

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И АППАРАТУРЫ

УДК 539.25

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И НАНОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА КОРПУСА ВВЭР-440 ПОСЛЕ ОТЖИГА

© 2021 г. **А. М. Крюков^a**, **А. А. Чернобаева^{b, *}**, **Д. Ю. Ерак^b**, **С. В. Рогожкин^{c, d, **}**,
А. А. Никитин^{c, d}, **В. И. Лебединский^a**, **В. Б. Папина^b**, **Д. А. Журко^b**

^aФГУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
ул. Малая Красносельская 2/8 с5, Москва, 107140 Россия

^bНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова 1, Москва, 123182 Россия

^cКурчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Большая Черемушкинская 25, Москва, 117218 Россия

^dНациональный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: anna.chernobaeva@gmail.com

**E-mail: sergey.rogzhkin@itep.ru

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

После доработки 03.10.2021 г.

Принята к публикации 04.10.2021 г.

Представлен анализ результатов международного проекта «ПРИМАВЕРА» по механическим испытаниям и структурным исследованиям первично и повторно после восстановительного отжига облученного материала корпуса ВВЭР-440. Анализируется роль химических элементов (Cu и P), определяющих степень радиационного охрупчивания сварных швов корпусов ВВЭР-440, при облучении, отжиге и повторном после отжига облучении. Показано что атомы меди формируют в процессе облучения мелкие кластеры (диаметр ~1–2 нм), в состав которых также входят атомы P, Si и Mn. Атомы фосфора сегрегируют на медных кластерах, дислокациях, границах зерен, а также образуют фосфорные кластеры и атмосферы. В процессе термического отжига при 475°C индуцированные облучением медно-обогащенные и фосфорные кластеры частично растворяются, повышая концентрацию меди в отожженном металле, которая существенно ниже по сравнению с необлученным материалом. Поскольку большая часть атомов меди после отжига содержится не в ферритной матрице, а в преципитатах, вклад атомов меди в повышение критической температуры хрупкости при повторном облучении минимизирован, а упрочнение и охрупчивание при последующем за отжигом облучении меньше, чем при первичном.

Ключевые слова: металл корпуса реактора ВВЭР, радиационное охрупчивание, температуры вязко-хрупкого перехода, атомно-зондовая томография, кластеры

DOI: 10.56304/S2079562920060354

1. ВВЕДЕНИЕ

Корпус ВВЭР является важнейшим по влиянию на безопасность компонентом АЭС. Корпус является незаменимым элементом реакторной установки и в значительной мере определяет срок ее эксплуатации. Под воздействием нейтронного облучения происходит деградация механических свойств металла, в результате чего может возникнуть опасность хрупкого разрушения корпуса, которое является недопустимым и не рассматривается в перечне проектных аварий.

Обеспечение надежной эксплуатации корпуса с точки зрения сопротивления хрупкому разрушению является сложной задачей, для решения которой необходимо не только прогнозировать из-

менения механических свойств стали под воздействием облучения, но также иметь представление о микроструктурных процессах, происходящих в металле под воздействием нейтронного облучения.

Для восстановления свойств облученного металла корпусов ВВЭР-440 в настоящее время эффективно используется термический отжиг элементов корпуса (облучаемых сварных швов), металл которых достигает предельного состояния с точки зрения сопротивления хрупкому разрушению [1]. Однако для оценки срока эксплуатации корпуса после отжига необходима информация об изменении свойств металла не только в результате облучения и отжига, но и при последующем за отжигом облучении материала.

Таблица 1. Химический состав сварного шва № 501 по группам образцов, вес. %

Материал	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V
НР	0.04	0.40	1.12	0.027	0.013	1.42	0.13	0.49	0.16	0.19
СР	0.04	0.39	1.15	0.031	0.013	1.42	0.13	0.50	0.16	0.18
ВР	0.05	0.36	1.09	0.038	0.014	1.54	0.13	0.51	0.16	0.19

Целью международного проекта “ПРИМАВЕРА” (PRIMAVERA) являлось исследование изменений механических свойств и наноструктуры металла сварного шва корпуса ВВЭР-440 при близких к условиям эксплуатации условиях, под воздействием первичного облучения, отжига и повторного облучения.

