
**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 621.039.53:620.181

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЖИГОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВКЛАДА
СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЯЭУ
В СЛУЖЕБНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

© 2019 г. Е. А. Кулешова^{a, b, *}, И. В. Федотов^a

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: evgenia-orm@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2017 г.

После доработки 05.12.2018 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Описана методика применения отжигов для оценки вкладов радиационно-индуцированных структурных составляющих в служебные характеристики материалов ядерных энергетических установок (ЯЭУ): стали корпусов реакторов (КР) и внутрикорпусных устройств. Показано, что вклад от упрочняющего механизма в металл сварного шва КР ВВЭР-1000 составляет (60–65)%, а от неупрочняющего механизма, обусловленного образованием зернограницных сегрегаций, – (30–35)%. В материале внутрикорпусных устройств ВВЭР-1000 основной вклад в радиационное упрочнение вносят радиационные дефекты (40–45)% и выделения G-фазы (35–40)%. Показано, что для повторной эксплуатации данных материалов необходимо устранение всех радиационно-индуцированных изменений структуры.

Ключевые слова: сталь, облучение, радиационно-индуцированная структура, свойства, ЯЭУ

DOI: 10.1134/S0015323019080102

ВВЕДЕНИЕ

В процессе работы ядерных энергетических установок (ЯЭУ) конструкционные материалы подвергаются воздействию облучения и повышенных температур. Это приводит к деградации структуры и свойств материалов. Радиационно-индуцированные структурные составляющие являются эффективными барьерами при перемещении дислокаций и, как следствие, основными факторами, определяющими изменение прочностных свойств и степень радиационного охрупчивания (сдвиг критической температуры хрупкости). Состояние границ зерен в сталях также влияет на критическую температуру хрупкости. В результате проведения отжига происходит постепенное уменьшение изменений в структуре материала, вызванных облучением. В зависимости от температуры отжига происходит активация диффузионных процессов, которая способствует: отжигу точечных дефектов, дислокационных петель, уменьшению плотности пор, растворению выделившихся вторых фаз, растворению сегрегаций.

Оценка вкладов тех или иных радиационно-индуцированных структурных составляющих в служебные характеристики материалов является неотъемлемой задачей при исследовании поведе-

ния материалов в условиях облучения и позволяет получить полномасштабное понимание степени их деградации и способов продления срока их службы в составе ЯЭУ. Полное представление о структуре материалов и механизмах их деградации в условиях облучения является основой безопасной и длительной эксплуатации ЯЭУ.

В данной статье приведено описание методики использования отжигов для оценки вклада радиационно-индуцированных структурных составляющих в деградацию механических свойств и ее применение к материалам ЯЭУ.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ

Выдержка материала при повышенных температурах (отжиг) позволяет ускорить диффузионные процессы, которые непосредственно влияют на растворение радиационно-индуцированных структурных составляющих. Сопоставление свойств облученного материала с его свойствами после отжига, а также со структурными особенностями облученного и отожженного материала позволяет оценить вклад растворенных структурных составляющих в общую деградацию свойств в процессе облучения. Температуры полного растворения

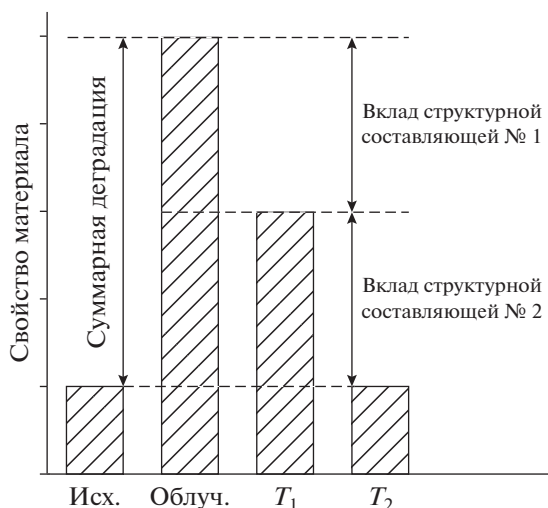


Рис. 1. Схема влияния температуры отжига на уровень свойств материала.

