатов в исследованных сталях ВКУ: реакторов ВВЭР (а) [64,306,307,431], реакторов ВВЭР и PWR (б) [166,170,174,308,310,312,316,317,319]

Видно (рисунок 4.3), что состав преципитатов на основе Ni-Si в исследованных образцах ВКУ из стали X18H10T, легированной Ti, близок к составу G-фазы ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{M}_6$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и/или Cr), а в сталях зарубежных ВКУ – к составу G или γ' -фазы (Ni_3Si). При этом более крупные выделения на основе Ni-Si-Ti содержат также P и Mn, что характерно для G-фазы (см. рисунок 4.2 (в)). В исследованных элементах ВКУ PWR (из стали AISI 316 х.д.) после облучения до доз 3–74 сна при температурах 304–324 °C при исследовании методом АЗТ также разделяли мелкие (Ni-Si) и крупные (Ni-Si-Mn) преципитаты с близкими плотностями и размерами [310,316].

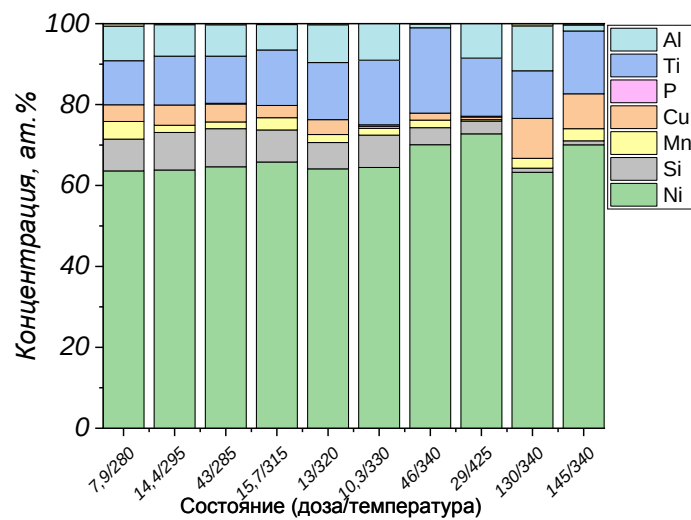
В зависимости от легирования и может образоваться G-фаза (которая имеет Г.Ц.К.-решетку, структуру типа A1 и состав $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{M}_6$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Fe}$ и/или Cr [432]) или γ' -фаза (имеет Г.Ц.К.-решетку типа L12 и состав Ni_3X ($\text{X} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ti}$ или Si) [433]). Образование γ' -фазы типа Ni_3Si в сталях AISI 304 и 316 показано по результатам ПЭМ-исследований [61,71,98,170–173]. Образование G-фазы в температурном интервале ~300–400°C возможно также при облучении до высоких доз, а также при легировании сталей Ti или Nb [98,156,171,210,225,232,434,435]. Обе эти фазы на стадии предвыделений представляют собой кластеры на основе Ni-Si, которые наблюдаются при АЗТ-исследованиях сталей ВКУ при температурах эксплуатации реакторов ВВЭР и PWR. Поэтому кластеры на основе Ni-Si являются предвыделениями G или γ' -фазы, что согласуется с предположениями, высказанными в [171].

В исследованных сталях ВКУ состав преципитатов на основе Ni-Al-Cu/Ni-Al-Cu-Ti близок к составу γ' -фазы (Ni_3X , где $\text{X} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Cu}$). В них также содержится Si, но его концентрация существенно ниже по сравнению с концентрацией в преципитатах на основе Ni-Si/Ni-Si-Ti.

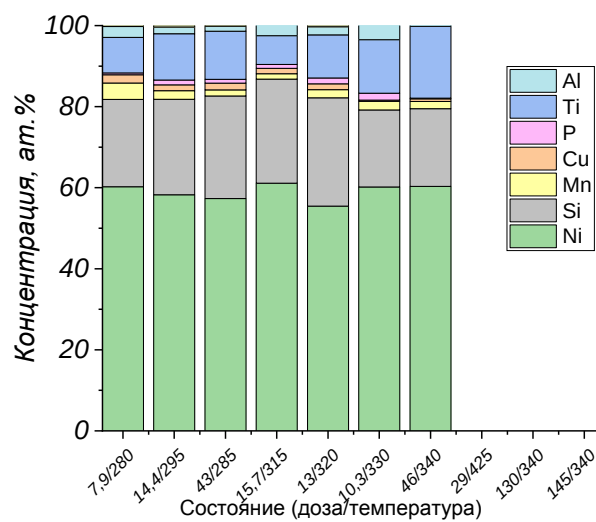
При высоких температурах облучения (выше 330°C) в стали X18H10T наблюдается образование крупной (~10 нм и выше) G/ γ' -фазы (в зависимости от состава стали), а также преципитатов, по составу близких к $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$. Чем выше температура и доза облучения, тем ближе состав фаз к стехиометрическим составам G и γ' -фаз [306]. Поскольку основной массив данных о микроструктурных изменениях сталей ВКУ получен по результатам ПЭМ-исследований, ограничения метода не позволяли выявить образование мелких преципитатов (размером меньше 3–4 нм), поэтому по результатам ПЭМ выявляются только крупные выделения G/ γ' -фазы.

Все вышесказанное позволяет предположить, что преципитаты на основе Ni-Si являются предвыделениями G и/или γ' -фазы ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{M}_6$, Ni_3Si), а преципитаты на основе Ni и Cu-Al/Cu-Al-Ti – предвыделениями γ' -фазы $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Cu})$.

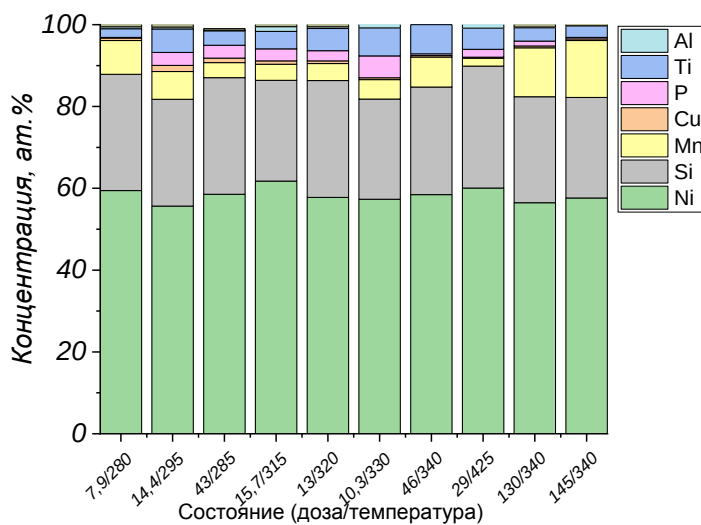
Составы преципитатов в исследованных образцах ВКУ российского производства представлены на рисунке 4.4.



а)



б)



в)

Рисунок 4.4 – Составы различных преципитатов в исследованных образцах стали X18H10T: предвыделений $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ (Ni-Cu-Al-Ti) (а), предвыделений G-фазы (Ni-Si-Ti) (б) и выделений G-фазы (Ni-Si-Ti-Mn-P) (в)

Анализ рисунка 4.4. позволяет отметить следующие закономерности:

- Меньшую концентрации кремния в precipitataх на основе Ni-Al-Cu-Ti по сравнению с предвыделениями и выделениями G-фазы и ее снижение с ростом температуры и повреждающей дозы.
- Все большее увеличение концентрации Mn и P, а также снижение концентрации Cu, Al и Ti в крупных выделениях G-фазы с ростом температуры облучения.
- С увеличением температуры и дозы облучения приближение состава precipитатов к равновесным составам G и γ' -фаз.

Близость составов мелких precipитатов на основе Ni-Al-Cu-Ti и Ni-Si-Ti при низких температурах облучения и/или дозах затрудняет их разделение и говорит о конкуренции процессов образования предвыделений G и γ' -фаз (precipитатов на основе Ni-Al-Cu-Ti и Ni-Si-Ti).

Крупные фазы также определяются при ПЭМ-исследованиях [64,232,307]. На рисунке 4.4.5 представлено сопоставление результатов определения плотности и размеров крупной G-фазы в стали X18H10T методами ПЭМ и АЗТ. Видно, что плотности и размеры крупной G-фазы, определенные методами ПЭМ и АЗТ, находятся в хорошем соответствии (рисунок 4.5).

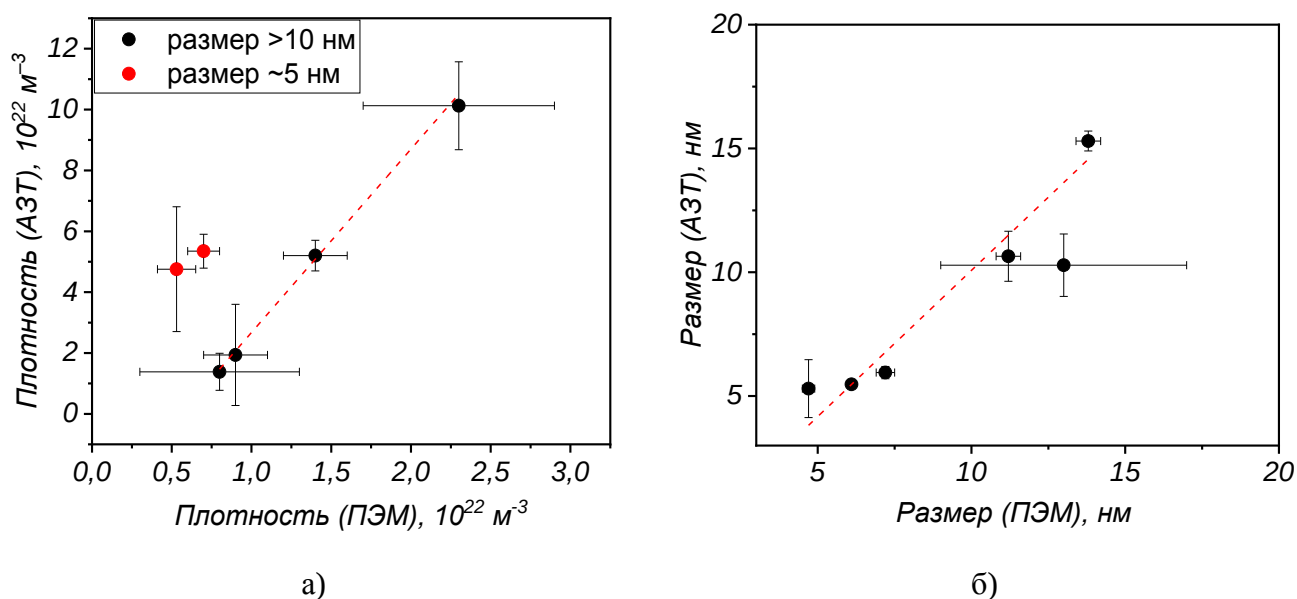


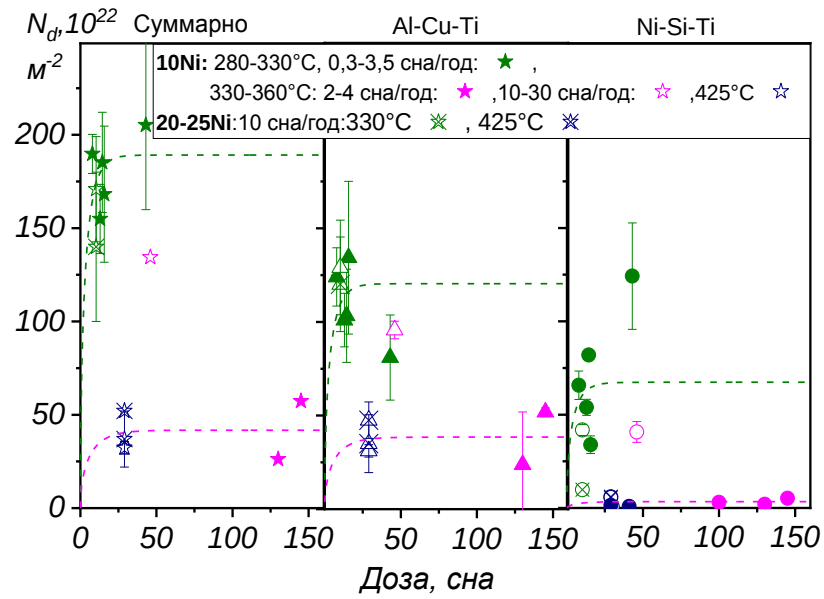
Рисунок 4.5 – Параметры крупных выделений G-фазы в исследованных сталях ВКУ, определенные методами ПЭМ и АЗТ: плотность (а) и размер (б)

4.1.1 Влияние условий облучения на параметры precipитатов

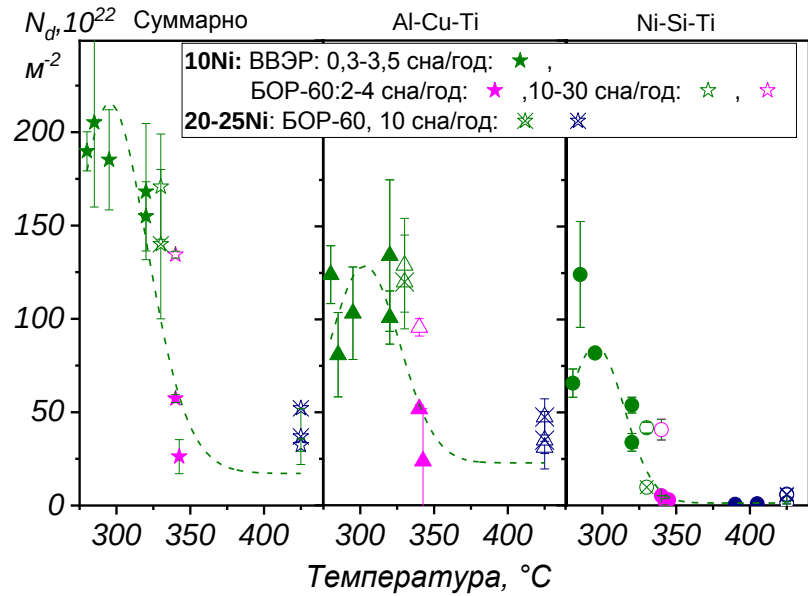
На рисунке 4.6 представлены дозовые и температурные зависимости параметров precipитатов в сталях ВКУ реакторов ВВЭР по результатам собственных исследований [64,306,307], а на рисунке 4.7 – обобщение с литературными данными, включающими опубликованные результаты АЗТ-исследованиям сталей ВКУ зарубежных реакторов [166,170,315–324,174,308–

314]. При этом на рисунках 4.6 и 4.7 указаны общие значения плотности, размера и объемной доли преципитатов на основе Ni-Si без разделения на предвыделения и выделения G-фазы.

Используемая для внутрикорпусных устройств в реакторах ВВЭР сталь марки 08X18H10T (AISI 321) отличается от применяемых зарубежных сталей AISI 304 (08X18H10) и AISI 316 (08X17H13M2) дополнительным легированием титаном для повышения стойкости против межкристаллитной коррозии. Кроме того, исследованные элементы ВКУ из стали AISI 316 (болты крепления выгородки) в холодно деформированном состоянии ~15%. Были использованы также литературные данные для стали AISI 347 (08X18H12Б). Стоит отметить, что анализ результатов исследований сталей ВКУ осложнен различиями в химическом составе материалов, а также в условиях облучения (температуры облучения, дозы и скорости набора дозы) и неопределенностями при расчетной оценке этих условий. Так, на рисунках представлены данные, полученные для образцов, вырезанных из материалов реальных ВКУ легководных реакторов ВВЭР и PWR, быстрых реакторов БОР-60 и EBR-II (с низкой скоростью набора дозы), а также образцов, облученных в рамках исследовательских программ в реакторе БОР-60 (с высокой скоростью набора дозы). Температура облучения при этом определена расчетным путем и составила 280–360°C для материалов ВКУ ВВЭР и PWR в зависимости от исследованного элемента ВКУ (каналы нейтронных измерений, различные сегменты выгородки, болты) и в интервале 330–460°C для материалов, облученных в реакторах БОР-60 и EBR-II. Кроме того, объединение результатов АЗТ-исследований, полученных различными исследователями, также связано с большими неопределенностями при определении параметров преципитатов (см. Главу 2). Так, например, для одного и того же состояния (строки 2.2 и 2.10 в таблице А.2, Приложения А) плотность преципитатов на основе Ni-Si по данным разных исследователей различается почти на порядок. Все это не позволяет точно определить аналитические дозовые и температурные зависимости параметров преципитатов, однако позволяет проследить тенденции их изменения, которые отмечены линиями на рисунках. При анализе данных использован вид зависимости изменения предела текучести $y = A \cdot \sqrt{(1 - \exp(-C \cdot D))}$ [56].



а)



б)

Рисунок 4.6 – Дозовые (а,в,д) и температурные (б,г,е) зависимости параметров преципитатов в исследованных сталях ВКУ: плотность (а,б), средние размеры (в,г) и объемная доля (д,е)

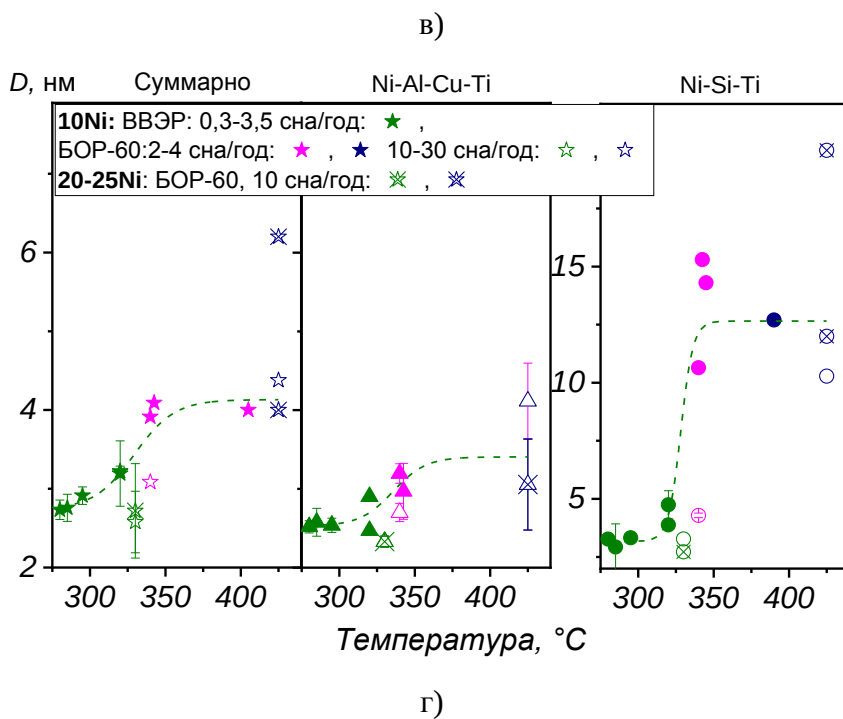
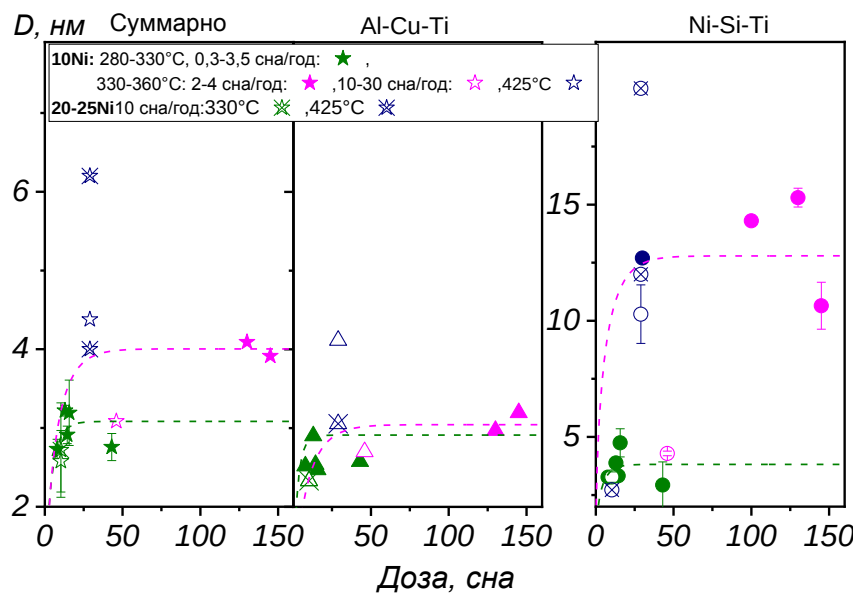
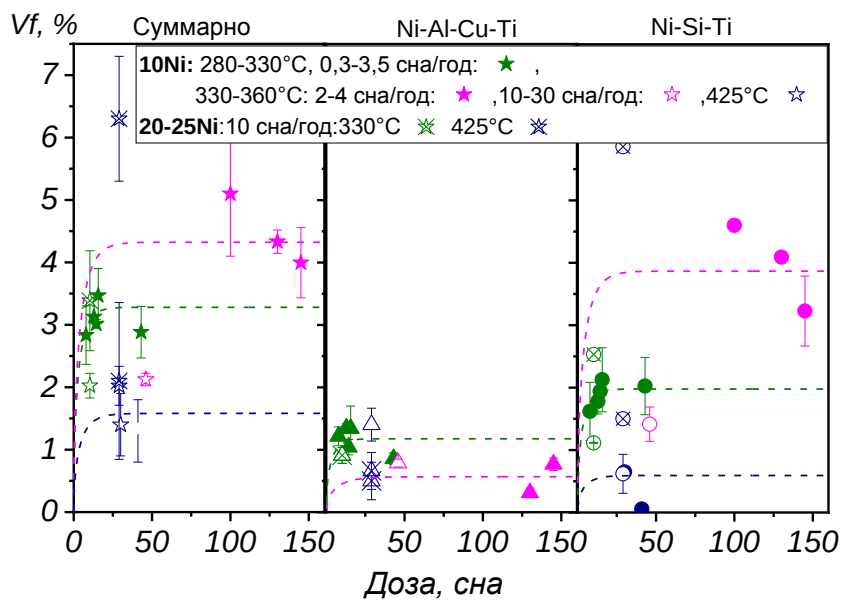
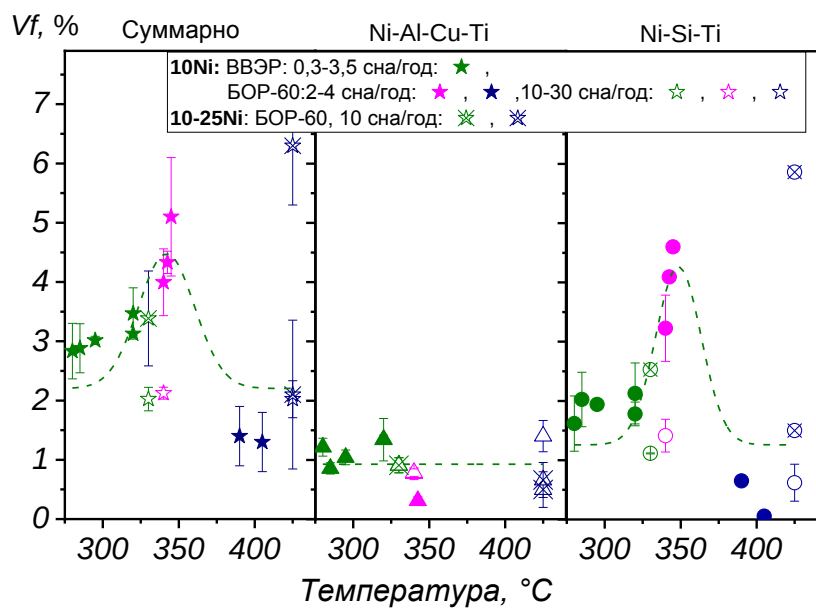


Рисунок 4.6 – Лист 2

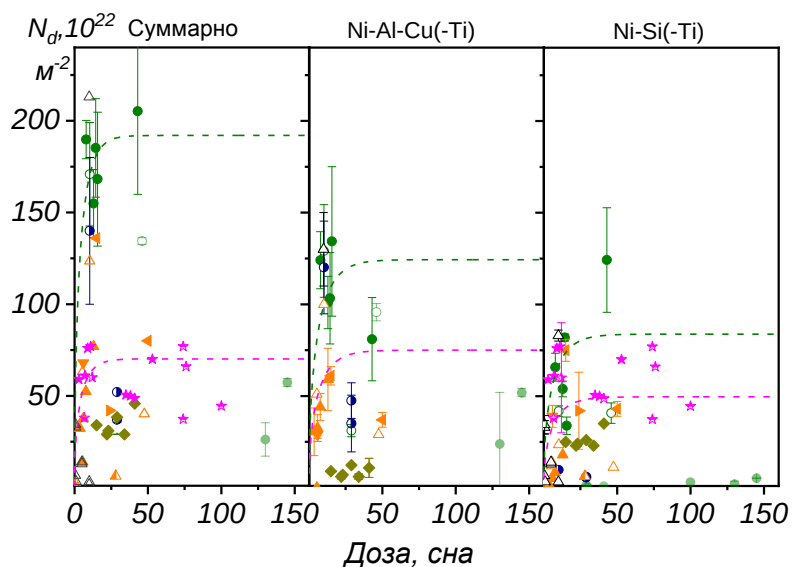


д)

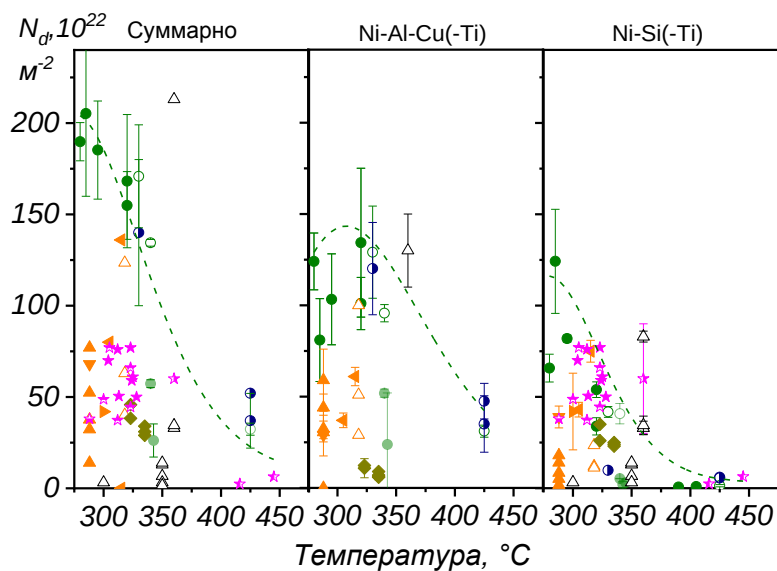


е)

Рисунок 4.6 – Лист 3



а)



б)

X18H10T:

ВВЭР (280-330°C, 0,3-3,5 сна/год): ●

БОР-60 (340-360°C, 2,2-3,5 сна/год): ●

БОР-60 (330-425°C, 10-30 сна/год): ○ ○

X16H20/25M2T:

БОР-60 (330-425°C, 10 сна/год): ●

AISI 304:

PWR/BWR (288-328°C, <4 сна/год): ▲ ▼ ◀ ▶

EBR-II (416-445°C, 0,1-9 сна/год): ▲

БОР-60 (318-343°C, 25 сна/год): ▲

Ионное: △

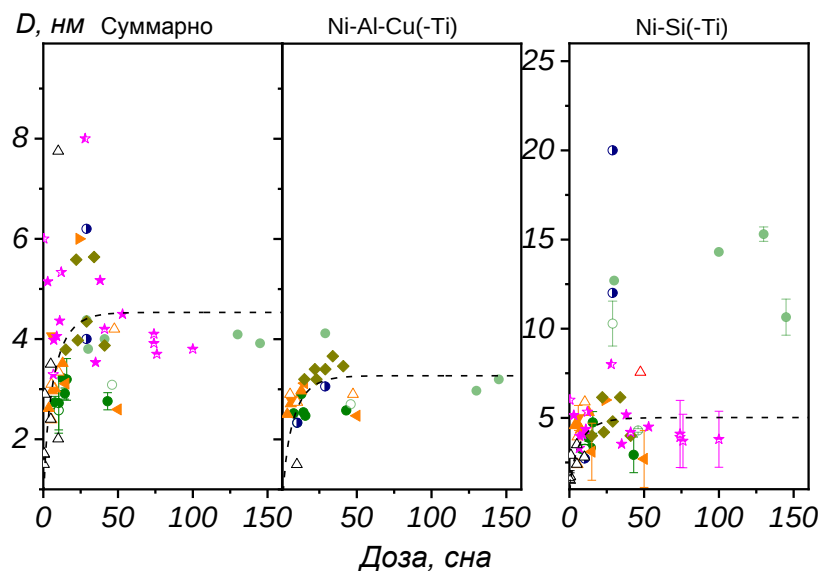
AISI 347:

PWR (323-344°C, <3 сна/год): ◆

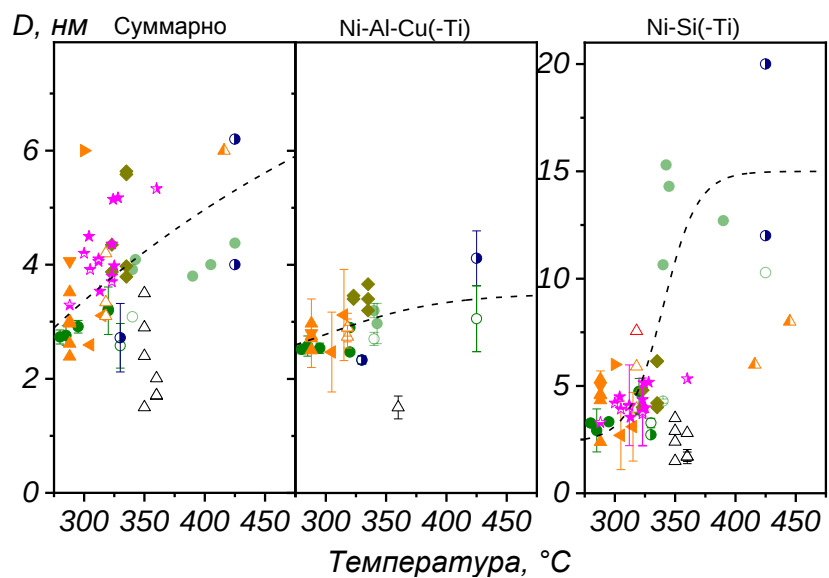
AISI 316хд

PWR (300-360°C, <4 сна/год): ★ ★ ★ ★

Рисунок 4.7 – Дозовые (а,в,д) и температурные (б,г,е) зависимости параметров precipитатов в исследованных сталях ВКУ с использованием литературных данных [166,170,315–324,174,308–314]: плотность (а,б), средние размеры (в,г) и объемная доля (д,е)



в)



г)

X18H10T:

ВВЭР (280-330°C, 0,3-3,5 сна/год): ●

БОР-60 (340-360°C, 2,2-3,5 сна/год): ●

БОР-60 (330-425°C, 10-30 сна/год): ○ ○

X16H20/25M2T:

БОР-60 (330-425°C, 10 сна/год): ●

AISI 304:

PWR/BWR (288-328°C, <4 сна/год): ▲ ▼ ◀ ▶

EBR-II (416-445°C, 0,1-9 сна/год): ▲

БОР-60 (318-343°C, 25 сна/год): ▲

ионное: △

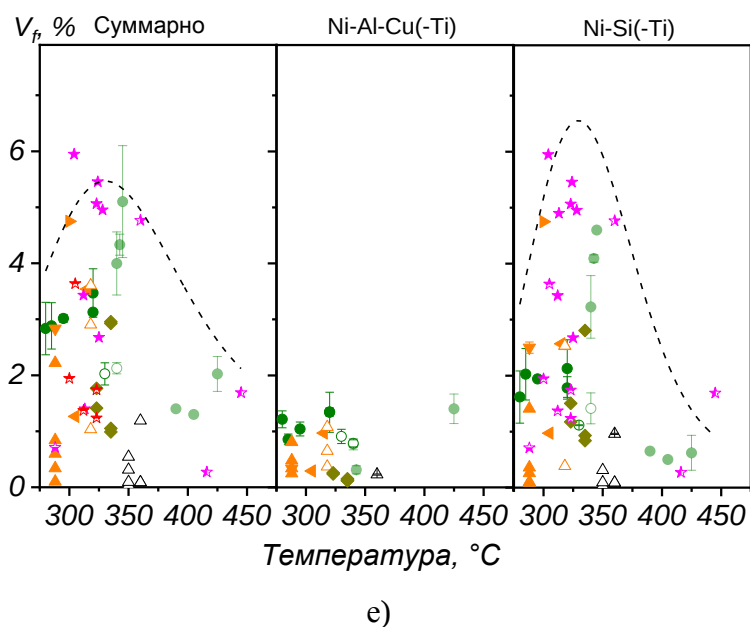
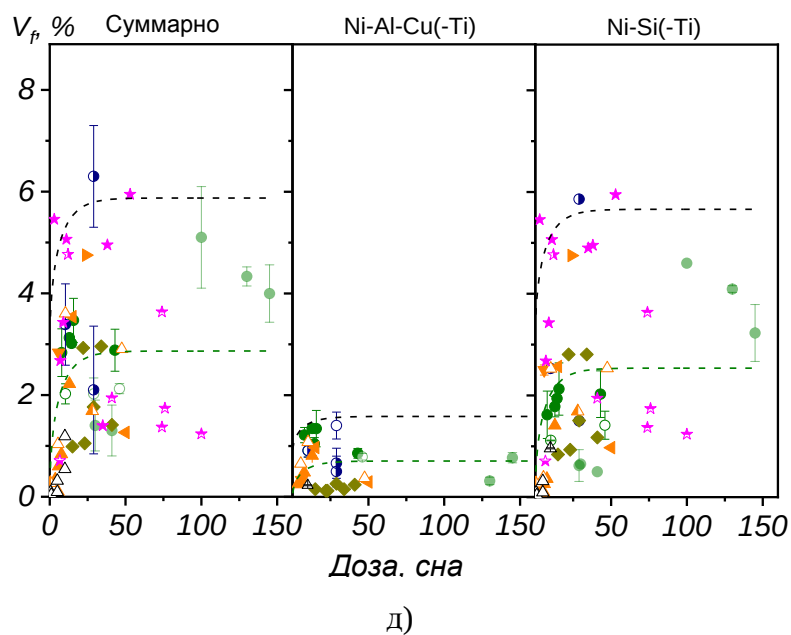
AISI 347:

PWR (323-344°C, <3 сна/год): ◆

AISI 316хд

PWR (300-360°C, <4 сна/год): ★ ★ ★ ★

Рисунок 4.7 – Лист 2

**X18H10T:**

ВВЭР (280-330°C, 0,3-3,5 сна/год): ●

БОР-60 (340-360°C, 2,2-3,5 сна/год): ●

БОР-60 (330-425°C, 10-30 сна/год): ○ ○

X16H20/25M2T:

БОР-60 (330-425°C, 10 сна/год): ●

AISI 304:

PWR/BWR (288-328°C, <4 сна/год): ▲ ▼ ◀ ▶

EBR-II (416-445°C, 0,1-9 сна/год): ▲

БОР-60 (318-343°C, 25 сна/год): ▲

ионное: △

AISI 347:

PWR (323-344°C, <3 сна/год): ◆

AISI 316хд

PWR (300-360°C, <4 сна/год): ★ ★ ★ ★

Рисунок 4.7 – Лист 3

Анализ результатов для сталей ВКУ реакторов ВВЭР и PWR, представленных на рисунках 4.6–4.7 показывает следующее.

Влияние повреждающей дозы. Видно, что при характерных температурах облучения и скоростях набора дозы реальных ВКУ ВВЭР суммарная плотность, размеры и объемная доля преципитатов слабо меняются с дозой облучения в интервале 8–46 сна (рисунок 4.4 (в)). Очевидно, что различия в определенных параметрах преципитатов связаны с некоторым различием в составе материалов по содержанию преципитат-образующих примесных элементов (Cu, Al) и Si. С ростом дозы облучения, в принципе, может наблюдаться сначала рост, а затем снижение плотности преципитатов при росте их размеров, однако полученные данные не выявляют такой закономерности.

В работе [174] для стали AISI 304L, облученной в условиях БОР-60 при температуре 318°C (меньше 343°C) до доз 5,4–10,3–47,5 сна при скорости набора дозы $9,5 \cdot 10^{-7}$ сна/с было показано снижение плотности преципитатов (с максимумом при 10,3 сна) при росте их размеров. В то же время исследования реальных ВКУ PWR, облученных с низкими скоростями набора дозы при близких температурах, не выявили дозовой зависимости плотности преципитатов с максимумом в исследованных интервалах доз (3–100 сна) [308,310,316,317], что согласуется с результатами, полученными в данной работе для стали X18H10T. Это может быть связано как с тем, что максимум плотности преципитатов наблюдается при более низких по сравнению с исследованными дозах, так и с тем, что при относительно низких температурах облучения (до 320°C) и низких скоростях набора дозы максимума не наблюдается. При более высоких температурах облучения появление максимума на дозовой зависимости более вероятно, поскольку, чем выше температура облучения, тем выше вклад термической составляющей в образование преципитатов и ближе характер изменения параметров преципитатов к классическому образованию преципитатов и их последующей коагуляции при термическом старении (Оствальдовское созревание [433]).

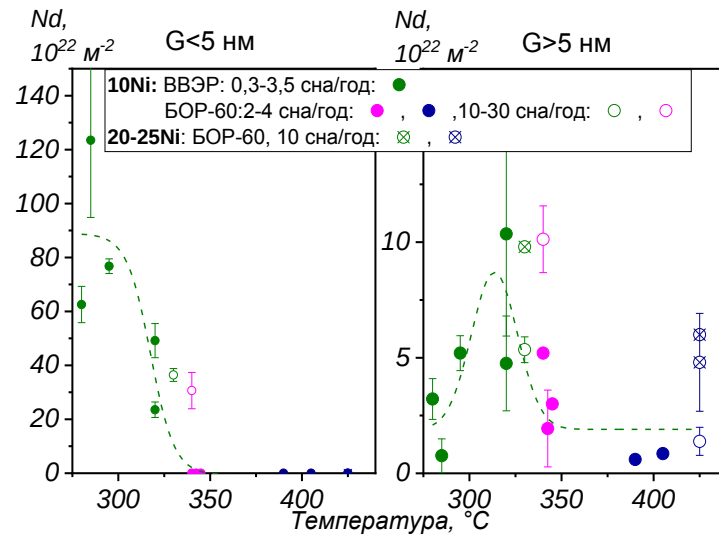
В целом, полученные результаты указывают на то, что процессы фазообразования в характерных условиях эксплуатации ВКУ в значительной степени завершаются при дозах в пределах 10–15 сна. Уровень насыщения для каждого исследованного состояния определяется конкретным составом материала и температурой облучения.

Влияние температуры облучения. В большей степени параметры преципитатов в рассмотренных интервалах температур и доз определяются температурой облучения. Так, увеличение температуры облучения в исследованном интервале 280–450°C приводит к заметному снижению плотности преципитатов и увеличению их размера, в результате чего максимум объемной доли преципитатов наблюдается при температурах ~350°C. Эта температура соответствует расчетным температурным максимумам радиационно-индуцированной сегрегации Si и

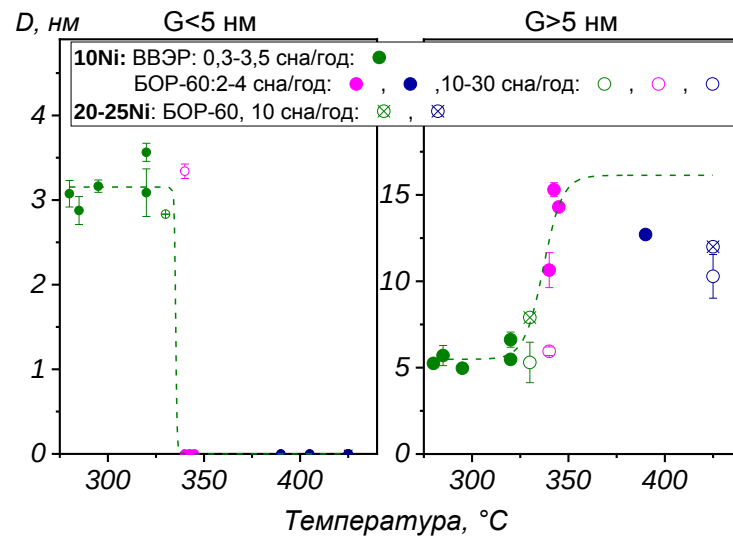
Ni, представленным в работе [436]. Стоит отметить, что для исследованных образцов, облученных при температурах максимума фазообразования, характерна и максимальная доза облучения 130–145 сна. Снижение плотности и увеличение размера precipитатов в сталях ВКУ при повышении температуры облучения связаны со снижением числа мест для зарождения precipитатов (уменьшением суммарной плотности дислокационных петель из-за увеличения подвижности точечных дефектов и их склонности к рекомбинации) [358].

