

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

МАТЕРИАЛЫ ТЕПЛОВЫХ РЕАКТОРОВ

УДК 669.018.25:539.12.04

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛИ КОРПУСА РЕАКТОРА ВВЭР-440 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ

*О.О. Забусов**, *Е.А. Красиков**, *М.А. Козодаев***, *А.Л. Суворов***, *Р. Pareige****,
*В. Radiguet****

**Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва;*

***Институт теоретической и экспериментальной физики, г. Москва, Россия;*

****Руанский университет, Франция*

Материал, вырезанный из темплетов сварного металла ВВЭР-440, был исследован при помощи APFIM в трех состояниях: облученном, облученном и отожженном, облученном, отожженном и повторно облученном. Были получены данные по химическому составу ферритной матрицы, а также 3D изображения структурных особенностей (кластеров, мелких карбидов и т.д.). Эксперименты показали формирование мелких (примерно 2 нм) кластеров, обогащенных Cu, Si, Ni, Mn, P в процессе облучения. Распад этих кластеров происходит в процессе отжига с формированием новых, более крупных (примерно 5 нм) кластеров из чистой Cu с последующим формированием P-обогащенных зон на второй стадии облучения с незначительными изменениями в более крупных Cu-кластерных структурах в рамках изучаемого интервала флюенса повторного облучения. Предполагается, что P-обогащенные зоны играют важную роль в упрочнении ферритной матрицы в процессе повторного облучения. Результаты демонстрируют существенное обеднение матрицы P под облучением. Этот процесс может оказывать влияние на радиационно-обусловленную сегрегацию границ зерна P в основном материале бака ВВЭР-440. Уровень сегрегации был вычислен при помощи модифицированной модели McLean. Результаты демонстрируют хорошее соответствие с экспериментальными данными, полученными оже-электронной спектроскопией.

Методом атомного зонда были исследованы образцы, изготовленные из темплетов материала шва (МШ) реального корпуса реактора (КР) ВВЭР-440 в трех состояниях:

- **Материал 1 (облученный материал)** – облучен до флюенса быстрых ($E > 0.5$ МэВ) нейтронов $9,7 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока нейтронов $1,5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.
- **Материал 2 (отожженный материал)** – отожжен вместе с реактором при 475°C в течение 150 ч после облучения до флюенса быстрых ($E > 0.5$ МэВ) нейтронов $9,7 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока нейтронов $1,5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.
- **Материал 3 (дооблученный материал)** – вырезан из корпуса реактора после повторного облучения облученного и отожженного материала (материал 2) до флюенса быстрых ($E > 0.5$ МэВ) нейтронов $1,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока нейтронов $1,5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

На рис.1 изображена динамика охрупчивания материала в процессе эксплуатации КР.

С помощью атомного зонда с компенсацией энергии был измерен состав ферритной матрицы материала в трех состояниях. Результаты приведены в таблице. В первой ее строке указаны данные измере-

ния химического состава материала по всему объему методом оптической спектроскопии.

Анализ таблицы показывает, что содержание углерода и таких карбидообразующих элементов, как ванадий и в меньшей степени хром в матрице облученного материала ниже объемного. Также происходит обеднение фосфором, серой и медью. Содержание меди находится на некоем равновесном уровне, характерном для данного материала. Никель распределен неравномерно, но содержание его в ферритной матрице ниже, чем в полном объеме материала. Концентрации марганца и кремния также несколько снижены.

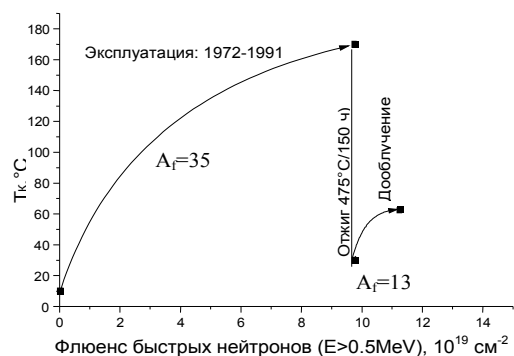


Рис.1. Динамика охрупчивания МШ КР

Для отожженного материала не удалось получить файлы данных большого объема, позволяющие произвести расчет с той же погрешностью, что и для остальных материалов. Однако имеющиеся результаты указывают на значительную неоднородность распределения элементов по объему ферритной матрицы. При этом не наблюдается существенного возврата в матрицу меди и ванадия, и наоборот, концентрации фосфора и кремния резко возрас-

тают при значительной неоднородности распределения этих элементов по ферритной матрице в трех образцах.