характеризуются отсутствием радиационно-индуцированных структурных составляющих. Температура растворения вторых фаз может подбираться либо последовательным повышением температуры отжига и структурными исследованиями после каждого отжига, либо теоретическим определением, исходя из расчета равновесных состояний и оценки диффузионных процессов. На рис. 1 представлена типичная схема влияния температуры отжига на уровень свойств облученного материала с указанными вкладами структурных составляющих, образовавшихся в процессе облучения.

Для оценки вклада в радиационное упрочнение (увеличение значения предела текучести) возможно применение уравнения Орована [1]:

$$\Delta\sigma = \alpha M G b \sqrt{\rho d} = A \sqrt{\rho d}, \quad (1)$$

где M – фактор Тейлора, G – модуль Юнга и b – модуль вектора Бюргерса; ρ и d – соответственно плотность дефектов и их средние размеры, полученные экспериментальными методами, A – коэффициент. Прочность барьера выражается константой α .

При этом полное радиационное упрочнение материала описывается уравнением [1]:

$$(\Delta\sigma)^2 = (\Delta\sigma_1)^2 + (\Delta\sigma_2)^2 + \dots + (\Delta\sigma_n)^2, \quad (2)$$

Таблица 1. Исследованные материалы и условия нейтронного облучения

Материал	Тип	Условия облучения
Св-10ХГНМАА	МШ	$F = 40 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$; $T = 300^\circ\text{C}$
12Х18Н10Т [2]	ВКУ	$D = 100 \text{ сна}$; $T = 330\text{--}360^\circ\text{C}$

где $\Delta\sigma$ – полное радиационное упрочнение материала, $\Delta\sigma_n$ – упрочнение, вызванное одной радиационно-индуцированной структурной составляющей, n – количество радиационно-индуцированных структурных составляющих.

ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В данной работе описывается методика использования отжигов облученных конструкционных материалов ЯЭУ: типичный металл шва (МШ) корпуса реактора (КР) ВВЭР-1000, который представляет собой малолегированную сталь со структурой отпущенного бейнита – Св-10ХГНМАА, содержащую до 1.9 мас. % Ni, и типичный материал внутрикорпусных устройств (ВКУ) ВВЭР, представляющий собой аустенитную хромо-никелевую сталь 12Х18Н10Т, содержащую ~18 мас. % Cr и ~10 мас. % Ni [2]. В табл. 1 приведены марки исследованных материалов и условия их облучения: температура T , флюенс F , доза облучения D .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ выделений вторичных фаз и радиационных дефектов (дислокационных петель) проводится с использованием просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, атомно-зондовой томографии (АЗТ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с применением большеуглового темнопольного детектора дифрагированных электронов [3, 4]. Для элементного анализа выделившихся фаз, а также получения профилей границ зерен и карт распределения химических элементов с интересующих участков образцов, используются методы спектроскопии энергетических потерь электронов, рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии (ОЭС) [3, 5]. Радиационное распухание образцов измеряется методом гидростатического взвешивания [6] и с помощью ПЭМ и РЭМ. Анализ объемной доли ферромагнитных фаз проводится путем измерения удельной намагниченности насыщения [7].

Для анализа влияния структурных изменений на служебные характеристики проводится измерение микротвердости, испытания на одноосное растяжение, испытания на вязкость разрушения (трещиностойкость) [8–10].

Применение отжигов на примере металла шва корпуса реактора ВВЭР-1000

Радиационное охрупчивание МШ КР ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации характеризуется проявлением упрочняющего и неупрочняющего механизмов. Упрочняющий механизм обусловлен образованием радиационных дефек-

тов — дислокационных петель, Ni—Si—Mn-преципитатов, а неупрочняющий механизм — образованием зернограницных сегрегаций (в основном, фосфора и никеля), характерных для ОЦК-металлов, которыми являются стали КР [11].