При этом для precipитатов на основе Cu-Al/Cu-Al-Ti (предвыделений $Ni_3(Ti, Al)$) снижение плотности и увеличение размера precipитатов приводит к примерно к одинаковым значениям объемной доли независимо от температуры облучения (с учетом разницы в содержании Cu и Al в исследованных образцах), что свидетельствует о преимущественно радиационно-индуцированной природе их образования. Для precipитатов на основе Ni-Si-Ti увеличение температуры облучения влияет гораздо сильнее.

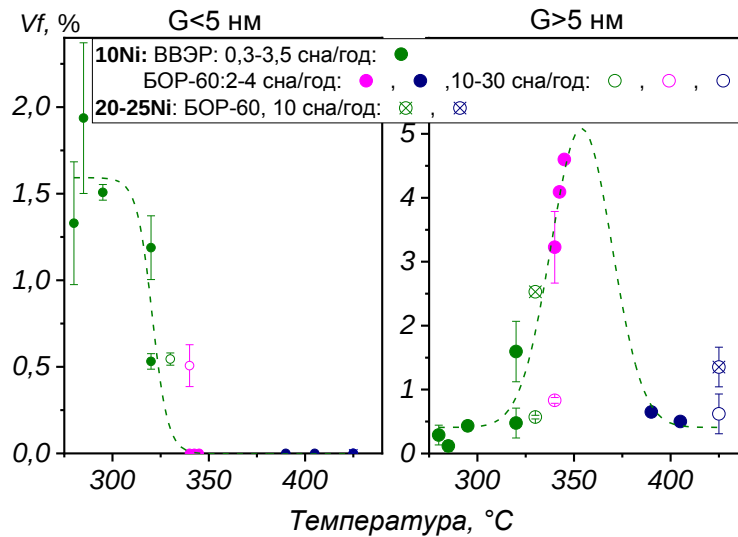
На рисунке 4.8 приведены температурные зависимости параметров предвыделений и выделений G-фазы. При этом для крупных выделений G-фазы использованы также результаты, полученные методом ПЭМ [232,307], которые находятся в хорошем соответствии с результатами АЗТ.



а)



б)



в)

Рисунок 4.8 – Температурные зависимости параметров предвыделений и выделений G-фазы в исследованных сталях ВКУ российского производства: плотность (а), размер (б), объемная доля (в)

Видно, что при относительно низких температурах облучения в условиях ВВЭР (до 330°C) до доз 7,9–43 сна присутствуют как предвыделения G/ γ' -фазы высокой плотности, так и крупные выделения G-фазы (с размерами больше 5 нм) низкой плотности (см. рисунки 4.1 и 4.2).

С увеличением температуры облучения плотность предвыделений G-фазы резко снижается до нуля (при температуре ~340°C). При этом плотность и объемная доля крупных выделений G-фазы в интервале температур 280–450°C сначала растет, а затем снижается с дальнейшим ростом температуры (см. 4.8 (а) и (в)). Характер изменения размера выделений G-фазы с температурой облучения при этом носит пороговый характер. При температуре облучения ~340°C наблюдается резкое увеличение размера крупной G-фазы. Максимальная плотность крупных выделений G-фазы соответствует температурам облучения ~320°C, а объемная доля – температурам облучения ~350°C. Такой характер изменения параметров предвыделений и выделений G-фазы свидетельствует о том, что при температурах до 330°C их образование имеет радиационно-индуцированную природу, тогда как при более высокой температуре – в большей степени термическую природу.

Влияние скорости набора дозы. Открытыми символами на рисунке 4.6 обозначены результаты, относящиеся к облучению в реакторе БОР-60 при скоростях набора дозы 10–30 сна/год ($3,2 \cdot 10^{-7}$ – $9,5 \cdot 10^{-7}$ сна/с), тогда как для элементов реальных ВКУ, облученных в легководных реакторах, скорость набора дозы не превышает $1,5 \cdot 10^{-7}$ сна/с. На рисунке 4.9 представлено сопоставление АЗТ-карт распределения элементов в образцах, облученных в реакторе БОР-60 при температурах в интервале 330–360°C со скоростями набора дозы $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ сна/с (3 сна/год) и $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ сна/с (30 сна/год) до доз 145 и 46 сна, соответственно.

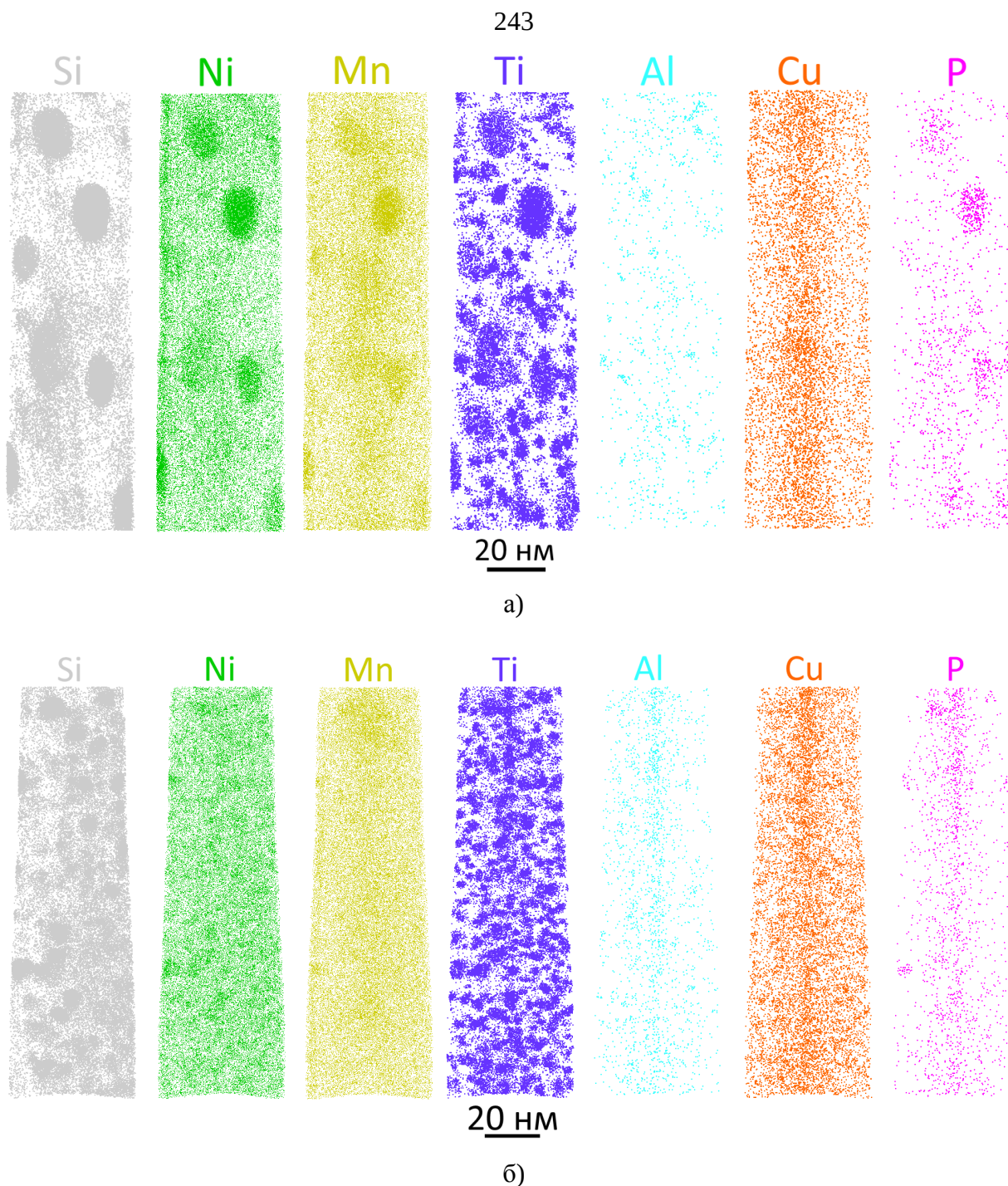


Рисунок 4.9 – АЗТ-карты распределения элементов в образцах стали X18H10T после облучения в реакторе БОР-60 при близких температурах со скоростью набора дозы: 2,2–3,5 сна/год (а) и 30 сна/год (б)

Сравнение параметров precipитатов в образцах, облучавшихся в реакторе при разных скоростях набора дозы при близких температурах 330–360°C показывает отличия в фазообразовании. Так, облучение стали X18H10T с низкой скоростью набора дозы (меньше $1 \cdot 10^{-7}$ сна/с) при температурах выше 330°C приводит к образованию только мелких precipитатов на основе Ni-Cu-Al-Ti и крупных выделений G-фазы, тогда как облучение со скоростью набора дозы на порядок выше ($1 \cdot 10^{-6}$ сна/с) приводит к образованию как мелких предвыделений, так и крупных выделений G-фазы. При этом стоит отметить, что доза облучения составила 130–145 сна и

46 сна соответственно при облучении со скоростями набора дозы 2–3 и 30 сна/год. Такое увеличение дозы при относительно высокой температуре также может способствовать укрупнению фаз при снижении их плотности.

Облучение при температуре 330°C до дозы 10,3 сна при скорости набора дозы ~ 10 сна/год по сравнению с облучением при 315–320°C до доз 12–15 сна при скорости набора дозы меньше 4 сна/год также приводит к образованию преципитатов несколько большей плотности при меньших размерах, что приводит к меньшим значениям результирующей объемной доли. Эффекты снижения размера и увеличения плотности преципитатов в большей степени проявляются для предвыделений и выделений G-фазы основе Ni-Si (см. рисунки 4.4 и 4.8). При этом снижение объемной доли связано, в основном, с уменьшением объемной доли крупных выделений G-фазы, что указывает на большой вклад термической составляющей в их образование.

Таким образом, увеличение флакса при близкой температуре облучения приводит к увеличению общей плотности преципитатов в сталях ВКУ при снижении их размеров. Это согласуется с выявленными закономерностями для сталей КР, где облучение с высоким флаксом приводит к образованию более высокой плотности преципитатов меньшего размера (см. Главу 3, раздел 3.2.3). В исследованных диапазонах доз (флюенсов) и скоростей набора дозы (флаксов) для сталей КР эффекты снижения размера и увеличения плотности практически компенсируют друг друга так, что результирующая объемная доля достигает близких значений. Для сталей ВКУ, где накопленные дозы на несколько порядков выше, и больше эффекты (выше плотности и объемные доли преципитатов), значения общей объемной доли преципитатов при облучении с большей скоростью набора дозы существенно ниже, в основном, за счет меньшей объемной доли крупных выделений G-фазы (4.4 (е)). Эта разница тем выше, чем выше температура облучения (в температурном интервале образования крупных выделений G-фазы) и чем больше разница в скорости набора дозы.

Эффект флакса в сталях КР и ВКУ, в целом, проявляется в значимом уменьшении эффектов, связанных с процессами деградации структуры, в которые значимый вклад вносит термическая составляющая через диффузионную подвижность атомов (из-за меньшего времени для протекания диффузионных процессов), к которым относятся радиационно-индуцированная сегрегация, зернограничное охрупчивание в сталях КР и распухание в сталях ВКУ. Так, для предвыделений, которыми преимущественно являются преципитаты в сталях КР и ВКУ (размерами до ~ 3 нм), объемная доля практически не зависит от флакса, что указывает на их радиационно-индуцированную природу, тогда так для выделений G-фазы увеличение флакса приводит к значимому снижению объемной доли, что свидетельствует о высоком термическом вкладе в их образование. Таким образом, увеличение скорости набора дозы «сдвигает»

температурную зависимость образования G-фазы в сталях ВКУ в область более высоких температур, чем повторяет закономерности, обнаруженные для распухания (см. раздел 4.2). Это необходимо учитывать при прогнозировании работоспособности сталей ВКУ по результатам ускоренных облучений.

Видно, что фазообразование при ионном облучении сильно не соответствует результатам нейтронного облучения. В большей степени это связывают с огромной разницей в скорости набора дозы и поэтому для компенсации этой разницы используют облучение при более высоких температурах [224]. Так, например, объемная доля преципитатов, образующихся при ионном облучении стали 304 при температуре 350°C, сопоставима со значениями, характерными для облучения нейтронами при 290°C (см. рисунок 4.7), однако температурного сдвига в 60°C оказалось недостаточно для этой же стали при моделирования параметров преципитатов, полученных при нейтронном облучении при 320°C [322]. Очевидно, что температурный сдвиг зависит от многих факторов: состава материала, температуры облучения и др.

Кроме того, результаты АЗТ-исследований после ионного облучения не всегда демонстрируют образование преципитатов на основе Cu-Al. В работе [174] также было показано, что дополнительное ионное облучение после нейтронного до 5 снэ приводит к растворению преципитатов на основе Cu-Al и коагуляции преципитатов на основе Ni-Si, что свидетельствует об более высокой термодинамической стабильности последних. Все это указывает на то, что к результатам, полученным при ионном облучении, надо относиться с большой осторожностью. Ионное облучение не может заменить нейтронное, и его применение для оценки параметров микроструктуры возможно только в сопоставлении с результатами нейтронного облучения.

4.1.2 Влияние состава материала

Влияние титана. Из рисунка 4.7 видно, что в стали X18H10T, легированной титаном, плотность преципитатов несколько выше по сравнению со сталью AISI 304 при сопоставимых условиях облучения, тогда как размеры несколько ниже, а результирующие значения объемной доли демонстрируют один интервал значений (с учетом разброса, обусловленного разницей в конкретном составе материалов и условиях облучения).

Влияние содержания никеля. Увеличение содержания Ni в стали с 10 до 20 и 25 мас.% при прочих равных приводит к увеличению объемной доли преципитатов (как и в сталях КР) за счет увеличения плотности крупной фазы на основе никеля (рисунок 4.8). При этом в сталях с высоким содержанием Ni, наряду с мелкими выделениями γ' -фазы $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, могут образоваться как крупные выделения G-фазы (Ni-Si-Ti-Mn), так и крупные выделения γ' -фазы (Ni-Si-Ti-Al) (см. рисунок 4.10) [306,307]. Преимущественное образование G-фазы или γ' -фазы обусловлено

уровнем РИС и определяется содержанием Ni в стали: чем выше содержание Ni в стали, тем выше уровень его сегрегации на стоках и, соответственно, тем вероятнее образование γ' -фазы.

Результаты ПЭМ и РЭМ исследований показали, что в сталях с повышенным содержанием Ni крупные выделения G-фазы преимущественно ассоциированы с порами, тогда как крупные выделения γ' -фазы обнаружены на границах зерен, дислокациях и дислокационных петлях [307]. Это может быть связано с более высоким уровнем РИС на границах зерен и дислокационных петлях по сравнению с порами.

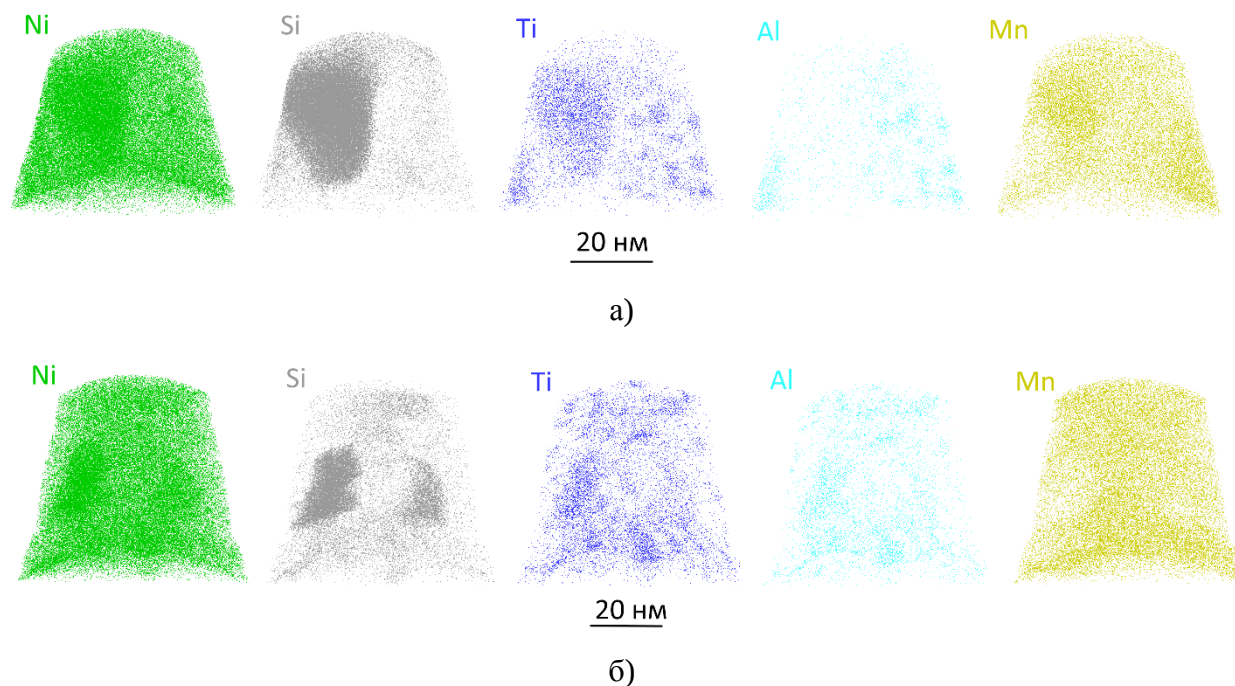


Рисунок 4.10 – АЗТ-карты распределения элементов в образцах стали 08X16H20M2T после облучения в реакторе БОР-60 до дозы 29 сна при температуре 425°C, демонстрирующие образование крупной G-фазы (а) и крупной γ' -фазы

Влияние содержания алюминия. В работе [308] показано, что в сталях ВКУ с одинаковым содержанием меди, но с различным содержанием примесного элемента Al (AISI 304), облученных в близких условиях (при 288°C до 3,6–13 сна), преципитаты на основе Al и Cu были обнаружены только в сталях, содержащей Al. Это, по-видимому, означает, что наличие примеси Al при относительно низких концентрациях Cu является необходимым для образования преципитатов на их основе. Поэтому, по мере исчерпания матричного содержания Al, дальнейшее образование кластеров на основе Al-Cu-Ti в сталях ВКУ прекращается подобно тому, как в сталях КР по мере исчерпания матричного содержания Cu прекращается образование преципитатов на ее основе. Кроме того, более высокая плотность и меньшие размеры преципитатов на основе Ni-Si в сталях без Al указывает на то, что образование предвыделений на основе Al-Cu или Ni-Si являются конкурирующими процессами.

Анализ данных, представленных на рисунке 4.7, показывает, что для стали AISI 316 х.д. (~ 15%) преципитаты на основе Cu-Al не обнаружены, что может быть также связано с более низким содержанием алюминия в ней (<0,05 ат.%) в связи с ужесточением требований к содержанию вредных примесей [437].

4.1.3 Изменение состава матрицы

Образование преципитатов в сталях ВКУ приводит к существенному обеднению состава матрицы γ -Fe преципитат-образующими элементами. На рисунке 4.11 приведено обеднение матрицы по основным преципитат-образующим элементам, входящим в состав (определенное как $1 - C_{\text{матр}}/C_{\text{обр}}$, где $C_{\text{матр}}$ – концентрация элемента в матрице, а $C_{\text{обр}}$ – концентрация элемента в образце).

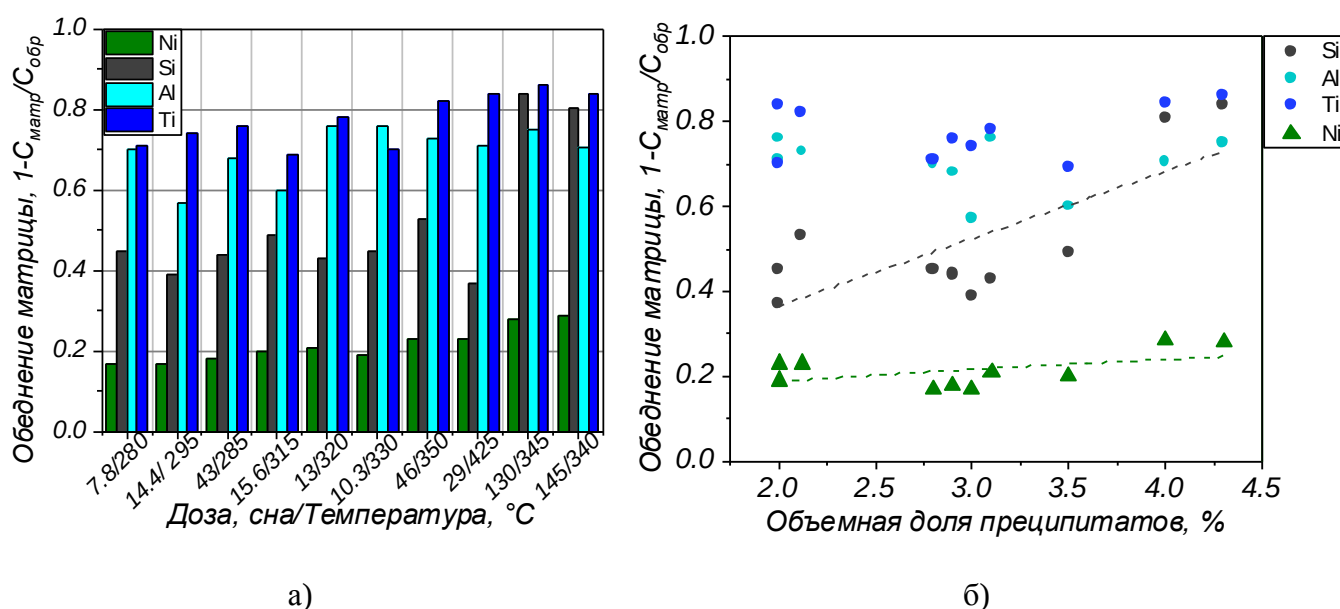


Рисунок 4.11 – Обеднение матрицы в исследованных образцах ВКУ в процессе облучения: в зависимости от условий облучения (а) и в зависимости от объемной доли преципитатов (б) [306]

Видно, что в сталях ВКУ облучение до доз 8–145 сна при температурах 280–425°C вследствие образования преципитатов и РИС на различных стоках происходит существенное обеднение матрицы по Ni (на 17–28%), Si (на 37–85%), Al (на 57–76%) и Ti (на 70–86%). При этом концентрация Ni и Si в матрице несколько снижается с ростом объемной доли преципитатов, тогда как концентрация Al и Ti не зависит от объемной доли преципитатов и составляет 0,02–0,04 ат.% Al и 0,04–0,08 ат.% Ti. Стоит отметить, что в сталях КР, в отличие от сталей ВКУ, сколько-нибудь значимое обеднение матрицы никелем, в случае образования преципитатов на их основе, наблюдалось при их объемной доле больше ~1%, что достигается при сверхвысоких запроектных значениях флюенса (см. Главу 3).

Исчерпание матричного содержания основных преципитат-образующих элементов (Si, Al, Ti) в сталях ВКУ свидетельствует о том, что образование радиационно-индуцированных фаз в ВКУ ограничено содержанием Al, Si и Ti, и их максимальная объемная доля в реальных условиях эксплуатации не превышает 3–4%, что соответствует расчетным оценкам для стали AISI 316 [94]. Это является дополнительным подтверждением того, что процессы фазообразования в значительной мере завершаются при дозах 10–15 сна.

Дальнейшее увеличение дозы облучения при температурах эксплуатации ВВЭР может приводить к небольшому увеличению размера Ni-Si обогащенных преципитатов за счет дополнительного присоединения атомов Ni и Si и замены атомов железа на атомы Ni, Si, что может привести к дополнительному небольшому снижению концентрации этих элементов в матрице. Так, при максимальных дозах и температурах облучения в реакторе БОР-60 обеднение матрицы максимально и концентрация элементов в матрице составляет ~ 7% Ni, 0,2% Si, 0,02 Al и 0,04 Ti, в ат.%. Такое снижение содержания никеля в матрице, во-первых, уменьшает стабильность аустенита, а во-вторых, способствует усилению распухания при прочих равных.

Результаты выполненных в данной работе АЗТ-исследований показывают, что в сталях ВКУ (как и в сталях КР) в процессе эксплуатации происходит образование преципитатов различного типа: на основе Ni-Al-Cu(-Ti) и Ni-Si(-Ti). Рассмотренные выше закономерности изменения состава, плотности и размера преципитатов в сталях ВКУ в зависимости от накопленной дозы и температуры облучения, а также состава матрицы в сопоставлении с имеющимися представлениями об особенностях взаимодействия различных растворенных атомов с точечными дефектами при облучении позволяют сделать следующие предположения относительно механизмов их образования.

Характер изменения плотности, размеров и состава преципитатов на основе Ni-Al-Cu-Ti с изменением дозы и температуры облучения, а также состава материала указывает на их схожесть с меднообогащенными преципитатами в сталях КР: быстрое исчерпание матричного содержания примесных элементов (Al и Cu), в связи с чем их плотность выходит на насыщение, хотя возможно некоторое снижение плотности преципитатов при росте их размера; а также и их участие в образовании преципитатов на основе Ni-Si.

В литературе обсуждается возможность зарождения преципитатов в каскадах [88,113] вследствие образования стабильных комплексов вакансии-растворенные атомы из-за высокой энергии связи вакансий и надразмерных атомов [58]. Образование медно-вакансионных комплексов [120–123] или комплексов (Al, Cu, Ti) с вакансиями может компенсировать искажение решетки, вызванное атомами с размерами больше, чем размер атомов Fe [123,438]. Эти комплексы становятся стоками для дальнейшей сегрегации атомов, которая происходит как путем переноса вакансиями (справедливо для атомов Cu, Al, Ti, P и Ni, а также Si), так и межузельны-

ми атомами путем создания стабильных смешанных гантельных конфигураций (чаще применительно к атомам Р, Мп и Si) [66–70]. Дальнейшая эволюция этих зародышей может происходить в процессе последующего облучения с перерастворением кластеров за счет растворения более мелких и роста более стабильных частиц. При этом часть кластеров Ni-Al-Cu-Ti вследствие РИС атомов Ni и Si может стать предвыделениями G-фазы. Можно предположить, что по такому сценарию образуются преципитаты на основе меди в сталях КР с высоким ее содержанием, превышающим предел растворимости, и преципитаты на основе Ni-Al-Cu-Ti в сталях ВКУ. На основании наблюдаемых закономерностей изменения плотности, размера и состава выделений в зависимости от дозы и температуры облучения можно предположить, что преципитаты на основе Ni-Al-Cu-Ti, образующиеся в условиях ВВЭР и PWR (при температурах 280—330°C), являются предвыделениями γ' -фазы $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})/\text{Ni}_3\text{Al}$ и зарождаются в каскадах, как и меднообогащенные преципитаты в сталях КР [88,113]. Подтверждение или опровержение этих предположений требует выполнения дополнительных оценок и расчетов, что выходит за рамки данной работы.

Второй тип преципитатов на основе Ni, Si и Ti в сталях ВКУ образуется, по-видимому, преимущественно в результате РИС на различных стоках подобно Ni-Si-Mn преципитатам в сталях КР. В литературе механизмы образования преципитатов на основе Ni-Si(-Ti) в ВКУ также часто связывают с РИС [17,47–54]. Несмотря на термодинамическую стабильность G и γ' фаз при низких температурах облучения (~300°C) [166], из-за очень низкой скорости образования без облучения они практически не обнаруживаются. Поэтому доминирующим механизмом фазообразования в таком случае является транспорт растворенных атомов точечными дефектами и образование РИС на различных стоках – дислокациях, петлях Франка, дефектах типа black dots, а также более мелких комплексах межузельных и растворенных атомов. Плотность, размер и объемная доля этих преципитатов выходит на насыщение при дозах в пределах 10–15 сна (см. рисунок 4.7). В то же время в сталях КР при характерных повреждающих дозах в пределах 0,2 сна насыщение плотности преципитатов на основе Ni-Si-Mn не достигается (см. Главу 3). При этом транспорт растворенных атомов в сталях ВКУ осуществляется преимущественно за счет переноса вакансиями (за исключением Si, для которого взаимодействие с межузельными атомами также приводит к обогащению на стоках), тогда как для сталей КР вносят существенный вклад в диффузию растворенных атомов могут вносить как собственные межузельные атомы, так и вакансии (см. Главу 1). С учетом существенно более низких флуксов и доз в сталях КР, это, по-видимому, обеспечивает протекание диффузионных процессов и преимущественное образование преципитатов. Это должно быть проверено дополнительными исследованиями и теоретическими расчетами.

Вследствие более высоких дозовых нагрузок, характерных для материалов ВКУ, плотность стоков, которые могут выступать в качестве мест для зарождения преципитатов в результате РИС, существенно выше в ВКУ, чем в материалах КР. Для сталей КР в характерном диапазоне температур и доз облучения плотность и размеры дислокационных петель увеличиваются с увеличением накопленной дозы до $\sim(1-4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [31,133]. При этом в случае материалов ВКУ с увеличением накопленной дозы облучения плотность наблюдаемых петель Франка и дефектов black dots выходит на насыщение (до $1-2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) при дозах $\sim 10-15$ сна (для фиксированной температуры) [58]. Кроме того, уровень РИС в сталях ВКУ также существенно выше, что связано как с большей дозой облучения, так и с большей концентрацией никеля в стали. Это приводит к значительно более высоким значениям плотности ($2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) и объемной доли (до $\sim 4\%$ в ВКУ) преципитатов в материалах ВКУ по сравнению со сталями КР (плотность до $0,5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и объемная доля менее $0,5\%$, см. Главу 3). Следует ожидать, что при высоких повреждающих дозах объемная доля радиационно-индуцированных фаз в сталях ВКУ выйдет на насыщение как вследствие прекращения роста плотности дислокационных петель, так и за счет исчерпания матричного содержания Al и Ti, а также обеднения преципитат-образующими элементами (за исключением Ni). Однако для сталей КР такие дозы за срок эксплуатации в течение 60–80 лет не достигаются [58] (см. Главу 3).

Сопоставление полученных данных для ВКУ с закономерностями фазообразования в сталях КР показывает, что по мере облучения объемная доля преципитатов для сталей КР стремится к насыщению только при повреждающих дозах за пределами интервала эксплуатации, в то время как в сталях ВКУ выходит на насыщение при повреждающих дозах $\sim 10-15$ сна (в пределах проектных значений). Это означает, что вклад фазообразования в изменение свойств КР будет вносить определяющий вклад во всем интервале эксплуатации, тогда как для сталей ВКУ не будет изменяться, и при увеличении срока эксплуатации изменение свойств сталей ВКУ будет определяться, в основном, распуханием [439].

4.2 Анализ процессов радиационно-индуцированной деградации микроструктуры и свойств, протекающих в сталях ВКУ, и их взаимосвязь с фазообразованием

Все процессы радиационно-индуцированной деградации сталей ВКУ связаны с диффузионными потоками точечных дефектов и сопутствующим перераспределением растворенных атомов, в связи с чем важно проанализировать их взаимосвязь с фазообразованием. К этим процессам (кроме рассмотренного радиационно-индуцированного фазообразования) относятся образование кластеров межузельных атомов (дислокационных петель) и вакансий (пор), радиационно-индуцированная сегрегация, а также карбидные и $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

4.2.1 Образование дислокационных петель

Многочисленные исследования [64,232,431,440–443], показали образование в аустенитных сталях образцов петель Франка с дефектом упаковки с вектором Бюргерса $b=a/3\{111\}$ в плоскостях $\{111\}$, плотность которых быстро растет с дозой с выходом на насыщение при дозах $\sim 10\text{--}15$ сна и взаимодействием дислокационных петель между собой с образованием сетки дислокаций [73,444,445]. Изменение параметров дислокационных петель для сталей ВКУ в условиях облучения реакторов ВВЭР и PWR представлены на рисунке 4.12.

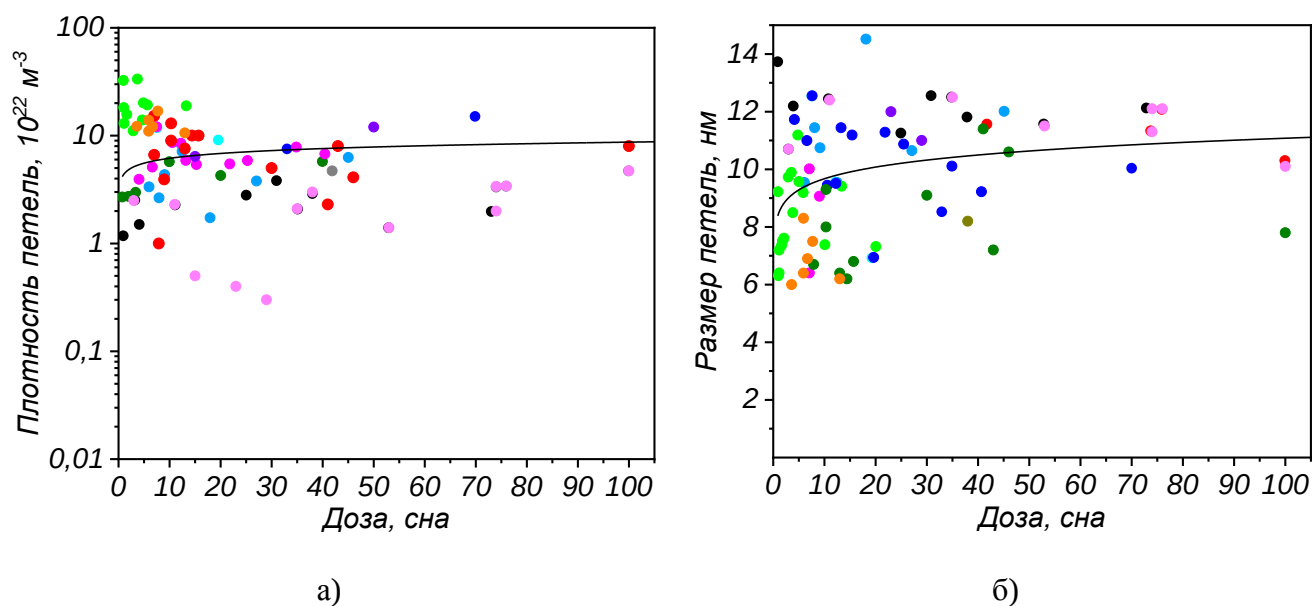


Рисунок 4.12 – Дозовая зависимость плотности (а) и размера (б) петель в сталях ВКУ, облученных при температурах [64,232,308,310,316,318,439,446]

В литературе образование обогащенных Ni фаз в аустенитных сталях также часто связывают с их гетерогенным зарождением на стоках (границах зерен, порах, дислокациях, петлях) вследствие РИС [61,94,100]. При этом имеются противоречивые суждения относительно преимущественной связи обогащенных Ni/Si кластеров с дислокационными петлями или с мелкими кластерами точечных дефектов, которые являются сильными стоками для межузельных атомов [170,315]. На рисунке 4.13 представлено сопоставление плотностей преципитатов, определенных методом АЗТ в данной работе с плотностями дислокационных петель (петель Франка и дефектов типа black dots), определенными для тех же состояний в работах [64,232,308,439]. Стоит отметить, что взаимодействие дислокационных петель друг с другом, приводящее к образованию элементов сетки дислокаций при больших дозах облучения (свыше ~ 10 сна [444], когда плотность петель выходит на насыщение), сильно затрудняет численное определение плотности радиационных дефектов — петель Франка и black dots (последние также являются дислокационными петлями с неразрешаемой линией нулевого контраста) и может приводить к большим и трудно оцениваемым ошибкам измерений.

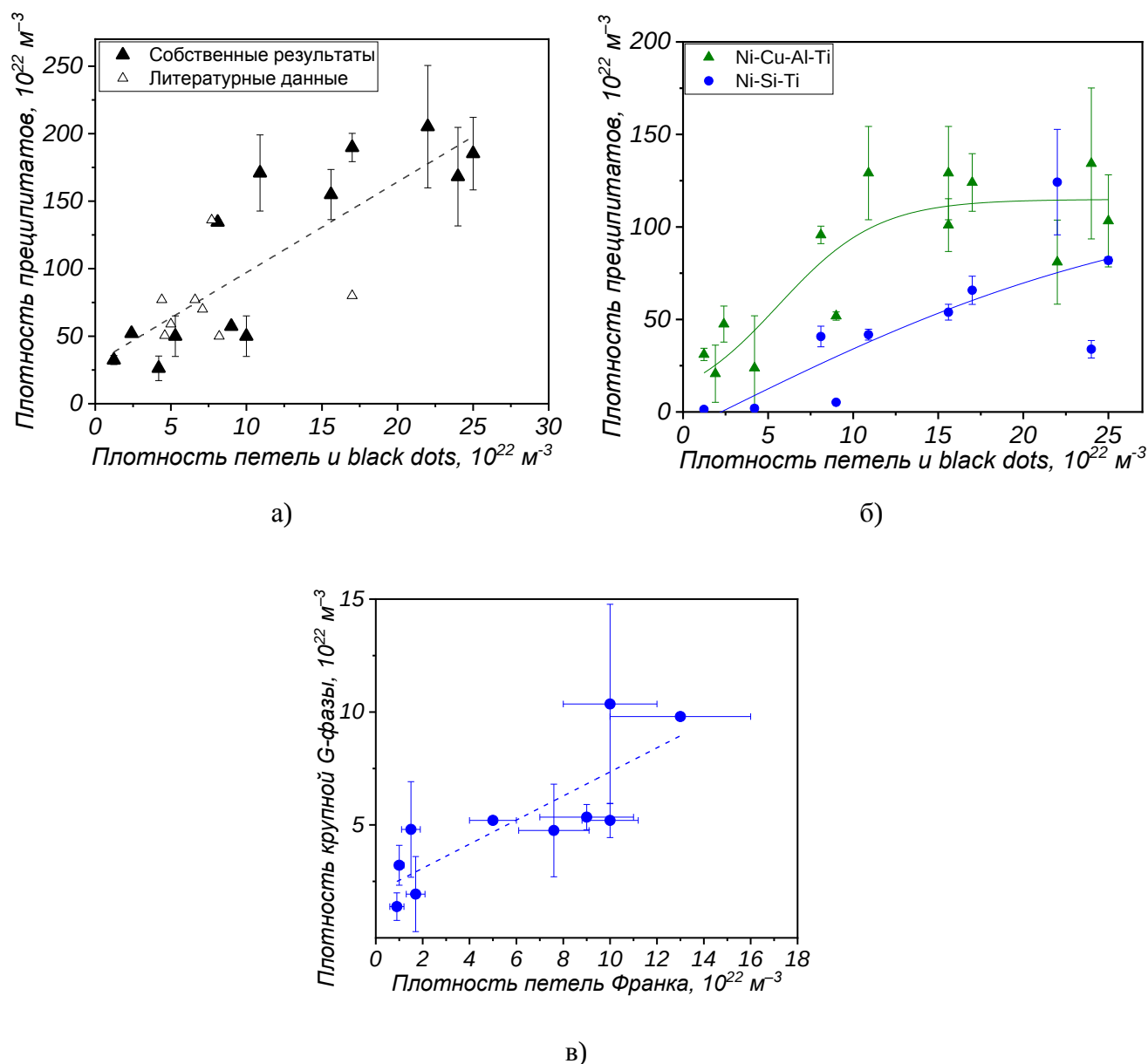


Рисунок 4.13 – Сопоставление плотностей преципитатов в сталях ВКУ: с суммарной плотностью петель (а, б) и с плотностью петель Франка (в) [306]

Видно, что плотности преципитатов по результатам АЗТ-исследований на порядок выше плотности петель (определенной методами ПЭМ). Стоит отметить, что при использовании традиционных методов просвечивающей электронной микроскопии есть предел обнаружения петель и кластеров точечных дефектов, поэтому обогащенные Ni/Si кластеры могут быть ассоциированы с неразрешаемыми кластерами дефектов, что экспериментально трудно проверить доступными методами ПЭМ и АЗТ.