Некоторые результаты проекта приведены в [2–4]. Настоящая публикация представляет комплексный анализ всех экспериментальных данных, выполненный в соответствии с главными задачами проекта “ПРИМАВЕРА”:

- Определение изменений механических свойств металла сварного шва корпуса ВВЭР-440 при последующем за отжигом облучении;
- Оценка роли примесных элементов меди и фосфора в радиационном охрупчивании корпусных сталей при первичном и повторном облучениях;
- Исследование эволюции наноструктуры металла в условиях облучения, отжига и повторного облучения.

2. МАТЕРИАЛЫ

Содержание примесных химических элементов фосфора и меди является важнейшей характеристикой металла элемента корпуса ВВЭР-440, определяющей его радиационную стойкость [5]. В сварных швах подвергнутых отжигу корпусов содержание фосфора варьируется в пределах 0.029–0.052 вес. %, а меди от 0.11 до 0.21 вес. %.

В рамках программы “ПРИМАВЕРА” исследован металл сварного шва № 501, выполненного на ПАО “Ижорский завод” в соответствии со штатной технологией изготовления сварных швов корпусов ВВЭР-440. Содержание фосфора в шве № 501 варьируется в диапазоне от 0,025 до 0,040 вес. %. Изменение содержания фосфора в сварных швах в радиальном направлении типично для корпусов реакторов и обусловлено технологией их выполнения [3, 6, 7].

Образцы для программы “ПРИМАВЕРА” вырезались из различных слоев сварного шва № 501 и соответственно по содержанию в них фосфора были распределены в 3 группы, которые получили названия:

- высокий фосфор (ВР);
- средний фосфор (СР);
- низкий фосфор (НР).

Химический состав металла по группам образцов приведен в табл. 1. В каждой группе образцов содержание фосфора варьировалось в пределах $\pm 0.002\%$. Содержание в образцах других химических элементов, включая медь, изменялось в пределах точности их измерения.

3. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Программа облучения

Схема эксперимента “ПРИМАВЕРА” приведена на рис. 1.

Восемь комплектов образцов (в каждом комплекте три группы с различным содержанием фосфора) были ускоренно облучены в каналах для образцов-свидетелей 2-го блока Ровенской АЭС (РАЭС-2) при температуре 270°C высоким флаксом нейтронов $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($E > 0.5 \text{ МэВ}$) до флюенса $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

После первичного облучения семь из восьми комплектов образцов подверглись отжигу при температуре 475°C в течение 100 часов. Далее шесть отожженных комплектов были загружены на повторное облучение.

Из шести повторно облучаемых комплектов четыре (№№ 3–6) облучались низким флаксом $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в каналах для образцов-свидетелей 1-го блока Ровенской АЭС (РАЭС-1), а два комплекта (№№ 7–8) облучались высоким флаксом в РАЭС-2.

Необходимо отметить, что на корпус ВВЭР-440 с полной загрузкой активной зоны воздействует флакс быстрых ($E > 0.5 \text{ МэВ}$) нейтронов $\sim 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что примерно соответствует условиям облучения образцов-свидетелей в РАЭС-1.

Низкий уровень фласка в местах расположения образцов-свидетелей РАЭС-1 является результатом установки на периферии активной зоны 36 кассет-экранов, что приводит к снижению примерно в три раза уровня фласка на внутренней стенке корпуса этого энергоблока.

В процессе реализации программы “ПРИМАВЕРА” образцы указанных в табл. 1 материалов периодически после облучения в течение одной или нескольких кампаний извлекались и исследовались.

Кроме этого один комплект необлученных образцов был загружен в РАЭС-1 только на первичное облучение в течение одной кампании.