Состав ферритной матрицы дооблученного материала близок к составу облученного материала, но при этом несколько повышается концентрация углерода и ряда карбидообразующих элементов (молибден, хром, ванадий), и полностью исчезает фосфор. Содержание меди возвращается к равновесному уровню.

Атомные концентрации элементов в ферритной матрице исследованных образцов

Материал	Образец	Концентрации элементов, ат. %									
		C	Mn	Si	S	P	Mo	Ni	Cr	V	Cu
МШ КР ВВЭР-440		0.19	0.98	0.75	0.038	0.052	0.27	0.23	1.6	0.15	0.14
Материал 1 (облученный)	1	-	0.62 ±0.08	0.61 ±0.08	-	0.019 ±0.014	0.29 ±0.05	0.18 ±0.04	1.3 ±0.1	0.030 ±0.017	0.05 ±0.02
	2	0.002 ±0.004	0.87 ±0.08	0.57 ±0.06	-	-	0.23 ±0.04	0.08 ±0.02	1.27 ±0.10	0.044 ±0.017	0.044 ±0.017
Материал 2 (отожженный)	1	0.008 ±0.016	0.91 ±0.17	1.2 ±0.2	-	0.03 ±0.03	0.05 ±0.04	0.17 ±0.07	1.45 ±0.21	0.02 ±0.02	0.06 ±0.04
	2	-	0.45 ±0.14	1.3 ±0.2	-	0.13 ±0.08	0.26 ±0.11	0.13 ±0.08	1.2 ±0.2	0.02 ±0.03	0.10 ±0.07
	3	0.07 ±0.07	0.75 ±0.22	0.51 ±0.18	-	0.2 ±0.1	0.2 ±0.1	0.14 ±0.09	1.0 ±0.3	0.07 ±0.07	0.05 ±0.06
Материал 3 (дооблученный)	1	0.014 ±0.010	0.56 ±0.06	0.64 ±0.07	0.002 ±0.004	-	0.36 ±0.05	0.16 ±0.03	1.73 ±0.11	0.07 ±0.02	0.05 ±0.02

С помощью томографического атомного зонда были получены трехмерные изображения распределения примесных и легирующих элементов по объёму исследованного материала во всех трех состояниях.

Для **материала 1 (облученный материал)** было получено изображение объема размером 15x15x48 нм.

На рис.2 показано распределение меди, фосфора, углерода и ванадия в данном объеме. В левой половине объема наблюдаются медно-обогащенные кластеры. Помимо меди кластеры обогащены фосфором, кремнием, марганцем и никелем.

На рис.3 изображено распределение меди и фосфора на этих кластерах. Видно, что медь и фосфор распределены по объему кластеров не равномерно, а как бы образуют прилегающие друг к другу зоны (рис.4). Размеры кластеров составляют приблизительно 2 нм. Содержание меди в медно-обогащенной зоне кластеров 10...30%.

В центре объёма расположен плоский карбид, толщина которого составляет порядка 2 нм (рис. 5). В состав карбида входят V и Cr. Левая поверхность карбида покрыта слоем фосфора. Справа от карбида расположены три элемента структуры в виде одномерной неоднородности (вытянутой вдоль линии поперёк исследованного объёма), декорированной фосфором (см. рис.2, 4, 5).

Подобные неоднородности были идентифицированы в [1] как линии дислокаций. Диаметр зоны вдоль линии дислокации, обогащенной фосфором, составляет приблизительно 0.5...1 нм. Помимо фосфора эти зоны обогащены Si, Ni, Mo, иногда V. Следует отметить, что на каждой дислокации присутствуют и медно-обогащенные кластеры (рис.6).

Для **материала 2 (отожженный материал)** удалось получить изображение только одного небольшого объема 13x13x16 нм, состоящего из ферритной матрицы и не содержащего каких-либо элементов микроструктуры. Как и в случае атомного зонда с компенсацией энергии, для исследованного объема характерна значительная неоднородность распределения P и других элементов (Mn, V, Mo, Si).

Для **материала 3 (дооблученный материал)** было получено изображение объема размером 15x15x102 нм³. На рис.7 показано распределение меди, фосфора, углерода и ванадия в данном объеме. Хорошо заметны особенности микроструктуры: обогащенные фосфором зоны, крупные медно-обогащенные кластеры, карбид.

Обогащенные фосфором зоны расположены как отдельно, так и по соседству с кластерами и карбидом, непосредственно примыкая к ним. Для них характерна сложная форма «хвостов», расходящихся из центральной области. Состав зон, обогащённых фосфором, сходен: приблизительно 2% фосфора, незначительное обогащение никелем, марганцем и, возможно, кремнием.

Зона, занятая медным кластером, приведена на рис.8. Там же изображена примыкающая к нему

зона, обогащенная фосфором. Размер кластера составляет ~5 нм. Кластер на 80% состоит из меди, а по краям обогащен никелем.