Отжиг позволяет оценить вклад этих структурных составляющих в неупрочняющий и упрочняющий механизм радиационного охрупчивания.

В данном случае применялся отжиг с расчетным определением температуры и экспериментальным измерением свойств.

Расчетное значение температуры отжига было определено исходя из температурной зависимости равновесной сегрегации фосфора на границах зерен для исследованного МШ. Данная температурная зависимость была получена в рамках трехкомпонентной модели границы зерна (Fe—Ni—P) [11]. Выбрана температура отжига 530°C, это температура, при которой теоретическая зависимость принимает значение соответствующее равновесной концентрации фосфора в МШ после длительного облучения при рабочей температуре КР (~300°C). Для полного растворения преципитатов при этой температуре необходимо, чтобы диффузионные процессы прошли полностью, поэтому, выбрано время выдержки 10 ч. Это позволит сохранить уровень зернограницных сегрегаций и растворить остальные структурные составляющие, вызванные облучением. Для растворения зернограницных сегрегаций и возврата структуры в исходное состояние выбрана температура отжига 650°C и время 2 ч. Данная температура соответствует финишной термической обработке сталей КР ВВЭР-1000.

Исходной упрочняющей фазой в сталях КР является карбидная фаза различного состава. Поэтому необходимо проверить, не претерпели ли изменений размеры и плотность выделения карбидов Cr_{23}C_6 и карбонитридов $\text{V}(\text{C}, \text{N})$, которые, в случае изменения их плотности и размеров, могли потенциально изменить свойства.

Проведенные АЗТ- и ПЭМ-исследования показали практически полное растворение радиационно-индуцированных преципитатов и дислокационных петель в результате отжига при 530°C (рис. 2).

Исследованный методом ОЭС уровень зернограницных сегрегаций и выполненный статистический анализ данных, представленных на рис. 3, проведенный с использованием теста Ван-дер-Вардена в соответствии с [12], выявил отсутствие достоверного изменения уровня концентрации фосфора в результате отжига МШ при 530°C. Не претерпели изменений размеры и плотность исходных карбидов Cr_{23}C_6 и карбонитридов $\text{V}(\text{C}, \text{N})$. Отжиг при 650°C привел к полному растворению зернограницных сегрегаций (рис. 3).

Сопоставление данных изменений свойств со структурными исследованиями позволяет заключить, что уменьшение критической температуры хрупкости на 65–70% связано исключительно с растворением упрочняющих элементов структуры — преципитатов и дислокационных петель.

Отжиг при температуре 650°C привел к возврату значения температуры хрупкости к исходному значению. Растворение зернограницных сегрегаций и отсутствие изменения микротвердости в результате отжига позволяют заключить, что 30–35% в сдвиг температуры хрупкости в результате облучения вносит неупрочняющий механизм радиационного охрупчивания за счет зернограницных сегрегаций.

Таким образом, показано, что наибольший вклад в изменение температуры хрупкости материала КР ВВЭР-1000 вносят образующиеся в результате облучения преципитаты и радиационные дефекты. Однако вклад зернограницных сегрегаций для МШ КР ВВЭР-1000 также значим.

Применение отжигов на примере материала ВКУ реактора ВВЭР-1000

В результате облучения материала ВКУ реактора ВВЭР-1000 в структуре металла, как правило, происходят следующие структурные изменения: выделение G -фазы, α -фазы, образование дислокационных петель, вакансионных и газонаполненных пор [2, 13, 14]. Кроме этого, образуются радиационно-индуцированные сегрегации с обогащением межфазовых границ и границ зерен никелем и обеднением хромом и железом. Отжиг также позволяет оценить вклад структурных составляющих в радиационное охрупчивание материала ВКУ.

В данном случае реализован подход последовательного увеличения температуры отжига. Отжиг проводился в диапазоне (450–1100)°C в течение 10 ч.

На рис. 5 приведены зависимости параметров радиационно-индуцированных G -фазы и дислокационных петель от температуры отжига. Влияние температуры отжига на параметры пор и выделений α -фазы приведено в [2].