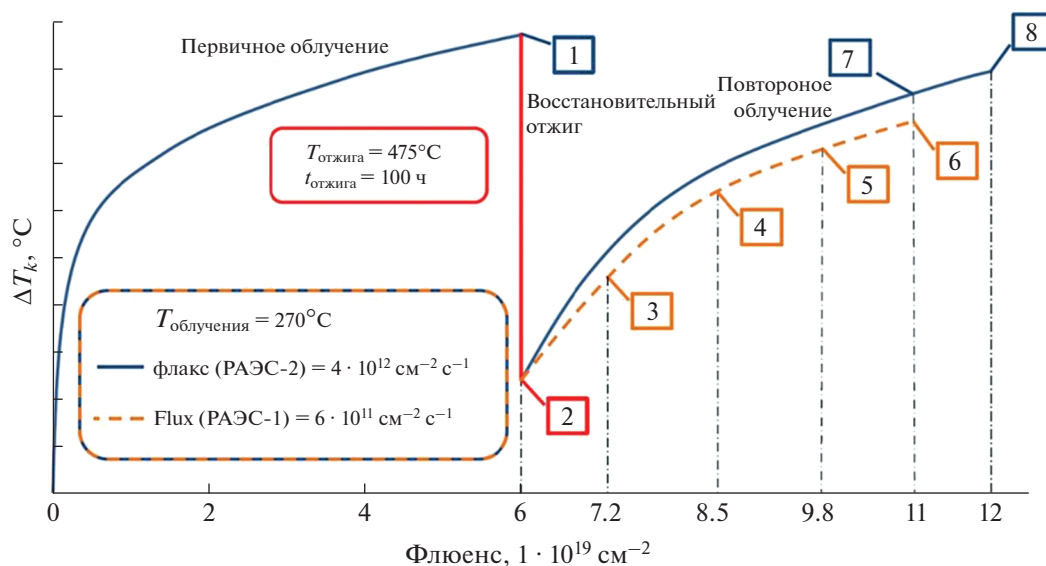


Рис. 1. Схема реализации программы "ПРИМАВЕРА".

3.2 Методы механических испытаний

Радиационное упрочнение стали оценивалось по результатам испытаний образцов на растяжение, которые проводились при комнатной температуре ($23 \pm 5^\circ\text{C}$). Испытывалось по два образца из каждой группы. Величины предела текучести ($R_{p0.2}$), предела прочности (R_m), общего удлинения (A_5) и равномерного удлинения (A_m) для каждой группы определялись как средние арифметические значения результатов испытаний двух образцов.

Степень охрупчивания стали под облучением оценивалась по величине сдвига критической температуры хрупкости (ΔT_k), полученной при испытаниях на ударную вязкость стандартных образцов типа Шарпи:

$$\Delta T_k = T_F - T_{k0}, \quad (1)$$

где T_F — критическая температура хрупкости стали в облученном состоянии; T_{k0} — критическая температура хрупкости стали в необлученном состоянии.

Критическая температура хрупкости стали после термического отжига обозначена в настоящей работе как T_{KB} , а степень восстановления металла определялась по остаточному сдвигу критической температуры хрупкости:

$$\Delta T_{\text{ост}} = T_{KB} - T_{k0}, \quad (2)$$

Значения T_{k0} и T_F и T_{KB} определялись в соответствии с [8]:

$$T_k = \max\{T_{47 \text{ Дж}}, (T_{71 \text{ Дж}} - 30)\}, \quad (3)$$

где $T_{47 \text{ Дж}}$, $T_{71 \text{ Дж}}$ — значения температур, при которых температурная зависимость ударной вязко-

сти стали достигает значений 47 и 71 Дж, соответственно.