Параметры дислокационной структуры также зависят от температуры облучения (см. рисунок 4.12): чем выше температура облучения (в температурном интервале образования петель), тем ниже плотность дислокационных петель и больше их размер. При этом для исследованных сталей ВКУ плотность и размеры предвыделений G и γ' -фазы в большей степени коррелирует с плотностью петель типа black dots, а плотность и размеры крупной G-фазы соответ-

ствуют плотности и размерам петель Франка. Поэтому, в целом, параметры precipитатов коррелирует с параметрами дислокационных петель, что связано с едиными механизмами их образования, контролируемые миграцией точечных дефектов.

4.2.2 Процессы радиационно-индуцированной сегрегации

Экспериментальные результаты, полученные методами ПЭМ (рисунок 4.14) для границ зерен и АЗТ (рисунок 4.15) для границ зерен, межфазных границ и дислокационных петель, демонстрируют характерные изменения концентраций легирующих элементов на различных стоках в сталях ВКУ.

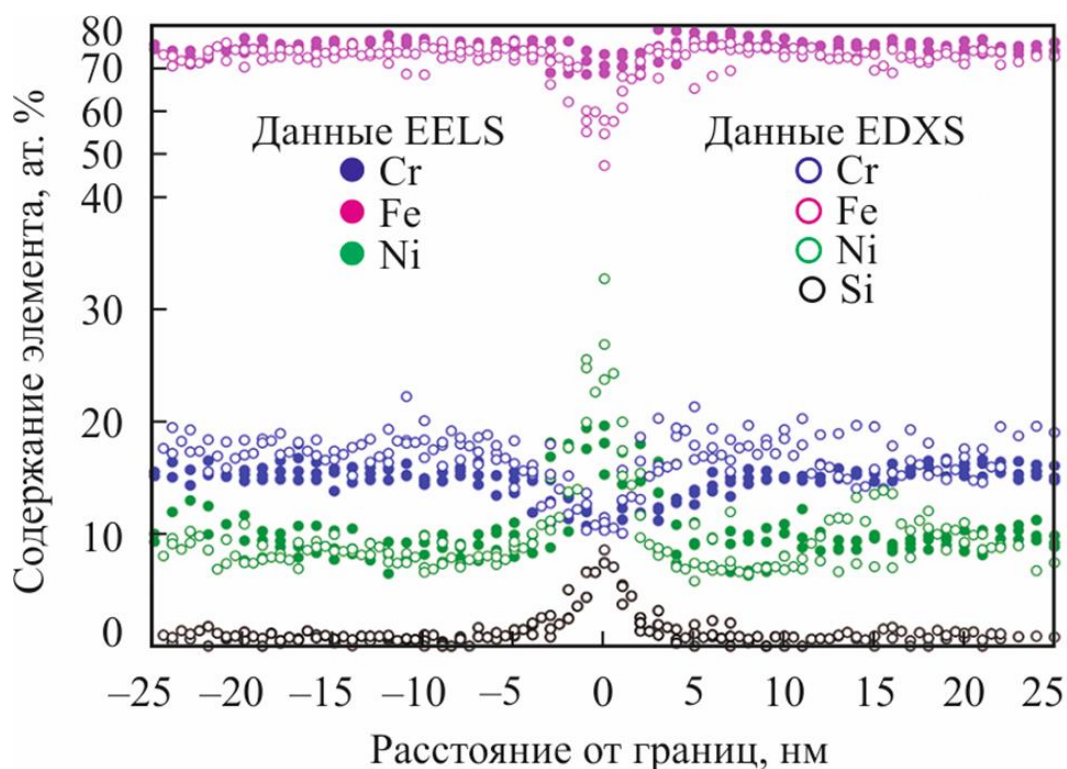


Рисунок 4.14 – Типичный профиль распределения элементов Cr, Fe, Ni и Si в образцах элементов ВКУ ВВЭР-440 [232]

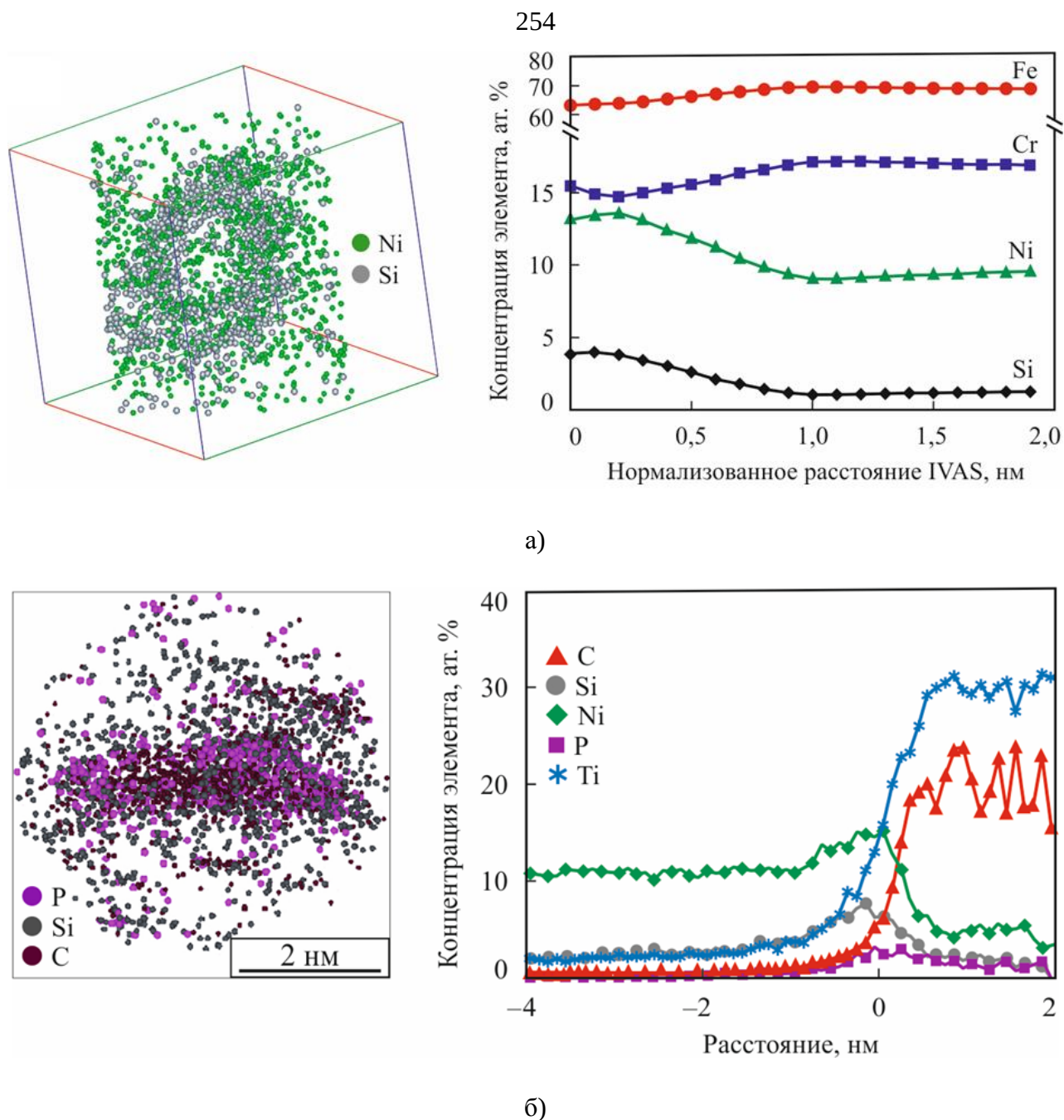


Рисунок 4.15 – 3-D АЗТ-карты и соответствующие профили распределения различных элементов на петле Франка (а) и на межфазной границе карбид TiC/матрица (б) на петле Франка для фрагмента ВКУ реактора ВВЭР-440 [232]

Результаты измерения концентраций легирующих элементов вблизи границ зерен в сталях ВКУ ВВЭР и PWR (280–350°C) представлены на рисунке 4.16 и показывают, что наиболее интенсивные изменения состава наблюдаются на начальной стадии эксплуатации до доз ~10–20 сна, после чего процесс выходит на насыщение (рисунок 4.16).

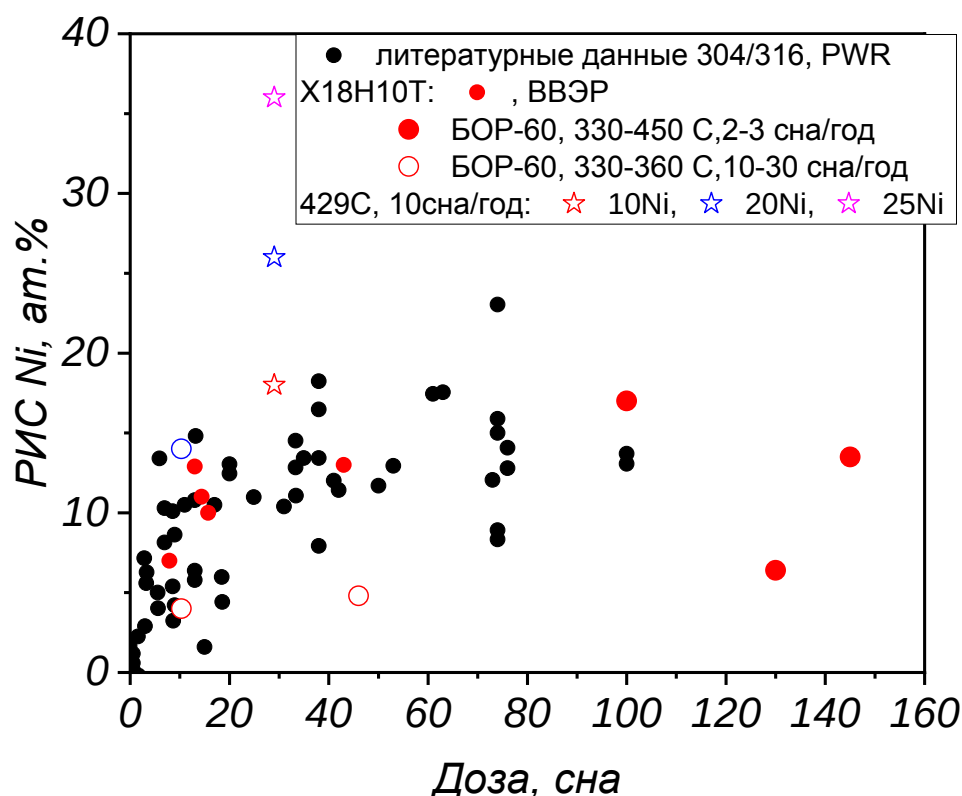


Рисунок 4.16 – Изменение концентрации легирующих элементов вблизи границ зерен в сталях сегрегация ВКУ ВВЭР [1,18,27,28,62] и PWR [171,309–311,316–318]

Одинаковый характер изменения концентрации легирующих элементов: обогащения никелем и кремнием и обеднение железом и хромом вблизи стоков различных типов (см. рисунки 4.14 и 4.15) подтверждает единую физическую природу процесса РИС – диффузионно-контролируемое перераспределение элементов в результате взаимодействия потока точечных дефектов с растворенными атомами. Механизмы и закономерности РИС были подробно рассмотрены в Главе 1. Степень РИС зависит от многих параметров [72–74,447–449] включая: температуру облучения (с максимумом в интервале $\sim 300\text{--}500^\circ\text{C}$, когда подвижность точечных дефектов обеспечивает перераспределение элементов), скорость набора дозы (уровень сегрегации снижается при увеличении скорости набора дозы, см. рисунок 4.16), состав стали (чем выше концентрация Ni в стали, тем выше уровень РИС) и характеристики самого стока.

Такие же закономерности были обнаружены и для фазообразования (см. раздел 4.1), поскольку фазообразование в аустенитных сталях ВКУ во многом контролируется процессами РИС. На рисунке 4.17 представлена зависимость объемной доли выделений на основе никеля от уровня его сегрегации на стоках (границах зерен) по данным ПЭМ [64,232,317,439]. Видно, что объемная доля выделений на основе Ni-Al-Cu-Ti (мелкой γ' -фазы) не зависит от уровня РИС, тогда как объемная доля G-фазы (при сравнимых условиях облучения) тем выше, чем выше уровень РИС Ni, что указывает на значимый вклад РИС в образование G-фазы.

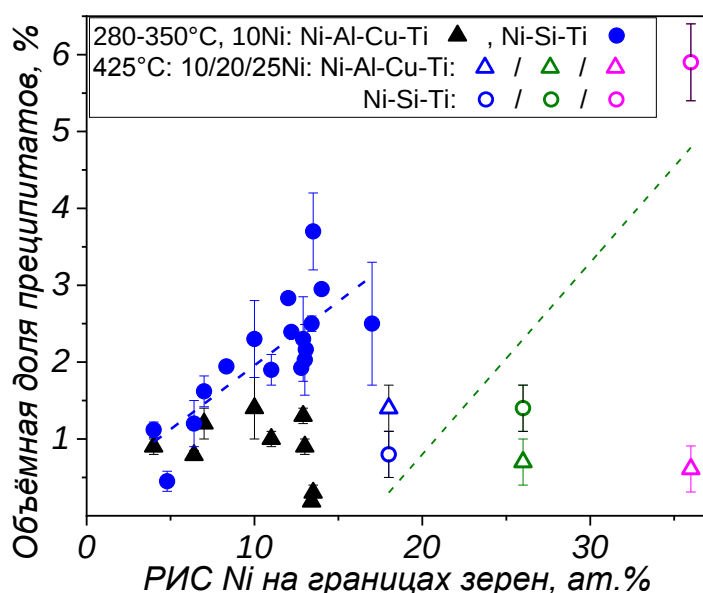


Рисунок 4.17 – Корреляция объемной доли преципитатов и уровня РИС в исследованных сталях ВКУ с 10, 20 и 25 мас.% никеля [306]

Таким образом, РИС и фазообразование являются тесно связанными стадиями одного процесса, результат которого вносит вклад в деградацию эксплуатационных свойств сталей ВКУ.

Обеднение твердого раствора γ -Fe аустенит-стабилизирующими элементами (Ni) вследствие образования преципитатов и РИС на различных стоках может способствовать образованию α -фазы в сталях ВКУ в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, что потенциально может привести к хрупкому разрушению в процессе эксплуатации [13,450,451]. По результатам микроструктурных исследований (РЭМ) и измерений магнитного момента образование α -фазы (с объемной долей до 4,6%) было показано в образцах экранных сборок реактора БОР-60, облучавшихся при температурах 330–400°C до доз 30–145 сна [232]. Образование α -фазы наблюдали преимущественно около стоков (границ зерен), где в результате РИС происходит обогащение границы зерна никелем и соответствующее обеднение приграничной области. Для этих образцов наблюдалось максимальное обеднение матрицы никелем (см. рисунок 4.9)

Снижение концентрации хрома и увеличение концентрации кремния на границе зерен сталей ВКУ в результате РИС приводит к повышению их склонности к межкристаллитному коррозионному растрескиванию под напряжением (МККР) [452–459]. Экспериментальные данные показывают, что уже при снижении содержания хрома на границах зерен всего на 2 ат.% возникает зернограничное разрушение при испытаниях на МККР в кислородсодержащей среде реакторов ВВР [73,459–461].

4.2.3 Радиационное распухание материалов ВКУ

В легководных реакторах распухание компонентов ВКУ, эксплуатируемых при температурах 250–350°C, обычно незначительно (<0,25%, см. рисунок 4.18), но может стать потенциальной проблемой с увеличением дозовой нагрузки при продлении сроков эксплуатации.

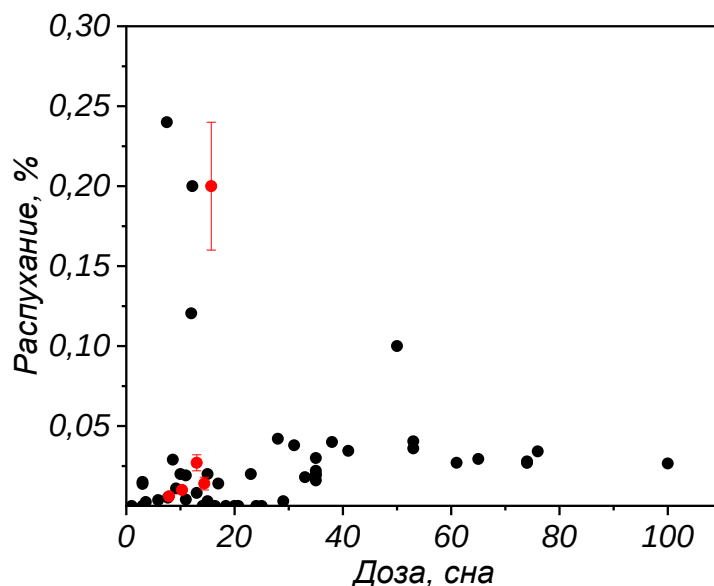


Рисунок 4.18 – Экспериментальные данные по распуханию элементов ВКУ легководных реакторов, красным обозначены данные для стали X18H10T [64,232,462]

Основные закономерности распухания [4,53,54] аустенитных сталей построены по результатам, полученным при в более высоких температурах облучения преимущественно в быстрых реакторах при скоростях набора дозы $\sim(10^{-7}-10^{-6})$ сна/с (при скоростях набора дозы в легководных реакторах $\sim(0,5-1) \cdot 10^{-8}$ сна/с). При этом стоит учитывать влияние скорости набора дозы [20,463], увеличение которой приводит к смещению температурных зависимостей максимума распухания в область более высоких температур и сопровождается уменьшением максимума распухания (увеличивает длительность инкубационного периода распухания на дозовой зависимости). Такие же закономерности при изменении скорости набора дозы были обнаружены и для фазообразования (см. раздел 4.1).

Кроме того, скорость накопления гелия, влияющего на распухание [4,20,53,62], в условиях легководных реакторов значительно выше. В реакторе ВВЭР-1000 скорость накопления гелия в ~ 7 раз больше по сравнению с БОР-60 и при скорости набора повреждающей дозы $\sim 10^{-8}$ сна/с составляет $\sim(5-6)$ аррм/сна [53]. Максимальные значения распухания нержавеющей стали при 300°C при прочих равных условиях достигается при скорости генерации гелия ~ 6 аррм He/сна [54], что близко к скорости накопления гелия в реакторах ВВЭР.

В этой связи использование результатов ускоренных облучений (особенно в ускорителях со скоростью набора дозы $\sim 10^{-3}$ сна/с) может приводить к неконсервативным значениям распу-

хания при прогнозировании остаточного ресурса материалов ВКУ и при продлении их срока службы.

Стоит отметить, что распухание и связанное с ним охрупчивание также наблюдают в материалах с О.Ц.К.- решеткой, однако величина распухания при сопоставимых дозах существенно ниже [54]. Меньший уровень распухания связывают с сильным взаимодействием между растворенными атомами и точечными дефектами в ферритных сталях, а также с более высокой плотностью исходных стоков. Исследования сталей КР при дозах в пределах 0,1 сна методом ПАС [48] демонстрируют наличие лишь мелких радиационно-индуцированных вакансионных кластеров и отсутствие крупных вакансионных кластеров или пор. Эти скопления точечных дефектов вакансионного типа, хотя и важны с точки зрения механизмов радиационной повреждаемости сталей КР, очевидно, практически не вносят вклад в радиационное упрочнение и охрупчивание сталей КР, включая продленный срок эксплуатации. В то же время для сталей ВКУ, имеющих Г.Ц.К.- решетку, низкую плотность стоков по сравнению со сталями КР (вследствие существенно меньшей плотности карбидных фаз и менее дисперсной структуры), и подвергающихся более высоким дозовым нагрузкам, распухание является одним из основных эффектов деградации структуры.

Кинетика распухания определяется множеством фактором, среди которых химический состав сталей, термомеханическая обработка и условия облучения [4,53,54]. Для аустенитных сталей максимальное распухание наблюдается при температурах облучения в интервале 450–500°C, и скорость распухания на установившейся стадии при высоких флюенсах составляет 1%/сна [4,54]. При этом распухание зависит от концентрации Ni с минимумом при 30–50 ат.% Ni [4]. Основную роль в развитии распухания играет диффузионная подвижность вакансий.

Теории распухания [4,20,464] построены на том, что дефекты межузельного типа (дислокации, дислокационные петли) создают большие искажения решетки и в этой связи больше взаимодействуют с межузельными атомами (преференс поглощения межузельных атомов). Остальные стоки – поры, границы зерен, межфазные границы преципитатов считают нейтральными относительно любого упругого взаимодействия с собственными междоузельными атомами и вакансиями. Для упрощения рассматривают режимы, когда взаимная рекомбинация пренебрежимо мала (то есть режимы преобладания стоков), а микроструктуру представляют содержащей только поры и дислокации. Однако, из-за диффузионной природы процессов, РИС и образование радиационно-индуцированных/стимулированных фаз играют важную роль при зарождении и росте пор и, тем самым, могут оказывать существенное влияние на скорость и величину распухания. Так, возникновение РИС на различных стоках может изменить эффективности захвата стоками точечных дефектов и привести к появлению дополнительного сегрегаци-

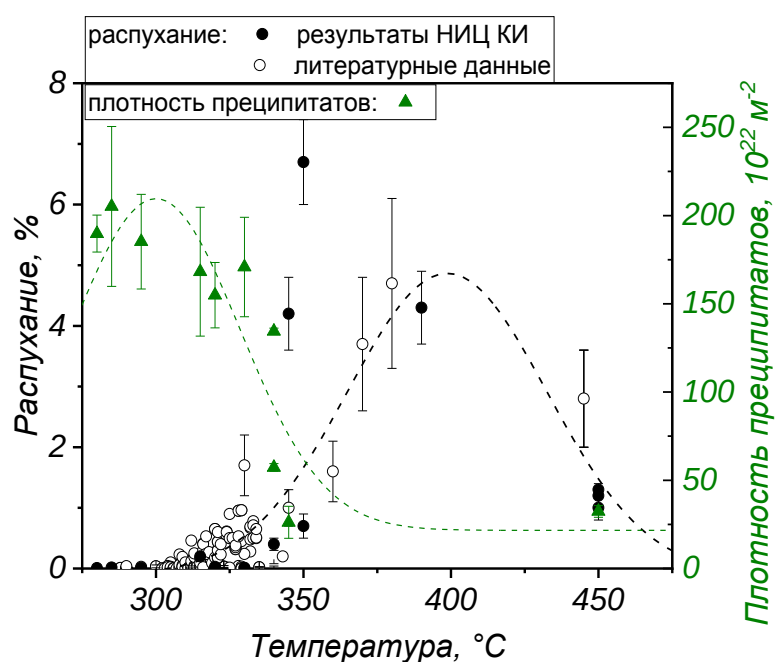
онного фактора предпочтения стоков к вакансиям либо межузельным атомам, величина которого может быть сравнима или превосходить фактор предпочтения дислокаций к межузельным атомам [74].

Влияние фазообразования на распухание

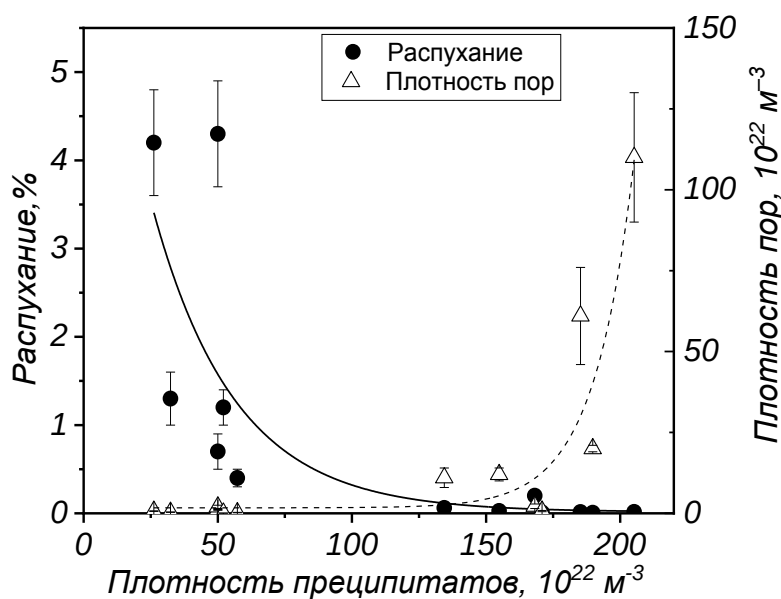
Образование фаз на основе никеля, с одной стороны, приводит к обеднению твердого раствора и усилению распухания, а с другой стороны – увеличению плотности стоков.

При низких температурах облучения распухание минимально. Это связано с особенностями диффузии точечных дефектов, в результате чего при этих температурах происходит активное образование дислокационных петель и преципитатов высокой плотности. Дислокационные петли и преципитаты, являясь эффективными стоками для малоподвижных при этих температурах вакансий, препятствуют их скоплению в вакансионные кластеры и росту до стабильных зародышей вакансионных пор.

При повышении температуры облучения увеличивается диффузионная подвижность точечных дефектов, снижается плотность стоков и, в результате, увеличивается вероятность образования стабильных зародышей и их дальнейший рост. Плотность преципитатов при этом на порядок выше плотности петель Франка и дефектов black dots (см. рисунок 4.13), в связи с чем преципитаты представляют собой доминирующий сток. На рисунке 4.19 представлено сопоставление плотности преципитатов и распухания для стали X18H10T, облученной с низкой скоростью набора дозы, по результатам, полученным в для исследованных в данной работе образцов [64,232,307], а также с использованием литературных данных для элементов отражателя и экранныхборок реакторов БН-350 [225,465] и БОР-60 [53].



а)



б)

Рисунок 4.19 – Сопоставление плотности преципитатов и распухания стали X18H10T при низких скоростях набора дозы по данным [53,64,225,232,307,465]: температурные зависимости (а) и корреляция между плотность преципитатов, плотностью пор и распуханием (б)

Видно, что максимум распухания наблюдается при температурах, когда плотность преципитатов низкая (меньше $\sim 5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$). Сила стоков преципитатов определяется не только их плотностью, но и размером, поэтому представленные на рисунке 4.19 результаты качественно подтверждают высказанные выше соображения. Количественные оценки должны включать все стоки с учетом их силы.

Модели распухания, основанные на теории скорости (например, [464]) в качестве стоков учитывают границы зерен, петли, дислокации и сами поры. При этом плотность преципитатов превалирует над плотностью всех остальных стоков, в связи с чем их также необходимо учитывать при моделировании распухания и последующей оценки работоспособности элементов ВКУ.

4.3 Прогнозирование радиационного упрочнения сталей ВКУ реакторов ВВЭР

Одной из характеристик, контролируемых с точки зрения безопасной эксплуатации и обеспечения ресурса элементов ВКУ, является радиационное упрочнение $\Delta\sigma_{02}$. В отличие от сталей КР, где радиационное упрочнение определяется преимущественно радиационно индуцированными/стимулированными преципитатами, в случае сталей ВКУ оценка радиационного упрочнения должна быть более комплексной и учитывать образование петель, радиационно-индуцированных преципитатов различного типа и пор. При этом вклад в упрочнение разных элементов структуры определяется их параметрами – плотностью, размерами и коэффициентом барьерного упрочнения.

Предел текучести аустенитных сталей в исходном состоянии определяется твердорастворным упрочнением (Cr, Ni, Mo и др) и параметрами исходной микроструктуры – дислокациями, границами зерен, карбидами при их наличии. При облучении радиационное упрочнение вызвано образованием дефектов в виде дислокационных петель, радиационно-индуцированных карбидов и преципитатов на основе никеля, а также вакансионных и газонаполненных пор.

Прогнозирование радиационного упрочнения сталей ВКУ по структурным параметрам выполнено в рамках подхода, предложенного для сталей КР, и учитывающего взаимосвязь между структурными элементами и степень структурного совершенства преципитатов.

Оценку упрочнения сталей ВКУ по структурным параметрам проводили в рамках модели барьерного упрочнения [39]:

$$\Delta\sigma_{02} = \sqrt{\sum_i \Delta\sigma_i^2} = MG b \sqrt{\sum_i \alpha_i^2 (N_i d_i)}, \quad (4.1)$$

где: M – фактор Тейлора, $M = 3,06$ [466];

G – модуль сдвига, МПа, $G = E / 2 \cdot (1 + \nu) = 79,0$ ГПа;

b – модуль вектора Бюргерса, нм $b = 0,254$ нм [467];

N_i и d_i – экспериментально определенные значения плотности (нм^{-3}) и размера (нм) барьеров i -го типа (петель, преципитатов, карбидов, пор);

α_i – константа прочности барьера i -го типа.

Наиболее часто используемыми значениями коэффициента прочности барьеров являются [201,468]: $\alpha = 1$ для карбидов титана и крупных выделений G и γ' -фаз; $\alpha = 0,4$ для мелких вы-

делений γ' -фаз; $\alpha = 0,33$ для петель Франка; $\alpha = 1,0$ для пор; $\alpha = 0,2$ для «black dots». Хорошее согласие при использовании таких коэффициентов обусловлено тем, что в этих работах из-за отсутствия данных не учитывали преципитаты высокой плотности.

Однако использование этих констант для исследованных сталей дает завышенную оценку $\Delta\sigma_{0,2}$ (~ в 2 раза) [307]. Очевидно, что такие константы неприменимы для оценки свойств. В работах [307,316] были приняты значения альтернативные значения α_i (4.1), которые позволили получить хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений радиационного упрочнения. Общей практикой при оценке радиационного упрочнения по структурным параметрам является использование наиболее «подходящих» для каждого случая, экспериментально подгоняемых коэффициентов барьерной прочности.

Поэтому, по аналогии с подходом, примененным при прогнозировании радиационного упрочнения сталей КР по структурным параметрам, для корректной оценки вклада радиационно-индуцированных структурных элементов в радиационное упрочнение при описании результатов различных экспериментов, полученных разными исследователями, необходимо было учесть обнаруженные взаимосвязи между структурными элементами. С этой целью коэффициенты прочности барьеров (α) для каждого структурного элемента были уточнены с учетом следующих особенностей:

- РИС на дислокационных петлях разного типа изменяет их взаимодействие с дислокациями, и в результате РИС на петлях типа black dots неотличимы от мелких предвыделений G-фазы при АЗТ-исследованиях (на порядок более высокой плотности), что требует корректировки значений коэффициентов прочности барьеров.

- Мелкие преципитаты и сформировавшиеся крупные фазы представляют собой барьеры разной прочности для движения дислокаций. Поэтому, как и в случае КР, для предвыделений использован коэффициент прочности барьеров, учитывающий их размер.

- Значение коэффициента прочности барьера $\alpha = 1$ применимо для крупных пор, образующихся в сталях ВКУ при температурах облучения $>330^\circ\text{C}$. В условиях эксплуатации ВВЭР в большинстве случаев поры имеют средние размеры $<1-2$ нм, в связи с чем значение коэффициента прочности барьера α для них должно быть ниже.

- Ассоциация крупных (G/ γ') фаз с другими элементами структуры (стоками в виде границ зерен, петель Франка, межфазных границ, пор) также понижает их барьерную прочность по сравнению с выделениями, расположенными в матрице, для которых используют коэффициент $\alpha = 1$.

Таким образом, по аналогии с оценкой упрочняющего вклада преципитатов в сталях КР, для мелких преципитатов и пор в соответствии с [202] была использована зависимость коэффициента α от размера препятствия:

$$\alpha_i = \left(\frac{\Omega_i}{\Omega_\infty} \frac{\ln(2\bar{D}/b)}{\ln(l/b)} \right)^{3/2} \frac{\ln(l/b)}{2\pi} \quad (4.2)$$

Для преципитатов значения коэффициентов $\Omega_i < 2,4$ ГПа (по аналогии со сталями КР) получены параметризацией. Для пор использовано значение сопротивления сдвигу $\Omega_v = 4,6$ ГПа, которое существенно выше, чем сопротивление сдвигу когерентных преципитатов, и близко к значению для абсолютно неперерезаемого преципитата ($\Omega_\infty = 4,5$ ГПа) [202]. Для крупных (> 10 нм) выделений G и γ' -фазы было использовано значение $\alpha = 0,45$.

Взаимодействие дислокационных петель с дислокациями зависит от их размера: мелкие петли (black dots) преимущественно поглощаются дислокациями, тогда как крупные (петли Франка, > 5 нм) ведут себя как «лес» дислокаций [202]. Поэтому их вклад в упрочнение можно оценить с использованием разных коэффициентами барьерного упрочнения.

Для мелких петель $\Delta\sigma_{02} = MGb\alpha_i\sqrt{N_id_i}$ и, вероятно, задает верхнюю границу упрочнения, поскольку не учитывает сегрегацию на петлях [202].

Крупные дислокационные петли можно учитывать как дислокационную сетку через линейную плотность дислокаций (отношение общей длины дислокаций к объему в м^{-2}), а не в терминах плотности и размеров дислокаций в связи с тем, что отличить дислокационную сетку от петель и их фрагментов затруднительно. Линейную плотность дислокаций можно выразить как $l = 4N_id_i$, а соответствующее упрочнение $\Delta\sigma_{02} = MGb\alpha_i\sqrt{l} = MGb\alpha_i\sqrt{4N_id_i}$.

Эволюция дислокационной структуры начинается с плотностей $\sim 10^{12} \text{ м}^{-2}$ для отоженных сталей и выходит на насыщение при значении $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ до 10 сн [4]. Предел текучести также выходит на насыщение при той же дозе.

В таблице 4.1 приведены значения коэффициентов прочности барьеров, используемых в литературе, и использованных в данной работе.

Таблица 4.1 – Значения коэффициентов прочности барьеров, используемые при оценках радиационного упрочнения

Структурный элемент	Значения прочности барьеров			
	[201,468]	[316]	[307,431]	Эта работа
Петли Франка	0,33	0,4	0,25	0,25
Петли «black dots»	0,2	0,2	0,2	0,2
Крупные поры	1	0,2	0,8	0,17–0,77
Мелкие поры			0,2	в зависимости от размера в соответствии с (4.2) $\Omega_v=4,6$ ГПа
Карбиды TiC	1	0,2 для Ni-Si-Mn преципитатов, определенных по результатам ПЭМ, остальные преципитаты считают сегрегацией на петлях и не учитывают	1	0,6–1
G-, γ' - фазы (крупные)			0,5	0,45
Мелкие преципитаты			0,1	0,11–0,15 в зависимости от размера в соответствии с (4.2) $\Omega_i=2,0$ ГПа для Ni-Cu-Al-Ti $\Omega_i=2,4$ ГПа для Ni-Si-Ti

Полученные в результате регрессионного анализа коэффициенты были использованы также для оценки упрочнения сталей ВКУ AISI 304/316 по литературным данным.

На рисунке 4.20 представлено сопоставление расчетных и экспериментальных значений радиационного упрочнения сталей ВКУ реакторов ВВЭР и PWR. Изменения предела текучести $\Delta\sigma_{0,2}$ получены по результатам испытаний на растяжение при температуре 20°C [171,232,307–309,311,316,431]. Хорошее соответствие расчетно-экспериментальных значений и результатов механических испытаний демонстрирует справедливость предложенного подхода для оценки радиационного упрочнения по структурным параметрам.

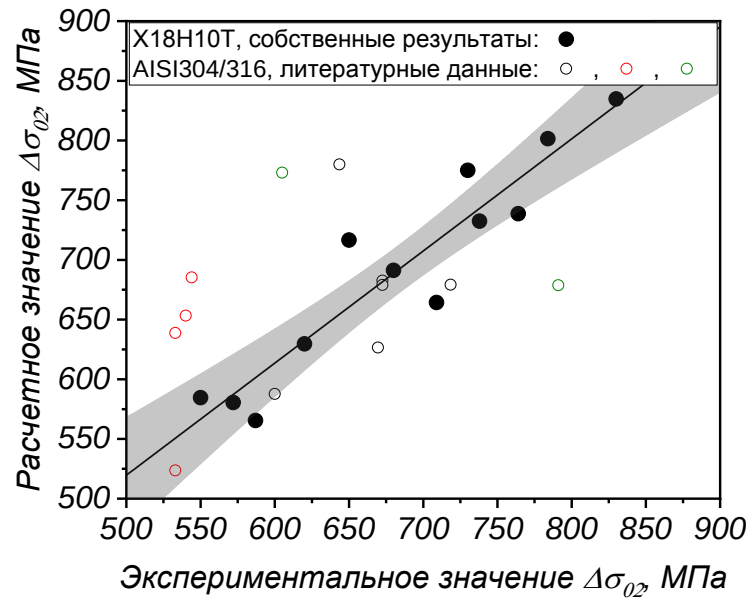


Рисунок 4.20 – Сопоставление расчетной оценки и экспериментальных значений радиационного упрочнения

Оценка вклада различных структурных составляющих в радиационное упрочнение исследованных сталей приведена в таблице 4.2 (в абсолютных единицах) и на рисунке 4.21 (в процентах).

Таблица 4.2 – Оценка вклада структурных составляющих в упрочнение

Материал	Реактор	Доза	$T_{\text{обл}},$ $^{\circ}\text{C}$	Ni-Al- Cu-Ti <5нм	Ni-Si- Ti <5нм	G > 10нм	петли Франка	«black dots»	поры	TiC	$\Delta\sigma_{02}$
X18H10T	ВВЭР-440	7,9	280	233	229	0	25	93	30	13	750
X18H10T	ВВЭР-440	14,4	295	164	251	0	197	37	76	14	880
X18H10T	ВВЭР-440	43,0	285	121	281	0	169	42	115	74	911
X18H10T	ВВЭР-440	15,7	315	211	196	0	222	38	29	22	866
X18H10T	ВВЭР-1000	13,0	320	215	222	0	159	42	77	2	868
X18H10T	СМ+БОР-60	10,3	330	195	133	0	296	28	5	7	806
X16H20M2T	СМ+БОР-60	10,3	330	178	186	0	333	26	8	1	898
X18H10T	БОР-60	46,0	330-350	183	206	0	148	22	131	2	824
X18H10T	БОР-60	29,0	425	148	0	186	69	3	172	2	713
X16H25M2T	БОР-60	29,0	425	76	0	418	48	6	80	1	848

Продолжение таблицы 4.2.

Материал	Реактор	Доза	$T_{\text{обл}},$ $^{\circ}\text{C}$	Ni-Al- Cu-Ti <5нм	Ni-Si- Ti <5нм	G > 10нм	петли Франка	«black dots»	поры	TiC	$\Delta\sigma_{02}$
X16H20M2T	БОР-60	29,0	425	126	0	242	100	7	89	2	771
X18H10T	БОР-60	130,0	330- 355	45	0	266	62	12	388	2	974
X18H10T	БОР-60	145,0	330- 350	110	0	504	146	18	54	2	1083

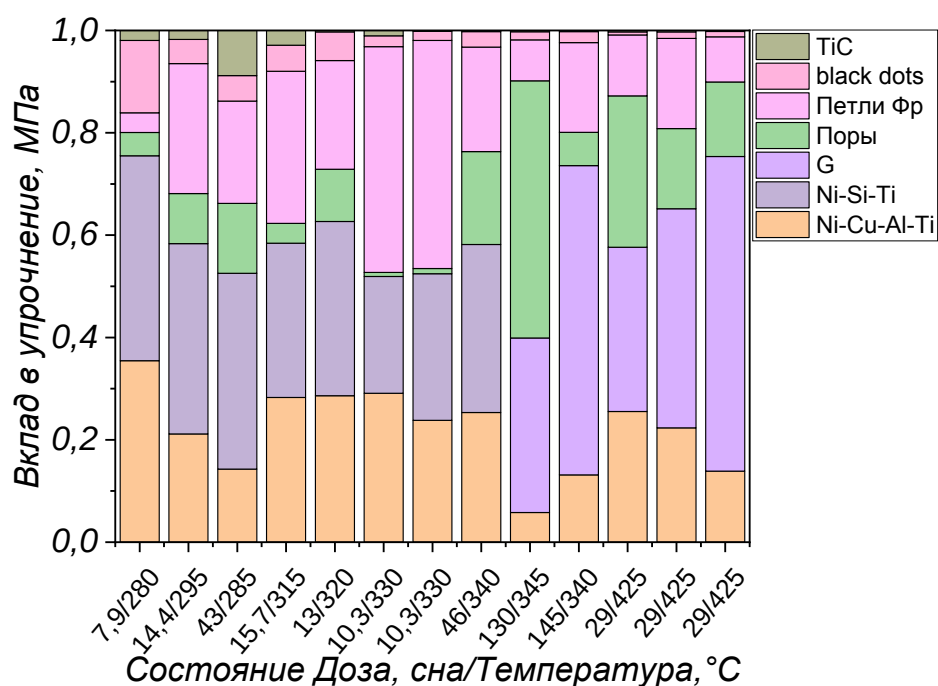


Рисунок 4.21 – Расчетная оценка вкладов различных структурных элементов в радиационное упрочнение (в %)

Из рисунка 4.21 и таблицы 4.2 видно, что:

- Вклад карбидов в радиационное упрочнение минимален.
- Наибольший вклад в радиационное упрочнение сталей ВКУ в условиях ВВЭР вносят преципитаты (предвыделения G и γ' фаз) и дислокационные петли.
- С повышением температуры облучения снижается вклад петель и преципитатов Ni-Ti-Cu-Al типа $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ за счет снижения их плотности и увеличивается вклад крупных выделений G/ γ' - фазы вследствие увеличения их размеров (см рисунок 4.6).
- Вклад пор проявляется при высоких дозах и/или температурах облучения.
- С увеличением концентрации никеля в стали растет вклад предвыделений и крупных выделений G/ γ' - фаз и снижается вклад пор [307,469].