Отжиг при 450°C не привел к полному растворению какой-либо радиационно-индуцированной структурной составляющей.

Отжиг при температуре 600°C ($T_1^{\text{ВКУ}}$) позволил полностью растворить дислокационные петли, при этом сохранились поры, приводящие к распуханию. Объемная доля выделений G -фазы уменьшилась в ~2 раза. Объемная доля α -фазы уменьшилась на 10–15% по сравнению с ее количеством в облученном состоянии.

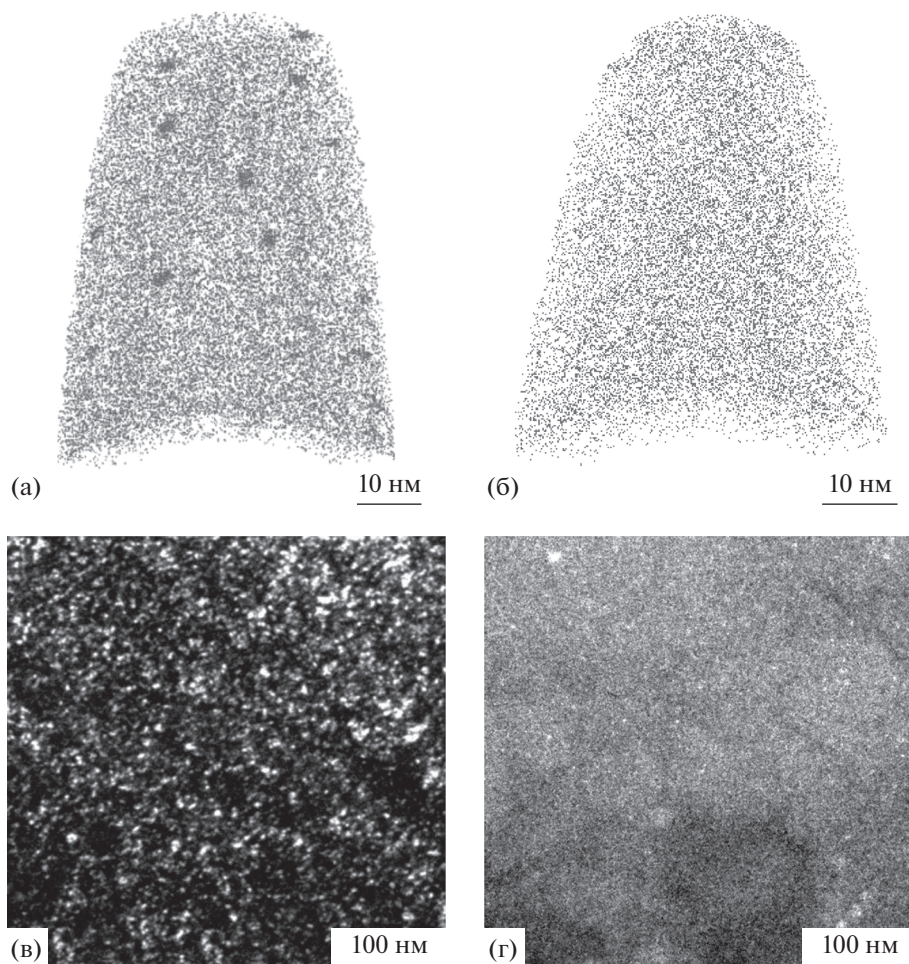


Рис. 2. 3D карты распределения Ni, Mn и Si по результатам АЗТ-исследований (а, б) и ПЭМ-изображения радиационно-индуцированных преципитатов (в, г) в образцах МШ после облучения (а, в) и последующего отжига 530°C, 10 ч (б, г).