3.3 Томографический атомно-зондовый анализ

Энергокомпенсированный оптический атомно-зондовый томограф (АЗТ) ЕСОТАР использовался для исследования радиационно-индуцированного перераспределения химических элементов [9, 10]. Детектирующая система этой установки включает люминофорный экран, 16 линейно сегментированных прозрачных анодных стрипов, каждый из которых подключен к предварительному усилителю и цифровому преобразователю для получения информации о времени пролета, а также ПЗС-камеру в качестве позиционно-чувствительного детектора. ЕСОТАР оснащен линзой рефлектрона, которая обеспечивает высокую разрешающую способность по массе: полная ширина на половине высоты основного пика $M/\Delta M_{50\%}$ была более 1000. Томографические атомно-зондовые исследования проводились в высоком вакууме $< 1 \cdot 10^{-9}$ торр. Максимальная частота следования импульсов составляла 1.6 кГц, чтобы избежать многократных событий. Из-за сильной зависимости детектируемой концентрации Cg и Cu от амплитуды импульсного напряжения и температуры образца эти параметры были зафиксированы на уровне 19% от постоянного напряжения и 40 К соответственно. Согласно [11, 12] амплитуда импульсного испарения в 19% является оптимальной для проводимого анализа химического состава. При этом уровне импульсной составляющей напряжения концентрация меди, представляющая основной интерес в данной работе, определялась с требуемой точностью в диапазоне температур

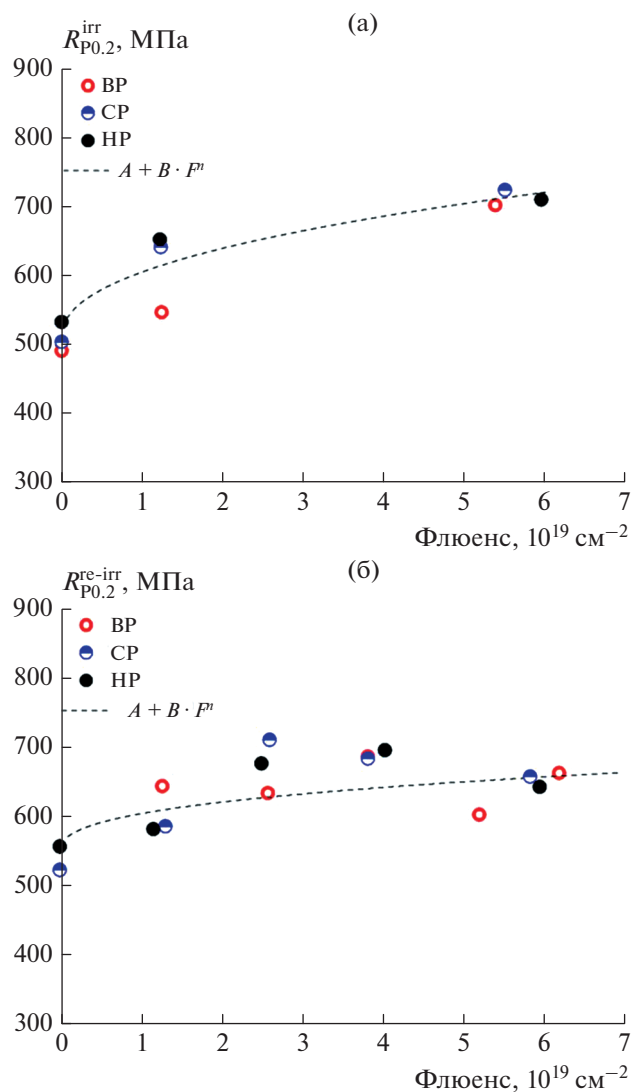


Рис. 2. Зависимость предела текучести металла сварного шва от флюенса при первичном (а) и повторном после отжига (б) облучении.

криостата 40–55 °K [11, 13]. Отметим, что для модельных сплавов Fe–Cu в [12] был обнаружено неполное детектирование Cu при температурах исследования выше 40 К. Поэтому параметры, использованные в этой работе, можно считать консервативными.

4. ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ, ОТЖИГА И ПОВТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

4.1. Результаты испытаний на статическое растяжение

Несмотря на различное содержание фосфора в металле, радиационное упрочнение, оцениваемое по величине предела текучести $R_{p0.2}$, для трех групп

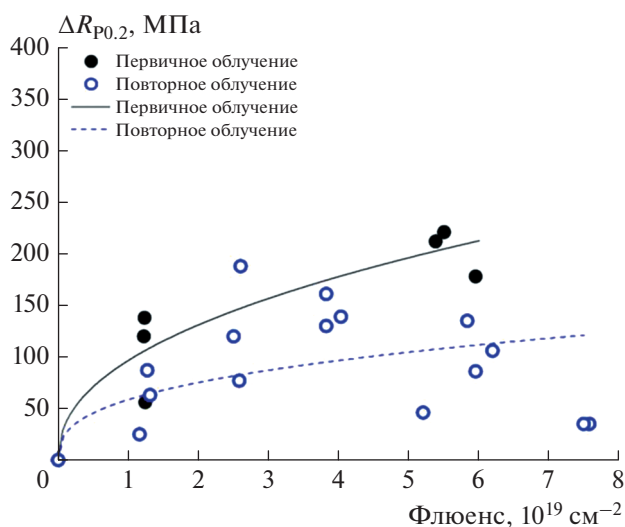


Рис. 3. Сравнение радиационного упрочнения металла сварного шва при первичном и последующем за отжигом облучении.

образцов оказалось примерно на одном уровне как после первичного, так и после повторного облучения, рис. 2.

Сравнение упрочнения при первичном и повторном облучениях всех групп образцов выполнено на рис. 3.

Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 3, следует, что изменение значений предела текучести металла сварного шва после повторного облучения в среднем ниже, чем для первичного облучения. Следовательно, радиационное упрочнение металла при последующем за отжигом облучении не превышает эффект от первичного облучения до флюенса $\sim 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

При этом, вследствие больших разбросов экспериментальных данных по изменению предела текучести материалов с различным содержанием фосфора, представленных на рис. 3, выявить влияние фосфора на изменение предела текучести при повторном облучении не представляется возможным.

4.2. Результаты испытаний образцов Шарпи на ударный изгиб

Как отмечено выше, основными характеристиками корпусных сталей при оценке их радиационной стойкости являются абсолютное значение критической температуры хрупкости T_k и ее изменение в результате нейтронного облучения ΔT_k .

Изменение значений T_k и ΔT_k металла сварного шва с высоким содержанием фосфора после первичного и последующего за отжигом облучения представлены на рис. 4а и 4б соответственно. Из рассмотрения рис. 4а следует, что абсолютные

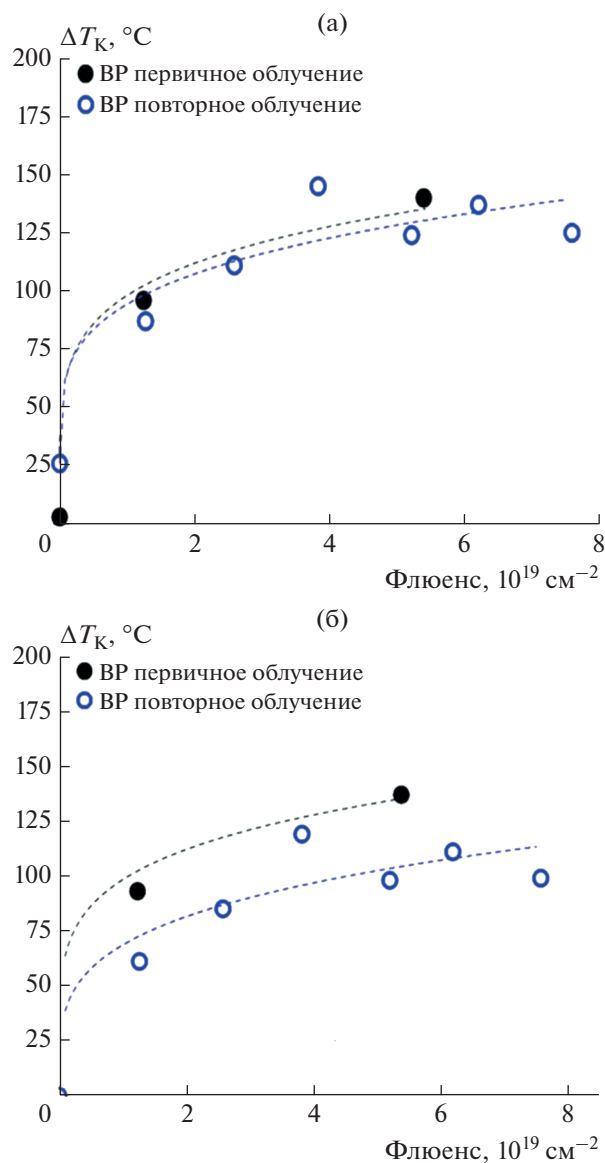


Рис. 4. Изменения T_k (а) и ΔT_k (б) при первичном и повторном после отжига облучении для металла сварного шва с высоким содержанием фосфора (ВР).