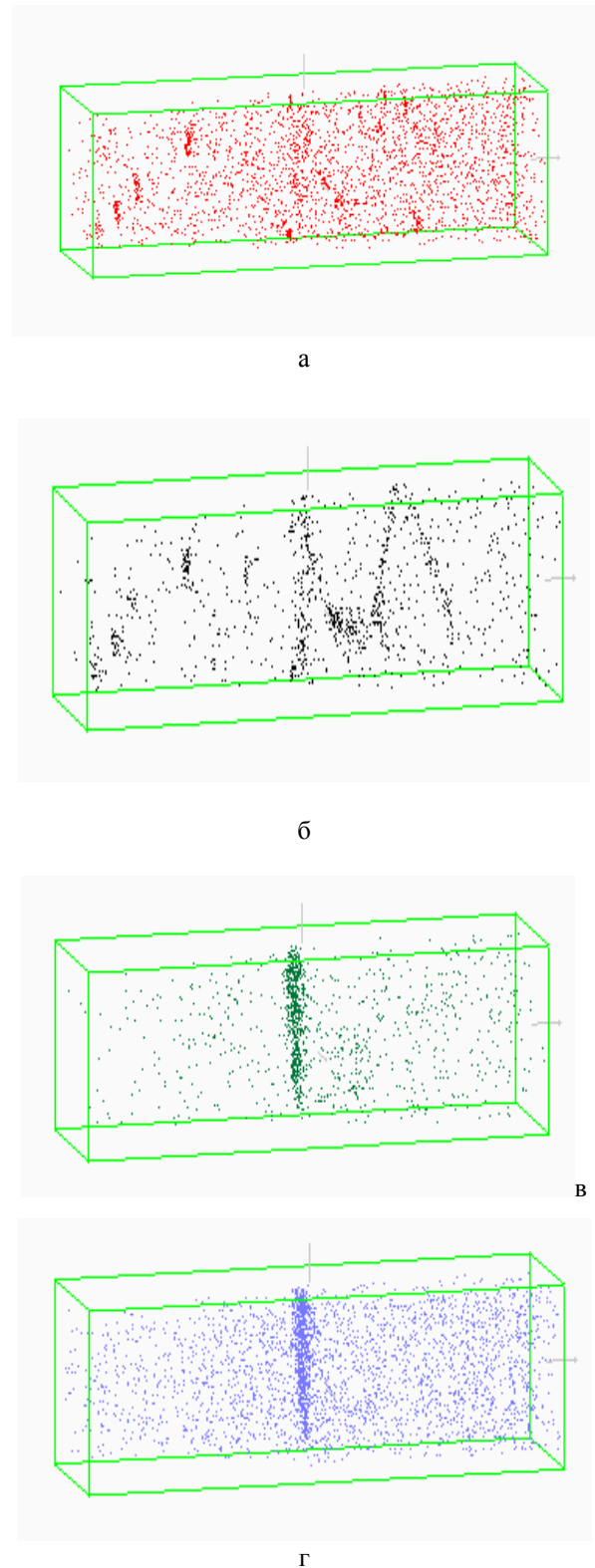


Рис. 2. Распределение элементов по объёму облученного материала: а - Si; б - P; в - C; г - V

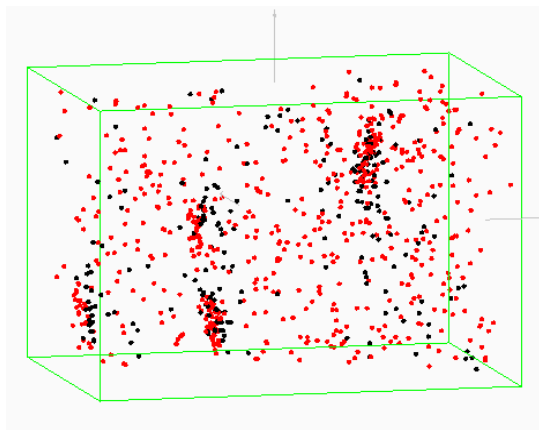


Рис. 3. Распределение атомов Cu (серые точки) и P (черные точки) в кластерах в облученном материале

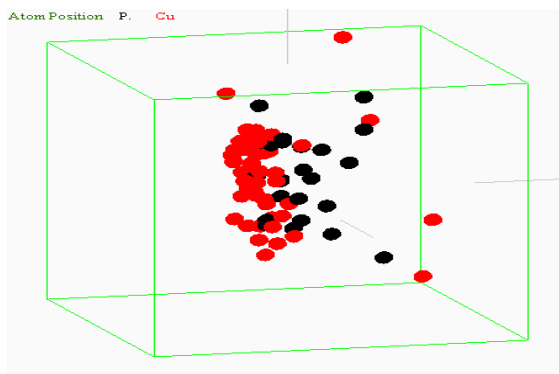


Рис. 4. Распределение атомов Cu (серые точки) и P (черные точки) по объёму кластера