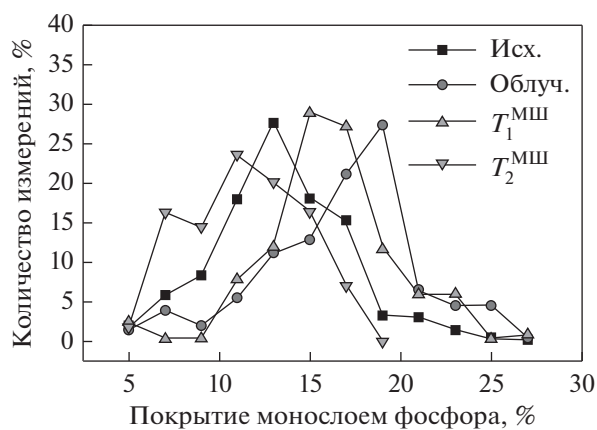


Рис. 3. Гистограммы распределения фосфора в границах зерен МШ после отжига 530°C, 10 ч ($T_1^{\text{МШ}}$) и 650°C, 2 ч ($T_2^{\text{МШ}}$).

Отжиг при температуре 700°C ($T_2^{\text{ВКУ}}$) позволил полностью растворить выделения α -фазы. Распухание за счет снижения объемной плотности пор уменьшилось на 15%, а объемная доля G -фазы уменьшилась на 95% по сравнению с ее количеством в облученном состоянии. Произошло практически полное восстановление химического состава границ.

Отжиг при температуре 900°C привел к полному растворению G -фазы. Распухание уменьшилось на 35–40% по сравнению с облученным состоянием. При этом в структуре наблюдались газонаполненные поры.

Отжиг при температуре 1100°C привел к практически полному избавлению от эффектов деградации структуры, вызванных облучением.

Проведено сопоставление данных изменений структуры при отжигах с соответствующим изменением предела текучести материала, облученного до 130–145 сна и имеющего близкие по значе-

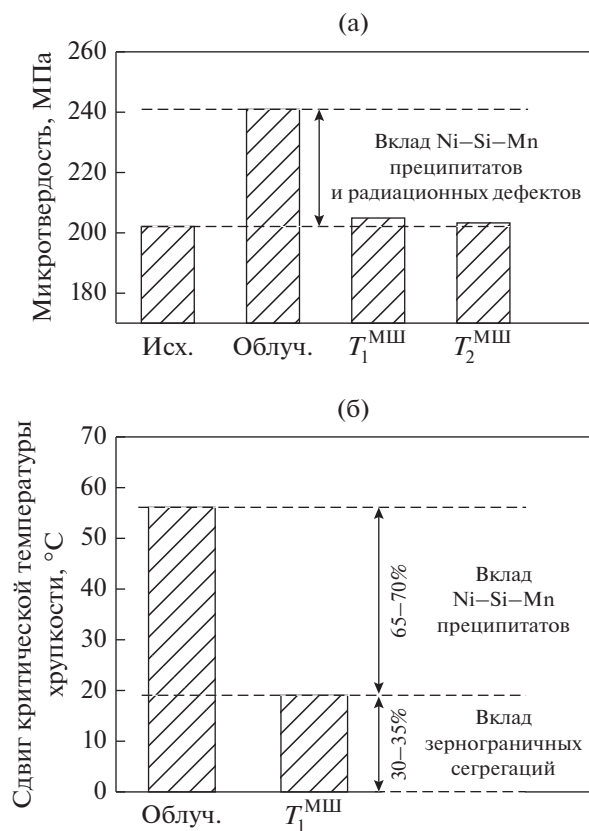


Рис. 4. Зависимости микротвердости (а) и критической температуры хрупкости (б) МШ КР ВВЭР-1000 от типа обработки.

нию параметры радиационно-индуцированных структурных составляющих [2]. На рис. 6 приведена зависимость изменения предела текучести материала ВКУ от типа обработки.

Отжиг при температуре 600°C привел к снижению предела текучести на 40–45% относительно его значения в облученном состоянии, при этом, как было показано ранее, наиболее эффективному растворению подверглись дислокационные петли.