Практически важным является прогнозирование свойств сталей ВКУ при продлении сроков эксплуатации, то есть расширение диапазона повреждающих доз до 120–150 сна. Следует ожидать, что при дальнейшем увеличении повреждающей дозы вклад в упрочнение от радиационно-индуцированных предвыделений и выделений G/γ' фаз и радиационных дефектов не будет существенно увеличиваться вследствие выхода их плотности на насыщение (см. рисунок 4.22). На рисунке 4.22 представлена дозовая зависимость объемной доли преципитатов в сталях ВКУ, облученных при температурах 280–350°C. При анализе данных использован вид зависимости изменения предела текучести $y = A \cdot \sqrt{(1 - \exp(-C \cdot D))}$ [56].

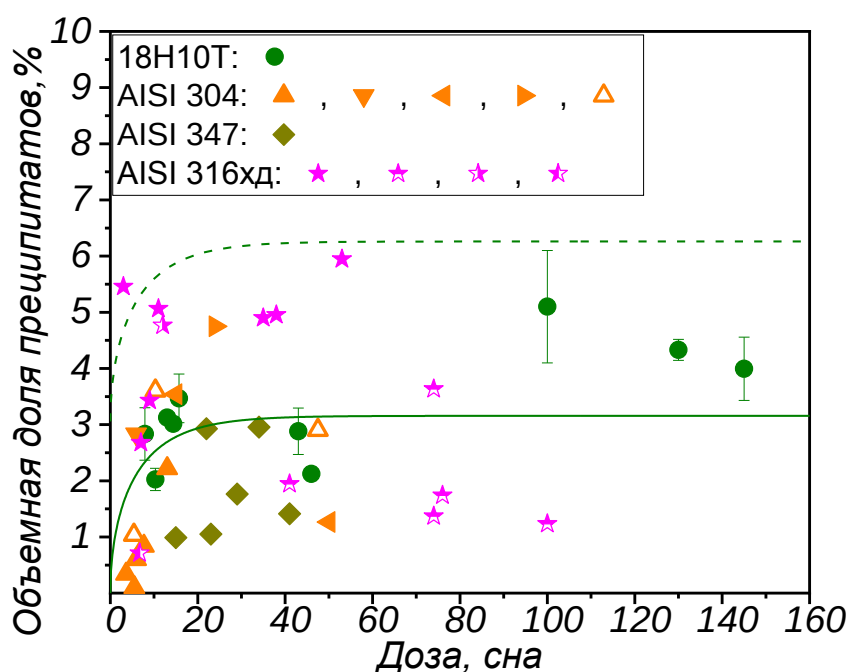


Рисунок 4.22 – Дозовая зависимость суммарной объемной доли преципитатов в сталях ВКУ, облученных в различных условиях: в энергетических и исследовательских реакторах при температурах 280–350°C: Сплошной линией показана обработка данных зависимостью вида $y = A \cdot \sqrt{(1 - \exp(-C \cdot D))}$, пунктирными линиями – 95%-ный доверительный интервал [306]

Таким образом, поскольку процессы фазообразования и эволюции дислокационной структуры в значительной мере завершаются при дозах ~10-15 сна, распухание станет основным фактором, ограничивающим работоспособность изделий ВКУ. Хотя распухание в исследованных элементах ВКУ, облученных в реакторах ВВЭР, минимально (ниже значений, характерных для стадии установившегося распухания), с ростом повреждающей дозы уровень распухания увеличивается. Это особенно актуально для толстостенных элементов ВКУ (участков выгородки ВВЭР-1000), где при продлении срока службы до 60 и более лет, согласно расчетам, температура вследствие γ-разогрева может достигать 380°C [12], а дозы достигнут 120 сна [15], что, как было рассмотрено выше, способствует интенсификации распухания.

С учетом рассмотренных особенностей фазообразования, при этих температурах создаются наиболее благоприятные для порообразования условия (по сравнению с более низкими температурами облучения): сочетание повышенной подвижности вакансий с низкими значениями плотности преципитатов при высоких значениях их объемной доли, приводящих к обеднению твердого раствора элементами, снижающими распухание. Так, в исследованных в данной работе образцах, вырезанных из экранных сборок реактора БОР-60, облучавшихся 20 лет при температурах в интервале 330–360°C до 130–145 сна показали распухание 6% (рисунок 4.19).

Таким образом, распухание может быть значимо для этих элементов ВКУ ВВЭР-1000. Это может привести к сильному снижению трещиностойкости ВКУ, значимым внутренним напряжениям и формоизменению элементов ВКУ, что, в конечном счете, может нарушить их работоспособность. В этой связи с именно распухание сталей (с учетом выхода на насыщение упрочняющих вкладов дислокационных петель и преципитатов) является основным фактором, ограничивающим работоспособность элементов ВКУ при их продленной эксплуатации.

В качестве критического уровня распухания приняты максимально допустимые значения 5–7%, при достижении которых возможно снижение значения трещиностойкости до нулевых значений [9,56]. Потенциально распухание элементов выгородки ВКУ ВВЭР-1000 из стали X18H10T при продлении эксплуатации может достигнуть критического уровня. В этой связи, для обеспечения требуемого срока эксплуатации для этих элементов конструкции ВКУ и всего реактора ВВЭР-1000 в целом, может возникнуть необходимость разработки и обоснования компенсирующих мероприятий. Одним из таких мероприятий по аналогии со сталями КР может стать проведение восстановительного отжига.

Возможность восстановления структурных изменений и физико-механических свойств стали X18H10T при отжиге была рассмотрена в инициативном порядке в НИЦ «Курчатовский институт» [18,105]. Выбор режима отжига был основан на результатах комплексных исследований структурного состояния и свойств стали X18H10T после облучения в условиях, близких к условиям эксплуатации выгородки реакторов ВВЭР-1000 (облучение при температуре (330–360)°C до повреждающей дозы ~100 сна), и последующих восстановительных отжигов по различным режимам в интервале температур (450–1100)°C в течение 10–120 часов [18]. Было показано, что наиболее полный возврат всех структурных изменений в стали ВКУ происходит после отжига при температуре 900–1000°C в течение 120 ч. Практически полное восстановление предела текучести и пластичности наблюдается стали X18H10T после облучения наблюдается уже при температуре 800°C. Это дает основания считать, что существует возможность продления ресурса ВКУ ВВЭР-1000 за счет восстановительного отжига.

Для адекватной оценки работоспособности элементов ВКУ необходим учет влияния фазообразования на набухание и соответствующие характеристики прочности, пластичности и трещиностойкости сталей. Полученные в данной работе оценки параметров микроструктуры (преципитатов), их взаимосвязь с другими процессами радиационной деградации структуры сталей ВКУ могут быть использованы для уточнения физических моделей набухания аустенитных сталей, а выполненные оценки упрочнения по структурным параметрам повышают достоверность прогнозирования свойств при оценке работоспособности элементов ВКУ реакторов ВВЭР и PWR, особенно при продлении сроков эксплуатации.

Заключение по Главе 4

Выполненный комплексный анализ фазообразования в сталях ВКУ реакторов ВВЭР и PWR, основанный на собственных АЗТ-исследованиях, сопоставлении с литературными данными, теоретическими представлениями и результатами моделирования, позволил установить, систематизировать и физически обосновать закономерности радиационно-индуцированного фазообразования и его влияния на эксплуатационные свойства сталей ВКУ в условиях длительной эксплуатации. При этом:

I. Предложена и экспериментально обоснована физическая концепция радиационного фазообразования в сталях ВКУ в зависимости от химического состава, температуры облучения, повреждающей дозы и скорости ϵ набора:

1. Систематизированы механизмы и кинетика фазообразования в сталях ВКУ в сопоставлении со сталями КР:

- Преципитаты на основе Ni–Al–Cu(–Ti) являются предвыделениями, по составу близкими к γ' -фазе типа $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Cu})$. Их зарождение происходит преимущественно в каскадах смещений, аналогично Cu-обогащенным преципитатам в сталях КР. Ключевую роль играет остаточное содержание алюминия: при его содержании $< 0,05$ ат.% такие преципитаты не образуются.

- Преципитаты на основе Ni–Si(–Ti) являются предвыделениями (до $\sim 3\text{--}4$ нм) или выделениями (> 5 нм) G/ γ' -фаз и формируются в основном за счет РИС на кластерах точечных дефектов и дислокационных петлях, подобно Ni–Si–Mn-преципитатам в сталях КР. Их объемная доля тем выше, чем выше содержание Ni в стали, и ограничена содержанием Si и Ti в материале.

2. Экспериментально установлено, что процессы фазообразования в сталях ВКУ (в характерных условиях эксплуатации ВКУ реакторов ВВЭР и PWR) **в значительной степени завершаются уже при повреждающих дозах 10–15 сна**. Максимальная объемная доля всех преципитатов не превышает 3–4% (определяется составом и условиями облучения), после чего дальнейшая деградация сталей ВКУ определяется, главным образом, радиационным распуханием.

3. Выявлено **влияние условий облучения** на параметры преципитатов:

- С ростом температуры облучения ($280\text{--}450^\circ\text{C}$) плотность преципитатов снижается, а их размер увеличивается (в большей степени для предвыделений/выделений G-фазы), в результате чего максимум плотности преципитатов наблюдается при $280\text{--}300^\circ\text{C}$, а объемной доли – при $\sim 350^\circ\text{C}$. Состав преципитатов при этом все больше приближается к равновесным G- и γ' -фазам.

- Увеличение скорости набора дозы, как и в случае сталей КР, приводит к увеличению плотности и уменьшению размера преципитатов всех типов. Однако объемная доля предвыделений G и γ' -фаз практически не зависит от факса, тогда как для крупных выделений G-фазы она значительно снижается при высоких скоростях набора дозы (особенно при ионном облучении).

Это свидетельствует о преимущественно радиационной природе образования предвыделений G и γ' -фаз и существенном термическом вкладе в образование крупных выделений G/ γ' -фазы.

- Увеличение скорости набора дозы «сдвигает» температурную зависимость образования G/ γ' -фаз в область более высоких температур. Это связано с тем, что при ускоренном облучении уменьшается время для протекания термически контролируемых диффузионных процессов. Аналогичный эффект наблюдается и для других термически контролируемых процессов деградации структуры – радиационного распухания и радиационно-индуцированной сегрегации. Это необходимо учитывать при прогнозировании работоспособности сталей ВКУ по результатам ускоренных облучений.

II. Экспериментально выявленная взаимосвязь фазообразования с другими механизмами деградации структуры и свойств сталей ВКУ объяснена через единые механизмы их образования, контролируемые процессами миграции и поглощения точечных дефектов:

- Показана прямая корреляция параметров (плотности и размеров) преципитатов с параметрами дислокационных петель и условиями облучения.

- Установлена прямая связь между объемной долей преципитатов и уровнем РИС.

- Выявлена отрицательная корреляция между плотностью преципитатов и уровнем радиационного распухания: чем выше плотность преципитатов (как эффективных стоков), тем ниже распухание.

- Обнаружено существенное обеднение матрицы преципитат-образующими элементами. При высоких дозах и/или температурах облучения обеднение матрицы никелем может привести к дестабилизации аустенита, образованию α -фазы, способствующей радиационному охрупчиванию, а также к усилению распухания элементов ВКУ.

III. Выполнено прогнозирование радиационного упрочнения сталей ВКУ по структурным параметрам:

1. **Обоснован выбор значений коэффициентов барьерного упрочнения** элементов структуры с учетом:

- степени структурного совершенства преципитатов (от предвыделений к стехиометрическим фазам);

- вклада дислокационных петель и пор с учетом их размера и взаимосвязи с преципитатами;

- выявленных закономерностей и взаимосвязи между различными структурными параметрами, при использовании которых расчетные оценки демонстрируют хорошее соответствие с результатами механических испытаний.

2. Оценен вклад различных структурных составляющих в радиационное упрочнение сталей ВКУ ВВЭР в зависимости от условий облучения:

- В проектных условиях работы ВКУ ВВЭР основной вклад в радиационное упрочнение сталей ВКУ вносят радиационно-индуцированные преципитаты (предвыделения G и γ' фаз) при значимом вкладе дислокационных петель.

- С повышением температуры облучения (от 280 до 425°C) снижается вклад петель и предвыделений и увеличивается вклад крупных выделений G/ γ' - фаз и пор.

- С увеличением содержания никеля в стали (от 10 до 25 мас.%) увеличивается вклад предвыделений и выделений G/ γ' - фаз и снижается вклад пор.

IV. Продемонстрирована практическая значимость результатов применительно к обоснованию длительной эксплуатации элементов ВКУ АЭС с реакторами ВВЭР и PWR:

1. Показано, что при повреждающих дозах $\sim 10\text{--}15$ сна фазообразование в сталях ВКУ в значительной степени завершается (как и процессы эволюции дислокационной структуры и РИС), что при дальнейшем увеличении дозы делает радиационное распухание ключевым фактором, ограничивающим работоспособность элементов ВКУ.

2. Экспериментально продемонстрирована необходимость учета влияния скорости набора дозы при температурах облучения свыше 330–340°C, при которых образуются крупные выделения G-фазы при низкой скорости набора дозы и преимущественно предвыделения – при высокой скорости набора дозы, что может привести к недооценке их упрочняющего вклада при экстраполяции данных ускоренного облучения на реальные условия реакторной эксплуатации, а также влияет на радиационное распухание (способствует снижению распухания при увеличении скорости набора дозы).

3. Полученные результаты значительно повышают научную обоснованность, надежность и достоверность прогнозирования поведения сталей ВКУ в условиях нейтронного облучения при оценке работоспособности элементов ВКУ действующих и перспективных АЭС с реакторами ВВЭР и PWR, включая продление сроков эксплуатации, а также формируют научную основу для целенаправленной разработки новых радиационно-стойких аустенитных сталей и физически обоснованного уточнения моделей радиационного распухания сталей ВКУ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана и верифицирована методологическая основа АЗТ-анализа радиационного фазообразования в реакторных материалах, включающая оптимизацию методики и интерпретации результатов АЗТ-исследований, а также разработку корректирующих подходов для обобщенного анализа собственных и литературных данных.

2. Впервые сформирована с учетом разработанного подхода репрезентативная «База данных параметров преципитатов», включающая 420 элементов, сформированных на основе 880 экспериментальных точек по сталям КР и ВКУ реакторов ВВЭР и PWR в широком диапазоне химических составов, облученных нейтронами в энергетических и исследовательских реакторах до флюенсов/доз, соответствующих эксплуатации элементов КР и ВКУ легководных реакторов, включая продленный срок службы до 60–90 лет.

3. Впервые сформулирована общая концепция радиационного фазообразования в сталях КР и ВКУ в зависимости от химического состава материала и условий облучения с учетом результатов моделирования и современных теоретических представлений о диффузии растворенных атомов. При этом показано, что образуются преципитаты двух типов:

- на основе Cu/Cu-Al-Ti, зарождающиеся преимущественно в каскадах смещений из-за сильной связи надразмерных атомов с вакансиями;

- на основе Ni-Si-Mn/Ni-Si-Ti, образующиеся преимущественно в результате радиационно-индуцированной сегрегации на кластерах собственных межузельных атомов.

4. Впервые обосновано, что образующиеся в условиях эксплуатации КР и ВКУ легководных реакторов преципитаты на основе Ni (размером до ~3 нм) являются предвыделениями, по составу близкими к G/G2/γ'-фазам, а фазы стехиометрического состава с размерами больше ~4–5 нм могут образоваться при высоких дозах и/или температурах облучения.

5. Обосновано снижение темпа образования преципитатов в сталях КР и ВКУ с увеличением дозы облучения (флюенса). При этом:

- в сталях КР процессы фазообразования продолжают на протяжении всего времени эксплуатации и являются доминирующим фактором, определяющим изменение свойств;

- в сталях ВКУ фазообразование в значительной степени завершается уже при дозах ~10–15 сна, после чего основным фактором, ограничивающим ресурс материала, становится радиационное распухание.

6. Впервые установлено, что увеличение флакса быстрых нейтронов сопровождается увеличением плотности всех преципитатов (выделений и предвыделений) при уменьшении их размеров. При этом объемная доля предвыделений фаз практически не зависит от флакса, тогда как объемная доля более крупных (>~5 нм) выделений фаз снижается с увеличением флакса.

7. Показано, что с увеличением флакса быстрых нейтронов образование крупных выделений G-фазы в сталях ВКУ происходит при более высоких температурах облучения, что наблюдается и для других термически-зависимых процессов (из-за меньшего времени для протекания диффузионных процессов) – РИС, зернограницной сегрегации, распухания.

8. Установлена взаимосвязь фазообразования с другими механизмами радиационной деградации структуры сталей КР и ВКУ вследствие единых процессов миграции и поглощения точечных дефектов. При этом наблюдаются:

- обратная зависимость между плотностями преципитатов и дислокационных петель в сталях КР (при близких условиях облучения);
- прямая зависимость между объемной долей преципитатов и уровнем РИС в сталях КР и ВКУ;
- обратная зависимость между плотностью преципитатов (стоков) и уровнем радиационного распухания в сталях ВКУ.

9. Впервые верифицирована методология прогнозирования радиационного упрочнения сталей КР и ВКУ по структурным параметрам на основе разработанного универсального подхода к выбору коэффициентов барьерной прочности структурных элементов с учетом взаимосвязи между ними, а также степени структурного совершенства преципитатов.

10. Впервые на основе сформированной Базы данных с применением методов машинного обучения разработаны модели, позволяющие с высокой достоверностью предсказывать параметры преципитатов и соответствующее радиационное упрочнение сталей КР в зависимости от состава и условий облучения.

11. Установленные и подтвержденные экспериментально физические закономерности фазообразования и его влияния на служебные характеристики сталей КР и ВКУ в процессе длительной эксплуатации, в том числе за счет восстановительных отжигов, создают научную основу цифрового материаловедения и могут быть использованы при:

- проведении экспресс-оценки прочностных характеристик сталей КР и ВКУ;
- верификации различных моделей радиационной повреждаемости материалов с учетом особенностей фазообразования;
- оптимизации составов существующих и разработке новых радиационно-стойких материалов для перспективных проектов ВВЭР.

Благодарности

Автор выражает большую благодарность Руководителю ОРМИТ КК НБИКС-ПТ д.т.н., проф. Гуровичу Б.А. за развитие в отделении всесторонних исследований реакторных материалов, своему научному консультанту д.т.н., проф. Кулешовой Е.А. за постоянную поддержку и помощь на всех этапах работы, своим коллегам из Отдела аналитических методов исследований и перспективных технологий за предоставление материалов для исследований методом АЗТ, полезные консультации, дружескую поддержку и помощь в работе, а также д.т.н. Ераку Д.Ю. за обоснование и проведение облучательных экспериментов и к.т.н. Журко Д.А. за постановку и проведение механических испытаний.

Приложение А

База данных результатов АЗТ-исследований сталей КР легководных реакторов (собственные и литературные данные)

Курсивом в таблице А.1 указаны данные, не представленные в лит источниках и пересчитанные (для Mn и Cu) Флюенс и флякс указаны для нейтронов с $E > 1$ МэВ. В примечаниях указаны: исследовательские и энергетические реакторы, в которых проводили облучение, цикл облучения (для сталей ВВЭР-440). Для состояний после отжига в столбцах φ и T указаны соответственно продолжительность и температура отжига, а в примечании ID состояния, предшествующего отжигу. Состав кластеров представлен в виде относительных концентраций Ni, Si, Mn, Cu и P с указанием фактически определенного содержания Fe. В случае, если источник не указан – результаты собственных исследований.

Таблица А.1 – Концентрация основных преципитат-образующих элементов (в ат.%) в матрице к началу облучения и параметры образующихся преципитатов в сталях КР

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
1.1	Стали КР ВВЭР-440, облучение в энергетических реакторах (темплеты/трепаны), скорость набора дозы~2,5·10 ⁻¹¹ -5,2·10 ⁻¹⁰ сна/с																				
1.1.1	13,8	1,4	0,024	270	0,15	0,80	0,79	0,03	0,04	6,2	2,0	0,04	13,7	11,2	18,5	36,5	20,1	71,2	145	I2	
1.1.2	10,8	1	0,019	270	0,21	0,78	0,78	0,05	0,04	5,8	2,1	0,04	12,6	11,6	16,3	42,8	16,7	77,8		I2	
1.1.3	11,1	1	0,019	270	0,14	0,74	0,78	0,03	0,04	4,4	2,3	0,03	7,7	5,5	13,1	53,7	19,9	74,0		I2	
1.1.4	12,6	2	0,022	270	0,21	0,81	0,77	0,05	0,05	6,8	2,4	0,06	17,7	14,6	15,3	37,2	15,3	75,8		I2	
1.1.5	17,3	2	0,030	270	0,11	0,34	0,56	0,02	0,04	3,8	2,5	0,04	7,1	9,1	7,4	68,0	8,4	68,5	69	I2	
1.1.6	10,4	2	0,018	270	0,17	0,66	0,71	0,02	0,04	4,8	2,2	0,03	14,6	5,6	11,9	49,3	18,7	79,0		I2	
1.1.7	47,0	5	0,082	270	0,20	0,73	0,72	0,04	0,04	9,8	2,4	0,06	20,7	18,1	21,7	22,8	16,7	73,0	166	I2	

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
1.1.8	31,4	5	0,055	270	0,18	0,69	0,69	0,03	0,04	7,2	2,0	0,05	15,2	16,2	24,2	28,2	16,2	70,7	193	I2	
1.1.9	40,6	5	0,071	250	0,15	0,74	0,68	0,05	0,10	46,3	2,1	0,20	11,1	14,9	20,9	45,1	7,9	80,0		I1	
1.1.10	57,5	6	0,101	270	0,17	0,33	0,60	0,01	0,08	14,0	2,8	0,16	13,8	16,4	10,9	57,9	1,1	54,4		I1	
1.1.11	31,6	6	0,055	270	0,12	0,72	0,74	0,01	0,04	4,5	2,3	0,05	12,9	18,2	16,4	35,1	17,3	70,7		I2	
1.1.12	43,8	7	0,077	270	0,19	0,37	0,69	0,02	0,05	5,5	3,4	0,09	8,1	14,3	6,0	70,2	1,5	56,0		I2	
1.1.13	154,4	8	0,270	270	0,17	0,36	0,63	0,01	0,06	11,9	3,0	0,15	16,3	31,2	8,5	42,2	1,8	57,6		~I1	
1.1.14	68,1	8	0,119	270	0,18	0,36	0,64	0,01	0,04	5,3	3,2	0,08	10,2	22,5	5,7	58,3	3,3	51,6		I2	
1.1.15	64,7	10	0,113	270	0,23	0,98	0,75	0,05	0,10	50,0	2,40	0,36	3,3	4,2	3,7	20,3	3,4			I1	
1.1.16	25,0	30	0,044	270	0,10	0,86	0,80	0,07	0,13	39,0	2,30	0,19							171	I1	[111]
1.1.17	9,0	30	0,016	270	0,10	0,86	0,80	0,07	0,08	3,5	2,30	0,01							139	I2	[328]
1.1.18	18,0	30	0,032	270	0,10	0,86	0,80	0,07	0,08	3,5	2,30	0,01							177	I2	[328]
1.1.19	27,0	30	0,047	270	0,10	0,86	0,80	0,07	0,08	3,5	2,30	0,00							143	I2	[328]
1.2	Стали КР ВВЭР-440, облучение в исследовательских реакторах, скорость набора дозы ~2,3·10⁻⁹–1,3·10⁻⁸ сна/с (в примечании указан цикл облучения)																				
1.2.1	10,9	366	0,014	270	0,15	0,85	0,86	0,04	0,03	4,7	1,3	0,01	11,0	6,1	9,8	3,7	62,2	89,0	36	I3	
1.2.2	14,3	366	0,019	270	0,16	0,83	0,87	0,05	0,03	5,9	1,3	0,01	9,2	10,8	15,4	6,2	52,3	88,7	34	I3	
1.2.3	15,3	366	0,020	270	0,22	0,83	0,78	0,05	0,03	10,1	1,6	0,02	6,5	3,9	10,4	9,1	66,2	84,0	76	I3	
1.2.4	11,4	366	0,015	270	0,21	0,79	0,77	0,05	0,03	7,5	1,3	0,01	6,5	3,9	10,4	9,1	66,2	85,8		I3	
1.2.5	42,9	1011	0,056	270	0,18	0,73	0,73	0,04	0,02	13,7	1,4	0,02	17,6	16,5	17,6	7,7	37,4	86,1	196	I3	
1.2.6	42,9	1011	0,056	270	0,21	0,41	0,69	0,01	0,02	4,7	1,8	0,02	28,7	54,9	6,1	6,1	2,4	77,6	75	I3	

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
1.2.7	28,6	1029	0,038	270	0,18	0,73	0,72	0,04	0,02	11,1	1,3	0,01	15,5	8,6	15,5	5,2	50,0	89,0	83	I3	
1.2.8	40,0	133	0,070	270	0,12	0,94	0,71	0,07	0,11	76,5	2,00	0,32							200	I1	[112]
1.3	Стали КР ВВЭР 440, отжиги 475°С/150 ч (в примечании указано состояние до отжига)																				
1.3.1				475	0,15	0,64	0,64	0,039	0,044	1,5	3,5	0,033	1,3	1,6	1,3	95,7	0,2	58,9		1.1.9+A1	
1.3.2				475	0,15	0,82	0,85	0,047	0,088	1,7	4,3	0,08	2,0	5,4	1,4	90,6	0,5	36,3		1.1.1+A2	
1.3.3				475	0,14	0,83	0,85	0,05	0,06	1,5	4,1	0,05	2,0	5,4	1,5	90,6	0,5	31,7		1.1.3+A2	
1.3.4				475	0,19	0,75	0,76	0,05	0,097	1,4	5,7	0,09	1,9	6,1	1,3	90,1	0,6	18		1.1.7+A2	
1.3.5				475	0,2	0,39	0,72	0,015	0,125	2,1	4,8	0,13	0,5	1,3	0,6	97,5	0,1	15		1.1.12+A2	
1.3.6				475	0,2	0,39	0,67	0,008	0,044	1,9	5	0,12	0,6	1,2	1,0	97,1	0,1	22,1		1.1.14+A2	
1.3.7				475	0,2	0,4	0,71	0,02	0,066	1,3	4,6	0,05	1,2	2,9	0,7	95,1	0,1	26,2		1.1.13+A1	
1.3.8				475	0,25	0,35	0,6	0,009	0,069	1,5	4,1	0,05	1,5	1,5	0,3	96,6	0,1	32,2		1.1.5+A2	
1.3.9				475	0,12	0,94	0,71	0,07	0,11	1	5	0,07								1.2.8+A1	[112]
1.3.10				475	0,10	0,86	0,80	0,07	0,13	1	5	0,07								1.1.16+A1	[328]
2.1	Стали КР PWR с высоким содержанием меди, облучение в энергетических реакторах DR~1,3·10⁻¹⁰–4,3·10⁻¹⁰ сна/с																				
2.1.1	25,0	15	0,044	270	0,53	0,95	0,63	0,02	0,08	30	2,4	0,22	27,5	29,0	36,6	6,9	27,5	86,9		EDF	[286]
2.1.2	66,0	15	0,116	270	0,53	0,95	0,63	0,02	0,08	50	2,6	0,46	27,5	29,0	36,6	6,9	27,5	86,9		EDF	[286]
2.1.3	120,0	15	0,211	270	0,53	0,95	0,63	0,02	0,08	90	3,1	1,40	27,5	29,0	36,6	6,9	27,5	86,9		EDF	[286]
2.1.4	160,0	15	0,281	270	0,53	0,95	0,63	0,02	0,08	11,0	3,1	1,72	27,5	29,0	36,6	6,9	27,5	86,9		EDF	[286]
2.1.5	31,0	10	0,054	290	0,59	1,04	0,51	0,01	0,08	23,0	2,9	0,31	39,9	29,5	17,0	13,5	39,9	61,8	83,7	Japan PWR	[146]
2.1.6	63,0	10	0,111	290	0,59	1,04	0,51	0,01	0,08	26,0	3,1	0,46	39,2	26,9	23,0	11,0	39,2	60,6	114,7	Japan PWR	[146]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
2.1.7	44,0	10	0,077	290	0,64	1,12	0,49	0,02	0,12	19,0	3,4	0,42	38,9	26,3	14,7	20,1	38,9	54,9	65,1	Japan PWR	[146]
2.1.8	18,8	13	0,033	286	0,61	1,02	0,61	0,02	0,08	32,5	2,5	0,27								EDF	[96]
2.1.9	54,7	13	0,096	286	0,61	1,02	0,61	0,02	0,08	54,8	2,5	0,45								EDF	[96]
2.1.10	99,0	13	0,174	286	0,61	1,02	0,61	0,02	0,08	90,3	3,3	1,70								EDF	[96]
2.1.11	0,9	0,1	0,002	276	0,18	0,99	0,73	0,02	0,13	31,0	2,2	0,17	12,2	29,3	11,6	45,1	1,8	67,1		Japan PWR	[285]
2.1.12	44,0	9	0,094	289	0,23	0,72	0,72	0,03	0,12	29,0	2,6	0,28	15,6	23,1	28,7	26,6	6,0	68,1		Japan PWR	[285]
2.1.13	65,0	9	0,139	288	0,20	0,89	0,51	0,02	0,08	20,0	2,7	0,22	16,1	32,0	26,6	20,6	4,7	65,0		Japan PWR	[285]
2.1.14	8,5	7,8	0,018	304	0,10	1,11	0,77	0,09	0,11	11,0	2,20	0,06	0,6	6,3	3,0	88,1	2,0			Belg PWR	[284]
2.1.15	37,0	7,8	0,079	304	0,10	1,11	0,77	0,09	0,11	10,0	2,60	0,09	1,8	7,4	2,7	86,3	1,8			Belg PWR	[284]
2.1.16	59,0	7,8	0,126	304	0,10	1,11	0,77	0,09	0,11	5,5	3,20	0,09	4,4	8,0	3,4	82,4	1,9			Belg PWR	[284]
2.1.17	8,3	8,5	0,018	304	0,10	1,11	0,69	0,09	0,26	20,0	3,20	0,34	0,7	7,8	2,4	87,4	1,7			Belg PWR	[284]
2.1.18	37,0	8,5	0,079	304	0,10	1,11	0,69	0,09	0,26	11,0	3,90	0,34	2,1	7,6	2,4	86,3	1,6			Belg PWR	[284]
2.1.19	51,0	8,5	0,109	304	0,10	1,11	0,69	0,09	0,26	8,5	4,30	0,35	4,1	8,0	3,0	83,0	1,9			Belg PWR	[284]
2.1.20	7,5	20	0,016	320	0,55	1,34	1,22	0,021	0,19	18,0	3,60	0,45								US PWR	[103]
2.1.21	7,5	20	0,016	320	0,54	1,16	1,23	0,034	0,18	22,0	3,40	0,45								US PWR	[103]
2.1.22	7,5	20	0,016	320	0,55	1,13	1,27	0,023	0,17	24,0	3,20	0,39								US PWR	[103]
2.1.23	7,5	20	0,016	320	0,56	1,06	1,21	0,02	0,15	27,0	3,00	0,35								US PWR	[103]
2.1.24	34,0	5,9	0,073	289	0,76	0,93	0,75	0,02	0,123	33,5	2,3	0,225								Japan PWR	[289]
2.1.25	34,0	5,9	0,073	289	0,58	1,07	0,57	0,02	0,14	26,8	2,3	0,165							126	Japan PWR	[289]
2.1.26	56,0	7,3	0,120	289	0,76	0,93	0,75	0,02	0,123	26,7	2,8	0,296							118	Japan PWR	[289]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
2.1.27	56,0	7,3	0,120	289	0,58	1,07	0,57	0,02	0,14	36,7	2,3	0,238							174	Japan PWR	[289]
2.1.28	65,0	8,2	0,139	289	0,81	0,99	0,55	0,02	0,114	32,5	2,5	0,267							162	Japan PWR	[289]
2.1.29	35,0	9,1	0,075	289	0,81	0,99	0,55	0,02	0,114	25,0	2,4	0,182							126	Japan PWR	[289]
2.1.30	47,0	10	0,101	289	0,55	1,10	0,40	0,03	0,114	28,1	2,5	0,221							105	Japan PWR	[289]
2.1.31	31,0	15	0,066	289	0,59	1,05	0,52	0,01	0,079	12,6	2,1	0,064							144	Japan PWR	[289]
2.1.32	58,0	15	0,124	289	0,59	1,05	0,52	0,01	0,079	25,6	2,3	0,156							64	Japan PWR	[289]
2.1.33	58,0	6	0,102	290	0,60	1,36	0,95	0,02	0,20	37,0	3,20	0,635	3,3	4,6	1,7	90,3		30,0	113	US PWR	[102]
2.1.34	58,0	6	0,102	290	0,93	0,57	0,66	0,02	0,09	7,0	2,2	0,035	39,0	24,9	34,2	1,8		50,1	207	US PWR	[102]
2.1.35	36,0	7	0,063	290	0,55	1,20	0,92	0,02	0,20	17,0	3,00	0,240	6,6	7,4	2,9	83,2		36,3	90	US PWR	[102]
2.1.36	36,0	7	0,063	290	0,71	0,40	0,56	0,02	0,08	2,0	2,0	0,008	40,5	17,0	42,1	0,4		31,5	115	US PWR	[102]
2.1.37	17,0	8	0,030	290	0,56	1,27	1,05	0,02	0,20	28,0	2,50	0,229	3,9	4,9	1,7	89,5		24,3	40	US PWR	[102]
2.1.38	34,7	7	0,074	283	0,56	1,13	1,01	0,03	0,20	25,5	2,50	0,209	21,4	25,0	7,7	39,8	6,1	71,5	100	US PWR	[335]
2.1.39	6,6	7	0,014	292	0,56	1,13	1,01	0,03	0,20	8,5	2,50	0,070	26,3	26,8	14,9	29,9	2,1	80,6		US PWR	[335]
2.1.40	31,0	8	0,066	290	0,55	1,03	0,49	0,03	0,11	32,0	2,6	0,29	7,2	8,2	4,1	15,5		63	93	Japan PWR	[470]
2.2	Стали КР PWR (и химические модификации) с высоким содержанием Си, облучение в ИР, скорость набора дозы ~6·10 ⁻⁹ –3·10 ⁻⁷ сна/с																				
2.2.1	250	300	0,380	290	0,91	0,97	0,53		0,21	93	3,3	0,54							296	BR-2	[287]
2.2.2	250	300	0,380	290	1	1,08	0,52		0,21	93	2,9	0,54							427	BR-2	[287]
2.2.3	250	300	0,380	290	0,72	0,97	0,45		0,08	84,2	2,4	0,47							210	BR-2	[287]
2.2.4	250	300	0,380	290	0,72	1,21	0,43		0,15	81,2	2,6	0,45							294	BR-2	[287]
2.2.5	130	10000	0,195	300	0,91	0,97	0,53	0,01	0,21	91,6	2,3	0,58	35,1	23,6	15,7	25,7		60,8	213	BR-2	[287]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
2.2.6	130	10000	0,195	300	1,00	1,08	0,52	0,01	0,21	115	2,3	0,68	37,8	24,6	15,5	22,2		58,6	286	BR-2	[287]
2.2.7	130	10000	0,195	300	0,72	0,97	0,45	0,01	0,09	49	1,8	0,16	39,8	25,1	20,3	14,8		58,7	145	BR-2	[287]
2.2.8	130	10000	0,195	300	0,72	1,21	0,43	0,01	0,17	69	2,2	0,37	34,2	27,4	14,2	24,2		57,2	198	BR-2	[287]
2.2.9	1100	22900	1,660	290	0,80	1,16	0,43		0,28	141	2,9	1,81	37,4	31,9	15,9	14,8		62,0	593	ATR-1	[287]
2.2.10	1100	22900	1,660	290	1,18	1,08	0,54		0,25	73,0	3,9	2,11	46,9	22,5	20,3	10,3		55,4	568	ATR-1	[287]
2.2.11	1100	22900	1,660	290	0,74	1,09	0,44		0,08	152,0	2,7	1,48	40,7	35,6	18,6	5,0		64,9	557	ATR-1	[287]
2.2.12	1100	22900	1,66	290	0,70	0,97	0,42	0,010	0,15	164,0	2,4	1,43	41,3	29,1	20,5	9,1				ATR-1	[160]
2.2.13	32	500	0,056	290	0,59	1,05	0,51	0,08	0,08	20,0	2,2	0,13	38,0	24,3	26,1	11,6		60,4	49,6	Halden	[146]
2.2.14	59	500	0,104	290	0,59	1,05	0,51	0,01	0,08	33,0	2,7	0,37	39,3	24,8	24,8	11,1		60,6	105,4	Halden	[146]
2.2.15	120	500	0,211	290	0,59	1,05	0,51	0,01	0,08	30,0	3,3	0,62	39,1	22,6	29,7	8,6		57,3	170,5	Halden	[146]
2.2.16	3,3	100	0,006	280	1,61	1,14	0,30	0,07	0,07	18,8	1,4	0,03							54,5		[96]
2.2.17	9,8	200	0,017	280	1,61	1,14	0,30	0,07	0,07	62,0	1,5	0,11							104		[96]
2.2.18	42,5	200	0,074	280	1,61	1,14	0,30	0,07	0,07	162,7	1,9	0,58							262		[96]
2.2.19	5,9	1600	0,010	290	0,64	0,98	0,59	0,03	0,14	8,9	2,2	0,05							127,1	JMTR	[151]
2.2.20	15,0	1600	0,026	290	0,64	0,98	0,59	0,03	0,14	52,9	2,3	0,39							148,8	JMTR	[151]
2.2.21	3,2	1800	0,006	290	0,64	0,98	0,59	0,03	0,14	5,8	2,4	0,04							80,6	JMTR	[151]
2.2.22	39	1800	0,068	290	0,64	0,98	0,59	0,03	0,14	80,5	2,7	0,81							182,9	JMTR	[151]
2.2.23	99	1900	0,173	290	0,64	0,98	0,59	0,03	0,14	58,9	3,0	0,82							201,5	JMTR	[151]
2.2.24	42,5	1760	0,061	290	1,65	1,09	0,55	0,03	0,29	165,0	2,8	1,90	54,0	4,4	16,7	23,0	2,0	66,2	244	BR-2	[291]
2.2.25	138	368	0,242	292	0,59	0,87	0,55	0,01	0,16	38,8	3,0	0,49	35,7	20,4	22,4	21,4		61,6	244	ATR-2	[292]

Продолжение таблицы А.1.

[illegible]

Продолжение таблицы А.1.