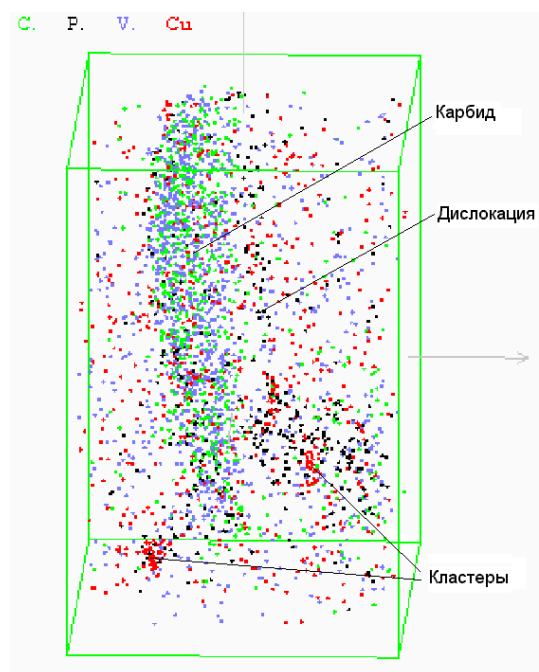


Рис. 5. Распределение элементов в карбиде и на дислокации в облученном материале

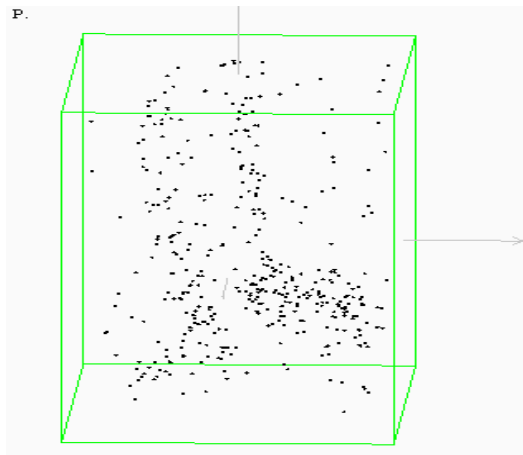


Рис. 6. Распределение фосфора вокруг дислокаций в облученном материале

Состав карбида в данном случае схож с составом карбида в облучённом материале: помимо углерода присутствуют карбидообразователи ванадий и хром, а также кремний и в меньшем количестве медь и фосфор. Причём соотношение концентраций основных элементов для обоих карбидов довольно близко. Ещё одно сходство заключается в том, что фосфор распределён неравномерно, в основном на поверхности карбидов. При этом сегрегация фосфора на поверхности не сплошная – покрывается лишь её часть.

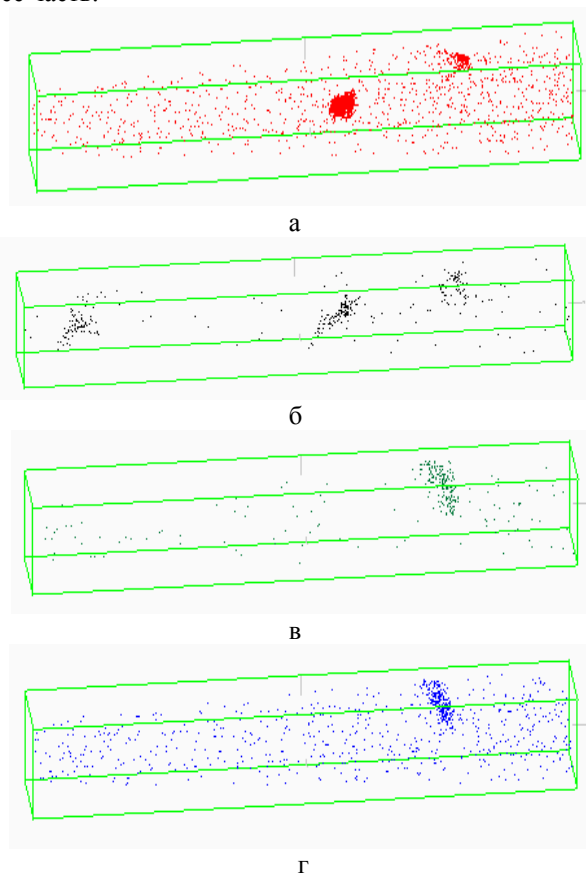


Рис. 7. Распределение элементов по исследованному объёму образца, повторно облученного после восстановительного отжига:
а - медь; б - фосфор; в - углерод; г - ванадий