значения T_k после повторного облучения примерно соответствуют T_k после первичного облучения. Таким образом, поскольку в результате отжига не достигается полное восстановление T_k ($\Delta T_{\text{ост}} \sim 30^\circ\text{C}$), значения ΔT_k при повторном облучении ниже, чем при первичном, на что указывают данные, приведенные на рис. 4б.

Такой же эффект получен на образцах из металла со средним и низким содержаниями фосфора. Таким образом, темп радиационного охрупчивания металла сварного шва при повторном после отжига облучении ниже, чем при первичном.

Что касается зависимости степени радиационного охрупчивания сварного шва от содержания

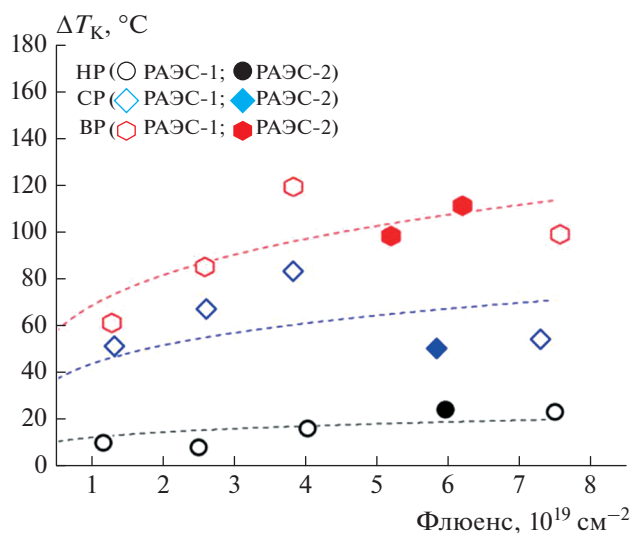


Рис. 5. Зависимости изменения ΔT_k при повторном после отжига облучении металла сварного шва с различным содержанием фосфора.

фосфора, то изменения значений ΔT_k трех групп образцов при повторном после отжига облучении представлены на рис. 5. Из рассмотрения рис. 5 следует, что на зависимость изменения ΔT_k от флюенса при повторном облучении существенно влияет содержание фосфора в металле. Чем выше содержание фосфора, тем выше сдвиг T_k при повторном облучении.

На рис. 5 приведены результаты после облучения двумя различными фляксами: облучение в РАЭС-1 и РАЭС-2, из которых следует отсутствие значимого влияния эффекта флякса при повторном после отжига облучении в исследованном диапазоне плотностей потока быстрых нейтронов.

5. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ФОСФОРА И МЕДИ НА ИЗМЕНЕНИЕ T_k СВАРНОГО ШВА ПРИ ПЕРВИЧНОМ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ЗА ОТЖИГОМ ОБЛУЧЕНИЯХ

Исследованиями металла корпусов ВВЭР-440 [14–18] установлено, что главными химическими элементами, влияющими на радиационное охрупчивание стали 15Х2МФА и ее сварных соединений, являются медь и фосфор. Как указано выше, основными задачами проекта “ПРИМАВЕРА” являлись: определение кинетики радиационного охрупчивания металла сварного шва при повторном после отжига облучении, а также оценка роли меди и фосфора в этом процессе.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные, полученные в рамках проекта “ПРИМАВЕРА”, по изменению T_k металла сварного шва корпусов ВВЭР-440 при первичном и повторном