[illegible]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
2.3.3		168ч		454	0,57	1,19	0,58	0,01	0,24	5	6	0,57								2.2.55+A	[335]
2.3.4		168ч		454	0,56	1,13	1,01	0,03	0,20	2,5	5	0,17								2.1.38+A	[335]
2.3.5		168ч		460	0,79	1,14	0,47	0,03	0,13	2,0	5,0	0,13								2.2.30+A	[293]
2.3.6		30мин		450	0,52	1,10	0,57	0,02	0,14	53	2,6	0,49	11,8	21,1	13,2	53,9	0,0			2.2.58+A	[470]
3.1	Стали КР ВВЭР-1000, облучение в энергетических реакторах DR~2·10 ⁻¹¹ –2·10 ⁻¹⁰ сна/с																				
3.1.1	5,3	0,3	0,009	290	1,12	0,37	0,61	0,01	0,02	3,9	1,2	0,004	47,9	17,2	34,2	0,7	0,0	66,6			
3.1.2	13,3	2	0,023	290	1,53	0,68	0,75	0,00	0,02	5,2	2,2	0,03	44,2	17,4	36,5	1,9	0,5	60,0	96		
3.1.3	4,0	2	0,007	290	1,37	0,80	0,83	0,01	0,01	2,4	1,7	0,01	43,3	24,3	32,0	0,4	0,1	63,6	6		
3.1.4	27,7	4	0,049	290	1,13	0,38	0,67	0,01	0,02	4,7	2,4	0,05	45,9	14,4	38,6	1,2	0,4	73,4	78		
3.1.5	30,0	5	0,053	290	1,73	0,85	0,59	0,01	0,03	48,0	2,2	0,29	43,3	26,8	28,9	0,9	0,1	67,2	145		
3.1.6	33,1	5	0,058	290	1,31	0,33	0,59	0,01	0,04	5,9	2,5	0,05	46,1	9,4	42,2	2,2	0,5	62,6	32		
3.1.7	53,3	5	0,094	290	1,17	0,31	0,58	0,01	0,02	9,2	2,7	0,09	51,2	5,4	42,7	0,8	0,1	48,0	64		
3.1.8	22,3	5	0,039	290	1,87	0,76	0,60	0,01	0,01	32,0	2,0	0,14	45,5	26,2	27,3	0,9	0,1	67,0	89		
3.1.9	46,2	6	0,081	290	1,56	0,67	0,62	0,00	0,03	29,0	2,5	0,27	43,2	19,9	34,1	2,8	0,8	58,4	126		
3.1.10	30,0	6	0,053	290	1,63	0,74	0,62	0,01	0,05	22,0	2,4	0,19	42,8	22,5	31,6	3,1	0,2	67,2	108		
3.1.11	41,7	6	0,073	290	1,53	0,67	0,60	0,01	0,03	19,0	2,6	0,19	43,4	18,8	35,4	2,4	0,8	64,5	126		
3.1.12	42,9	6	0,075	290	1,56	0,66	0,68	0,01	0,02	13,0	2,4	0,11	43,5	14,9	40,8	0,7	0,3	63,6	108		
3.1.13	32,7	8	0,057	290	1,77	0,88	0,69	0,01	0,01	41,9	2,3	0,30	46,3	24,9	28,0	0,7	0,5	58,3			
3.1.14	38,8	8	0,068	290	1,19	0,40	0,68	0,01	0,02	8,7	2,3	0,06	49,3	11,7	36,9	2,1	3,6	56,0	31		
3.1.15	41,2	8	0,072	290	1,93	0,82	0,41	0,00	0,02	55,0	2,5	0,45	52,4	25,9	21,2	0,5	0,4	56,5	159		

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
3.2.14	2,9	114	0,004	130						Не обнаружены										ИР-8	
3.2.15	4,9	171	0,006	400						Не обнаружены										ИР-8	
3.2.16	25,1	343	0,033	400						Не обнаружены										ИР-8	
3.2.17	24,0	1000	0,035	265	1,39	0,40	0,65	0,03	0,06	32,0	1,9	0,12	69,2	12,4	13,7	0,9	3,7		67	BR2	[266]
3.2.18	19,0	1100	0,027	300	1,29	0,37	0,68	0,02	0,04	20,0	1,8	0,06	75,3	10,9	6,5	1,0	6,4		28	BR2	[266]
3.2.19	33	1400	0,048	265	1,61	0,61	0,50	0,01	0,05	124,0	2,1	0,58	58,5	19,3	17,3	3,5	1,3		118	BR2	[266]
3.2.20	26	1500	0,037	300	1,69	0,66	0,52	0,01	0,05	50,0	1,8	0,15	65,8	19,2	9,3	3,1	2,6		55	BR2	[266]
3.2.21	73	3000	0,105	265	1,34	0,37	0,68	0,02	0,05	117,0	2,0	0,52	56,1	11,8	27,8	2,9	1,4		137	BR2	[266]
3.2.22	58	3300	0,084	300	1,26	0,36	0,68	0,02	0,04	35,0	2,0	0,15	58,9	7,2	26,1	1,4	6,4		96	BR2	[266]
3.2.23	85	3600	0,122	265	1,54	0,43	0,55	0,01	0,03	241,0	2,2	1,34	63,7	10,6	23,8	1,2	0,6		311	BR2	[266]
3.2.24	68	3900	0,098	300	1,65	0,64	0,49	0,02	0,05	65,0	2,0	0,29	57,6	11,6	25,7	1,8	3,4		127	BR2	[266]
3.2.25	185	7700	0,266	265	1,26	0,35	0,65	0,01	0,04	247,0	2,3	1,53	52,9	10,6	34,2	1,5	0,9		307	BR2	[266]
3.2.26	193	8100	0,278	265	1,66	0,60	0,49	0,01	0,03	409,0	2,4	2,96	55,2	17,0	26,5	0,7	0,6		512	BR2	[266]
3.2.27	148	8400	0,213	300	1,30	0,37	0,68	0,01	0,05	81,0	2,2	0,46	54,8	8,5	34,7	0,8	1,3		167	BR2	[266]
3.2.28	155	8800	0,223	300	1,63	0,53	0,68	0,01	0,05	107,0	2,3	0,65	61,7	9,1	27,7	1,4	0,0		276	BR2	[266]
3.2.29	13,8	55	0,024	288	1,78	0,61	0,65	0,01	0,07	15,0	1,7	0,04								Ford	[130]
3.2.30	13,8	55	0,024	288	1,26	0,35	0,59	0,01	0,05	10,0	1,7	0,03								Ford	[130]
3.2.31	13,7	29	0,018	288	1,19	0,35	0,59	0,01	0,04	29,45	2,0	0,12								Ford	[150]
3.2.32	54,3	171	0,071	288	1,19	0,35	0,59	0,01	0,04	46,28	2,1	0,22							94	Каналы ОС	[150]
3.2.33	85,1	171	0,112	288	1,19	0,35	0,59	0,01	0,04	75,72	2,2	0,39							140	Каналы ОС	[150]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _b , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
3.2.34	18,3	171	0,024	288	1,69	0,61	0,65	0,01	0,06	12,62	1,8	0,04							76	Каналы ОС	[150]
3.2.35	29,1	171	0,038	288	1,69	0,61	0,65	0,01	0,06	67,31	2,0	0,28							87	Каналы ОС	[150]
3.2.36	38,9	171	0,051	288	1,69	0,61	0,65	0,01	0,06	109,38	2,2	0,61							105	Каналы ОС	[150]
3.2.37	65,7	171	0,086	288	1,69	0,61	0,65	0,01	0,06	122,00	2,1	0,57							260	Каналы ОС	[150]
3.2.28	66,3	171	0,087	288	1,90	0,66	0,53	0,01	0,04	122,0	2,1	0,57	42,1	22,8	31,4	3,4	0,3		260	Каналы ОС	
3.3	Стали КР ВВЭР-1000, отжиги 450–565°С 2–100 ч (в примечании указано состояние до отжига)																				
3.3.1		100ч		565	1,75	0,84	0,64	0,00	0,00	Не обнаружены										3.1.13+A	
3.3.2		100ч		565	1,69	0,82	0,53	0,01	0,02	Не обнаружены										3.1.16+A	
3.3.3		2ч		490	1,76	0,72	0,61	0,01	0,05	Не обнаружены										3.1.10+A	
3.3.4		10ч		530	1,77	0,79	0,64	0,01	0,05	Не обнаружены										3.1.10+A	
3.3.5		2ч		450	1,69	0,81	0,65	0,009	0,06	Наличие кластеров										3.2.37	[150]
3.3.6		24ч		450	1,69	0,81	0,65	0,009	0,06	Не обнаружены										3.2.37	[150]
3.3.7		2ч		450	1,19	0,35	0,59	0,01	0,04	Наличие кластеров										3.2.33	[150]
3.3.8		24ч		450	1,19	0,35	0,59	0,01	0,04	Не обнаружены										3.2.33	[150]
4.1	Стали КР PWR с низким содержанием меди, облучение в энергетических реакторах DR~6·10 ⁻¹¹ –3,5·10 ⁻¹⁰ сна/с																				
4.1.1	75,0	9	0,161	288	0,22	1,04	0,58	0,01	0,06	6,3	3,0	0,09	21,1	22,9	50,8	5,0	0,1	63		Jap PWR	[285]
4.1.2	63,9	15	0,137	284	1,50	1,25	0,41	0,01	0,05	43,0	2,5	0,40	49,4	35,1	14,2	1,0	0,3	59	315	Swedish PWR	[265]
4.1.3	37,0	20	0,065	288	0,69	0,95	0,54	0,01	0,05	13,5	2,3	0,03	40,2	24,1	32,1	1,2	2,4			EDF	[153]
4.1.4	76,0	20	0,133	288	0,78	1,05	0,60	0,01	0,05	29,6	2,6	0,08	40,2	24,1	32,1	1,2	2,4			EDF	[153]
4.1.5	56,0	20	0,098	288	0,80	1,13	0,48	0,01	0,05	19,1	2,4	0,04	40,2	24,1	32,1	1,2	2,4			EDF	[153]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
4.1.6	17,0	20	0,030	288	0,80	0,98	0,60	0,01	0,05	4,3	2,1	0,01	40,2	24,1	32,1	1,2	2,4			EDF	[153]
4.1.7	8,7	13	0,019	286	0,38	0,86	1,00	0,03	0,03	4,8	2,0	0,02								EDF	[96]
4.1.8	26,0	13	0,056	286	0,38	0,86	1,00	0,03	0,03	13,0	2,3	0,09								EDF	[96]
4.1.9	34,1	13	0,073	286	0,38	0,86	1,00	0,03	0,03	13,0	2,2	0,08								EDF	[96]
4.1.10	11,4	13	0,024	286	0,51	1,10	0,36	0,03	0,03	7,2	2,4	0,02								EDF	[96]
4.1.11	34,7	13	0,074	286	0,51	1,10	0,36	0,03	0,03	8,9	2,2	0,06								EDF	[96]
4.1.12	46,4	13	0,099	286	0,51	1,10	0,36	0,03	0,03	19,4	2,7	0,20								EDF	[96]
4.1.13	68	15	0,146	284	1,50	1,11	0,42	0,02	0,07	41,9	2,7	0,43	49,5	32,9	13,4	3,5	0,7			Swedish PWR	[290]
4.1.14	46	15	0,098	284	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	32,0	2,6	0,29	58,1	29,1	11,6	1,2		57,0	239	Swedish PWR	[147]
4.1.15	43,4	13	0,093	284	1,50	0,94	0,41	0,05	0,05	35,1	2,6	0,36	32,7	46,2	15,4	1,9	3,8			Swedish PWR	[288]
4.1.16	63,9	15	0,137	284	1,50	0,94	0,41	0,05	0,05	29,7	2,9	0,40	30,8	46,2	17,3	1,9	3,8	63,5		Swedish PWR	[288]
4.1.17	60,3	15	0,129	284	1,43	1,12	0,26	0,03	0,03	38,7	2,8	0,31	34,5	46,1	15,4	0,2	3,8	67,0		Swedish PWR	[288]
4.1.18	33	17	0,071	284	1,58	1,03	0,28	0,03	0,04	34,2	2,5	0,27	36,0	47,1	13,9	0,3	2,8			Swedish PWR	[288]
4.1.19	13	13	0,028	286	0,89	0,86	0,26	0,04	0,04	2,8	2,5	0,00							49,6	JPWR	[203] [369]
4.1.20	34	13	0,073	286	0,89	0,86	0,26	0,04	0,04	4,3	2,1	0,02							46,5	Japan PWR	[203]
4.1.21	82	13	0,175	286	0,89	0,86	0,26	0,04	0,04	27,0	2,2	0,15							102,3	Japan PWR	[203]
4.1.22	120	13	0,257	286	0,89	0,86	0,26	0,04	0,04	23,0	2,6	0,20							133,3	Japan PWR	[203]
4.1.23	75	8,80	0,161	289	0,59	1,05	0,46	0,01	0,044	7,4	2,5	0,063							114,8	Japan PWR	[289]
4.1.24	40	9,00	0,086	289	0,59	1,05	0,46	0,01	0,044	5,2	2,3	0,032							90,2	Japan PWR	[289]

Продолжение таблицы А.1.

[illegible]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
4.2.12	15	1600	0,026	290	0,61	1,08	0,37	0,01	0,04	4,1	2,2	0,02							37,2	JapanMTR	[151]
4.2.13	34	1800	0,060	290	0,61	1,08	0,37	0,01	0,04	11,8	2,4	0,09							55,8	JapanMTR	[151]
4.2.14	99	1900	0,174	290	0,61	1,08	0,37	0,01	0,04	23,0	2,8	0,25							99,2	JapanMTR	[151]
4.2.15	40,9	1690	0,059	290	0,65	1,23	0,48	0,02	0,04	6,4	3,2	0,11	43,2	38,3	0,0	0,6	20,3	80,1	24	BR-2	[291]
4.2.16	43,8	1810	0,063	290	0,75	1,07	0,60	0,06	0,06	12,1	2,4	0,09	42,9	55,2	17,1	1,9	42,9	82,1	66	BR-2	[291]
4.2.17	52,1	2150	0,075	290	0,69	1,07	0,48	0,03	0,04	5,1	2,8	0,06	50,0	48,1	26,0	1,9	28,8	83,3	35	BR-2	[291]
4.2.18	54,0	2230	0,078	290	0,69	1,26	0,50	0,02	0,05	8,3	3,4	0,17	55,0	44,3	29,0	0,7	12,9	80,8	29	BR-2	[291]
4.2.19	93,4	2480	0,134	290	0,69	1,24	0,53	0,02	0,04	19,6	2,8	0,23	54,1	44,6	36,0	1,3	9,3	77,7	54	BR-2	[291]
4.2.20	20	230	0,035	290	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	40,0	1,6	0,09	50,0	37,4	9,1	12,6			176,7	Halden	[147]
4.2.21	64	380	0,112	290	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	59,0	2,0	0,25	61,7	34,2	13,7	4,1		58,5	291,4	Halden	[147]
4.2.22	138	368	0,242	292	0,61	0,55	0,51	0,02	0,04	19,5	2,3	0,14	76,6	20,1	63,7	3,3		63,1	118	ATR-2	[292]
4.2.23	138	368	0,242	292	0,47	0,88	0,51	0,02	0,04	8,0	2,6	0,07	62,3	35,4	60,4	2,2		62,3	151	ATR-2	[292]
4.2.24	138	368	0,242	292	0,92	0,99	0,94	0,01	0,03	37,8	2,5	0,31	68,6	30,4	56,0	0,9		59,1	144	ATR-2	[292]
4.2.25	138	368	0,242	292	0,79	1,06	0,79	0,02	0,03	31,8	2,4	0,25	70,7	28,7	57,5	0,6		65,8	206	ATR-2	[292]
4.2.26	140	360	0,210	290	0,19	1,34	0,46	0,04	0,04	18,3	2,2	0,11	37,7	60,5	42,8	1,9		65,1	138	ATR-2	[32]
4.2.27	140	360	0,210	290	0,24	0,24	0,49	0,05	0,05	9,2	2,3	0,08	69,7	27,4	88,0	2,8		58,2	100	ATR-2	[32]
4.2.28	140	360	0,210	290	0,75	0,80	0,46	0,03	0,03	24,2	2,6	0,29	69,5	29,3	48,6	1,2		65,5	172	ATR-2	[32]
4.2.29	140	360	0,210	290	1,62	1,23	0,46	0,05	0,05	134,0	2,2	0,89	66,5	32,6	22,9	1,0		63,4	291	ATR-2	[32]
4.2.30	140	360	0,210	290	1,80	0,24	0,47	0,05	0,05	50,7	2,5	0,42	91,3	7,2	41,7	1,4		64,3	235	ATR-2	[32]
4.2.31	140	360	0,210	290	3,39	0,06	0,40	0,06	0,06	65,3	2,2	0,44	97,3	1,5	28,2	1,2		58,2	169	ATR-2	[32]

Продолжение таблицы А.1.

[illegible]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
4.2.52	129,3	501	0,226	290	0,55	1,10	0,41	0,05	0,05	7,0	3,7	0,18								JapanMTR	[295]
4.2.53	110	230	0,193	320	1,57	1,13	0,33	0,02	0,02	195,0	3,0	2,82	52,6	35,6	11,8	0,0	0,0	49,6		ATR	[167]
4.2.54	140	360	0,186	290	1,44	1,15	0,35	0,00	0,03	75,0	2,2	0,42	54,5	23,4	19,7	1,6	0,8	46,3		ATR-2	[149]
4.2.55	550	12000	0,690	286	0,44	1,49	0,32	0,01		260	3,1	4,1	34,2	44,9	20,9					ATR	[352]
4.2.56	760	20000	0,950	386	0,51	1,37	0,41	0,01		47	5,1	3,3	34,9	44,1	21,1					ATR	[352]
4.2.57	550	12000	0,690	286	0,84	1,42	0,20	0,0		370	2,9	4,7	32,6	43,6	23,7					ATR PM- HIP	[352]
4.2.58	760	20000	0,950	386	0,77	1,54	0,14	0,0		86	4,5	4,1	33,5	42,8	23,6					ATR PM- HIP	[352]
4.3	Стали КР PWR с низким содержанием меди, отжиги 390–500°C (в примечании указано состояние до отжига)																				
4.3.1	30мин			450	1,50	1,11	0,42	0,02	0,07	37,0	3,8	1.10	50,3	31,4	13,9	3,9	0,5	61,8		4.1.13	[290]
4.3.2	10мин			500	1,50	1,11	0,42	0,02	0,07	54,0	2,6	0.50	58,4	23,6	15,2	2,5	0,2	56,1		4.3.1	[290]
4.3.3	30 ч			390	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	63,0	1,8	0.37	48,8	41,7	5,9	3,7				4.2.21	[297]
4.3.4	24 ч			400	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	56,0	1,6	0.41	52,5	39,6	4,6	3,3				4.2.21	[297]
4.3.5	24 ч			410	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	6,0	1,5	0.25	18,4	16,2	0,0	65,4				4.2.21	[297]
4.3.6	24 ч			425	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	2,0	1,4	0.02	13,7	12,6	0,8	73,0				4.2.21	[297]
4.3.7	24 ч			455	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	0,6	1,3	0.01	9,9	11,7	0,0	78,4				4.2.21	[297]
4.3.8	24 ч			445	1,49	1,10	0,28	0,02	0,05	16,0	3,5	0.31	51,0	40,0	7,0	1,7				4.1.14	[297]
4.3.9	1 нед			425	1,70	1,40	0,40	0,01	0,00	118,0	2,8	1.43	54,0	36,0	10,0					4.2.37	[167]
4.3.10	7 нед			425	1,70	1,40	0,40	0,01	0,00	21,9	3,3	0.38	54,0	38,0	8,0					4.2.37	[167]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	T, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _b ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
4.3.11	17нед			425	1,70	1,40	0,40	0,01	0,00	3,0	4,3	0.10	54,0	39,0	7,0					4.2.37	[167]
4.3.12	29нед			425	1,70	1,40	0,40	0,01	0,00	1,4	5,6	0.11	42,0	41,0	17,0					4.2.37	[167]
4.3.13	1 нед			425	0,71	0,87	0,43	0,010	0,00	Наличие кластеров										4.2.35	[56]
4.3.14	7 нед			425	0,71	0,87	0,43	0,010	0,00	Не обнаружены										4.2.36	[56]
5.1	Перспективные стали КР ВВЭР, облучение в исследовательских реакторах																				
5.1.1	61,7	303	0,081	290	0,62	0,40	0,61	0,01	0,02	16,0	2,2	0,09	34,0	17,0	47,6	1,3	0,1	63,3	50	ИР-8	
5.1.2	57,0	309	0,075	290	0,64	0,92	0,62	0,01	0,00	18,0	2,2	0,11	33,0	23,4	37,8	0,3	5,7	68,0		ИР-8	
5.1.3	58,9	309	0,077	290	0,34	0,40	0,61	0,00	0,02	6,1	1,8	0,03	37,1	12,3	49,6	0,6	0,3	59,4	98	ИР-8	
5.1.4	30,3	469	0,040	400	5,39	0,51	0,25	0,01	0,03	1,9	3,6	0,05	53,5	34,5	10,4	1,2	0,4	44,6		ИР-8	
5.1.5	65,7	1566	0,086	400	5,10	0,51	0,28	0,01	0,03	2,5	3,7	0,08	59,2	24,0	13,3	1,1	2,4	3,7		ИР-8	
5.1.6	9,7	450	0,013	330	5,26	0,03	0,11		0,02	Не обнаружены										ИР-8	
5.1.7	65,7	1570	0,086	400	5,26	0,03	0,11		0,02	Не обнаружены										ИР-8	
5.2	Химически модифицированные стали КР РWR и ВВЭР с низким содержанием Си, облучение в ИР																				
5.2.1	140	360	0,186	290	3,17	1,24	0,45	0,01	0,04	212,0	2,5	1,73	59,0	26,8	12,5	1,4	0,2			ATR-2	[149]
5.2.2	140	360	0,186	290	3,39	0,21	0,38	0,00	0,04	115,0	2,2	0,60	72,3	5,1	20,6	1,7	0,3			ATR-2	[149]
5.2.3	140	360	0,186	290	3,54	0,05	0,07	0,00	0,02	70,0	2,0	0,29	92,5	1,4	5,3	0,7	0,2	42,0		ATR-2	[149]
5.2.4	57,2	2360	0,082	290	1,47	1,11	0,58	0,01	0,04	40,2	2,4	0,29	50,4	21,3	23,8	0,8	3,6	74,3	107	BR-2	[291]
5.2.5	91,4	2460	0,132	290	1,52	1,11	0,48	0,03	0,04	80,3	2,2	0,45	48,9	27,3	22,0	0,7	1,1	71,2	189	BR-2	[291]
5.2.6	91,4	2460	0,132	290	2,71	3,90	0,32	0,01	0,07	234,0	2,6	2,15	50,3	43,5	4,5	0,2	1,4	54,0		BR-2	[291]
5.2.7	91,4	2460	0,132	290	1,49	0,76	0,53	0,02	0,04	50,5	2,2	0,28	49,8	17,3	30,6	0,8	1,6	74,0		BR-2	[291]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
5.2.8	62,9		0,091		0,69	0,02	0,48	0,00	0,05	Не обнаружены										BR-2	[291]
5.2.9	47,8	1980	0,069	290	0,73	0,56	0,58	0,03	0,05	2,6	2,6	0,02	46,0	15,3	27,3	1,4	10,0	79,1	40	BR-2	[291]
5.2.10	63,7	2630	0,092	290	0,63	0,59	0,50	0,02	0,05	3,4	3,0	0,05	37,5	19,5	25,3	0,5	17,2	77,7	52	BR-2	[291]
5.2.11	95,9	2580	0,138	290	0,60	0,54	0,51	0,01	0,04	8,6	2,8	0,10	42,0	15,6	31,7	0,7	10,0	72,8	78	BR-2	[291]
5.2.12	83,2	275	0,146	267	0,03	0,34	0,59	0,02	0,06	38,3	2,0	0,24	30,4	21,7	27,2	13,0	7,6	90,8	120	HFR, Petten	[360]
5.2.13	93,6	275	0,164	280	1,04	0,32	0,51	0,01	0,07	121,6	2,5	1,45	53,5	12,4	25,9	7,1	1,2	83,0	166	HFR, Petten	[360]
5.2.14	103,9	275	0,182	287	1,86	0,29	0,45	0,01	0,05	145,4	2,9	2,49	57,6	12,0	25,8	4,1	0,5	78,3	277	HFR, Petten	[360]
5.2.15	122,3	275	0,214	271	1,12	1,21	0,70	0,01	0,06	277,1	2,6	3,38	43,8	27,2	24,7	3,8	0,4	76,5	279	HFR, Petten	[360]
5.2.16	117,2	275	0,205	267	1,93	1,04	0,68	0,02	0,05	419,1	2,4	4,29	46,0	27,2	23,8	2,6	0,4	76,5	459	HFR, Petten	[360]
5.2.17	117,9	275	0,206	280	1,95	1,06	1,06	0,01	0,05	408,9	2,5	4,37	47,5	22,1	27,9	2,0	0,4	75,6	450	HFR, Petten	[360]
5.2.18	39,0	10000	0,059	290	3,25	0,33	0,41			59,50	1,8	0,21	73,1	0,0	26,9	0,0	0,0	82,3	47	HANARO	[471]
6.2	Модельные сплавы, облучение в исследовательских реакторах																				
6.2.1	70	9500	0,105	300	0,68	0,83	0,01	0,09	0,09	88,2	1,4	0,13							109	BR2	[200]
6.2.2	70	9500	0,105	300	0,71	0,83	0,01	0,09	0,01	81,1	1,6	0,17							126	BR2	[200]
6.2.3	70	9500	0,105	300	0,01	0,01	0,01		0,10	10,0	2,2									BR2	[200]
6.2.4	70	9500	0,105	300	0,01	0,01	0,02		0,28	50,0	2,5									BR2	[200]
6.2.5	70	9000	0,105	300	0,57	0,98	0,01		0,07	10,0	2,1	0,05	11,1	27,1		61,8				BR2	[152]
6.2.6	36	9000	0,054	300	0,57	0,98	0,01		0,07	50,0	1,4	0,07	17,5	21,9		60,6				BR2	[152]
6.2.7	72	9000	0,108	300	0,57	0,98	0,01		0,07	80,0	1,6	0,17	21,9	16,3		61,9				BR2	[152]
6.2.8	24,1	150	0,032	300					0,09	8,0	2,6	0,07				100				BR2	[140]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °C	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат.%					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f ,%	Состав кластеров, ат.%						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
6.2.9	24,1	150	0,032	300	0,73	1,12				38,0	1,6	0,08								BR2	[140]
6.2.10	24,1	150	0,032	300	0,57	0,98	0,01	0,07	0,07	46,0	1,6	0,18								BR2	[140]
6.2.11	69,3	8600	0,104	300					0,09	8,0	2,4	0,06				100				BR2	[140]
6.2.12	69,3	8600	0,104	300	0,73	1,12				77,0	1,4	0,11								BR2	[140]
6.2.13	69,3	8600	0,104	300	0,57	0,98	0,01	0,07	0,07	90,0	1,4	0,41								BR2	[140]
6.2.14	34,6	9000	0,052	300					0,09	13,0	1,4	0,02				100				BR2	[140]
6.2.15	34,6	9000	0,052	300	0,73	1,12				1,0	1,4	0,00								BR2	[140]
6.2.16	34,6	9000	0,052	300	0,57	0,98	0,01	0,07	0,07	50,0	1,6	0,11	17,5	21,9		60,6				BR2	[140]
6.2.17	17,5	9500	0,026	300					0,09	17,0	1,4	0,04								BR2	[140]
6.2.18	130,6	9500	0,196	300					0,09	13,0	2,2	0,07	0,0	0,0		100				BR2	[140]
6.2.19	17,5	9500	0,026	300	0,73	1,12				1,0	1,4	0,00								BR2	[140]
6.2.20	130,6	9500	0,196	300	0,73	1,12				69,0	1,6	0,15								BR2	[140]
6.2.21	17,5	9500	0,026	300	0,57	0,98	0,01	0,07	0,07	10,0	1,8	0,03	11,1	27,1		61,8				BR2	[140]
6.2.22	24,1	150	0,032	290	0,71	0,83	0,01	0,01	0,01	38,0	1,6	0,08								BR2	[79]
6.2.23	69,3	8600	0,104	290	0,71	0,83	0,01	0,01	0,01	77,0	1,4	0,11								BR2	[79]
6.2.24	130,6	9500	0,196	290	0,71	0,83	0,01	0,01	0,01	69,0	1,6	0,15								BR2	[79]
6.2.25	5,4	600	0,007	290					0,44	16,0	3,3	0,30				100				LVR-15	[143]
6.2.26	5,4	600	0,007	290			0,40		0,44	16,6	3,2	0,29			1,4	98,6				LVR-15	[143]
6.2.27	5,4	600	0,007	290	0,57	1,42			0,44	62,4	2,7	0,66	22,8	20,3		57,0				LVR-15	[143]
6.2.28	5,4	600	0,007	290	0,57				0,44	19,0	3,2	0,33	13,5			86,5				LVR-15	[143]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
6.2.29	5,4	600	0,007	290	0,76	1,42			0,44	74,8	2,8	0,84	26,7	23,3		50,0				LVR-15	[143]
6.2.30	17	1350	0,023	288	1,71					15,0	1,90	0,05							130	LVR-15	[155]
6.2.31	17	1350	0,023	288		1,02				140,0	1,60	0,30							220	LVR-15	[155]
6.2.32	1780	21595	1,370	80		0,50	0,53			120,0	1,00	0,06								ATR	[282]
6.2.33	1780	21595	1,370	80		0,50	0,53			67,0	1,0	0,03								ATR	[282]
6.4	Ионное облучение (в столбце флакс указана скорость набора дозы в единицах 10⁻⁶ сна/с)																				
6.4.1	20,0	0,3	0,030						0,80	28,6	3,6	0,67								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.2	200,1	3,2	0,300						0,80	32,6	3,6	0,76								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.3	733,7	12	1,100						0,80	28,3	3,6	0,69								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.4	2001	32	3,000						0,80	32,9	3,5	0,73								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.5	20,0	0,3	0,030			1,05			0,78	62,8	2,7	0,73								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.6	200,1	3,2	0,300			1,05			0,78	66,4	2,8	0,77								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.7	733,7	12	1,100			1,05			0,78	97,6	2,6	0,88								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
6.4.8	2001	32	3,000			1,05			0,78	166,0	2,3	1,10								Fe ²⁺ , 70МэВ	[221]
2.4.1	2668	150	4,000	290	0,73	1,19	0,42		0,09	34,3	3,6	0,65	47,0	29,3	22,9	0,8				Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
2.4.2	2668	150	4,000	290	1,22	1,12	0,54		0,23	101,1	3,3	2,05	50,2	20,9	20,4	8,5				Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
2.4.3	2668	150	4,000	290	3,05	0,98	0,43		0,250	38,2	4,4	2,69								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
2.4.4	133,4	34	0,200	290	0,70	1,21	0,44		0,15	34,2	2,02	0,13	36,2	23,1	18,5	22,2				Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
2.4.5	2668	150	4,000	290	0,73	1,19	0,42		0,09	32,6	4,05	0,91								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
2.4.6	133,4	34	0,200	290	1,06	1,17	0,54		0,26	74,9	2,28	0,46	36,0	18,0	16,3	29,7				Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
2.4.7	2668	150	4,000	290	1,22	1,12	0,54		0,23	33,3	4,7	1,97								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]

Продолжение талицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
2.4.8	2668	150	4,000	290	3,05	0,98	0,43		0,250	22,2	5,8	3,63								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
2.4.9	200,1	2	0,300	290	0,18	1,04	0,36	0,01	0,14	45,0	2,2	0,22	18,0	43,0	15,0	24,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.10	2001	20	3,000	290	0,18	1,04	0,36		0,15	74,0	2,2	0,39	19,0	46,0	16,0	19,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.11	200	2	0,300	290	0,72	1,15	0,39	0,01	0,21	99,0	2,4	0,65	32,0	35,0	13,0	20,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.12	200	2	0,300	290	0,78	1,10	0,46	0,01	0,10	68,0	2,0	0,28	38,0	34,0	18,0	10,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.13	2001	20	3,000	290	0,91	0,98	0,31		0,14	151,0	2,2	0,80	44,0	32,0	13,0	11,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.14	2001	20	3,000	290	0,75	1,15	0,39		0,21	231,0	2,2	1,27	37,4	36,4	15,2	11,1				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.15	2001	20	3,000	290	0,79	1,12	0,79		0,10	132,5	2,2	0,63	42,0	31,0	21,0	6,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.16	200,1	2	0,300	290	0,97	0,99	0,33	0,02	0,16	145,0	2,0	0,68	43,0	32,0	12,0	13,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.17	200,1	2	0,300	290	0,60	1,40	0,84	0,02	0,15	94,5	2,2	0,50	27,0	37,0	23,0	13,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.18	2001	20	3,000	290	0,60	1,44	0,84		0,15	160,0	2,2	0,83	29,0	35,0	26,0	10,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[220]
2.4.19	667	250	1,000	290	0,74	1,04	0,24	0,005	0,11	240,0	1,4	0,36								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[300]
2.4.20	667	250	1,000	350	0,74	1,03	0,24	0,005	0,20	84,0	1,5	0,14								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[300]
4.4.1	2668	150	4,000	290	0,19	1,31	1,21		0,04	6,6	4,0	0,58								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
4.4.2	2668	150	4,000	290	1,82	1,28	0,51		0,05	46,0	3,7	3,52								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
4.4.3	2668	150	4,000	290	3,10	0,26	1,31		0,04	57,0	4,0	3,41								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
4.4.4	2668	150	4,000	290	3,51	0,08	0,43		0,05	14,8	5,3	0,73								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
4.4.5	2668	150	4,000	290	3,20	0,98	1,26		0,05	90,2	3,9	4,17								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
4.4.6	2668	150	4,000	290	3,23	1,26	0,63		0,05	109,8	4,3	3,77								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[160]
4.4.7	2668	150	4,000	290	0,19	1,31	1,21		0,04	5,6	4,0	0,58								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
4.4.8	2668	150	4,000	290	1,82	1,28	0,51		0,05	48,5	5,0	2,40								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]

Продолжение таблицы А.1.

ID	F, 10 ²² м ⁻²	φ, 10 ¹⁴ м ⁻² с ⁻¹	Доза, сна	Т, °С	Концентрация элементов в матрице к началу облучения, ат. %					N _d , 10 ²² м ⁻³	D, нм	V _f , %	Состав кластеров, ат. %						Δσ ₀₂	Примечание	Источник
					Ni	Mn	Si	P	Cu				Ni	Mn	Si	Cu	P	Fe			
4.4.9	2668	150	4,000	290	3,10	0,26	1,31		0,04	59,0	4,8	3,95								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
4.4.10	2668	150	4,000	290	3,51	0,08	0,43		0,05	10,8	5,3	0,73								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
4.4.11	2668	150	4,000	290	3,20	0,98	1,26		0,05	66,2	5,5	4,51								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
4.4.12	2668	150	4,000	290	3,23	1,26	0,63		0,05	47,3	5,7	3,83								Fe ⁺ , 6,4МэВ	[190]
4.4.13	66,7		0,100	300	0,87	1,11	0,52	0,026	0,01	75,0	2,04	0,41	38,9	38,2	20,8	2,1	3,5			Fe ²⁺ , 5 МэВ	[299]
4.4.14	66,7		0,100	300	0,87	1,08	0,61	0,006	0,01	141,0	1,92	0,48	37,8	36,3	25,2	0,8	0,8			Fe ²⁺ , 5 МэВ	[299]
4.4.15	200,1	2	0,300	290	0,54	1,08	0,45	0,01	0,07	31,0	2,0	0,15	34,0	37,0	22,0	7,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[167]
4.4.16	2001	20	3,000	290	0,52	1,15	0,46		0,07	73,5	2,2	0,39	33,0	43,0	18,0	6,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[167]
4.4.17	200,1	2	0,300	290	0,62	1,30	0,62	0,01	0,02	21,0	2,0	0,09	28,0	37,0	35,0	0,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[167]
4.4.18	2001	20	3,000	290	0,70	1,31	1,09		0,02	58,0	1,6	0,10	31,9	42,9	25,3	0,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[167]
4.4.19	2001	20	3,000	290	1,62	1,07	0,23		0,03	179,0	2,0	0,71	22,4	64,7	12,9	0,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[167]
4.4.20	200,1	2	0,300	290	1,58	1,12	0,26	0,01	0,04	92,0	2,0	0,35	57,6	32,3	10,1	0,0				Fe ²⁺ , 70МэВ	[167]

Примечания:

1. BR-2 – Belgian reactor бельгийский исследовательский реактор
2. ATR – advanced test reactor в национальной лаборатории Idaho, США
3. JMTR – исследовательский реактор в Японии
4. KUR – Kyoto University Reactor – исследовательский реактор в Киото, Япония
5. HFR Petten – исследовательский реактор в, Нидерланды
6. Halden – исследовательский реактор в Халдене, Норвегия
7. Ford – исследовательский реактор в Мичигане, США
8. LVR-15– исследовательский реактор в институте ядерных исследований Реж (NRI Rez), Чехия

Таблица А.2 – Параметры преципитатов в сталях ВКУ ВВЭР и PWR (собственные и литературные данные). DR-скорость набора дозы

ID	Материал	Элемент ВКУ	Реактор	Доза, сна	Т, °С	DR, сна/с, 10 ⁻⁸	Параметры преципитатов												Ис- точ- ник	
							Суммарно			Ni-Al-Cu(-Ti) предвыделения			Ni-Si(-Ti)							
													предвыделения			выделения				
N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %						
1	X18H10T Нейтронное облучение																			
1.1	X18H10T	чехол КНИ	ВВЭР 440	7,9	280	9,5	124	2,5	1,2	65,8	3,3	1,6	63	3,1	1,3	3,2	5,2	0,3		
1.2	X18H10T	выгородка		14,4	295	1	103	2,5	1,0	81,9	3,3	1,9	77	3,2	1,5	5,2	5,0	0,4		
1.3	X18H10T	выгородка		43,0	285	3,2	81	2,6	0,9	124,2	2,9	2,0	123	2,9	1,9	0,8	5,7	0,1		
1.4	X18H10T	граненый пояс		15,7	315	1,3	134	2,5	1,3	33,9	4,7	2,1	24	3,1	0,5	10,4	6,6	1,6		
1.5	08X18H10T	чехол КНИ	ВВЭР-1000	12– 14	320	11	101	2,9	1,3	53,9	3,9	1,8	49	3,6	1,2	4,8	5,5	0,5		
1.6	X18H10T	сборка Э-65 БОР-60	БОР-60	30,0	390	7,9											12,7			
1.7	X18H10T			41,0	350	7,9												5,0		
1.8	X18H10T			100,0	345	9,5												14,3		
1.9	X18H10T			130,0	342,5	9,0	24	3,0	0,3	1,9	15,3	4,1					1,9	15,3	4,1	
1.10	X18H10T			145,0	340	9,0	52	3,2	0,8	5,2	10,6	3,2				5,2	10,6	3,2		
1.11	X18H10T		СМ+БОР- 60	10,3	330	32	129	2,3	0,9	41,8	3,3	1,1	36	2,8	0,5	5,3	5,3	0,6		

Продолжение таблицы А.2.

ID	Материал	Элемент ВКУ	Реактор	Доза, сна	Т, °С	DR, сна/с, 10 ⁻⁸	Параметры преципитатов												Ис-точник
							Суммарно			Ni-Al-Cu(-Ti) предвыделения			Ni-Si(-Ti)						
													предвыделения			выделения			
N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %								
1.12	X18H10T		БОР-60	46,0	340	95	96	2,7	0,8	40,8	4,3	1,4	31	3,3	0,5	10,1	5,9	0,8	
1.13	X18H10T			29,0	452	32	31	4,1	1,4	1,4	10,3	0,6				1,4	10,3	0,6	
1.14	08X16H20M2T			29,0	425	32	48	3,1	0,7	4,8	1,4	12,0				4,8	12,0	1,4	
1.15	10X16H25M2T			29,0	425	32	21	3,1		5,0	5,9	20,0				5,0	20,0	5,9	
1.16	08X16H20M2T		СМ+БОР-60	10,3	330	32	129	2,3	0,9	9,8		7,9				9,8		7,9	
2.1	AISI 304L	стержни управления	Swedish BWR	3,6	288	13	32	2,6	0,3	31	2,5	0,3	1,8	4,6	0,1				[308]
2.2				5,9	288	16	38	3,0	0,6	33	2,7	0,3	5,1	4,6	0,3				[308]
2.3				5,5	288	16	14	2,4	0,1	0			14,0	2,4	0,1				[308]
2.4				7,7	288	22	52	3,0	0,8	44	2,8	0,5	8,4	4,3	0,4				[308]
2.5				13	288	32	77	3,5	2,2	59	3,0	0,8	18,0	5,3	1,4				[308]
2.6	AISI 304	выгородка	Zorita	0,05	315	0,006													[311]
2.7				15	315	2,0	61	3,1	1,0	75,0	3,1	2,6							[311]
2.8				50	305	6,1	37	2,5	0,3	43,0	2,7	1,0							
2.9	AISI 304	выгородка	Chooz A	24	300	6,3	42,0	6,0	4,8				42,0	6,0	4,8				[170]
2.10	AISI 304L	Контроль-ные стержни	BWR Barseback 1	5,9	288	20	68	4,1	2,8	29	2,8	0,3	39,0	5,0	2,5				[309]

Продолжение таблицы А.2.