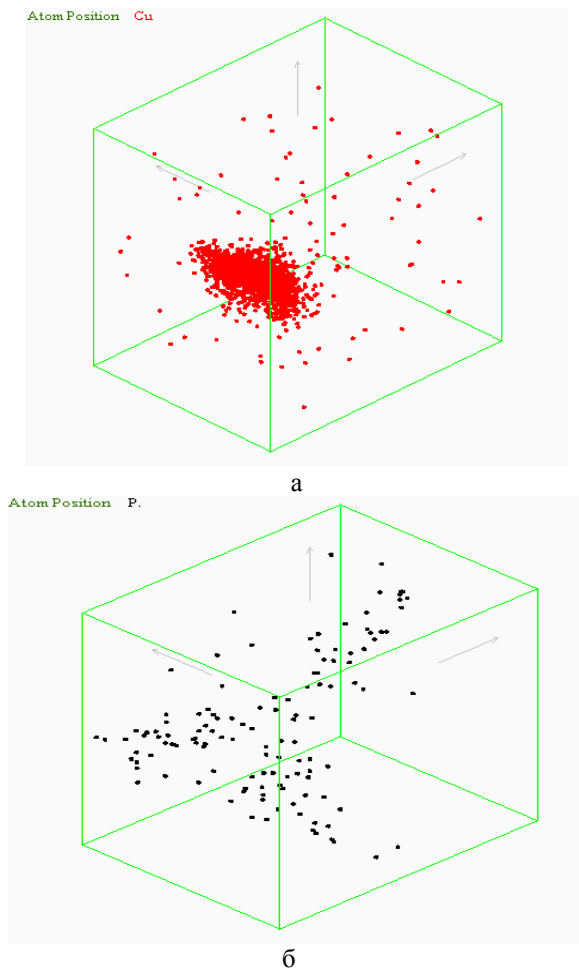


Рис.8. Зона, содержащая меднообогащенный кластер в дооблученном образце:
 а - распределение меди; б - распределение фосфора

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты данного исследования и литературные данные позволяют утверждать [1, 2, 3, 4, 5, 6], что в облученном материале происходят изменения микроструктуры, связанные с перераспределением примесей и легирующих элементов:

- образование в ферритной матрице меднообогащенных кластеров размером $\sim 2...3$ нм с плотностью распределения в объеме порядка $1 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Помимо меди, данные кластеры обогащены фосфором, кремнием, никелем и марганцем;
- образование кластеров происходит не только в ферритной матрице, но и на дислокациях, при этом вдоль линий дислокаций также происходит сегрегация фосфора и ряда других элементов;
- переформирование структуры мелких карбидов с образованием на их поверхности сегрегации фосфора.

Данные изменения микроструктуры способны повлиять на механические характеристики исследованного материала:

- образование медно-обогащенных кластеров и мелких карбидов в ферритной матрице приводит к упрочнению, затрудняя движение дислокаций при деформации;
- формирование структуры кластеров и атмосфер на самих дислокациях может воспрепятствовать движению и размножению дислокаций при деформации, как бы закрепляя дислокацию на месте и не позволяя возникнуть источникам Франка-Рида [7];
- сегрегация фосфора на медно-обогащенных кластерах усиливает их тормозящее действие за счёт увеличения размеров кластеров;
- сегрегация фосфора на карбидах может способствовать вязкому межзёренному разрушению, когда карбиды образуются не только в теле зерна, но и на его границах.

Полученных экспериментальных данных недостаточно для детального описания трансформации микроструктуры при отжиге. Однако на основании имеющихся результатов и литературных данных по различным сталям КР [1,2, 3 6], можно предположить, что отжиг исследованного материала привёл к преобразованию мелких медно-обогащенных кластеров в более крупные, практически чисто медные кластеры, зародышами которых являются самые большие из кластеров, возникших в процессе облучения. Количество крупных медных кластеров обычно приблизительно на два порядка меньше количества исходных кластеров. Сегрегировавший на полностью или частично исчезнувших в процессе отжига особенностях микроструктуры фосфор перешёл в ферритную матрицу и, возможно, частично на границы зёрен.