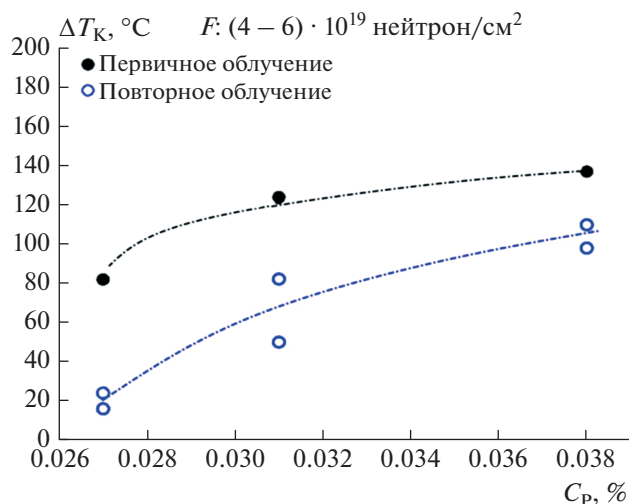


Рис. 6. Зависимости повышения сдвига T_k металла сварного шва от содержания фосфора при первичном и последующем за отжигом облучении.

облучении в зависимости от содержания в стали фосфора.

Из рассмотрения результатов, приведенных на рис. 6, следует, что повышение T_k при повторном после отжига облучении, так же, как и при первичном облучении, зависит от содержания фосфора в стали. Этот вывод согласуется с результатами ранее выполненных исследований [16]. Обобщающая зависимость изменения ΔT_k от содержания фосфора при повторном облучении представлена на рис. 7. Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 7, следует, что повышение ΔT_k при последующем за отжигом облучении в значительной мере определяется содержанием фосфора в стали.

Содержание меди во всех трех группах образцов сварного шва, исследованных в проекте «ПРИМАВЕРА», находится на одном уровне, см. табл. 1. Однако зависимость степени радиационного охрупчивания металла корпусов ВВЭР-440 от содержания меди может быть продемонстрирована с использованием экспериментальных данных, приведенных в [17]. Обобщающая зависимость изменения ΔT_k от содержания меди при повторном облучении представлена на рис. 8. Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 8, следует, что повышение ΔT_k при последующем за отжигом облучении слабо зависит от содержания меди в металле.

Из рис. 6 следует, что при повторном облучении ΔT_k ниже, чем при первичном облучении. При этом разница ΔT_k при первичном и повторном после отжига облучениях, соответствующая трем уровням содержания фосфора, примерно одинакова: 20–30°C. На основании этого можно предположить, что уменьшение радиационного

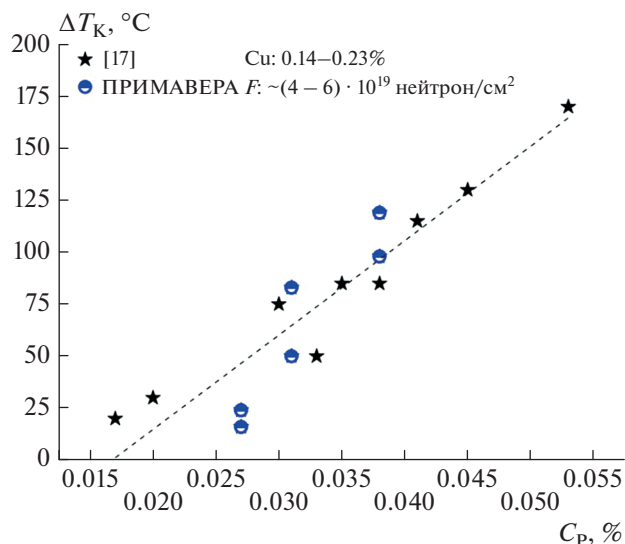


Рис. 7. Зависимость изменения ΔT_k от содержания фосфора в материале корпусов ВВЭР-440 при последующем за отжигом облучении.

охрупчивания при последующем за отжигом облучении не зависит от содержания фосфора, а связано с содержанием меди в матрице, на что, в свою очередь, влияет первичное до отжига облучение и термический отжиг.