ID	Материал	Элемент ВКУ	Реактор	Доза, сна	Т, °С	DR, сна/с, 10 ⁻⁸	Параметры преципитатов												Ис-точник
							Суммарно			Ni-Al-Cu(-Ti) предвыделения			Ni-Si(-Ti)						
													предвыделения			выделения			
N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %								
2.11	AISI 304	выгородка	Chooz A	38	328	13	50,0	5,2	5,0				22	3,1	0,3	28,0	6,8	4,6	[310]
2.12	AISI 304	отражатель	EBR II	0,4	416	0,4	2,4	6,0	0,3							2,4	6,0	0,3	[312]
2.13				28	445	31	6,3	8,0	1,7							6,3	8,0	1,7	[312]
2.14	AISI 304L		БОР-60	5,4	318	80	63	3,1	1,0	51	2,9	0,7	12,0	3,9	0,4				[319]
2.15				10,3	318	80	123	3,3	3,6	100	2,7	1,1	23,5	5,9	2,5				[319]
2.16				47,5	318	80	40,2	4,2	2,9	29	2,9	0,4	11,2	7,6	2,5				[319]
2.17	AISI 347	резьба	PWR	15	335	2,5	34	3,8	1,0	9	3,2	0,2	25,0	4,0	0,8				[313]
2.18		стержень	Болты	23	335	6,3	31	4,0	1,1	7	3,2	0,1	24,0	4,2	0,9				[313]
2.19		головка	крепления	29	323	7,3	38	4,3	1,8	12	3,4	0,3	26,0	4,8	1,5				[313]
2.20		резьба	выгородки	22	335	6,3	29	5,6	2,9	6	3,4	0,1	23,0	6,2	2,8				[313]
2.21		стержень	к гранено-	34	335	7,9	29	5,6	3,0	6	3,7	0,2	23,0	6,2	2,8				[313]
2.22		головка	му поясу	41	323	13	46	3,9	1,4	11	3,5	0,2	35,0	4,0	1,2				[313]
2.23	AISI 316	чехол КНИ	Swedish BWR	6,7	288	20	38,0	3,3	0,7				38,0	3,3	0,7				[308]

Продолжение таблицы А.2.

ID	Материал	Элемент ВКУ	Реактор	Доза, сна	Т, °C	DR, сна/с, 10 ⁻⁸	Параметры преципитатов												Источ-ник	
							Суммарно			Ni-Al-Cu(-Ti) предвыделения			Ni-Si(-Ti)							
													предвыделения			выделения				
N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %									
2.24	15-15.5% х.д. AISI 316	шейка	French CP0	7	325	9,5	61,0	4,0	2,7				44	3,2	0,8	17,0	6,0	1,9	[310]	
2.25		головка	болты крепления выгородки	9	312	16	76,0	4,1	3,4				51	3,2	0,9	25	5,8	2,6	[310]	
2.26		чехол КНИ	PWR,	16 циклов	3	324	0,8	59,0	5,1	5,5				26	3,3	0,5	33,0	6,6	5,0	[316]
2.27					11	323	2,8	77,0	4,4	5,1				58	3,4	1,2	19,0	7,3	3,9	[316]
2.28				35	313	13	64,1	3,5	4,9				49	3,4	1,0	15,1	7,9	3,9	[316]	
2.29				53	304	14	70,0	4,5	5,9				53	3,3	1,0	17,0	8,2	5,0	[316]	
2.30				74	305	15	77,0	3,9	3,6				68	3,4	1,4	9,0	7,8	2,2	[316]	
2.31		чехол КНИ	PWR Ringhals 2	41	300	5,5	48,7	4,2	1,9				48,7	4,2	1,9				[317]	
2.32				74	312	10	37,3	4,1	1,4				37,3	4,1	1,4				[317]	
2.33				76	323	13	66,0	3,7	1,7				66,0	3,7	1,7				[317]	
2.34				100	323	14	44,5	3,8	1,2				44,5	3,8	1,2				[317]	
2.35		болты		12	360	2,5	60,0	5,3	4,8				60,0	5,3	4,8				[315]	

Продолжение таблицы А.2.

ID	Материал	Элемент ВКУ	Реактор	Доза, сна	Т, °С	DR, сна/с, 10 ⁻⁸	Параметры преципитатов												Источ- ник
							Суммарно			Ni-Al-Cu(-Ti) предвыделения			Ni-Si(-Ti)						
													предвыделения			выделения			
							N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	N _d , 10 ²² м ⁻²	D, нм	V _f , %	
	Имитационное ионное облучение																		
3.1	AISI 308L			0,6	360		33,0	1,7	0,1				33,0	1,7	0,1				[321]
3.2	AISI 308L			0,6	360		34,5	1,7	0,1				34,5	1,7	0,1				[321]
3.3	AISI 304			10	360	1000	213	2,0	1,2	130	1,5	0,2	83,0	2,8	1,0				[323]
3.4	AISI 304			0,5	350	11500	6,7	1,5	0,0				6,7	1,5	0,0				[472]
3.5	AISI 304			1	350	11500	3,2	2,9	0,0				3,2	2,9	0,0				[472]
3.6	AISI 304			5	350	29000	13,0	2,4	0,1				13,0	2,4	0,1				[472]
3.7	AISI 304			10	300	53000	3,2						3,2						[472]
3.8	AISI 304			1	350	5800		1,5						1,5					[324]
3.9	AISI 304			5	350	57000	14,0	3,5	0,3				14,0	3,5	0,3				[324]
3.10	AISI 304L			46	380		60						60						[322]
3.11	AISI 304L			260	380		12	4,0	0,4				12	4,0	0,4				[322]
3.12	AISI 316			46	380		1	4,0					1	4,0					[322]

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АЭС	—	атомная электростанция
МАГАТЭ	—	Международное агентство по атомной энергии
LWR	—	(Light Water Reactor) легководные реакторы,
ВВЭР	—	водо-водяные энергетические реакторы
PWR	—	(Pressurized Water Reactor) реакторы с водой под давлением
BWR	—	(Boiling Water reactor) кипящие реакторы
КР	—	корпус реактора
ВКУ	—	внутрикорпусные устройства
РУ	—	реакторная установка
ЯЭУ	—	ядерная энергетическая установка
РИС	—	радиационно-индуцированная сегрегация
ИР	—	исследовательский реактор
CALPHAD	—	(calculation phase diagram) расчет фазовых диаграмм
DFT	—	(density functional theory) теория функционала плотности
ОС	—	образцы-свидетели - образцы, изготовленные из металла, идентичного металлу корпуса реактора, часть которых исследуется в исходном состоянии, а часть загружена в реактор и выдерживается в условиях, близких к условиям эксплуатации металла корпуса реактора, выгружается и исследуется для контроля изменений структуры и свойств металла корпуса реактора в процессе эксплуатации
МШ	—	металл сварного шва
ОМ	—	основной металл
T_k	—	критическая температура хрупкости, °С
A_F	—	коэффициент радиационного охрупчивания, °С
Эффект флакса	—	влияние плотности потока быстрых нейтронов или скорости набора дозы
АЗТ	—	атомно-зондовая томография
ПЭМ	—	просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ	—	растровая электронная микроскопия
ПАС	—	позитронно-аннигиляционная спектроскопия
ОЭС	—	оже-электронной спектроскопия
МУРН	—	малоугловое нейтронное рассеяние
ОКМС	—	(Object Kinetic Monte Carlo) Моделирование методом кинетического Монте-Карло с разрешением отдельных дефектов
RB	—	модель барьерного упрочения Russel-Brown
BKS-M	—	Адаптированная Monet модель барьерного упрочения Bacon, Kocks и Scattergood
N_d , D и v_f	—	численная плотность, размер (диаметр) и объемная доля преципитатов
IVAS	—	Integrated Visualization and Analysis Software программное обеспечение для обработки АЗТ-данных
MSM	—	(Maximum Separation Method) метод максимального разделения
FIB	—	Focused Ion Beam сфокусированный ионный пучок
Трепаны/ темплеты	—	Образцы, вырезаемые с внутренней поверхности корпуса реактора/ образцы, вырезаемые из корпуса реактора после его остановки
E	—	модуль упругости, МПа;
F	—	флюенс быстрых нейтронов, нейтр./м ² ;
ϕ	—	флакс быстрых нейтронов, нейтр./м ² /с;
T	—	температура, °C;
ΔT_k	—	сдвиг критической температуры хрупкости, обусловленный термическим старением и нейтронным облучением, °C;
R^2	—	коэффициент детерминации
MAE	—	(Mean Absolute Error) средняя абсолютная ошибка
КНИ	—	канал нейтронных измерений
$\Delta\sigma_{0,2}$	—	сдвиг предела текучести

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Williams T., Nanstad R. Low-Alloy Steels // Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. Elsevier, 2019. P. 411–483.
- [2] Was G.S., Ukai S. Austenitic Stainless Steels // Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. Elsevier, 2019. P. 293–347.
- [3] Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants. 1st ed. / ed. Soneda N. Woodhead Publishing Series in Energy, 2014. 432 p.
- [4] Garner F.A. Radiation-Induced Damage in Austenitic Structural Steels Used in Nuclear Reactors // Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, 2020. P. 57–168.
- [5] Nikolaev Y.A., Nikolaeva A. V., Shtrombakh Y.I. Radiation embrittlement of low-alloy steels // Int. J. Press. Vessel. Pip. 2002. Vol. 79, № 8–10. P. 619–636.
- [6] Debarberis L., Sevini F., Acosta B., Kryukov A., Nikolaev Y., Amaev A.D., Valo M. Irradiation embrittlement of model alloys and commercial steels: Analysis of similitude behaviors // Int. J. Press. Vessel. Pip. 2002. Vol. 79, № 8–10. P. 637–642.
- [7] IAEA. Integrity of Reactor Pressure Vessels in Nuclear Power Plants // Np-T-3.11. 2009. 144 p.
- [8] Кулешова Е.А., Гурович Б.А., Федотова С.В., Фролов А.С., Мальцев Д.А. Радиационно-индуцированная деградация структуры конструкционных материалов водо-водяных реакторов. Москва: НИЦ “Курчатовский институт,” 2022. 460 p.
- [9] Margolin B.Z., Kursevich I.P., Sorokin A.A., Vasina N.K., Neustroev V.S. Embrittlement and fracture toughness of highly irradiated austenitic steels for vessel internals of WWER type reactors. Part 2. Relation between irradiation swelling and irradiation embrittlement. Physical and mechanical behavior // Strength Mater. 2010. Vol. 42, № 2. P. 144–153.
- [10] Margolin B.Z., Murashova A.I., Neustroev V.S. Analysis of the influence of type of stress state on radiation swelling and radiation creep of austenitic steels // Strength Mater. 2012. Vol. 44, № 3. P. 227–240.
- [11] Margolin B.Z., Varovin A.Ya., Minkin A.J. Determination of In-Service Change in the Geometry of WWER-1000 Core Baffle: Calculations and Measurements // International Symposium on Contribution of Materials Investigation and Operating Experience to LWRs’ Safety, Performance and Reliability. Avignon, France, 2014. P. 143-T02.
- [12] Андрушечко С.А., Афров А.М., Васильев Б.Ю., Генералов В.Н., Косоуров К.Б., Семченков, Ю.М. Украинцев В.Ф. АЭС с реактором типа ВВЭР-1000. Москва: Логос, 2010. 604 p.
- [13] Сорокин А.А. Физико-механическое моделирование деформирования и разрушения сильнооблученных аустенитных сталей и разработка методов прогнозирования свойств материалов для ВКУ ВВЭР: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург, 2015. 207 p.
- [14] Денисов В.П., Драгунов Ю.Г. Реакторные установки ВВЭР для атомных электростанций. ИздАТ, 2002. 480 p.
- [15] Марголин Б.З., Варовин А.Я., Минкин А.И., Сорокин А.А., Пиминов В.А., Евдокименко В.В., Федосовский М.Е., Шерстобитов А.Е., Овчинников А.Г., Ерак Д.Ю., Бобков А.В.,

- Тимофеев А.М., Тимохин В.И., Якушев С.В., Васильев В.Г. Определение изменения геометрии выгородки реактора ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации. Расчет и измерение // Вопросы материаловедения. 2015. Vol. 3(83). P. 182–196.
- [16] Margolin B., Pirogova N., Sorokin A., Morozov A. Correlation between grain boundary strength determined by impact test of miniature specimen and stress corrosion cracking resistance of irradiated austenitic steels used for the internals of WWER-type and PWR-type nuclear reactors // Eng. Fail. Anal. 2021. Vol. 127. P. 105544.
- [17] B. Margolin, A. Sorokin, V. Shvetsova et al. The radiation swelling effect on fracture properties and fracture mechanisms of irradiated austenitic steels. Part I. Ductility and fracture toughness // J. Nucl. Mater. –2016. – Vol. 480. – P. 52-68.
- [18] Assessment and nuclear power plant components management of ageing of major important to safety: PWR vessel internals // IAEA-TECDOC-1119. 1999.
- [19] Stoller R.E., Zarkadoula E. Primary Radiation Damage Formation in Solids // Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, 2020. P. 620–662.
- [20] Golubov S.I., Barashev A.V., Stoller R.E. Radiation Damage Theory // Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, 2012. P. 357–391.
- [21] Handbook of Nuclear Engineering / ed. Cacuci D.G. Boston, MA, MA: Springer US, 2010.
- [22] Bacon D.J., Gao F., Osetsky Y.N. The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 276, № 1–3. P. 1–12.
- [23] Agwunobi H., Segantin S., Short M. Molecular dynamics assessment of primary damage efficiency for fusion relevant elements // J. Nucl. Mater. 2025. Vol. 605. P. 155520.
- [24] Singh B.N., Evans J.H. Significant differences in defect accumulation behaviour between fcc and bcc crystals under cascade damage conditions // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 226, № 3. P. 277–285.
- [25] Osetsky Y.N., Serra A., Singh B.N., Golubov S.I. Structure and properties of clusters of self-interstitial atoms in fcc copper and bcc iron // Philos. Mag. A. 2000. Vol. 80, № 9. P. 2131–2157.
- [26] English C., Hyde J. Radiation Damage of Reactor Pressure Vessel Steels // Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, 2020. P. 169–196.
- [27] Zinkle S.J. Radiation-Induced Effects on Microstructure // Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, 2020. P. 91–129.
- [28] Odette G.R., Yamamoto T., Williams T.J., Nanstad R.K., English C.A. On the history and status of reactor pressure vessel steel ductile to brittle transition temperature shift prediction models // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 526. P. 151863.
- [29] Kuleshova E. A., Mal'tsev D. A., Fedotova S.V. Grain Boundary Embrittlement of Steels of VVER-1000 Reactor Vessels Under Long-Term Operation // Met. Sci. Heat Treat. 2019. Vol. 61, № 7–8.
- [30] Wells P.B., Yamamoto T., Miller B., Milot T., Cole J., Wu Y., Odette G.R. Evolution of manganese–nickel–silicon-dominated phases in highly irradiated reactor pressure vessel steels // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2014. Vol. 80. P. 205–219.
- [31] Kuleshova E.A., Zhuchkov G.M., Fedotova S.V., Maltsev D.A., Frolov A.S., Fedotov I.V. Precipitation kinetics of radiation-induced Ni-Mn-Si phases in VVER-1000 reactor pressure

- vessel steels under low and high flux irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 553. P. 153091.
- [32] Almirall N., Wells P.B., Yamamoto T., Wilford K., Williams T., Riddle N., Odette G.R. Precipitation and hardening in irradiated low alloy steels with a wide range of Ni and Mn compositions // *Acta Mater.* 2019. Vol. 179. P. 119–128.
- [33] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Lavrukina Z. V., Saltykov M.A., Fedotova S. V., Khodan A.N. Assessment of segregation kinetics in water-moderated reactors pressure vessel steels under long-term operation // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 477. P. 110–122.
- [34] Fedotova S.V., Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Saltykov M.A. Complex study of grain boundary segregation in long-term irradiated reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V, 2020. Vol. 528. P. 151865.
- [35] Hata K., Takamizawa H., Hojo T., Ebihara K., Nishiyama Y., Nagai Y. Grain-boundary phosphorus segregation in highly neutron-irradiated reactor pressure vessel steels and its effect on irradiation embrittlement // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 543. P. 152564.
- [36] Концерн Росэнергоатом. ГОСТ Р 50.05.12-2018 Контроль радиационного охрупчивания корпуса реактора атомной станции. 2019.
- [37] Chaouadi R., Gérard R., Stergar E., Van Renterghem W. Neutron irradiation hardening of chemically-tailored RPV steels with respect to Cu/P and Ni/Mn elements // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 519. P. 188–204.
- [38] Kolluri M., ten Pierick P., Bakker T., Straathof B.T., Magielsen A.J., Szaraz Z., D'Agata E., Ohms C., Martin O. Influence of Ni-Mn contents on the embrittlement of PWR RPV model steels irradiated to high fluences relevant for LTO beyond 60 years // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 553. P. 153036.
- [39] Chen L., Murakami K., Chen D., Abe H., Li Z., Sekimura N. In situ transmission electron microscopy study of growth of dislocation loops in Fe-Ni alloy under ion irradiation // *Scr. Mater.* 2020. Vol. 187. P. 453–457.
- [40] Marian J., Wirth B.D., Perlado J.M. Mechanism of Formation and Growth of <100> Interstitial Loops in Ferritic Materials // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 88, № 25. P. 255507.
- [41] Du Y., Yoshida K., Shimada Y., Toyama T., Inoue K., Arakawa K., Suzudo T., Milan K.J., Gerard R., Ohnuki S., Nagai Y. In-situ WB-STEM observation of dislocation loop behavior in reactor pressure vessel steel during post-irradiation annealing // *Materialia*. 2020. Vol. 12. P. 100778.
- [42] Hernández-Mayoral M., Gómez-Briceño D. Transmission electron microscopy study on neutron irradiated pure iron and RPV model alloys // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 399, № 2–3. P. 146–153.
- [43] Prak Tom P., Murakami K., Luu V.N., Nguyen B.V.C., Chen L. Effect of solute elements (Ni, Mn) in Fe-based alloys on dislocation loop evolution under Fe²⁺ ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2022. Vol. 559. P. 153489.
- [44] Bergner F., Gillemot F., Hernández-Mayoral M., Serrano M., Török G., Ulbricht A., Altstadt E. Contributions of Cu-rich clusters, dislocation loops and nanovoids to the irradiation-induced hardening of Cu-bearing low-Ni reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 461. P. 37–44.
- [45] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Bukina Z. V., Frolov A.S., Maltsev D.A., Krikun E. V.,

- Zhurko D.A., Zhuchkov G.M. Mechanisms of radiation embrittlement of VVER-1000 RPV steel at irradiation temperatures of (50–400)°C // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V, 2017. Vol. 490. P. 247–259.
- [46] Lin P., Nie J., Cui W., He L., Cui S., Xiang L., Lu Y., Xiao G. Experimental and modeling study on irradiation effect of A508-III steel // *Int. J. Mech. Sci.* 2024. Vol. 277. P. 109371.
- [47] Slugeň V., Hein H., Sojak S., Simeg Veterníková J., Petriska M., Sabelová V., Pavúk M., Hinca R., Stacho M. Evaluation of the reactor pressure vessel steels by positron annihilation // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 442, № 1–3. P. 499–506.
- [48] Slugeň V., Sojak S., Egger W., Krsjak V., Simeg Veternikova J., Petriska M. Radiation Damage of Reactor Pressure Vessel Steels Studied by Positron Annihilation Spectroscopy—A Review // *Metals (Basel)*. 2020. Vol. 10, № 10. P. 1378.
- [49] Saltykov M.A., Zabusov O.O., Gurovich B.A., Artamonov M.A., Dementjev A.P., Kuleshova E.A., Fedotova S.V., Zhurko D.A. Microstructure peculiarities of VVER-1000 reactor pressure vessel materials fracture surfaces // *Probl. At. Sci. Technol.* 2013. № 2.
- [50] Zabusov O.O., Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Saltykov M.A., Fedotova S. V, Dementjev, Alexey P. Intergranular Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels // *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 592–593. P. 577–581.
- [51] Gurovich B., Kuleshova E., Zabusov O., Fedotova S., Frolov A., Saltykov M., Maltsev D. Influence of structural parameters on the tendency of VVER-1000 reactor pressure vessel steel to temper embrittlement // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 435, № 1–3. P. 25–31.
- [52] Kuleshova E., Fedotov I., Maltsev D., Fedotova S., Zhuchkov G., Potekhin A. Phase Formation Features of Reactor Pressure Vessel Steels with Various Ni and Mn Content under Conditions of Neutron Irradiation at Increased Temperature // *Metals (Basel)*. 2023. Vol. 13, № 4. P. 654.
- [53] Неустроев В.С. Закономерности низкотемпературной радиационной повреждаемости аустенитных сталей. Димитровград: ГНЦ НИИАР, 2023. 168 p.
- [54] Bhattacharya A., Zinkle S.J. Cavity Swelling in Irradiated Materials // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020. P. 406–455.
- [55] Izhutov A. I., Krashenninnikov Y.M., Zhemkov I.Y., Varivtsev A. V., Naboishchikov Y. V., Neustroev V.S., Shamardin V.K. Prolongation of the BOR-60 reactor operation // *Nucl. Eng. Technol.* 2015. Vol. 47, № 3. P. 253–259.
- [56] ГОСТ Р59429-2021 Устройства внутрикорпусные водо-водяного энергетического реактора. Расчет на прочность на стадии проектирования.
- [57] Sorokin A.A., Margolin B.Z., Kursevich I.P., Minkin A.J., Neustroev V.S. Effect of neutron irradiation on tensile properties of materials for pressure vessel internals of WWER type reactors // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 444, № 1–3. P. 373–384.
- [58] Porollo S. I., Dvoriashin A. M., Konobeev Yu V., Ivanov A. A., Shulepin, S. V., Garner F. A. Microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steel 12X18H9T after neutron irradiation in the pressure vessel of BR-10 fast reactor at very low dose rates // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 359, № 1–2. P. 41–49.
- [59] Voyevodin V.N., Neklyudov, I.M. Evolution of the structure phase state and radiation resistance of structural materials. Kiev: Naukova Dumka, 2006. 375 p.
- [60] Garner F.A. Radiation damage in austenitic steels // *Comprehensive Nuclear Materials*.

- Elsevier Inc., 2012. Vol. 4. 33–95 p.
- [61] Kenik E.A., Busby J.T. Radiation-induced degradation of stainless steel light water reactor internals // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2012. Vol. 73, № 7–8. P. 67–83.
 - [62] Stoller R.E., Barashev A.V., Golubov S.I. Low-temperature Swelling in LWR Internal Components: Current Data and Modeling Assessment // *Mater. Sci. Technol. Div. Oak Ridge Natl. Lab. Prep. Light Water React. Sustain. Progr. Off. Nucl. Energy, Sci. Technol. U.S. Dep. Energy*. 2012. № September. P. 32.
 - [63] Васина Н.К., Марголин Б.З., Гуленко А.Г., Курсевич И.П. Радиационное распухание аустенитных сталей: влияние различных факторов. Обработка экспериментальных данных и формулировка определяющих уравнений // *Вопросы материаловедения*. 2006. Vol. 4, № 48. P. 69–88.
 - [64] Kuleshova E.A., Fedotova S.V., Gurovich B.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Stepanov N.V., Margolin B.Z., Minkin A.J., Sorokin A.A. Microstructure degradation of austenitic stainless steels after 45 years of operation as VVER-440 reactor internals // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 533. P. 152124.
 - [65] Nastar M., Soisson F. Radiation-Induced Segregation // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020. P. 235–264.
 - [66] Garnier T., Nastar M., Bellon P., Trinkle D.R. Solute drag by vacancies in body-centered cubic alloys // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88, № 13. P. 134201.
 - [67] Messina L., Nastar M., Garnier T., Domain C., Olsson P. Exact ab initio transport coefficients in bcc Fe – X (X = Cr , Cu , Mn , Ni , P , Si) dilute alloys // *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. 90, № 10. P. 104203.
 - [68] Garnier T., Trinkle D.R., Nastar M., Bellon P. Quantitative modeling of solute drag by vacancies in face-centered-cubic alloys // *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. 89, № 14. P. 144202.
 - [69] Messina L., Schuler T., Nastar M., Marinica M.-C., Olsson P. Solute diffusion by self-interstitial defects and radiation-induced segregation in ferritic Fe–X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys // *Acta Mater.* 2020. Vol. 191. P. 166–185.
 - [70] Schuler T., Nastar M., Soisson F. Towards the modeling of the interplay between radiation induced segregation and sink microstructure // *J. Appl. Phys.* 2022. Vol. 132, № 8.
 - [71] Zinkle S.J., Maziasz P.J., Stoller R.E. Dose dependence of the microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steel // *J. Nucl. Mater.* 1993. Vol. 206, № 2–3. P. 266–286.
 - [72] Allen T.R., Cole J.I., Trybus C.L., Porter D.L., Tsai H., Garner F., Kenik E. a., Yoshitake T., Ohta J. The effect of dose rate on the response of austenitic stainless steels to neutron radiation // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 348, № 1–2. P. 148–164.
 - [73] Bruemmer S.M., Simonen E.P., Scott P.M., Andresen P.L., Was G.S., Nelson J.L. Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals // *J. Nucl. Mater.* Elsevier Science Publishers B.V., 1999. Vol. 274, № 3. P. 299–314.
 - [74] Печенкин В.А., Чернова А.Д., Молодцов В.Л., Лысова Г.В., Эпов Г.А. Радиационно-Индукцированная Сегрегация И Свойства Конструкционных Материалов Под Облучением // *Ядерная Физика И Инжиниринг*. 2013. Vol. 4, № 5. P. 443–461.
 - [75] Воеводин В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века. 2007.

- № 90. P. 10–22.
- [76] Dai C., Saidi P., Langelier B., Wang Q., Judge C.D., Daymond M.R., Mattucci M. Radiation-induced segregation on dislocation loops in austenitic Fe-Cr-Ni alloys // *Phys. Rev. Mater.* 2022. Vol. 6, № 5. P. 053606.
 - [77] Belkacemi L.T., Meslin E., Crocombette J.-P., Radiguet B., Leprêtre F., Décamps B. Striking effect of solute elements (Mn, Ni) on radiation-induced segregation/precipitation in iron-based model alloys // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 548. P. 152807.
 - [78] Watanabe H., Masaki S., Masubuchi S., Yoshida N., Dohi K. Effects of Mn addition on dislocation loop formation in A533B and model alloys // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 439, № 1–3. P. 268–275.
 - [79] Meslin E., Radiguet B., Pareige P., Toffolon C., Barbu A. Irradiation-Induced Solute Clustering in a Low Nickel FeMnNi Ferritic Alloy // *Exp. Mech.* 2011. Vol. 51, № 9. P. 1453–1458.
 - [80] Toijer E., Messina L., Domain C., Vidal J., Becquart C.S., Olsson P. Solute-point defect interactions, coupled diffusion, and radiation-induced segregation in fcc nickel // *Phys. Rev. Mater.* 2021. Vol. 5, № 1. P. 013602.
 - [81] Allen T.R., Cole J.I., Kenik E.A., Was G.S. Analyzing the effect of displacement rate on radiation-induced segregation in 304 and 316 stainless steels by examining irradiated EBR-II components and samples irradiated with protons // *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 376, № 2. P. 169–173.
 - [82] Was G.S., Wharry J.P., Frisbie B., Wirth B.D., Morgan D., Tucker J.D., Allen T.R. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic–martensitic alloys // *J. Nucl. Mater.* 2011. Vol. 411, № 1–3. P. 41–50.
 - [83] Gómez-Ferrer B., Heintze C., Pareige C. On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 517. P. 35–44.
 - [84] Vincent E., Becquart C.S., Domain C. Ab initio calculations of self-interstitial interaction and migration with solute atoms in bcc Fe // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 359, № 3. P. 227–237.
 - [85] Allen T.R., Cole J.I., Gan J., Was G.S., Dropek R., Kenik E. a. Swelling and radiation-induced segregation in austenitic alloys // *J. Nucl. Mater.* 2005. Vol. 342, № 1–3. P. 90–100.
 - [86] Xiong W., Ke H., Krishnamurthy R., Wells P., Barnard L., Odette G.R., Morgan D. Thermodynamic models of low-temperature Mn-Ni-Si precipitation in reactor pressure vessel steels // *MRS Commun. Elsevier Ltd*, 2014. Vol. 4, № 3. P. 101–105.
 - [87] King D.J.M., Burr P.A., Middleburgh S.C., Whiting T.M., Burke M.G., Wenman M.R. The formation and structure of Fe-Mn-Ni-Si solute clusters and G-phase precipitates in steels // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 505. P. 1–6.
 - [88] Rogozhkin, S.V., Nikitin A.A., Devyatko, Yu.N. Nucleation of Pre-precipitates in Structural Materials under Cascade-Forming Irradiation // *Phys. At. Nucl.* 2017. Vol. 80, № 10. P. 1567–1573.
 - [89] Ngayam-Happy R., Becquart C.S., Domain C., Malerba L. Formation and evolution of MnNi clusters in neutron irradiated dilute Fe alloys modelled by a first principle-based AKMC method // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 426, № 1–3. P. 198–207.
 - [90] Meslin E., Radiguet B., Loyer-Prost M. Radiation-induced precipitation in a ferritic model

- alloy: An experimental and theoretical study // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2013. Vol. 61, № 16. P. 6246–6254.
- [91] Fukuya K. Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2013. Vol. 50, № 3. P. 213–254.
- [92] Vincent E., Becquart C.S., Domain C. Microstructural evolution under high flux irradiation of dilute Fe–CuNiMnSi alloys studied by an atomic kinetic Monte Carlo model accounting for both vacancies and self interstitials // *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 382, № 2–3. P. 154–159.
- [93] Messina L., Malerba L., Olsson P. Stability and mobility of small vacancy-solute complexes in Fe-MnNi and dilute Fe-X alloys: A kinetic Monte Carlo study // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 352. P. 61–66.
- [94] Mamivand M., Yang Y., Busby J., Morgan D. Integrated modeling of second phase precipitation in cold-worked 316 stainless steels under irradiation // *Acta Mater. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 130. P. 94–110.
- [95] Ngayam-Happy R., Becquart C.S., Domain C. First principle-based AKMC modelling of the formation and medium-term evolution of point defect and solute-rich clusters in a neutron irradiated complex Fe-CuMnNiSiP alloy representative of reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 440, № 1–3. P. 143–152.
- [96] Castin N., Bonny G., Bakaev A., Bergner F., Domain C., Hyde J.M., Messina L., Radiguet B., Malerba L. The dominant mechanisms for the formation of solute-rich clusters in low-Cu steels under irradiation // *Mater. Today Energy*. 2020. Vol. 17. P. 100472.
- [97] Castin N., Bonny G., Konstantinović M.J., Bakaev A., Bergner F., Courilleau C., Domain C., Gómez-Ferrer B., Hyde J.M., Messina L., Monnet G., Pascuet M.I., Radiguet B., Serrano M., Malerba L. Multiscale modelling in nuclear ferritic steels: From nano-sized defects to embrittlement // *Mater. Today Phys.* 2022. Vol. 27. P. 100802.
- [98] Chen D., Murakami K., Dohi K., Nishida K., Ohnuma T., Soneda N., Li Z., Liu L., Sekimura N. First-principles investigation on the composition of Ni-Si precipitates formed in irradiated stainless steels // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 494. P. 354–360.
- [99] Jacob A., Domain C., Adjanor G., Todeschini P., Povoden-Karadeniz E. Thermodynamic modeling of G-phase and assessment of phase stabilities in reactor pressure vessel steels and cast duplex stainless steels // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 533. P. 152091.
- [100] Shim J.-H., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E., Wirth B.D. Modeling precipitation thermodynamics and kinetics in type 316 austenitic stainless steels with varying composition as an initial step toward predicting phase stability during irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 462. P. 250–257.
- [101] Gurovich B., Kuleshova E., Shtrombakh Y., Fedotova S., Zabusov O., Prikhodko K., Zhurko D. Evolution of weld metals nanostructure and properties under irradiation and recovery annealing of VVER-type reactors // *J. Nucl. Mater.* 2013.
- [102] Edmondson P.D., Miller M.K., Powers K.A., Nanstad R.K. Atom probe tomography characterization of neutron irradiated surveillance samples from the R. E. Ginna reactor pressure vessel // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 470. P. 147–154.
- [103] Edmondson P.D., Massey C.P., Sokolov M.A., Rosseel T.M. An Atom Probe Tomography Study of the Through Wall Attenuation Effect on Cu-rich Precipitate Formation in a Reactor

- Pressure Vessel Steel // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 545. P. 152740.
- [104] Styman P.D., Hyde J.M., Wilford K., Parfitt D., Riddle N., Smith G.D.W. Characterisation of interfacial segregation to Cu-enriched precipitates in two thermally aged reactor pressure vessel steel welds // *Ultramicroscopy*. 2015. Vol. 159. P. 292–298.
 - [105] Styman P.D., Hyde J.M., Wilford K., Morley A., Smith G.D.W. Precipitation in long term thermally aged high copper, high nickel model RPV steel welds // *Prog. Nucl. Energy*. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 57. P. 86–92.
 - [106] Styman P.D., Hyde J.M., Morley A., Wilford K., Riddle N., Smith G.D.W. The effect of Ni on the microstructural evolution of high Cu reactor pressure vessel steel welds after thermal ageing for up to 100,000 h // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 736. P. 111–119.
 - [107] Miller M.K., Pareige P., Burke M.G. Understanding pressure vessel steels: an atom probe perspective // *Mater. Charact.* 2000. Vol. 44, № 1–2. P. 235–254.
 - [108] Odette G.R., Lucas G.E. Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement // *Radiat. Eff. Defects Solids*. 1998. Vol. 144, № 1–4. P. 189–231.
 - [109] Kuleshova E.A., Fedotova S. V., Zhuchkov G.M., Erak A.D., Saltykov M.A., Dementyeva M.M., Alekseeva E. V. Degradation of RPV steel structure after 45 years of operation in the VVER-440 reactor // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V, 2020. Vol. 540. P. 152362.
 - [110] Fedotova S.V., Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Zhuchkov G.M., Fedotov I.V. APT-studies of phase formation features in VVER-440 RPV weld and base metal in irradiation-annealing cycles // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 511.
 - [111] Pareige P., Radiguet B., Krummeich-Brangier R., Barbu A., Zabusov O., Kozodaev M. Atomic-level observation with three-dimensional atom probe of the solute behaviour in neutron-, ion- or electron-irradiated ferritic alloys // *Philos. Mag.* 2005. Vol. 85, № 4–7. P. 429–441.
 - [112] Kryukov A., Debarberis L., Ballesteros A., Krsjak V., Burcl R., Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Grafutin V.I., Ilyukhina O., Funtikov Y. V., Zeman A. Integrated analysis of WWER-440 RPV weld re-embrittlement after annealing // *J. Nucl. Mater.* 2012. Vol. 429, № 1–3. P. 190–200.
 - [113] Platonov P.A., Chernobaeva A.A. Formation of radiation induced precipitates in VVER RPV materials // *Int. J. Press. Vessel. Pip.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 148. P. 36–45.
 - [114] Hyde J.M., Sha G., Marquis E.A., Morley A., Wilford K.B., Williams T.J. A comparison of the structure of solute clusters formed during thermal ageing and irradiation // *Ultramicroscopy*. Elsevier, 2011. Vol. 111, № 6. P. 664–671.
 - [115] Salje G., Feller-Kniepmeier M. The diffusion and solubility of copper in iron // *J. Appl. Phys.* 1977. Vol. 48, № 5. P. 1833–1839.
 - [116] Perez M., Perrard F., Massardier V., Kleber X., Deschamps A., de Monestrol H., Pareige P., Covarel G. Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe // *Philos. Mag.* 2005. Vol. 85, № 20. P. 2197–2210.
 - [117] Radiguet B., Barbu A., Pareige P. Understanding of copper precipitation under electron or ion irradiations in FeCu0.1wt% ferritic alloy by combination of experiments and modelling // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 360, № 2. P. 104–117.

- [118] Radiguet B., Pareige P., Barbu A. Irradiation induced clustering in low copper or copper free ferritic model alloys // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2009. Vol. 267, № 8–9. P. 1496–1499.
- [119] Pareige P., Radiguet B., Barbu A. Heterogeneous irradiation-induced copper precipitation in ferritic iron–copper model alloys // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 352, № 1–3. P. 75–79.
- [120] Nagai Y., Tang Z., Hassegawa M., Kanai T., Saneyasu M. Irradiation-induced Cu aggregations in Fe: An origin of embrittlement of reactor pressure vessel steels // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, № 13. P. 134110.
- [121] Barashev A. V., Arokiam A.C. Monte Carlo modelling of Cu atom diffusion in α -Fe via the vacancy mechanism // Philos. Mag. Lett. 2006. Vol. 86, № 5. P. 321–332.
- [122] Djurabekova F.G., Malerba L., Domain C., Becquart C.S. Stability and mobility of small vacancy and copper-vacancy clusters in bcc-Fe: An atomistic kinetic Monte Carlo study // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2007. Vol. 255, № 1. P. 47–51.
- [123] Chen D., Murakami K., Chen L., Li Z., Sekimura N. An investigation of nucleation sites for the formation of solute clusters in ferrite Fe // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2020. Vol. 478. P. 182–186.
- [124] Eason E.D., Odette G.R., Nanstad R.K., Yamamoto T. A physically-based correlation of irradiation-induced transition temperature shifts for RPV steels // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2013. Vol. 433, № 1–3. P. 240–254.
- [125] Deschamps A., Militzer M., Poole W.J. Precipitation Kinetics and Strengthening of a Fe-0.8wt%Cu Alloy. // ISIJ Int. 2001. Vol. 41, № 2. P. 196–205.
- [126] Chaouadi R., Gérard R. Neutron flux and annealing effects on irradiation hardening of RPV materials // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2011. Vol. 418, № 1–3. P. 137–142.
- [127] Shu S., Wirth B.D., Wells P.B., Morgan D.D., Odette G.R. Multi-technique characterization of the precipitates in thermally aged and neutron irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: Atom probe tomography reconstruction implications // Acta Mater. 2018. Vol. 146. P. 237–252.
- [128] Miller M.K. Atom probe tomography characterization of solute segregation to dislocations and interfaces // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41, № 23. P. 7808–7813.
- [129] Miller M.K., Russell K.F., Sokolov M.A., Nanstad R.K. APT characterization of irradiated high nickel RPV steels // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 361, № 2–3. P. 248–261.
- [130] Miller M.K., Sokolov M.A., Nanstad R.K., Russell K.F. APT characterization of high nickel RPV steels // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 351, № 1–3. P. 187–196.
- [131] Odette G.R., Lucas G.E. Embrittlement of nuclear reactor pressure vessels // JOM. 2001. Vol. 53, № 7. P. 18–22.
- [132] Odette G.R., Yamamoto T., Klingensmith D. On the effect of dose rate on irradiation hardening of RPV steels // Philos. Mag. 2005. Vol. 85, № 4-7 SPEC. ISS. P. 779–797.
- [133] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Shtrombakh Y.I., Nikolaev Y.A., Pechenkin V.A. Microstructural behavior of VVER-440 reactor pressure vessel steels under irradiation to neutron fluences beyond the design operation period // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 342, № 1–3. P. 77–89.