Результаты исследования дооблучённого материала показали, что:

- в процессе дооблучения до флюенса $1.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (флюенс исходного облучения $9.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$) не происходит существенного изменения количества, размеров и состава медных кластеров, сформировавшихся в процессе отжига. В исследованных образцах дооблучённого материала обнаружены кластеры размером ~ 5 нм, плотность распределения которых в объёме составляет величину порядка $1 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$, что в десять раз меньше, чем в облучённом материале. Причём в исследованном объёме отсутствуют малые медно-обогащенные кластеры, характерные для облучённого материала. Можно предположить, что формирования новых кластеров под действием облучения после отжига практически не происходит, по крайней мере, при данном флюенсе;
- при повторном облучении происходит формирование зон, обогащенных фосфором, имеющих сложную форму, возможно унаследованную от микроструктуры, сформированной в процессе первичного облучения.

Таким образом, результаты подтверждают предположение о том, что при повторном облучении процесс упрочнения матрицы в результате формирования особенностей микроструктуры, способных тормозить дислокации, может протекать медленней, чем при первичном облучении [8]. Данный вывод подтверждается и результатами механических испытаний (см. рис.1). Можно также предположить, что значительный вклад в упрочнение при дооблучении вносят зоны, обогащенные фосфором. При этом во-

прос о стабильности этих зон при более высоких флюенсах остается открытым.

Поскольку результаты данной работы указывают на значительную роль фосфора в радиационно-стимулированной деградации свойств материала, была сделана приблизительная количественная оценка распределения фосфора по неоднородностям микроструктуры в различных состояниях материала. Ее результаты приведены на рис. 9.

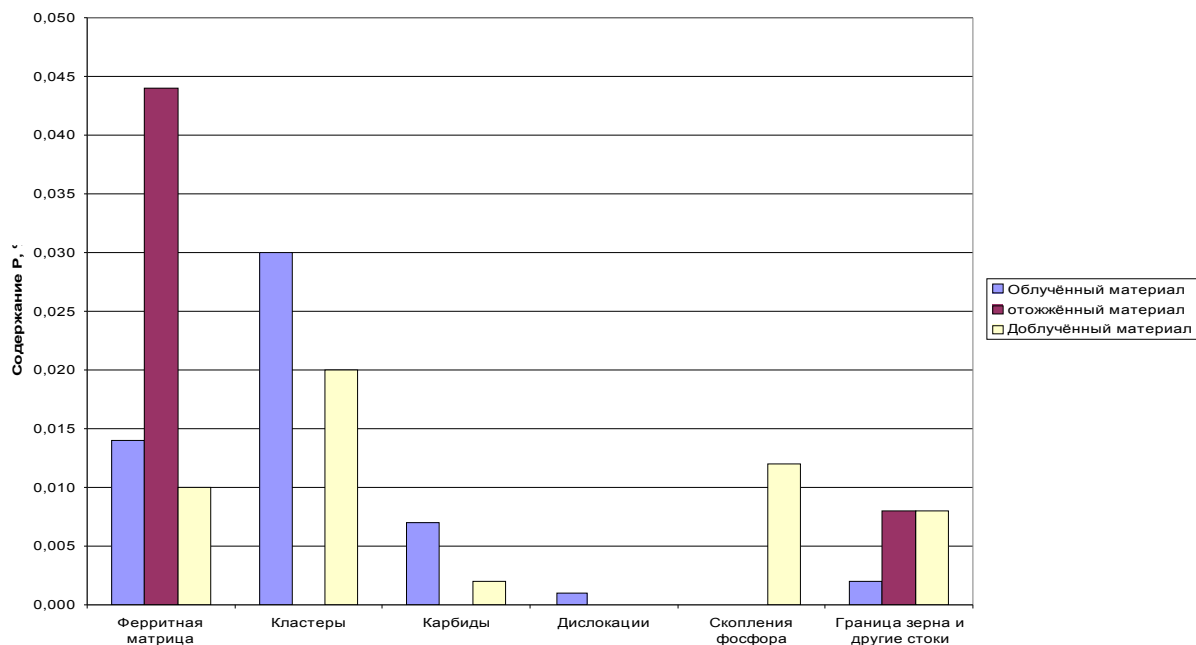


Рис. 9. Распределение фосфора по особенностям микроструктуры различных состояний исследованного материала

Несмотря на приблизительность подобной оценки, она позволяет сделать несколько важных выводов. Во-первых, медно-обогащенные кластеры собирают на себя основную часть фосфора. Поэтому увеличение количества кластеров, играя, с одной стороны, отрицательную роль вследствие упрочнения ферритной матрицы, с другой стороны, препятствует выходу фосфора на границу зерна в основном металле (ОМ) КР. Уменьшение числа кластеров при отжиге и возможном незначительном увеличении их числа при повторном облучении способно привести к росту межзеренных сегрегаций в материале, что также подтверждается и данными оже-электронной спектроскопии, проведенной на ОМ стали КР ВВЭР-440. Отношение интенсивностей пиков фосфора и железа на границе зерна металла, облученного до флюенса быстрых нейтронов ($E > 0.5$ МэВ) 1.18×10^{19} нейтр./см² равнялось 0.18, а после отжига данного материала при температуре 460°C в течение 100 ч – 0.24.