Выделения α -фазы имеют крупный размер и очень малую плотность для значимого влияния на значение предела текучести. Исходя из этого, изменение $\sigma_{0.2}$ на 40–45% отнесено к вкладу дислокационных петель в радиационное упрочнение стали 12Х18Н10Т.

Отжиг при температуре 700°C привел к снижению предела текучести на 35–40% относительно его значения в облученном состоянии. Так как данный отжиг привел к преимущественному растворению G -фазы, а вклад α -фазы незначителен, то изменение на 35–40% отнесено к вкладу G -фазы в радиационное упрочнение стали. Зернограницные сегрегации не вносят вклад в изменение предела текучести [15].

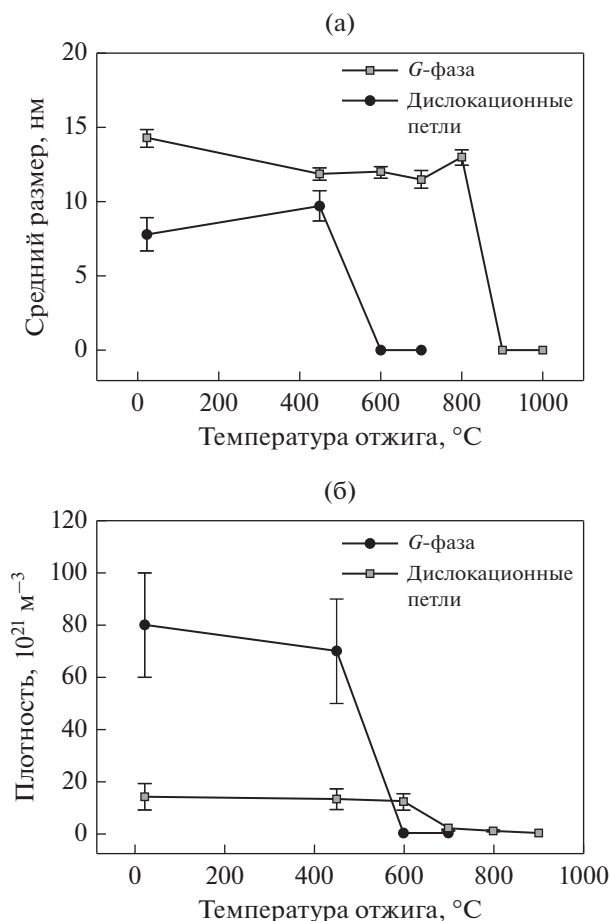


Рис. 5. Зависимость среднего размера (а) и плотности (б) структурных составляющих материала ВКУ от температуры отжига [3].

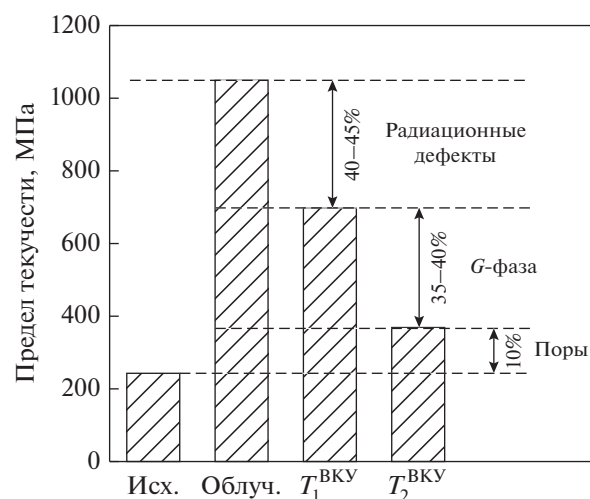


Рис. 6. Зависимость предела текучести материала ВКУ от типа обработки.