- [134] Wagner A., Ulbricht A., Bergner F., Altstadt E. Influence of the copper impurity level on the irradiation response of reactor pressure vessel steels investigated by SANS // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2012. Vol. 280. P. 98–102.
- [135] Chen L., Nishida K., Murakami K., Liu L., Kobayashi T., Li Z., Sekimura N. Effects of solute elements on microstructural evolution in Fe-based alloys during neutron irradiation following thermal ageing // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 498. P. 259–268.
- [136] Miller M.K., Russell K.F. Embrittlement of RPV steels: An atom probe tomography perspective // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 371, № 1–3. P. 145–160.
- [137] Miller M.K., Jayaram R., Russell K.F. Characterization of phosphorus segregation in neutron-irradiated Russian pressure vessel steel weld // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 225. P. 215–224.
- [138] Miller M.K., Russell K.F. APFIM characterization of a high phosphorus Russian RPV weld // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 94–95. P. 378–383.
- [139] Fujii K., Fukuya K., Hojo T. Concomitant formation of different nature clusters and hardening in reactor pressure vessel steels irradiated by heavy ions // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 443, № 1–3. P. 378–385.
- [140] Meslin E., Radiguet B., Pareige P., Barbu A. Kinetic of solute clustering in neutron irradiated ferritic model alloys and a French pressure vessel steel investigated by atom probe tomography // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2010. Vol. 399, № 2–3. P. 137–145.
- [141] Pareige P.J., Russell K.F., Miller M.K. APFIM studies of the phase transformations in thermally aged ferritic FeCuNi alloys: comparison with aging under neutron irradiation // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 94–95. P. 362–369.
- [142] Fukuya K., Ohno K., Nakata H., Dumbill S., Hyde J.M. Microstructural evolution in medium copper low alloy steels irradiated in a pressurized water reactor and a material test reactor // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 312, № 2–3. P. 163–173.
- [143] Liu L., Nishida K., Dohi K., Nomoto A., Soneda N., Murakami K., Li Z., Chen D., Sekimura N. Effects of solute elements on hardening and microstructural evolution in neutron-irradiated and thermally-aged reactor pressure vessel model alloys // J. Nucl. Sci. Technol. 2016. Vol. 53, № 10. P. 1546–1553.
- [144] Carter R.G., Soneda N., Dohi K., Hyde J.M., English C.A., Server W.L. Microstructural characterization of irradiation-induced Cu-enriched clusters in reactor pressure vessel steels // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 298, № 3. P. 211–224.
- [145] Odette G.R., Nanstad R.K. Predictive reactor pressure vessel steel irradiation embrittlement models: Issues and opportunities // Jom. 2009. Vol. 61, № 7. P. 17–23.
- [146] Dohi K., Nishida K., Nomoto A., Soneda N., Matsuzawa H., Tomimatsu M. Effect of Neutron Flux at High Fluence on Microstructural and Hardness Changes of RPV Steels // ASME 2010 Pressure Vessels and Piping Conference: Volume 9. ASMEDC, 2010. P. 95–102.
- [147] Lindgren K., Boåsen M., Stiller K., Efsing P., Thuvander M. Evolution of precipitation in reactor pressure vessel steel welds under neutron irradiation // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 488. P. 222–230.
- [148] Dohi K., Nishida K., Nomoto A., Soneda N., Matsuzawa H., Tomimatsu M. Effect of Additional Irradiation at Different Fluxes on RPV Embrittlement // Volume 1: Codes and

- Standards. ASMEDC, 2009. P. 403–409.
- [149] Jenkins B.M., Douglas J.O., Almirall N., Riddle N., Bagot P.A.J., Hyde J.M., Odette G.R., Moody M.P. The effect of composition variations on the response of steels subjected to high fluence neutron irradiation // *Materialia*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 11. P. 100717.
 - [150] Miller M.K., Chernobaeva A.A., Shtrombakh Y.I., Russell K.F., Nanstad R.K., Erak D.Y., Zabusov O.O. Evolution of the nanostructure of VVER-1000 RPV materials under neutron irradiation and post irradiation annealing // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 385, № 3. P. 615–622.
 - [151] Takeuchi T., Kuramoto A., Kameda J., Toyama T., Nagai Y., Hasegawa M., Ohkubo T., Yoshiie T., Nishiyama Y., Onizawa K. Effects of chemical composition and dose on microstructure evolution and hardening of neutron-irradiated reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 402, № 2–3. P. 93–101.
 - [152] Meslin E., Lambrecht M., Hernández-Mayoral M., Bergner F., Malerba L., Pareige P., Radiguet B., Barbu A., Gómez-Briceño D., Ulbricht A., Almazouzi A. Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 406, № 1. P. 73–83.
 - [153] Huang H., Radiguet B., Todeschini P., Chas G., Pareige P. Atom Probe Tomography characterization of the microstructural evolution of a low copper reactor pressure vessel steel under neutron irradiation // *MRS Proc.* 2010. Vol. 1264. P. 1264-BB05-18.
 - [154] Konstantinović M.J., Uytendhouwen I., Bonny G., Castin N., Malerba L., Efsing P. Radiation induced solute clustering in high-Ni reactor pressure vessel steel // *Acta Mater.* 2019. Vol. 179. P. 183–189.
 - [155] Vrellou M., Nomoto A., Pareige P., Radiguet B. Evidence of radiation induced segregation clustering in binary ferritic model alloys // *J. Nucl. Mater.* 2026. Vol. 618. P. 156211.
 - [156] Pechenkin V.A., Epov G.A. The influence of radiation-induced segregation on precipitate stability in austenitic steels // *J. Nucl. Mater.* 1993. Vol. 207. P. 303–312.
 - [157] Ke H., Wells P., Edmondson P.D., Almirall N., Barnard L., Odette G.R., Morgan D. Thermodynamic and kinetic modeling of Mn-Ni-Si precipitates in low-Cu reactor pressure vessel steels // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 138. P. 10–26.
 - [158] Mamivand M., Wells P., Ke H., Shu S., Odette G.R., Morgan D. CuMnNiSi precipitate evolution in irradiated reactor pressure vessel steels: Integrated Cluster Dynamics and experiments // *Acta Mater.* 2019. Vol. 180. P. 199–217.
 - [159] Pascuet M.I., Monnet G., Bonny G., Martínez E., Lim J.J.H., Burke M.G., Malerba L. Solute precipitation on a screw dislocation and its effects on dislocation mobility in bcc Fe // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 519. P. 265–273.
 - [160] Odette G.R., Almirall N., Wells P.B., Yamamoto T. Precipitation in reactor pressure vessel steels under ion and neutron irradiation: On the role of segregated network dislocations // *Acta Mater.* 2021. Vol. 212. P. 116922.
 - [161] Shu S., Wells P.B., Odette G.R., Morgan D. A kinetic lattice Monte Carlo study of post-irradiation annealing of model reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 524. P. 312–322.
 - [162] Sprouster D.J., Sinsheimer J., Dooryhee E., Ghose S.K., Wells P., Stan T., Almirall N., Odette

- G.R., Ecker L.E. Structural characterization of nanoscale intermetallic precipitates in highly neutron irradiated reactor pressure vessel steels // *Scr. Mater.* 2016. Vol. 113. P. 18–22.
- [163] Bonny G., Domain C., Castin N., Olsson P., Malerba L. The impact of alloying elements on the precipitation stability and kinetics in iron based alloys: An atomistic study // *Comput. Mater. Sci.* 2019. Vol. 161. P. 309–320.
- [164] Bonny G., Terentyev D., Zhurkin E.E., Malerba L. Monte Carlo study of decorated dislocation loops in FeNiMnCu model alloys // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 452, № 1–3. P. 486–492.
- [165] Hosseinzadeh Delandar A., Gorbato O.I., Selleby M., Gornostyrev Y.N., Korzhavnyi P.A. Ab-initio based search for late blooming phase compositions in iron alloys // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 509. P. 225–236.
- [166] Field K.G., Yang Y., Allen T.R., Busby J.T. Defect sink characteristics of specific grain boundary types in 304 stainless steels under high dose neutron environments // *Acta Mater.* 2015. Vol. 89. P. 438–449.
- [167] Almirall N., Wells P.B., Ke H., Edmondson P., Morgan D., Yamamoto T., Odette G.R. On the Elevated Temperature Thermal Stability of Nanoscale Mn-Ni-Si Precipitates Formed at Lower Temperature in Highly Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 9587.
- [168] Almirall N., Wells P.B., Pal S., Edmondson P.D., Yamamoto T., Murakami K., Odette G.R. The mechanistic implications of the high temperature, long time thermal stability of nanoscale Mn-Ni-Si precipitates in irradiated reactor pressure vessel steels // *Scr. Mater.* 2020. Vol. 181. P. 134–139.
- [169] Jenkins B.M., Styman P.D., Riddle N., Bagot P.A.J., Moody M.P., Smith G.D.W., Hyde J.M. Observation of Mn-Ni-Si-rich features in thermally-aged model reactor pressure vessel steels // *Scr. Mater.* 2021. Vol. 191. P. 126–130.
- [170] Toyama T., Nozawa Y., Renterghem W. Van, Matsukawa Y., Hatakeyama M., Nagai Y., Mazouzi A. Al, Dyck S. Van, Van Renterghem W., Matsukawa Y., Hatakeyama M., Nagai Y., Al Mazouzi A., Van Dyck S. Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 418, № 1–3. P. 62–68.
- [171] Fujii K., Fukuya K. Irradiation-induced microchemical changes in highly irradiated 316 stainless steel // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 469. P. 82–88.
- [172] Jiao Z., Was G.S. Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels // *Acta Mater.* 2011. Vol. 59, № 3. P. 1220–1238.
- [173] Van Renterghem W., Al Mazouzi A., Van Dyck S. Influence of post irradiation annealing on the mechanical properties and defect structure of AISI 304 steel // *J. Nucl. Mater.* 2011. Vol. 413, № 2. P. 95–102.
- [174] Levine S.M., Pareige C., Jiao Z., Edmondson P.D., Was G.S., Zinkle S.J., Bhattacharya A. Phase instabilities in austenitic steels during particle bombardment at high and low dose rates // *Mater. Des.* 2022. Vol. 217. P. 110588.
- [175] Golubov S.I., Singh, B.N., Trinkaus H. Defect accumulation in fcc and bcc metals and alloys under cascade damage conditions – Towards a generalisation of the production bias model // *J. Nucl. Mater.* 2000. Vol. 276, № 1–3. P. 78–89.

- [176] Domain C., Becquart C.S. Solute – $\langle 111 \rangle$ interstitial loop interaction in α -Fe: A DFT study // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 499. P. 582–594.
- [177] Osetsky Y., Anento N., Serra A., Terentyev D. The role of nickel in radiation damage of ferritic alloys // Acta Mater. 2015. Vol. 84. P. 368–374.
- [178] Miller M.K., Russell K.F., Kocik J., Keilova E. Embrittlement of low copper VVER 440 surveillance samples neutron-irradiated to high fluences // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 282, № 1. P. 83–88.
- [179] Altstadt E., Keim E., Hein H., Serrano M., Bergner F., Viehrig H.W., Ballesteros A., Chaouadi R., Wilford K. FP7 Project LONGLIFE: Overview of results and implications // Nucl. Eng. Des. Elsevier B.V., 2014. Vol. 278. P. 753–757.
- [180] Marquis E.A. Atom probe tomography applied to the analysis of irradiated microstructures // J. Mater. Res. 2015. Vol. 30, № 9. P. 1222–1230.
- [181] Pareige C., Kuksenko V., Pareige P. Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe-Cr alloys - Comparison to neutron irradiation // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2015. Vol. 456. P. 471–476.
- [182] Belkacemi L.T., Meslin E., Décamps B., Radiguet B., Henry J. Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe 3%Ni alloy // Acta Mater. 2018. Vol. 161. P. 61–72.
- [183] Terentyev D., Malerba L., Barashev A. V. On the correlation between self-interstitial cluster diffusivity and irradiation-induced swelling in Fe–Cr alloys // Philos. Mag. Lett. 2005. Vol. 85, № 11. P. 587–594.
- [184] Meslin E., Fu C.-C., Barbu A., Gao F., Willaime F. Theoretical study of atomic transport via interstitials in dilute Fe–P alloys // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, № 9. P. 094303.
- [185] Bonny G., Terentyev D., Bakaev A., Zhurkin E.E., Hou M., Van Neck D., Malerba L. On the thermal stability of late blooming phases in reactor pressure vessel steels: An atomistic study // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 442, № 1–3. P. 282–291.
- [186] Liu C.L., Odette G.R., Wirth B.D., Lucas G.E. A lattice Monte Carlo simulation of nanophase compositions and structures in irradiated pressure vessel Fe-Cu-Ni-Mn-Si steels // Mater. Sci. Eng. A. 1997. Vol. 238, № 1. P. 202–209.
- [187] Gurovich B., Kuleshova E., Shtrombakh Y., Fedotova S., Maltsev D., Frolov A., Zabusov O., Erak D., Zhurko D. Evolution of structure and properties of VVER-1000 RPV steels under accelerated irradiation up to beyond design fluences // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 456. P. 23–32.
- [188] Ke J.-H., Spencer B.W. Cluster dynamics modeling of Mn-Ni-Si precipitates coupled with radiation-induced segregation in low-Cu reactor pressure vessel steels // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 569. P. 153910.
- [189] Was G.S. Fundamentals of Radiation Damage Materials Science, 2nd edition // Fundamentals of Radiation Materials Science. 2017. 3–76 p.
- [190] Almirall N., Wells P.B., Yamamoto T., Yabuuchi K., Kimura A., Odette G.R. On the use of charged particles to characterize precipitation in irradiated reactor pressure vessel steels with a wide range of compositions // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 536. P. 152173.
- [191] Whiting T.M., Burr P.A., King D.J.M., Wenman M.R. Understanding the importance of the energetics of Mn, Ni, Cu, Si and vacancy triplet clusters in bcc Fe // J. Appl. Phys. 2019. Vol.

126, № 11.

- [192] Whiting T.M., King D.J.M., Wenman M.R. On the formation and structure of Mn-Ni-Si Γ 2 precipitates in steels // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 542. P. 152429.
- [193] Gupta K.P. The Mn-Ni-Si (Manganese-Nickel-Silicon) system // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2006. Vol. 27, № 5. P. 529–534.
- [194] Matsukawa Y., Takeuchi T., Kakubo Y., Suzudo T., Watanabe H., Abe H., Toyama T., Nagai Y. The two-step nucleation of G-phase in ferrite // *Acta Mater.* 2016. Vol. 116. P. 104–113.
- [195] Was G.S., Zinkle S.J. Toward the Use of Ion Irradiation to Predict Reactor Irradiation Effects // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020. P. 468–484.
- [196] Toffolon-Masclet C., Perron A., Mazères B., Dépinoy S., Desgranges C., Martinelli L., Monceau D., Boulnat X., Mathevon A., Perez M. Computational Kinetics: Application to Nuclear Materials // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020. P. 850–880.
- [197] Becquart C.S., Mousseau N., Domain C. Kinetic Monte Carlo Simulations of Irradiation Effects // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020. P. 754–778.
- [198] Domain C., Becquart C.S. Object Kinetic Monte Carlo (OKMC): A Coarse-Grained Approach to Radiation Damage // *Handbook of Materials Modeling*. Cham: Springer International Publishing, 2018. P. 1–26.
- [199] Yabuuchi K., Kasada R., Kimura A. Effect of Mn addition on one-dimensional migration of dislocation loops in body-centered cubic Fe // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61, № 17. P. 6517–6523.
- [200] Lambrecht M., Meslin E., Malerba L., Hernández-Mayoral M., Bergner F., Pareige P., Radiguet B., Almazouzi A. On the correlation between irradiation-induced microstructural features and the hardening of reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 406, № 1. P. 84–89.
- [201] Tan L., Busby J.T. Formulating the strength factor α for improved predictability of radiation hardening // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 465. P. 724–730.
- [202] Monnet G. Multiscale modeling of irradiation hardening: Application to important nuclear materials // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 508. P. 609–627.
- [203] Shimodaira M., Toyama T., Yoshida K., Inoue K., Ebisawa N., Tomura K., Yoshiie T., Konstantinović M.J., Gérard R., Nagai Y. Contribution of irradiation-induced defects to hardening of a low-copper reactor pressure vessel steel // *Acta Mater.* 2018. Vol. 155. P. 402–409.
- [204] International Atomic Energy Agency (IAEA). Handbook on ageing management for nuclear power plants IAEA nuclear energy series, ISSN 1995–7807 ; no. NP-T-3.24. Vienna, 2017.
- [205] Slugen V., Veternikova J.S., Domankova M., Gavalec M., Petzova J., Slněk D., Dzubinsky M., Shugaylo O., Szenthe I., Gillemot F., Zarazovskii M., Lydman J., Kopriva R., Szavai S., Srba O. VVER long-term operation – A review based on the material studies results from past and ongoing EU-supported research projects // *Nucl. Eng. Des.* 2025. Vol. 435. P. 113949.
- [206] Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2050 года. <https://minenergo.gov.ru/?news-item=utverzhdena-energeticheskaya-strategiya-rf-do-2050-goda> обращение 14.04.2025.
- [207] Fedotova S., Kuleshova E. The Effect of Operational Factors on Phase Formation Patterns in the Light-Water Reactor Pressure Vessel Steels // *Metals (Basel)*. 2023. Vol. 13, № 9. P. 1586.

- [208] Кулешова Е.А., Федотова С.В., Мальцев Д.А., Потехин А.А. Тенденции деградации структуры сталей КР ВВЭР-1000, определяющей их работоспособность при сроке службы свыше 60 лет // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика ядерных реакторов. 2023. № 1. P. 33–47.
- [209] Sorokin M.V., Lavrukhina Z.V., Khodan A.N., Maltsev D.A., Bokstein B.S., Rodin A.O., Ryazanov A.I., Gurovich B.A. Effect of subgrain structure on the kinetics of phosphorus segregation in grain boundaries // Mater. Lett. 2015. Vol. 158. P. 151–154.
- [210] Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Y. V., Ivanov A.A., Shulepin S. V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steel 12X18H9T after neutron irradiation in the pressure vessel of BR-10 fast reactor at very low dose rates // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 359, № 1–2. P. 41–49.
- [211] Ortner S., Styman P., Long E. The effects of flux on the radiation-induced embrittlement of reactor pressure vessel steels: review of current understanding and application to high fluences // Front. Nucl. Eng. 2024. Vol. 3.
- [212] Jacobs R., Yamamoto T., Odette G.R., Morgan D. Predictions and uncertainty estimates of reactor pressure vessel steel embrittlement using Machine learning // Mater. Des. 2023. Vol. 236. P. 112491.
- [213] Odette G., Yamamoto T., Wells P., Almirall N. High fluency low flux embrittlement models of LWR reactor pressure vessel embrittlement and a supporting database from the UCSB ATR-2 irradiation experiment. Final Report Project No. 11-3176. 2016.
- [214] Wagner A., Bergner F., Chaouadi R., Hein H., Hernández-Mayoral M., Serrano M., Ulbricht A., Altstadt E. Effect of neutron flux on the characteristics of irradiation-induced nanofeatures and hardening in pressure vessel steels // Acta Mater. 2016. Vol. 104. P. 131–142.
- [215] Chaouadi R., Gérard R. Confirmatory investigations on the flux effect and associated unstable matrix damage in RPV materials exposed to high neutron fluence // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2013. Vol. 437, № 1–3. P. 267–274.
- [216] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Lavrukhina Z.V., Maltsev D.A., Fedotova S.V., Frolov A.S., Zhuchkov G.M. Study of the flux effect nature for VVER-1000 RPV welds with high nickel content // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 483. P. 1–12.
- [217] Liu Y. et al. Machine learning predictions of irradiation embrittlement in reactor pressure vessel steels // npj Comput. Mater. 2022. Vol. 8, № 1. P. 85.
- [218] Ulbricht A., Hernández-Mayoral M., Oñorbe E., Etienne A., Radiguet B., Hirschmann E., Wagner A., Hein H., Bergner F. Effect of Neutron Flux on an Irradiation-Induced Microstructure and Hardening of Reactor Pressure Vessel Steels // Metals (Basel). 2022. Vol. 12, № 3. P. 369.
- [219] Soneda N., Nishida K., Nomoto A., Dohi K. Flux effect on embrittlement of reactor pressure vessel steels irradiated to high fluences // Conference on Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability (Fontevraud 8). Avignon, France, 2014.
- [220] Kamboj A., Almirall N., Yamamoto T., Tumey S., Marquis E.A., Odette G.R. Dose and dose rate dependence of precipitation in a series of surveillance RPV steels under ion and neutron irradiation // J. Nucl. Mater. 2024. Vol. 588. P. 154772.

- [221] Shu S., Almirall N., Wells P.B., Yamamoto T., Odette G.R., Morgan D.D. Precipitation in Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys under irradiation: Dose rate effects // *Acta Mater.* 2018. Vol. 157. P. 72–82.
- [222] Kryukov A., Nanstad R.K., Brumovsky M. Common comparison of the irradiation embrittlement of WWER/PWR reactor pressure vessel steels // *Nucl. Eng. Des. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 273. P. 175–180.
- [223] Margolin B.Z., Kursevich I.P., Sorokin A.A., Lapin A.N., Kokhonov V.I., Neustroev V.S. Embrittlement and Fracture Toughness of Highly Irradiated // *Strength Mater.* 2009. Vol. 41, № 6. P. 1–10.
- [224] Zinkle S.J., Snead L.L. Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations // *Scr. Mater.* 2018. Vol. 143. P. 154–160.
- [225] Porollo S.I., Konobeev Y.V., Dvoriashin A.M., Vorobjev A.N., Krigan V.M., Garner F.A. Void swelling at low displacement rates in annealed 12X18HgT stainless steel at 4–56 dpa and 280–332 °C // *J. Nucl. Mater.* 2002. Vol. 307–311. P. 339–342.
- [226] Marwick A.D. Segregation in irradiated alloys: The inverse Kirkendall effect and the effect of constitution on void swelling // *J. Phys. F Met. Phys.* 1978. Vol. 8, № 9. P. 1849–1861.
- [227] Allen T.R., Busby J.T., Was G.S., Kenik E.A. On the mechanism of radiation-induced segregation in austenitic Fe–Cr–Ni alloys // *J. Nucl. Mater.* 1998. Vol. 255, № 1. P. 44–58.
- [228] Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Мальцев Д.А., Семченков Ю.М., Фролов А.С., Штромбах Я.И., Шутиков А.В. Механизмы изменения свойств материалов корпусов ВВЭР-440, -1000 в цикле облучение—восстановительный отжиг—облучение // *Атомная энергия.* 2018. P. 89–96.
- [229] Gurovich B., Kuleshova E., Shtrombakh Y., Fedotova S., Erak D., Zhurko D. Evolution of microstructure and mechanical properties of VVER-1000 RPV steels under re-irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2015.
- [230] Гурович Б.А., Штромбах Я.И., Кулешова Е.А., Федотова С.В. Структурные критерии выбора режима восстановительного отжига материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах.* 2010. Vol. 5. P. 50–57.
- [231] Штромбах Я.И., Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Ерак Д.Ю., Федотова С.В., Журко Д.А., Забусов О.О., Николаев Ю.А. Экспериментальная оценка эффективности восстановительного отжига корпусов ВВЭР-1000 // *Атомная энергия.* 2010. Vol. 109, № 4. P. 205–213.
- [232] Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Prikhodko K.E., Fedotova, S.V., Margolin B.Z., Sorokin, A.A. Investigation of high temperature annealing effectiveness for recovery of radiation-induced structural changes and properties of 18Cr-10Ni-Ti austenitic stainless steels // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 465. P. 565–581.
- [233] Jenkins M., Kirk M. Characterisation of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy. CRC Press, 2000.
- [234] Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. New York: Springer. // *Materials Science. Springer*, 2009. Vol. 1–4, № т. 1. 760 p.

- [235] Reimer L. Scanning Electron Microscopy. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. Vol. 45.
- [236] Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Romig A.D., Lyman C.E., Fiori C., Lifshin E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Boston, MA: Springer US, 1992.
- [237] Larson D.J., Prosa T.J., Ulfig R.M., Geiser B.P., Kelly T.F. Local Electrode Atom Probe Tomography. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [238] Miller M.K., Forbes R.G. Atom-Probe Tomography. Boston, MA, MA: Springer New York, 2014. 423 p.
- [239] Briant C.L. Grain boundary structure, chemistry, and failure // Mater. Sci. Technol. 2001. Vol. 17, № 11. P. 1317–1323.
- [240] Li C., Williams D.B. Anisotropy of P Grain Boundary Segregation in a Rapidly Solidified Fe-0.6wt % P Alloy // Interface Sci. 2003. Vol. 11, № 4. P. 461–472.
- [241] Lejček P. Grain Boundary Segregation and Related Phenomena // Grain Boundary Segregation in Metals. 2010. Vol. 593, № 1. 389–392 p.
- [242] Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений №11/17.11.14-01.00276-2014, «Методика количественного анализа элементного состава поверхности с помощью оже-электронной спектроскопии».
- [243] Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений №12/17.11.14-01.00276-2014, «Методика измерения концентрации фосфора на поверхности хрупкого разрушения малолегированной стали по границам зерен с помощью оже-спектрометра».
- [244] Bruce W. Krakauer, David N Seidman. Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48, № 9. P. 6724–6727.
- [245] Akhatova A., Christien F., Barnier V., Radiguet B., Cadel E., Cuvilly F., Pareige P. Investigation of the dependence of phosphorus segregation on grain boundary structure in Fe-P-C alloy: cross comparison between Atom Probe Tomography and Auger Electron Spectroscopy // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 463, № July 2018. P. 203–210.
- [246] Taheri M.L., Sebastian J.T., Reed B.W., Seidman D.N., Rollett A.D. Site-specific atomic scale analysis of solute segregation to a coincidence site lattice grain boundary // Ultramicroscopy. Elsevier, 2010. Vol. 110, № 4. P. 278–284.
- [247] Martin P Seah; David Briggs. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd ed. Chichester: Wiley&Sons, 1992. 657 p.
- [248] Childs K.D., Carlson B.A., LaVanier L.A., Paul J.F., Stickle W.F., Watson D.G. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Philadelphia: Physical Electronics Inc., 1995. 406 p.
- [249] Naudin C., Frund J., Pineau A. Intergranular fracture stress and phosphorus grain boundary segregation of a Mn-Ni-Mo steel // Scr. Mater. 1999. Vol. 40, № 9. P. 1013–1019.
- [250] Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials / ed. Fritzsche H., Huot J., Fruchart D. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [251] Slugen V. NDT Techniques: Positron Annihilation and Mössbauer Techniques // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 2016.
- [252] Gault B., Chiamonti A., Cojocaru-Mirédin O., Stender P., Dubosq R., Freysoldt C., Makineni S.K., Li T., Moody M., Cairney J.M. Atom probe tomography // Nat. Rev. Methods Prim.

2021. Vol. 1, № 1. P. 51.
- [253] Lefebvre-Ulrikson W., Vurpillot F., Sauvage X. Atom Probe Tomography: Put theory into practice // Atom Probe Tomography. Elsevier, 2016. 402 p.
 - [254] Vurpillot F., Gault B., Geiser B.P., Larson D.J. Reconstructing atom probe data: A review // Ultramicroscopy. 2013. Vol. 132. P. 19–30.
 - [255] Marquis E.A. et al. On the use of density-based algorithms for the analysis of solute clustering in atom probe tomography data // Minerals, Metals and Materials Series. 2019. Vol. Part F11.
 - [256] Dong Y. et al. Atom Probe Tomography Interlaboratory Study on Clustering Analysis in Experimental Data Using the Maximum Separation Distance Approach // Microsc. Microanal. 2019. Vol. 25, № 2.
 - [257] Radiguet B., Fedotova S., Nishida K., Lopez A., Courtois B., Todeschini P.. Atom probe tomography benchmark on RPV steels: synthesis of obtained results 6125-4501-2019-02130-EN. 2019. 56 p.
 - [258] Todeschini P., Radiguet B., Nomoto A. MAI benchmark on atom probe characterization of RPV materials // 20th Meeting of the International Group on Radiation Damage Mechanisms (IGRDM-20). 2017.
 - [259] Marquis E.A., Hyde J.M. Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours // Mater. Sci. Eng. R Reports. Elsevier B.V., 2010. Vol. 69, № 4–5. P. 37–62.
 - [260] Hyde J.M., Marquis E.A., Wilford K.B., Williams T.J. A sensitivity analysis of the maximum separation method for the characterisation of solute clusters // Ultramicroscopy. 2011. Vol. 111, № 6. P. 440–447.
 - [261] Федотова С.В. Особенности интерпретации результатов исследований радиационно-индуцированной эволюции структуры сталей корпусов реакторов методом атомно-зондовой томографии // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика ядерных реакторов. 2025. Vol. 5. P. 131–157.
 - [262] Hartshorne M.I., Isheim D., Seidman D.N., Taheri M.L. Specimen preparation for correlating transmission electron microscopy and atom probe tomography of mesoscale features // Ultramicroscopy. Elsevier, 2014. Vol. 147. P. 25–32.
 - [263] Felfer P.J., Alam T., Ringer S.P., Cairney J.M. A reproducible method for damage-free site-specific preparation of atom probe tips from interfaces // Microsc. Res. Tech. 2012. Vol. 75, № 4. P. 484–491.
 - [264] Miller M.K., Russell K.F., Thompson K., Alvis R., Larson D.J. Review of Atom Probe FIB-Based Specimen Preparation Methods // Microsc. Microanal. 2007. Vol. 13, № 06. P. 428–436.
 - [265] Edmondson P.D., Parish C.M., Nanstad R.K. Using complimentary microscopy methods to examine Ni-Mn-Si-precipitates in highly-irradiated reactor pressure vessel steels // Acta Mater. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 134. P. 31–39.
 - [266] Courilleau C., Radiguet B., Chaouadi R., Stergar E., Duplessi A., Pareige P. Contributions of Ni-content and irradiation temperature to the kinetic of solute cluster formation and consequences on the hardening of VVER materials // J. Nucl. Mater. 2023. Vol. 585. P. 154616.
 - [267] Jenkins B.M., Zakirov A., Vurpillot F., Etienne A., Pareige C., Pareige P., Radiguet B. On the iron content of Mn-Ni-Si-rich clusters that form in reactor pressure vessel steels during

- exposure to neutron irradiation // *Acta Mater.* 2024. Vol. 281. P. 120384.
- [268] Pérez-Willard F., Wolde-Giorgis D., Al-Kassab T., López G.A., Mittemeijer E.J., Kirchheim R., Gerthsen D. Focused ion beam preparation of atom probe specimens containing a single crystallographically well-defined grain boundary // *Micron*. 2008. Vol. 39, № 1. P. 45–52.
- [269] Cairney J.M., Saxey D.W., McGrouther D., Ringer S.P. Site-specific specimen preparation for atom probe tomography of grain boundaries // *Phys. B Condens. Matter*. 2007. Vol. 394, № 2. P. 267–269.
- [270] Felfer PJ, Gault B, Sha G, Stephenson L, Ringer SP C.J. A new approach to the determination of concentration profiles in atom probe tomography // *Microsc. Microanal.* 2012. Vol. 18(2). P. 359–364.
- [271] Gault B., Moody M.P., Cairney J.M., Ringer S.P., Baptiste Gault, Moody M.P., Cairney J.M., Ringer S.P. *Atom Probe Microscopy*. New York, NY: Springer New York, 2012. Vol. 160. 396 p.
- [272] Herbig M., Kuzmina M., Haase C., Marceau R.K.W., Gutierrez-urrutia I., Haley D. Grain boundary segregation in Fe-Mn-C twinning-induced plasticity steels studied by correlative electron backscatter diffraction and atom probe tomography // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2015. Vol. 83. P. 37–47.
- [273] Miller M K, Smith G D. Atom probe analysis of interfacial segregation // *Appl. Surf. Sci.* 1995. Vol. 87–88. P. 243–250.
- [274] Priester L.. *Grain boundaries: from theory to engineering*. Springer Science & Business Media, 2012. 172 p.
- [275] Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. 578 p.
- [276] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th-th ed. Wiley, 2004. 704 p.
- [277] Da Rosa G., Maugis P., Drillet J., Hebert V., Hoummada K. Co-segregation of boron and carbon atoms at dislocations in steel // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 724. P. 1143–1148.
- [278] Федотова С.В., Кулешова Е.А. Прогноз радиационного упрочнения на основе экспериментально определенных структурных параметров в сталях корпусов реакторов с высоким содержанием меди в процессе циклов облучения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы*. 2024. Vol. 3 (124). P. 61–91.
- [279] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Maltsev D.A., Frolov A.S., Bukina Z. V., Fedotova S. V., Saltykov M.A., Krikun E. V., Erak D.Y., Zhurko D.A., Safonov D. V., Zhuchkov G.M. Phase and structural transformations in VVER-440 RPV base metal after long-term operation and recovery annealing // *J. Nucl. Mater.* 2018.
- [280] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Fedotova S.V., Zhuchkov G.M., Frolov A.S., Maltsev D.A., Saltykov M.A., Dementyeva M.M. Comparison of the high Ni VVER-1000 weld microstructure under the primary irradiation and re-irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 540. P. 152384.
- [281] Shtrombakh Y.I., Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Frolov A.S., Fedotova S. V., Zhurko D.A., Krikun E. V. Effect of Ni content on thermal and radiation resistance of VVER RPV steel // *J. Nucl. Mater.* 2015.
- [282] Alsabbagh A., Sarkar A., Miller B., Burns J., Squires L., Porter D., Cole J.I., Murty K.L.L.

- Microstructure and mechanical behavior of neutron irradiated ultrafine grained ferritic steel // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2014. Vol. 615. P. 128–138.
- [283] Vrellou M. Atom Probe Tomography and in-situ micro-compression coupling for understanding the mechanisms involved in hardening of neutron irradiated ferritic model alloys. Normandie Université, 2023. 236 p.
- [284] Toyama T., Nagai Y., Tang Z., Hasegawa M., Almazouzi A., van Walle E., Gerard R. Nanostructural evolution in surveillance test specimens of a commercial nuclear reactor pressure vessel studied by three-dimensional atom probe and positron annihilation // Acta Mater. 2007. Vol. 55, № 20. P. 6852–6860.
- [285] Murakami K. Influence of copper precipitates on clustering behavior of alloying elements observed in Japanese reactor pressure vessel surveillance materials using atom probe tomography // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 542. P. 152508.
- [286] Auger P., Pareige P., Welzel S., Van Duysen J.-C. Synthesis of atom probe experiments on irradiation-induced solute segregation in French ferritic pressure vessel steels // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 280, № 3. P. 331–344.
- [287] Wells P. The Character, Stability and Consequences of Mn-Ni-Si Precipitates in Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels. University of California, Santa Barbara, 2016. 197 p.
- [288] Miller M.K., Powers K.A., Nanstad R.K., Efsing P. Atom probe tomography characterizations of high nickel, low copper surveillance RPV welds irradiated to high fluences // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2013. Vol. 437, № 1–3. P. 107–115.
- [289] Takamizawa H., Hata K., Nishiyama Y., Toyama T., Nagai Y. The role of silicon on solute clustering and embrittlement in highly neutron-irradiated pressurized water reactor surveillance test specimens // J. Nucl. Mater. 2021. Vol. 556. P. 153203.
- [290] Styman P.D., Hyde J.M., Parfitt D., Wilford K., Burke M.G., English C.A., Efsing P. Post-irradiation annealing of Ni–Mn–Si-enriched clusters in a neutron-irradiated RPV steel weld using Atom Probe Tomography // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 459. P. 127–134.
- [291] Zakirov A.. Influence of the Bulk Chemical Composition on the Microstructure Evolution of Irradiated Chemically-tailored Nuclear RPV Steels. Rouen Normandie University, 2022. 261 p.
- [292] Almirall N., Wells P.B., Yamamoto T., Odette G.R. Irradiation microstructures and hardening in commercial nuclear reactor pressure vessel steels at high extended life fluence // Materialia. 2024. Vol. 34. P. 102056.
- [293] Miller M.K., Nanstad R.K., Sokolov M.A., Russell K.F. The effects of irradiation, annealing and reirradiation on RPV steels // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 351, № 1–3. P. 216–222.
- [294] Kamboj A., Bachhav M.N., Dubey M., Almirall N., Yamamoto T., Marquis E.A., Odette G.R. The effect of phosphorus on precipitation in irradiated reactor pressure vessel (RPV) steels // J. Nucl. Mater. 2023. Vol. 585. P. 154614.
- [295] Soneda N., Dohi K., Nishida K., Nomoto A., Tomimatsu M., Matsuzawa H., Busby J.T., Hanson B., Dean S.W. Microstructural Characterization of RPV Materials Irradiated to High Fluences at High Flux // J. ASTM Int. 2009. Vol. 6, № 7. P. 102128.
- [296] Pereira V.S.M., Radiguet B., Oñorbe E., Ulbricht A., Sharma, D., Etienne A., Laot M.A.L., Szávai S., Martin O., Kolluri M. Assessment of Ni and Mn effect on the irradiation hardening behavior of VVER-1000 model steels exposed to high fluences in the high flux reactor // J.

- Nucl. Mater. 2025. Vol. 615. P. 155932.
- [297] Lindgren K., Boåsen M., Que Z., Stiller K., Efsing P., Thuvander M. Post-irradiation annealing of high flux irradiated and surveillance material reactor pressure vessel weld metal // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 562. P. 153586.
- [298] Lai L., Brandenburg J.-E., Chekhonin P., Duplessi A., Cuvilly F., Etienne A., Radiguet B., Rafaja D., Bergner F. Microstructure-Informed Prediction of Hardening in Ion-Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels // Metals (Basel). 2024. Vol. 14, № 3. P. 257.
- [299] Sharma D., Etienne A., Henry R., Kaden C., Picot M., Radiguet B. Understanding the effect of phosphorous on the ion-irradiation behaviour of RPV model steels using atom probe tomography and nanoindentation // Acta Mater. 2024. Vol. 270. P. 119859.
- [300] Watanabe H., Arase S., Yamamoto T., Wells P., Onishi T., Odette G.R. Hardening and microstructural evolution of A533b steels irradiated with Fe ions and electrons // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 471. P. 243–250.
- [301] Jägle E.A., Choi P.-P., Raabe D. The Maximum Separation Cluster Analysis Algorithm for Atom-Probe Tomography: Parameter Determination and Accuracy // Microsc. Microanal. 2014. Vol. 20, № 06. P. 1662–1671.
- [302] Castin N., Klupś P., Konstantinović M.J., Bonny G., Pascuet M.I., Moody M., Malerba L. How precisely are solute clusters in RPV steels characterized by atom probe experiments? // J. Nucl. Mater. 2025. Vol. 603. P. 155412.
- [303] Bohanon B., Wei P., Foster A., Bazar L., Zhang Y., Spearot D., Bachhav M., Capolungo L., Aitkaliyeva A. A critical review of irradiation-induced changes in reactor pressure vessel steels // Prog. Nucl. Energy. 2024. Vol. 174. P. 105276.
- [304] Shtrombakh Y.I., Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Fedotova S. V, Chernobaeva A.A. Thermal ageing mechanisms of VVER-1000 reactor pressure vessel steels // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 452. P. 348–358.
- [305] Jones R.B. Influence of manganese on mechanical properties, irradiation susceptibility and microstructure of ferritic steels, alloys and welds // Int. Mater. Rev. 2011. Vol. 56, № 3. P. 167–206.
- [306] Федотова С.В., Кулешова Е.А. Закономерности радиационно-индуцированного фазообразования в сталях реакторов ВВЭР // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика ядерных реакторов. 2025. Vol. 1. P. 102–130.
- [307] Кулешова Е.А., Федотова С.В., Мальцев Д.А., Фролов А.С., Сафонов Д.В., Степанов Н.В., Жучков Г.М., Марголин Б.З., Сорокин А.А. Радиационно-индуцированная структура аустенитных сталей с различным содержанием никеля под действием нейтронного облучения в реакторах СМ-3 и БОР-60 // Вопросы материаловедения. 2022. Vol. 4, № 112. P. 1–32.
- [308] Chou P., Soneda N., Nishida K., Dohi K., Marquis E.A., Chen Y., Chou, P., Soneda, N., Nishida, K., Dohi, K., Marquis, E., Chen Y. Microstructure and Fracture Toughness of Irradiated Stainless Steel Retrieved from the Field: the Potential Role of Radiation-Induced Clusters // Fontevraud 8 - Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability. Avignon, France, 2014. P. T02.
- [309] Jiao Z., Hesterberg J., Was G.S. Effect of post-irradiation annealing on the irradiated

- microstructure of neutron-irradiated 304L stainless steel // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 500. P. 220–234.
- [310] Fukuya K., Fujii K., Sefta F., Allouch B., Pokor C. Characterization of microstructure in irradiated core internals of French PWRs // *J. Inst. Nucl. Saf. Syst.* 2019. Vol. 26. P. 145–152.
- [311] Shah S., Howard C., Kombaiyah B., Dasari S., Teng F., Wang Y., Daniel J., Bachhav M. Correlating microstructure and mechanical properties of harvested high dose Zorita light water reactor internals // *J. Nucl. Mater.* 2024. Vol. 599. P. 155241.
- [312] Dong Y., Sencer B.H., Garner F.A., Marquis E.A. Microchemical and microstructural evolution of AISI 304 stainless steel irradiated in EBR-II at PWR-relevant dpa rates // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 467. P. 692–702.
- [313] Lach T.G., Chen X. (Frank). Post Irradiation Examination of Pressurized Water Reactor Stainless Steel Internal Components // Volume 5: Materials & Fabrication. American Society of Mechanical Engineers, 2023.
- [314] Lach T.G., Gushev M.N., Chen X. (Frank). Post Irradiation Examination of In-Service Corrosion and IASCC in Harvested PWR Baffle Former Bolts // *Microsc. Microanal.* 2025. Vol. 31, № Supplement_1.
- [315] Etienne A., Radiguet B., Pareige P., Massoud J.-P.P., Pokor C. Tomographic atom probe characterization of the microstructure of a cold worked 316 austenitic stainless steel after neutron irradiation // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2008. Vol. 382, № 1. P. 64–69.
- [316] Fujii K., Fukuya K.. Hardening factors of Neutron-Irradiated Austenitic Stainless Steels // *J. Inst. Nucl. Saf. Syst.* 2019. Vol. 26. P. 89–97.
- [317] Song M., Field K.G., Cox R.M., Was G.S. Microstructural characterization of cold-worked 316 stainless steel flux thimble tubes irradiated up to 100 dpa in a commercial Pressurized Water Reactor // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 541. P. 152400.
- [318] Song M., Field K.G., Sun K., Was G.S. Extending damage accumulation of commercial reactor irradiated 316 stainless steel with ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2024. Vol. 593. P. 154989.
- [319] Levine S.M., Pareige C., Jiao Z., Edmondson P.D., Was G.S., Zinkle S.J., Bhattacharya A. Data on Cu- and Ni-Si-Mn-rich solute clustering in a neutron irradiated austenitic stainless steel // *Data Br.* 2022. Vol. 42. P. 108263.
- [320] Mullurkara S.V., Bejawada A., Sen A., Sun C., Bachhav M., Wharry J.P. Nanocluster Evolution in D9 Austenitic Steel under Neutron and Proton Irradiation // *Materials (Basel)*. 2023. Vol. 16, № 13. P. 4852.
- [321] Gao X., Lin X., Xu L., Han Y., Peng Q., Qiao L. Clarifying the effect of irradiation and thermal treatment on the austenitic microstructure and austenitic hardening in austenitic stainless steel weld metal // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 32. P. 4431–4443.
- [322] Jiao Z., Was G.S. Precipitate behavior in self-ion irradiated stainless steels at high doses // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 449, № 1–3. P. 200–206.
- [323] Chen Y., Chou P.H., Marquis E.A. Quantitative atom probe tomography characterization of microstructures in a proton irradiated 304 stainless steel // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 451, № 1–3. P. 130–136.
- [324] Pareige P., Etienne A., Radiguet B. Experimental atomic scale investigation of irradiation effects in CW 316SS and UFG-CW 316SS // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 389, № 2. P. 259–264.