Поскольку при облучении происходит обеднение матрицы фосфором в результате его сегрегации на медно-обогащенных кластерах и других элементах микроструктуры, реальная его концентрация в матрице может значительно отличаться от объемной. Так, для облученного ОМ ВВЭР-440 при объемной концентрации 0.03 ат.% для ферритной матрицы она

составила 0.01...0.02 ат. % [1]. Однако при моделировании процесса радиационно-стимулированной межзеренной сегрегации, обычно этот факт не учитывается и используется значение концентрации Р для всего объема материала. Чтобы оценить возможное влияние процесса обеднения матрицы, модель радиационно-стимулированной сегрегации, предложенная в работе [9], была модифицирована. В уравнение диффузии было добавлено слагаемое, учитывающее изменение концентрации фосфора в процессе облучения [10]. Результаты расчета для различного уровня обеднения матрицы (до 0.01 и 0.02 ат. %) и плотностей линейных дислокаций (10^{14} и 10^{13} м⁻²) для ОМ КР водо-водяного типа, облученного при 290°C, приведены на рис.10.

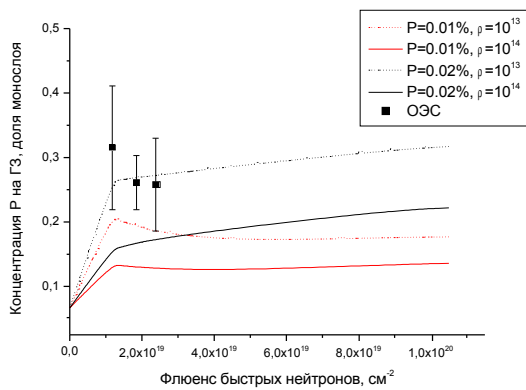


Рис.10. Оценка радиационно-стимулированной сегрегации фосфора по толщине ОМ КР атомного ледокола «Ленин» с учетом обеднения ферритной матрицы фосфором в процессе облучения

На этом же рисунке представлены данные электронной спектроскопии. Следует отметить, что экспериментальные данные для более высокого флюенса (порядка $9 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$) не удалось получить, поскольку на поверхности разрушения образцов отсутствовали зоны с хрупким межзерненным типом разрушения. Таким образом, наблюдается качественное соответствие между экспериментальными и расчетными данными, позволяющее предположить, что обеднение матрицы фосфором при более высоких флюенсах способно в значительной степени подавить процесс межзеренной сегрегации фосфора. Следовательно, вероятность межзеренного охрупчивания может повыситься только при условии выхода Р обратно в матрицу, например, при распаде кластеров при более высоких флюенсах, при растворении кластеров в результате отжига или при увеличении диффузионной подвижности фосфора за счет увеличения содержания Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В процессе облучения исследованного материала произошло образование медно-обогащённых кластеров, что привело к упрочнению ферритной матрицы по механизму торможения дислокаций.
2. Произошла сегрегация ряда элементов, в частности фосфора, вдоль линий дислокаций и образование там медно-обогащённых кластеров, что также способно привести к упрочнению в результате подавления процесса движения и размножения дислокаций при деформации.
3. В процессе восстановительного отжига произошло растворение мелких медно-обогащённых кластеров с образованием на месте наиболее крупных из них больших кластеров с высоким содержанием меди. Количество этих кластеров на порядок величины ниже, чем количество исходных, в результате чего произошёл возврат свойств материала.