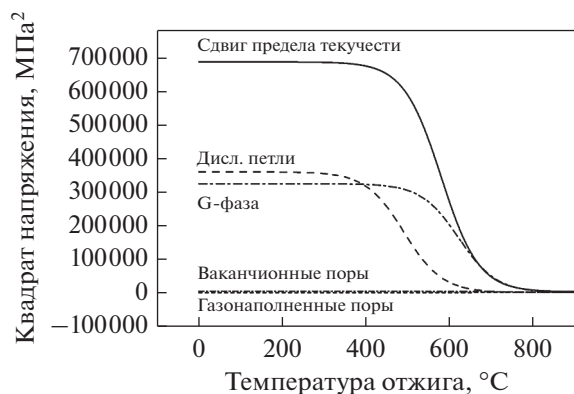


Рис. 7. Зависимости вклада структурных составляющих в квадрат сдвига предела текучести материала ВКУ от температуры отжига.

Отжиг при температуре 900°C привел к снижению предела текучести на 10–15% относительно его значения в облученном состоянии. При данном отжиге наибольшему растворению подверглись оставшиеся поры. Таким образом, изменение на 10–15% отнесено к вкладу пор в радиационное упрочнение.

Помимо этого, проведен анализ вклада структурных составляющих в изменение предела текучести с использованием уравнений Орована (1). В табл. 2 приведены рассчитанные значения коэффициента A уравнения (1) для каждой радиационно-индуцированной структурной составляющей в исследованном материале.

Анализ данных зависимостей показывает, что в облученной стали вклад петель в изменение предела текучести, является наибольшим и составляет около 45–50%. Вклад выделений G -фазы меньше и составляет 40–45%. Наименьший вклад вносят поры — менее 5%.

Сопоставление данных результатов с результатами анализа предела текучести (рис. 6) позволяет заключить, что проведенные разными способами оценки вкладов близки. Наибольший вклад в радиационное упрочнение стали 12X18H10T внесли образовавшиеся дислокационные петли и выделения G -фазы.

Таблица 2. Оценочные значения коэффициента A (из уравнения (1)) для структурных составляющих материала ВКУ

Структурная составляющая	Коэффициент A , Па м
Дислокационные петли	24
G -фаза	40
Поры	4
Газонаполненные поры	10

На рис. 7 приведены полученные зависимости вклада структурных составляющих в изменение квадрата предела текучести от температуры отжига.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применение отжигов позволило определить, что наибольший вклад в радиационное охрупчивание МШ КР ВВЭР-1000 вносит образование precipитатов и радиационных дефектов — дислокационных петель. Вклад зернограницных сегрегаций практически в два раза меньше вклада precipитатов.

Однако для повторной эксплуатации корпуса реактора недостаточно избавиться от precipитатов и радиационных дефектов. Если будут растворены лишь precipитаты, то при повторном облучении МШ произойдет увеличение температуры хрупкости за счет увеличения уровня зернограницных сегрегаций, и, как следствие, снижение срока эксплуатации по сравнению с первичным облучением. Поэтому с точки зрения служебных характеристик и продления сроков эксплуатации ЯЭУ критически необходимым является полный возврат структуры и свойств в состояние, близкое к исходному, включая уровень зернограницных сегрегаций.

Отжиг материалов ВКУ позволил определить, что наибольший вклад в радиационное упрочнение стали 12X18H10T вносят дислокационные петли и выделения G -фазы. Однако полное растворение данных радиационно-индуцированных структурных составляющих не обеспечит необходимых условий для повторной послеоотжиговой длительной эксплуатации данного материала в условиях реактора. Важную роль в данном случае играет распухание. Это связано с тем, что отжиг по режиму 900°C, 10 ч позволяет практически полностью восстановить значение предела текучести до исходной величины (рис. 7). Однако уровень распухания при этом составляет (3–4)%, а конец инкубационного периода для данной стали соответствует (1.7–1.8)% [2]. Поэтому при повторном облучении скорость распухания будет намного выше, чем при первичном облучении, так как после окончания инкубационного периода пористость начинает расти с высокой скоростью. Быстрый рост распухания создает опасность достижения критических значений, вызывающих резкое снижение пластичности стали [16]. Поэтому для продления срока службы на еще один ресурс необходимо провести отжиг до состояния, когда распухание достигает значений меньших, чем значение характерное для конца его инкубационного периода. В этом случае температура отжига должна составлять ~1000–1100°C, что позволяет обеспечить достижение значений распухания в пределах инкубационного

периода на его дозовой зависимости при повторном облучении.