- [325] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Bukina Z. V, Zhuchkov G.M., Fedotova S. V. Contribution of Hardening Mechanism to VVER-1000 RPV Welds Flux Effect // *KnE Mater. Sci.* 2018. Vol. 4, № 1. P. 414.
- [326] Fedotova S., Kuleshova E., Gurovich B., Maltsev D., Frolov A., Zhuchkov G.. Structure and phase composition features in VVER-440 RPV steels after recovery re-annealing // *Proceedings of IX Eurasian scientific-practical conference Strength of heterogeneous structures PROST 2018.* 2018. P. 161.
- [327] Pareige P., Radiguet B., Suvorov A., Kozodaev M., Krasikov E., Zabusov O., Massoud J.P. Three-dimensional atom probe study of irradiated, annealed and re-irradiated VVER 440 weld metals // *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36, № 56. P. 581–584.
- [328] Toyama T., Kuramoto A., Nagai Y., Inoue K., Nozawa Y., Shimizu Y., Matsukawa Y., Hasegawa M., Valo M. Effects of post-irradiation annealing and re-irradiation on microstructure in surveillance test specimens of the Loviisa-1 reactor studied by atom probe tomography and positron annihilation // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 449, № 1–3. P. 207–212.
- [329] Miller M., Russell K.. Atom probe characterization of copper solubility in the Midland weld after neutron irradiation and thermal annealing // *J. Nucl. Mater.* 1997. Vol. 250, № 2–3. P. 223–228.
- [330] Erak D., Zabusov O., Debarberis L., Zeman A. Pvp2009-78128. 2009. P. 1–10.
- [331] Рогожкин С.В., Никитин А.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Штромбах Я.И., Забусов О.О. Исследование тонкой структуры материала сварного шва с высоким содержанием фосфора корпуса реактора ВВЭР-440 после облучения, отжига и повторного облучения // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2013. Vol. 4, № 1. P. 73–82.
- [332] Крюков А.М., Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Рогожкин С.В., Никитин А.А., Лебединский В.И., Папина В.Б., Журко Д.А. Анализ изменений механических свойств и наноструктуры металла корпуса ВВЭР-440 после отжига // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2021. Vol. 12, № 5. P. 255–269.
- [333] ГОСТ Р 59115.14— 2021 Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок Расчет на сопротивление хрупкому разрушению корпуса водо-водяного энергетического реактора.
- [334] Kuramoto A., Toyama T., Nagai Y., Inoue K., Nozawa Y., Hasegawa M., Valo M. Microstructural changes in a Russian-type reactor weld material after neutron irradiation, post-irradiation annealing and re-irradiation studied by atom probe tomography and positron annihilation spectroscopy // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2013. Vol. 61, № 14. P. 5236–5246.
- [335] Pareige P., Stoller R.E., Russell K.F., Miller M.K. Atom probe characterization of the microstructure of nuclear pressure vessel surveillance materials after neutron irradiation and after annealing treatments // *J. Nucl. Mater.* 1997. Vol. 249, № 2–3. P. 165–174.
- [336] Крюков А.М., Рубцов В.С. Анализ эффекта флакса для оценки радиационного охрупчивания корпусов ВВЭР-440 // *Ядерная и радиационная безопасность.* 2018. Vol. 3(89). P. 1–15.
- [337] Meslin E., Barbu A., Boulanger L., Radiguet B., Pareige P., Arakawa K., Fu C.C. Cluster-

- dynamics modelling of defects in α -iron under cascade damage conditions // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 382, № 2–3. P. 190–196.
- [338] Castin N., Bonny G., Bakaev A., Bergner F., Domain3 C., Hyde4 J.M., Messina6 L., Radiguet7 B., Malerba1 L. The dominating mechanisms for the formation of solute-rich clusters in steels under irradiation // SSRN Electron. J. 2019. Vol. 17.
- [339] Soneda N., Ishino S., Takahashi A., Dohi K. Modeling the microstructural evolution in bcc-Fe during irradiation using kinetic Monte Carlo computer simulation // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 323, № 2–3. P. 169–180.
- [340] Toyama T., Yamamoto T., Ebisawa N., Inoue K., Nagai Y., Odette G.R. Effects of neutron flux on irradiation-induced hardening and defects in RPV steels studied by positron annihilation spectroscopy // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 532. P. 152041.
- [341] Boåsen M., Efsing P., Ehrnstén U. On flux effects in a low alloy steel from a Swedish reactor pressure vessel // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 484. P. 110–119.
- [342] Li J., Zhang C., Martin-Bragado I., Yang Y., Wang T. Insights from an OKMC simulation of dose rate effects on the irradiated microstructure of RPV model alloys // Nucl. Eng. Technol. 2023. Vol. 55, № 3. P. 958–967.
- [343] Nikolaev Y.A., Lott R., Dean S.W. Radiation Embrittlement of Cr–Ni–Mo and Cr–Mo RPV Steels // J. ASTM Int. 2007. Vol. 4, № 8. P. 100695.
- [344] Margolin B.Z., Nikolayev V.A., Yurchenko E.V., Nikolayev Y.A., Erak D.Y., Nikolayeva A.V. Analysis of embrittlement of WWER-1000 RPV materials // Int. J. Press. Vessel. Pip. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 89. P. 178–186.
- [345] Kryukov A., Erak D., Debarberis L., Sevini F., Acosta B. Extended analysis of VVER-1000 surveillance data // Int. J. Press. Vessel. Pip. 2002. Vol. 79, № 8–10. P. 661–664.
- [346] Takamizawa H., Nishiyama Y. Bayesian Analysis of Japanese Pressurized Water Reactor Surveillance Data for Irradiation Embrittlement Prediction // J. Press. Vessel Technol. 2021. Vol. 143, № 5.
- [347] Takamizawa H., Nishiyama Y. Bayesian Statistical Analysis on Chemical Composition Contributing to Irradiation Embrittlement at High Fluence Region // Volume 1B: Codes and Standards. American Society of Mechanical Engineers, 2016.
- [348] Burke M., Stofanek R., Hyde J., English C., Server W. Microstructural Aspects of Irradiation Damage in A508 Gr 4N Forging Steel: Composition and Flux Effects // Effects of Radiation on Materials: 21st International Symposium. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International. P. 194–207.
- [349] Ерак Д.Ю., Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Штромбах Я.И., Забусов О.О., Журко Д.А., Папина В.Б., Ерак Д.Ю., Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Штромбах Я.И., Забусов О.О., Журко Д.А., Папина В.Б. Процедура использования результатов ускоренного облучения для прогнозирования состояния материала сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-1000, соответствующего длительным временам эксплуатации // История Науки И Техники. 2013. Vol. 8, № 2007. P. 153–164.
- [350] Connolly S., Hyde J., Pareige P., Styman P., Wilford K. The Effect of Irradiation Temperature on Precipitation in RPV Steels // 3rd Conference on Structural Mechanics in Reactor

- Technology SMiRT- 23. Manchester, United Kingdom, 2015.
- [351] Okamoto P.R., Rehn L.E. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys // *J. Nucl. Mater.* 1979. Vol. 83, № 1. P. 2–23.
 - [352] Jiang W., Zhao Y., Lu Y., Wu Y., Frazer D., Guillen D.P., Gandy D.W., Wharry J.P. Comparison of PM-HIP to forged SA508 pressure vessel steel under high-dose neutron irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2024. Vol. 594. P. 155018.
 - [353] Kuleshova E.A., Fedotov I.V., Maltsev D.A., Margarita G.I., Olga A.K., Roman A.M. Thermal Resistance of Steels with Increased Strength Properties for Pressure Vessels of Advanced VVER Reactors of Various Designs // *Izv. Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy, Yad. Energ.* 2023. Vol. 2023, № 2. P. 93–106.
 - [354] Федотов Иван Вячеславович. Особенности радиационной и термической стойкости сталей с повышенным содержанием никеля применительно к условиям эксплуатации корпусов перспективных реакторов ВВЭР, диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. НИЦ “Курчатовский институт,” 2023. 152 p.
 - [355] Yu L., Guan H., Tian J., Jing Y., Huang S. Formation and stability of the early stage solute and defect clusters in Cu-free ferritic steels during irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 557. P. 153297.
 - [356] Golubov S.I., Barashev A.V., Stoller R.E. Reaction Rate Theory // *Comprehensive Nuclear Materials*. 2nd editio. Elsevier Ltd, 2020. P. 717–753.
 - [357] Zinkle S.J., Boutard J.L., Hoelzer D.T., Kimura A., Lindau R., Odette G.R., Rieth M., Tan L., Tanigawa H. Development of next generation tempered and ODS reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications // *Nucl. Fusion*. IOP Publishing, 2017. Vol. 57, № 9.
 - [358] Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science. New York, NY, NY: Springer New York, 2017.
 - [359] Oñorbe E., González M., Hernández-Mayoral M., Kolluri M., D’Agata E.,. Transmission electron microscopy study of the synergistic effects of Mn, Ni and Si on neutron irradiated RPV model steels // *J. Nucl. Mater.* 2026. Vol. 618. P. 156215.
 - [360] Sharma D., Auriane E., Pareige P., Radiguet B. Synergistic effects of Mn, Ni, and Si on the formation of Mn-Ni-Si-rich clusters in reactor pressure vessel model steels irradiated at high neutron fluence // *Acta Mater.* 2025. Vol. 298. P. 121397.
 - [361] Soisson F., Meslin E., Tissot O. Atomistic modeling of α' precipitation in Fe-Cr alloys under charged particles and neutron irradiations: Effects of ballistic mixing and sink densities // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 508. P. 583–594.
 - [362] Chernobaeva A.A., Nikolaev Y.A., Skundin M.A., Zhurko D.A., Krasikov E.A., Medvedev K.I., Kostromin V.N., Drobkov G. V., Ryazanov S. V. Analysis of the reasons for the scatter of the data on temperature reference specimens of VVER-1000 base metal // *At. Energy*. 2013. Vol. 113, № 6. P. 420–428.
 - [363] Юханов В.А., Шур, А.Д. Исследование термического старения корпусных сталей для атомных энергетических установок с целью обоснования ресурса оборудования на срок до 60 лет // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2006. Vol. 7(613). P. 23–27.

- [364] Дуб А.В., Юханов В.А. Оценка срока службы действующих реакторных установок ВВЭР-1000 // Тяжелое машиностроение. 2009. Vol. 12. P. 9–11.
- [365] Gurovich B.A., Chernobaeva A.A., Erak D.Y., Kuleshova E.A., Zhurko D.A., Papina V.B., Skundin M.A., Maltsev D.A. Chemical composition effect on VVER-1000 RPV weld metal thermal aging // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V, 2015. Vol. 465. P. 540–549.
- [366] Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Федотова С.В., Фролов А.С., Мальцев Д.А. Фазовые превращения в материалах образцов-свидетелей в процессе длительных температурных выдержек при рабочих температурах корпусов реакторов ВВЭР-1000 // Тяжелое машиностроение. 2012. Vol. 7. P. 22–26.
- [367] Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Мальцев Д.А., Федотова С.В., Фролов А.С., Забусов О.О., Салтыков М.А. Структурные исследования стали 15Х2НМФАА и ее сварных соединений после длительных термических выдержек и облучения при рабочей температуре корпуса реактора // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2012. Vol. 4. P. 110–121.
- [368] Fujita T., Hirabayashi J., Katayama Y., Kano F., Watanabe H., Sato K., Ihara T., Sakurai H., Yoshiie T., Xu Q. Contribution of dislocation loop to radiation-hardening of RPV steels studied by STEM/EDS with surveillance test pieces // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 572, № 2. P. 154055.
- [369] Inoue K., Zhao C., Shibahara R., Kurano K., Kume Y., Toyama T., Konstantinović, M.J., De Smet M., Gérard R., Nagai Y. Effects of P on formation and growth of Mn-Ni-Si clusters in low-Cu reactor pressure vessel steel analyzed by atom probe tomography // Acta Mater. 2025. Vol. 296. P. 121303.
- [370] Song L., Yang X., Zhao Y., Wang W., Mao X. Si-containing 9Cr ODS steel designed for high temperature application in lead-cooled fast reactor // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V, 2019. Vol. 519. P. 22–29.
- [371] Yoshiie T., Sato K., Xu Q., Nagai Y. Reaction kinetic analysis of reactor surveillance data // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2015. Vol. 352. P. 125–129.
- [372] Wan Q., Shu G., Tang J., Pang J., Chen L., Wang D., Lin H., Ding H. Cluster dynamics study on nano damage of RPV steels under proton irradiation at 290°C // Front. Energy Res. 2024. Vol. 12.
- [373] Козлов А.В., Щербаков Е.Н., Скрыбин Л.А., П.И.А. Образование и эволюция радиационных кластеров в ГЦК металлах при низкотемпературном нейтронном облучении до малых повреждающих доз // Физика и химия обр. материалов. 2006. Vol. 1. P. 9–17.
- [374] Kimura A., Shibata M., Kasada R., Nakata H., Fujii K., Fukuya K. Grain Boundary Phosphorous Segregation and Its Influence on the Ductile Brittle Transition Temperature in Reactor Pressure Vessel Steels // Effects of Radiation on Materials: 21st International Symposium. ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2004. P. 565–578.
- [375] Nishiyama Y., Onizawa K., Suzuki M., Andereg J.W., Nagai Y., Toyama T., Hasegawa M., Kameda J. Effects of neutron-irradiation-induced intergranular phosphorus segregation and hardening on embrittlement in reactor pressure vessel steels // Acta Mater. 2008. Vol. 56, №

16. P. 4510–4521.
- [376] Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Мальцев Д.А., Федотова С.В., Фролов А.С. Связь служебных характеристик сталей корпусов ядерных реакторов с эволюцией их наноструктуры под действием рабочих температур и облучения // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах. 2013. Vol. №2(84), № 84. P. 3–10.
- [377] Карк Г.С., Астафьев А.А. Отпускная хрупкость низколегированных Cr-Ni-Mo сталей // Металловедение и термическая обработка сталей для оборудования энергоустановок. Труды ЦНИИТМАШ. 1983. Vol. 177. P. 43–66.
- [378] Утевский Л.М., Гликман Е.Э., Карк Г.С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа. Москва: Металлургия, 1987. 222 p.
- [379] Lu Z., Faulkner R., Jones R., Flewitt P. Radiation- and Thermally-Induced Phosphorus Inter-Granular Segregation in Pressure Vessel Steels // J. ASTM Int. 2005. Vol. 2, № 8. P. 180–194.
- [380] Lejcek P., Lejček P. Grain Boundary Segregation in Metals // Grain Boundary Segregation in Metals. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Vol. 136. 239 p.
- [381] Williams G.O., Randle V., Cowan J.R., Spellward P. The role of misorientation and phosphorus content on grain growth and intergranular fracture in iron-carbon-phosphorus alloys // J. Microsc. 2004. Vol. 213, № 3. P. 321–327.
- [382] Lejček P. Back-Matter // Grain Bound. Segreg. Met. 2010. Vol. 136, № 018.
- [383] Bokstein B, Khodan A.N., Sorokin M.V., Rodin A.O., Syutkin E.A., Khvan A.V., Maltsev D.A., Bukina Z.V., Saltykov M. A., Gurovich B.A., Ryazanov A.I. Kinetics of Phosphorus Segregation in the Grain Boundaries of VVER-1000 Pressure Vessel Steels // Defect Diffus. Forum. 2017. Vol. 375. P. 125–133.
- [384] H. Erhart, H.J. Grabke, Erhart H., Grabke H.J., H. Erhart , H.J. Grabke. Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P, and Fe-Cr-C-P alloys // Met. Sci. 1981. Vol. 15, № 9. P. 401–408.
- [385] Guttman M. The Role of Residuals and Alloying Elements in Temper Embrittlement // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1980. Vol. 295. P. 169–196.
- [386] Guttman M., Dumoulin P., Wayman M., Guttman M., Dumoulin P. W.M. The thermodynamics of interactive co-segregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels // Metall. Trans. A. 1982. Vol. 13, № 10. P. 1693–1711.
- [387] Nikolaeva A.V., Nikolaev Yu.A., Kryukov A.M. The contribution of grain boundary effects to low-alloy steel irradiation embrittlement // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 218. P. 85–96.
- [388] Мальцев Д.А., Кулешова Е.А., Бубякин С.А. Механизмы термического старения сталей корпусов реакторов ВВЭР-1200 // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика ядерных реакторов. 2025. № 5. P. 88–106.
- [389] Laot M., Naziris K., Bakker T., D'Agata E., Martin O., Kolluri M. Effectiveness of Thermal Annealing in Recovery of Tensile Properties of Compositionally Tailored PWR Model Steels Irradiated in LYRA-10 // Metals (Basel). 2022. Vol. 12, № 6. P. 904.
- [390] Bergner F., Ulbricht A., Lindner P., Keiderling U., Malerba L. Post-irradiation annealing behavior of neutron-irradiated FeCu, FeMnNi and FeMnNiCu model alloys investigated by means of small-angle neutron scattering // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 454, № 1–3. P. 22–27.

- [391] Boothby R.M., Hyde J.M., Swan H., Parfitt D., Wilford K., Lindner P. SANS examination of irradiated RPV steel welds during in-situ annealing // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 461. P. 45–50.
- [392] Altstadt E., Bergner F., Brandenburg J.-E., Chekhonin P., Dykas J., Houska M., Ulbricht A. Recovery of neutron-irradiated VVER-440 RPV base metal and weld exposed to isothermal annealing at 343°C up to 2,000 h // *Front. Nucl. Eng.* 2024. Vol. 3.
- [393] Ulbricht A., Dykas J., Chekhonin P., Altstadt E., Bergner F. Small-angle neutron scattering study of neutron-irradiated and post-irradiation annealed VVER-1000 reactor pressure vessel weld material // *Front. Nucl. Eng.* 2023. Vol. 2.
- [394] Naziris F., Kolluri M., Bakker T., Hageman S., Petrosyan V., Petrosyan A., Sevikyan G. Mechanical properties and microstructure of VVER 440 RPV steels irradiated to extremely high fluences and the effect of recovery annealing // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 551. P. 152951.
- [395] Крюков А.М., Рубцов В.С. Оценка эффективности низкотемпературного “мокрого” отжига корпусов реакторов ВВЭР-1000 // *Ядерная и радиационная безопасность.* 2017. Vol. 3 (85). P. 26–34.
- [396] Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Shtrombakh Y.I., Erak D.Y., Lavrenchuk O.V. Comparison of microstructural features of radiation embrittlement of VVER-440 and VVER-1000 reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* 2002. Vol. 300, № 2–3. P. 127–140.
- [397] Kuramoto A., Toyama T., Takeuchi T., Nagai Y., Hasegawa M., Yoshiie T., Nishiyama Y. Post-irradiation annealing behavior of microstructure and hardening of a reactor pressure vessel steel studied by positron annihilation and atom probe tomography // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 425, № 1–3. P. 65–70.
- [398] Platonov P.A., Nikolaev Y.A., Shtrombakh Y.I. Radiation embrittlement kinetics of the first generation of VVER-440 RVPs after post-irradiation annealing // *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 2002. Vol. 79, № 8–10. P. 643–648.
- [399] Nikolaeva A. V., Nikolaev A., Kevorkyan R. Restoration of mechanical properties of irradiated steel by thermal annealing // *At. Energy.* 2001. Vol. 90, № 6. P. 475–479.
- [400] Korolev Y., Kryukov A., Nikolaev Y., Platonov P., Shtrombakh Y., Langer R., Leitz C., Rieg C.Y., Nikolaev V. The properties of WWER-440 type reactor pressure vessel steels cut out from operated units // *Nucl. Eng. Des.* 2000. Vol. 195, № 2. P. 137–142.
- [401] Kryukov A., Platonov P., Shtrombakh Y., Nikolaev V., Klausnitzer E., Leitz C., Rieg C.-Y. Investigation of samples taken from Kozloduy unit 2 reactor pressure vessel // *Nucl. Eng. Des.* 1996. Vol. 160, № 1–2. P. 59–76.
- [402] Кучеренко О. В., Илясов А. В., Ерак Д. Ю. Отжиг корпусов реакторов ВВЭР-440 при продлении сроков эксплуатации // *Ядерная и радиационная безопасность.* 2019. Vol. S1. P. 33–40.
- [403] Margolin B.Z., Nikolaev V.A., Yurchenko E. V, Nikolaev Y.A., Erak D.Y., Nikolaeva A. V. A new approach to description of in-service embrittlement of WWER-1000 reactor pressure vessel materials // *Strength Mater.* 2010. Vol. 42, № 1. P. 2–16.
- [404] Erak D., Gurovich B., Shtrombakh Ya., Zhurko D. Degradation and recovery of mechanical properties of VVER-1000 pressure vessel materials // *International Symposium Fontevraud 7.* 2010. P. A096-T01.
- [405] Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Забусов О.О., Федотова С.В., Журко Д.А., Ерак Д.Ю.,

- Мальцев Д.А., Фролов А.С. Патент на изобретение RUS 2534045 Способ прогнозирования ресурсоспособности сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000. 2013.
- [406] Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Shtrombakh Y.I., Erak D.Y., Chernobaeva A.A., Zabusov O.O. Fine structure behaviour of VVER-1000 RPV materials under irradiation // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 389, № 3. P. 490–496.
- [407] Shtrombakh Y.I., Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Erak D.Y., Fedotova S. V., Zhurko D.A., Zabusov O.O., Nikolaev Y.A. Experimental assessment of the effectiveness of recovery annealing of VVER-1000 vessels // *At. Energy*. 2011. Vol. 109, № 4. P. 257–265.
- [408] Федотова Светлана Владимировна. Оценка эффективности восстановительного отжига для продления срока службы корпусов реакторов ВВЭР-1000 до 60 и более лет по степени трансформации структуры и свойств корпусных сталей: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. НИЦ “Курчатовский институт,” 2012.
- [409] Gurovich B.A., Shtrombakch Y.I., Kuleshova E.A., Fedotova S.V. Structural criteria of recovery annealing regime selection for VVER-1000 reactor pressure vessel materials // *Probl. At. Sci. Technol.* 2010. № 5. P. 50–57.
- [410] <https://www.atomic-energy.ru/news/2018/11/27/90738> [Electronic resource]. 2018.
- [411] Zeman A., Debarberis L., Kupča L., Acosta B., Kytka M., Degmová J. Study of radiation-induced degradation of RPV steels and model alloys by positron annihilation and Mössbauer spectroscopy // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 360, № 3. P. 272–281.
- [412] International Atomic Energy Agency (IAEA), IAEA-TECDOC-1442. Guidelines for prediction of irradiation embrittlement of operating WVER-440 reactor pressure vessels. Vienna, 2005. № June. P. 69.
- [413] Miller M.K., Russell K.F., Kocik J., Keilova E. Atom probe tomography of 15Kh2MFA Cr–Mo–V steel surveillance specimens // *Micron*. 2001. Vol. 32, № 8. P. 749–755.
- [414] Жучков Г.М. Особенности фазообразования в сталях корпусов реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 после первичного и повторного облучений, диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2021. 117 р.
- [415] Мальцев, Д. А., Кулешова, Е. А., Федотова, С. В., Салтыков, М. А., Степанов, Н. В. Применение метода EBSD для исследования механизмов разрушения сталей корпусов реакторов под действием эксплуатационных факторов // *Кристаллография*. 2021. Vol. 66, № 4. P. 688–692.
- [416] Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Забусов О.О., Федотова С.В., Приходько К.Е., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Салтыков М.А. Радиационно-индуцированные структурные эффекты, наблюдаемые в сталях корпусов реакторов ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации, восстановительного отжига и повторного ускоренного облучения // *Известия вузов. Ядерная энергетика*. 2011. Vol. 3. P. 123–132.
- [417] Erak D.Y., Zhurko D.A., Papina V.B. Interpretation of accelerated irradiation results for materials of WVER-1000 reactor pressure vessels // *Strength Mater.* 2013. Vol. 45, № 4. P. 424–432.
- [418] Russell K.C., Brown L.. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system // *Acta Metall.* 1972. Vol. 20, № 7. P. 969–974.

- [419] Bergner F., Pareige C., Hernández-Mayoral M., Malerba L., Heintze C. Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 448, № 1–3. P. 96–102.
- [420] Kamikawa N., Sato K., Miyamoto G., Murayama M., Sekido N., Tsuzaki K., Furuhashi T. Stress–strain behavior of ferrite and bainite with nano-precipitation in low carbon steels // *Acta Mater.* 2015. Vol. 83. P. 383–396.
- [421] Pascuet M.I., Martínez E., Monnet G., Malerba L. Solute effects on edge dislocation pinning in complex alpha-Fe alloys // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 494. P. 311–321.
- [422] Федотова С.В., Малиновский Е.Д., Кулешова Е.А. Прогнозирование изменения свойств сталей корпусов реакторов при длительной эксплуатации по результатам атомно-зондовых исследований // 23-я Международная школа-конференция «Новые материалы: Перспективные технологии и методы исследования материалов» имени профессора Б.А. Калина. Москва, 2025.
- [423] Папина Валентина Борисовна. Прогнозирование радиационного охрупчивания металла сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-440 1-го поколения и ВВЭР-1000 для обоснования продления срока службы до 60 лет, диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. НИЦ “Курчатовский институт,” 2023. 196 p.
- [424] Mathew J., Parfitt D., Wilford K., Riddle N., Alamaniotis M., Chroneos A., Fitzpatrick M.E. Reactor pressure vessel embrittlement: Insights from neural network modelling // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 502. P. 311–322.
- [425] Fedotova S., Malinovskiy E., Kuleshova E. Prediction of VVER and PWR Reactor Pressure Vessel Steels Radiation Hardening Using Atom Probe Tomography Data and Machine Learning Methods // *J. Nucl. Mater.* 2026. Vol. в печати.
- [426] Bentéjac C., Csörgő A., Martínez-Muñoz G. A comparative analysis of gradient boosting algorithms // *Artificial Intelligence Review*. Springer Netherlands, 2021. Vol. 54, № 3. 1937–1967 p.
- [427] Wang Y., Witten I.H. Induction of model trees for predicting continuous classes // *Proceedings of the 9th European Conference on Machine Learning Poster Papers*. 1997. P. 128–137.
- [428] Kuhn M. Rules Rules Rules! Cubist Regression Models // *Bost. R User Gr.* 2016.
- [429] Pedregosa F. et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python // *Environ. Health Perspect.* 2018. Vol. 127, № 9. P. 2825–2830.
- [430] Liu Y., Morgan D., Yamamoto T., Odette G.R. Characterizing the flux effect on the irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels using machine learning // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2023. Vol. 256, № July. P. 119144.
- [431] Кулешова, Е.А., Федотова, С.В., Гурович, Б.А., Фролов, А.С., Мальцев, Д.А., Марголин, Б.З., Минкин, А.А., Сорокин, А.А. Исследование состояния металла внутрикорпусных устройств реактора ВВЭР после эксплуатации в течение 45 лет. Часть 3. Микроструктура и фазовый состав // *Вопросы материаловедения*. 2020. Vol. 3, № 103. P. 157–180.
- [432] Yan X., Grytsiv A., Rogl P., Pomjakushin V., Xue X. On the crystal structure of the Mn–Ni–Si G-phase // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 469, № 1–2. P. 152–155.
- [433] Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids*. 1961. Vol. 19, № 1–2. P. 35–50.

- [434] Tan L., Busby J.T.T. Alloying effect of Ni and Cr on irradiated microstructural evolution of type 304 stainless steels // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 443, № 1–3. P. 351–358.
- [435] Isobe Y., Sagisaka M., Garner F.A., Fujita S., Okita T. Precipitate evolution in low-nickel austenitic stainless steels during neutron irradiation at very low dose rates // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 386–388. P. 661–665.
- [436] Fukuya K., Fujii K. A Multicomponent Model of Radiation-induced Segregation for Commercial Stainless Steels // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2009. Vol. 46, № 7. P. 744–752.
- [437] Dai, Yaonan, Zheng, Xiaotao, Ding, Peishan. Review on sodium corrosion evolution of nuclear-grade 316 stainless steel for sodium-cooled fast reactor applications // *Nucl. Eng. Technol.* 2021. Vol. 53, № 11. P. 3474–3490.
- [438] Sato K., Ihara T., Sakurai H., Yoshiie T., Xu Q. Comparison of interaction between Cu precipitate and vacancy in Fe using first-principle calculations and empirical N-body potential calculations // *Comput. Mater. Sci.* 2009. Vol. 47, № 2. P. 521–525.
- [439] Kuleshova E.A., Fedotov S. V., Maltsev D.A., Frolov A.S., Safonov D. V., Stepanov N. V., Zhuchkov G.M., Margolin B.Z., Sorokin A.A. Radiation-induced structure of austenitic steels with different nickel content under neutron irradiation in SM-3 and BOR-60 reactors // *Vopr. Materialoved.* 2023. № 4(112). P. 121–155.
- [440] Maziasz P.J. Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels // *J. Nucl. Mater.* 1993. Vol. 205. P. 118–145.
- [441] Ayanoglu M., Motta A.T. Microstructural evolution of the 21Cr32Ni model alloy under irradiation // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V, 2018. Vol. 510. P. 297–311.
- [442] 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors / ed. Busby J.T., Ilevbare G., Andresen P.L. Hoboken, New Jersey, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [443] Ken H., Yao Z., Morin G., Griffiths M. TEM characterization of in-reactor neutron irradiated CANDU spacer material Inconel X-750 // *J. Nucl. Mater.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 451, № 1–3. P. 88–96.
- [444] Yang Y., Yiren C., Yina H., Todd A., Appajosula R. Irradiation Microstructure of Austenitic Steels and Cast Steels Irradiated in the BOR-60 Reactor at 320°C // 15th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React. John Wiley & Sons, Inc., 2012. P. 2447–2450.
- [445] Renault A.-E., Pokor C., Garnier J., Malaplate J. Microstructure and Grain Boundary Chemistry Evolution in Austenitic Stainless Steels Irradiated in the BOR-60 Reactor up to 120 Dpa // 14th, Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. power Syst. water React. Virginia Beach, VA, August 23-27. 2009. P. 1324–1334.
- [446] Bosch R.-W., Van Renterghem W., Van Dyck S., Chaouadi R., Gérard R., Somville F. Microstructure, mechanical properties and IASCC susceptibility of stainless steel baffle bolts after 30 years of operation in a PWR // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 543. P. 152615.
- [447] Scott P. A review of irradiation assisted stress corrosion cracking // *J. Nucl. Mater.* 1994. Vol. 211, № 2. P. 101–122.
- [448] Leffler B. *Stainless Steels and Their Properties*, Avesta Sheffield AB Research Foundation, Stockholm, Stockholm, 1996.
- [449] Hyde J.M., DaCosta G., Hatzoglou C., Weekes H., Radiguet B., Styman P.D., Vurpillot F.,

- Pareige C., Etienne A., Bonny G., Castin N., Malerba L., Pareige P. Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data // *Microsc. Microanal.* 2017. Vol. 23, № 02. P. 366–375.
- [450] Марголин Б.З., Курсевич И.П., Сорокин А.А., Лапин А.Н., Кохонов В.И., Неустроев В.С. Охрупчивание и трещиностойкость высокооблученных аустенитных сталей для элементов ВКУ ВВЭР. Сообщение 1. Связь радиационного распухания с радиационным охрупчиванием – экспериментальные результаты // *Проблемы прочности.* 2009. № 6. P. 5–16.
- [451] Марголин Б.З., Курсевич И.П., Сорокин А.А., Васина Н.К., Неустроев В.С. Охрупчивание и трещиностойкость высокооблученных аустенитных сталей для элементов ВКУ ВВЭР. Сообщение 2. Связь радиационного распухания с радиационным охрупчиванием – физические и механические закономерности // *Проблемы прочности.* 2010. № 2. P. 25–38.
- [452] Was G.S. et al. How irradiation promotes intergranular stress corrosion crack initiation // *Prog. Mater. Sci.* 2024. Vol. 143. P. 101255.
- [453] Manahan M.P., Kohli R., Santucci J., Sipushi P. A phenomenological investigation of inreactor cracking of type 304 stainless steel control rod cladding // *J. Nucl. Eng. Des.* 1989. Vol. 113. P. 297–321.
- [454] Jacobs A.J., Wozadlo G.P. Stress corrosion testing of irradiated type 304SS under constant load // *Proc. NACE Annu. Conf. Corros.* 91, Cincinnati, USA, March 11-15, 1991. - P.41/1-41/24.
- [455] Massoud J.-P., Thamboch M., Brabec P., Shamardin V.K., Prochorov V.I., Dubuisson P. Influence of neutron spectrum on the tensile properties of irradiated austenitic stainless steels in air and PWR environment // *Proc. TSM (The Miner. Met. Mater. Sci.* 2005.
- [456] Kocik J., M. P., Zamboch M., Keilova E., Burda J. Effect of Neutron Irradiation on Microstructure and Mechanical Properties of VVER-type Reactor Vessel Internals // *Proc. Intern. Symp. Contrib. Mater. Investig. to Resolut. Probl. Encount. Press. Water React. Fr. Fontevraud*, 23-27 Sept. 2002.
- [457] Garzarolli F., Alter D., Dewes P., Nelson J.L. Deformability of austenitic stainless steels and Ni-base alloys in the core of a boiling and pressurized water reactor // *Proc. 3rd Intern. Symp. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React.* – 1988. - P. 657-664.
- [458] Furutani G., Nakajima N., Konishi T., Kodama M. Stress corrosion cracking on irradiated 316 stainless steel // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 288, № 2–3. P. 179–186.
- [459] Was G.S., Bruemmer S.M. Effects of irradiation on intergranular stress corrosion cracking // *J. Nucl. Mater.* 1994. Vol. 216. P. 326–347.
- [460] Titchmarsh J.M., Dumbill S. Multivariate statistical analysis of STEM-EDX data from radiation-induced sensitization in stainless steel // *J. Microsc.* 1997. Vol. 188, № 03. P. 224–236.
- [461] Busby J.T., Was G.S., Kenik E.A. Isolating the effect of radiation-induced segregation in irradiation-assisted stress corrosion cracking of austenitic stainless steels // *J. Nucl. Mater.* 2002. Vol. 302, № 1. P. 20–40.
- [462] Garner F.A. Void swelling and irradiation creep in light water reactor (LWR) environments // *Understanding and Mitigating Ageing in Nuclear Power Plants.* Elsevier, 2010. P. 308–356.

- [463] Shcherbakov E.N., Kozlov A.V., Yagovitin P.I., Evseev M.V., Kinev E.A., Panchenko V.L., Isobe I., Sagisaka M., Okita T., Sekimura N., Garner F.A. Influence of damage rate on physical and mechanical properties and swelling of 18Cr–9Ni austenitic steel in the range of 3×10^{-9} to 4×10^{-8} dpa/s // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2009. Vol. 386–388. P. 152–156.
- [464] Griffiths M., Ramos-Nervi J., Greenwood L. A Rate Theory Model of Radiation-Induced Swelling in an Austenitic Stainless Steel // J. Nucl. Engineering. 2021. Vol. 2. P. 484–515.
- [465] Porollo S.I., Konobeev Y.V., Krigan V.M., Garner F.A. Determination of the Lower Temperature Limit of Void Swelling of Stainless Steels at PWR-Relevant Displacement Rates // Eff. Radiat. Mater. 21st Int. Symp. 2004. Vol. STP1447-EB.
- [466] Kocks U.F., The relation between polycrystal deformation and single-crystal deformation, Metall. Mater. Trans., 1970, V. 1, pp. 1121–1143.
- [467] Разоренов С.В., Гаркушин Г.К., Астафурова Е.Г., Москвина В.А., Игнатова О.А., Малышев А.Н., Ткаченко М.И. Влияние плотности дислокаций на сопротивление высокоскоростной деформации и разрушению в меди М1 и аустенитной нержавеющей стали // Физическая мезомеханика. 2017. Vol. 20, № 4. P. 43–51.
- [468] Lucas G.E. The evolution of mechanical property change in irradiated austenitic stainless steels // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 206, № 2–3. P. 287–305.
- [469] Марголин Б.З., Гуленко А.Г., Сорокин А.А., и др. Патент РФ RU 2633408C1 Радиационно-стойкая аустенитная сталь для внутрикорпусной выгородки ВВЭР. 2019.
- [470] Fujii K., Nakata H., Fukuya K., Ohkubo T., Hono K., Nagai Y., Hasegawa M., Yoshiie T. Hardening and microstructural evolution in A533B steels under neutron irradiation and a direct comparison with electron irradiation // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V., 2010. Vol. 400, № 1. P. 46–55.
- [471] Lee G.-G., Jin H.-H., Chang K., Lim S., Kim M.-C., Lee B.-S., Kwon J. Atom probe tomography analysis of nanostructure evolution in Ni-Cr-Mo low alloy steel under neutron irradiation // J. Mech. Sci. Technol. 2017. Vol. 31, № 8. P. 3675–3678.
- [472] Etienne A., Radiguet B., Pareige P. Understanding silicon-rich phase precipitation under irradiation in austenitic stainless steels // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 406, № 2. P. 251–256.