4. При отжиге произошёл выход фосфора, сегрегировавшего под действием облучения на особенностях микроструктуры, в ферритную матрицу и на границы зерна.
5. При последующем дооблучении не обнаружено заметного изменения размеров и количества медных кластеров. При этом основной особенностью дооблучённого материала является образование зон, обогащённых фосфором. По-видимому, именно эти зоны вносят значительный вклад в упрочнение материала при повторном облучении.
6. При дооблучении не выявлено образование значительного числа новых особенностей микроструктуры, что может привести к более низкому охрупчиванию по сравнению с охрупчиванием, вызванным исходным облучением.
7. Расчетные и экспериментальные данные показали, что формирование структуры медно-обогащённых кластеров, сопровождающееся обеднением ферритной матрицы фосфором, может в значительной степени подавить процесс радиационно-стимулированной межзеренной сегрегации этого элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pareige, S. Duval, J.P. Massoud // *Материалы VI Российской конференции по реакторному материаловедению*. г. Димитровград, 2000.
2. В.А. Гурович, Е.А. Кулешова, Ю.А. Николаев, Я.И. Штромах // *J. Nucl. Mater.* 1997, v. 246, p. 91.
3. В.А. Гурович, Е.А. Кулешова, Ю.А. Николаев, Я.И. Штромах. *Оценка относительного вклада различных механизмов в радиационное охрупчивание материалов корпусов реакторов*: Препринт ИАЭ-6025/11. М.: Российский научный центр «Курчатовский институт». 1997, 107 с.
4. P. Pareige, R.E. Stoller, K.F. Russell, M.K. Miller // *J. Nucl. Mater.* 1997, v.249, p.165–174.
5. M.K. Miller, R. Jayaram, K.F. Russell // *J. Nucl. Mater.* 1995, v. 225, p. 215–224.
6. P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J-C. Van Duysen // *J. Nucl. Mater.* 2000, v. 280, p. 331–344.
7. В.Ф. Реутов // *Тезисы докладов IV Международного семинара «Радиационная физика металлов и сплавов»*, 25 февраля – 3 марта 2001, г. Снежинск, Россия, с. 14.
8. M.K. Miller, P. Pareige, M.G. Burke // *Mater. Characterisation*. 2000, v.44, p.235–254.
9. А.В. Николаева, Ю.А. Николаев, Ю.П. Кеворкян, О.О. Забусов // *Атомная энергия*. 2001, т.91, вып. 5, с. 343–353.
10. Nam-Hoe Heo. Theory of nonequilibrium segregation in an Fe-Mn-Ni ternary alloy and a ductile-brittle transition // *Acta Mater.* 1996, v. 44, N 7, p. 3015-3023.

ПЕРЕРОЗПОДІЛ ДОМІШКОВИХ ТА ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ В СТАЛІ КОРПУСУ РЕАКТОРА ВВЕР-440 ПІД ВПЛИВОМ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ФАКТОРІВ

О.О. Забусов, Є.О. Красіков, М.А. Козодаєв, О.Л. Суворов, Р. Pareige, В. Radiguet

Матеріал, вирізаний з темплетів зварного металу ВВЕР-440, було досліджено за допомогою АРФІМ у трьох станах: опромінену, опромінену та відпалену, опромінену, відпалену та вторинно опромінену. Були отримані дані по хімічному складу феритної матриці, а також 3D зображення структурних особливостей (кластерів, малих карбідів та інших). Експерименти показали формування малих (біля 2 нм) кластерів, збагачених Cu, Si, Ni, Mn, P під дією опромінення. Розпад цих кластерів при відпалі з формуванням нових, більших за розміром (приблизно 5нм) кластерів практично із чистої Cu з подальшим формуванням P-збагачених зон на другому етапі опромінення з незначними змінами в структурі крупніших Cu-кластерів у діапазоні флюенсу вторинного опромінення. P-збагачені зони відіграють важливу роль у зміцненні феритної матриці під дією повторного опромінення. Отримані результати демонструють суттєве збіднення матриці на P під впливом опромінення. Цей процес може впливати на радіаційно-індуковану сегрегацію границь зерен P в основному матеріалі баку реактора ВВЕР-440. Рівень сегрегації було розраховано за допомогою модифікованої моделі McLean. Отримані результати показують відповідність з експериментальними даними, отриманими оже-електронною спектроскопією.

REDISTRIBUTION OF IMPURITY AND ALLOYING ELEMENTS IN STEEL OF REACTOR WWER-440 VESSEL UNDER THE OPERATION FACTORS EFFECT

O.O. Zabusov, E.A. Krasikov, M.A. Kozodaev, A.L. Suvorov, P. Pareige, B. Radiguet

The material cut out of templets of WWER-440 weld metal was investigated by APFIM in three conditions: irradiated; irradiated and annealed; irradiated, annealed and re-irradiated. Data on the chemical content of ferrite matrix as well as 3D images of structural features (clusters, small carbides etc) were obtained. The experiments showed the formation of small (about 2 nm) clusters enriched by Cu, Si, Ni, Mn, P during irradiation, the decay of these clusters during annealing with the formation of new bigger (about 5 nm) almost pure Cu clusters and subsequent formation of P-enriched zones during the second stage of irradiation with no remarkable changes in the bigger Cu-clusters structure within the considered re-irradiation fluence range. The P-enriched zones are supposed to play an important role in the ferrite matrix hardening during re-irradiation.

The results demonstrated the significant exhaustion of matrix by P under irradiation. This process could have an influence of radiation-induced grain boundary segregation of P in the base material of WWER-440 pressure vessel. The level of the segregation was calculated using the modified McLean model. The results showed the qualitative agreement with experimental data obtained by Auger electron spectroscopy.