ВЫВОДЫ

1. Описана методика применения отжигов при повышенных температурах для оценки вкладов различных радиационно-индуцированных структурных составляющих в деградацию свойств материалов ЯЭУ в результате эксплуатации.

2. Температура полного растворения радиационно-индуцированных упрочняющих элементов структуры (преципитатов и радиационных дефектов) для МШ КР ВВЭР-1000 составляет 530°C при сохранении уровня зернограницных сегрегаций, накопленных при облучении.

3. Температура полного восстановления равновесного уровня зернограницных сегрегаций до исходного состояния для исследованного МШ КР ВВЭР-1000 составляет 650°C.

4. Вклад упрочняющего механизма в радиационное охрупчивание МШ КР ВВЭР-1000 составляет 60–65% (при $F = 40 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$), а неупрочняющего механизма – 30–35%.

5. Температуры преимущественного растворения радиационно-индуцированных элементов структуры материала ВКУ (хромо-никелевая сталь 12X18H10T) составляют:

– 600°C (радиационные дефекты – дислокационные петли);

– 700°C (G -фазы, α -фазы, радиационно-индуцированные сегрегации);

– поры: 900°C (преимущественное растворение), 1000–1100°C (практически полное растворение).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lambrecht M., Meslin E., Malerba L., Hernandez-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.* 2010. V. 406. № 1. P. 84–89.
2. *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.* 2015. V. 465. P. 565–581.
3. *Williams D.B., Carter C.B.* Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. New York: Springer, 2009. 760 p.
4. *Larson D.J., Prosa T.J., Ulfing R.M., Geiser B.P., Kelly Th.F.* Local Electrode Atom Probe Tomography. New York: Springer, 2013. 318 p.
5. *Briggs D., Seah M.P.* Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. New York: Wiley & Sons, 1990. 657 p.
6. *Hayu R., Sutanto H., Ismail Z.* Accurate density measurement of stainless steel weights by hydrostatic weighing system // *Measurement*. 2019. V. 131. P. 120–124.
7. ГОСТ Р 53686–2009 (ИСО 8249:2000). Сварка. Определение содержания ферритной фазы в металле сварного шва аустенитных и двухфазных феррито-аустенитных хромоникелевых коррозионностойких сталей.
8. ГОСТ 1497–84 (ИСО 6892-84). Металлы. Методы испытаний на растяжение.
9. ГОСТ Р ИСО 6507-1–2007. Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения.
10. ГОСТ 9454–78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах.
11. *Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Lavrukhina 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. V. 477. P. 110–122.
12. *Кобзарь А.И.* Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 820 с.
13. *Неустроев В.С., Дворецкий В.Г., Островский З.Е., Шамардин В.К., Шиманский Г.А.* Исследования микроструктуры и механических свойств стали 08X18H10T после облучения в активной зоне реактора ВВЭР-1000 // *ВАНТ*. 2003. № 3. С. 73–78.
14. *Tan L., Stoller R.E., Field K.G., Yang Y., Nam H., Morgan D., Wirth B.D., Gussev M.N., Busby J.T.* Microstructural Evolution of Type 304 and 316 Stainless Steels Under Neutron Irradiation at LWR Relevant Conditions // *JOM*. 2016. V. 68. № 2. P. 517–529.
15. *Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Nikolaev Yu.A., Shtrombakh Ya.I.* Assessment of relative contributions from different mechanisms to radiation embrittlement of reactor pressure vessel steels // *J. Nucl. Mater.* 1997. V. 246. № 2–3. P. 91–120.
16. *Neustroev V.S., Garner F.A.* Very high swelling and embrittlement observed in a Fe–18Cr–10Ni–Ti hexagonal fuel wrapper irradiated in the BOR-60 fast reactor // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 378. № 3. P. 327–332.