Как указано выше, фосфор и медь являются примесными элементами, определяющими степень радиационного охрупчивания корпусов ВВЭР-440 при первичном облучении. Из данных, приведенных на рис. 8, следует, что вследствие термического отжига роль меди в охрупчивании металла при последующем за отжигом облучении суще-

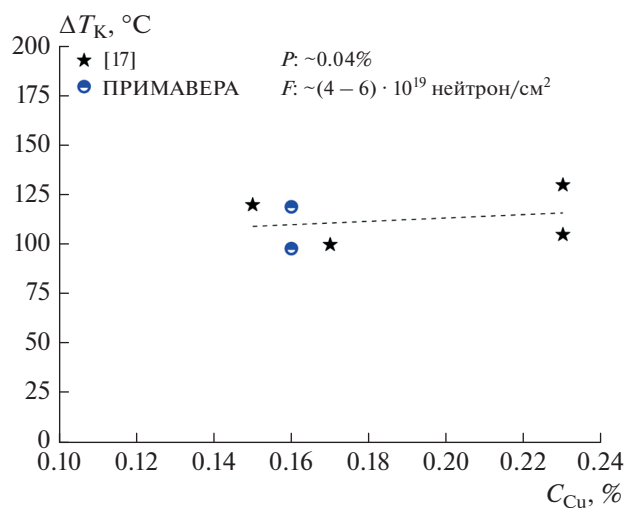


Рис. 8. Зависимость изменения ΔT_k от содержания меди в металле корпусов ВВЭР-440 при последующем за отжигом облучении.

ственно снижается. Однако фосфор остается ключевым химическим элементом, содержание которого определяет радиационную стойкость стали при повторном облучении, рис. 7. Заключение относительно роли фосфора и меди, подтверждаются приведенными ниже результатами структурных исследований.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Структурным исследованиям методами АЗТ был подвергнут только металл сварного шва группы ВР с высоким содержанием фосфора ~ 0.038 вес. %. Предварительные результаты были опубликованы в [4, 19]. Атомные карты облученного материала показали наличие наноразмерных сегрегаций меди и фосфора. Для определения их химического состава был использован алгоритм идентификации кластеров, аналогичный описанному в [20, 21]. Вокруг каждого атома исследованного объема материала строилась сфера с радиусом $d_{\max} = 0.6$ нм. Центральный атом этой сферы считался атомом какого-то кластера, если число атомов меди или фосфора, расположенных в сфере, было больше $n_{\min} = 4$. Таким образом, выделенные атомы считались принадлежащими к одному кластеру, если расстояние между атомами было менее $d_{\max}$.

6.1. Необлученный металл

В структуре необлученного металла:

- наблюдается неомогенное распределение атомов фосфора внутри бывших аустенитных зерен;
- обнаружены области с более чем пятикратным превышением по сравнению со средним значением (0.068 ат. %) содержания фосфора. Однако эти области не могут рассматриваться как кластеры вследствие относительно большого размера (~ 50 нм) и равномерного распределения в них растворенных элементов;
- наблюдается обеднение ферритной матрицы атомами углерода и ванадия.

6.2. Первично облученный металл

При исследовании структуры первично облученного до флюенса $\sim 6 \cdot 10^{19}$ см $^{-2}$ металла установлено обеднение ферритной матрицы несколькими химическими элементами вследствие радиационно стимулированной сегрегации. Обнаружены следующие особенности наноструктуры металла:

- Cu–P кластеры размером ~ 1 – 2 нм, преимущественно обогащенные атомами меди в которых содержание атомов меди превышало содержание атомов фосфора (медно-обогащенные кластеры), плотностью $\sim 8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$;

— Cu–P кластеры размером < 1 нм, обогащенные, главным образом, атомами фосфора в которых содержание фосфора превышало содержание меди (фосфорные кластеры), плотностью $\sim 1 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$;

— кластеры размером 4 – 5 нм, обогащенные атомами углерода, ванадия, хрома, молибдена и др. (Me–C кластеры), плотностью $\sim 0.8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$;

— дискообразные карбиды толщиной 2 – 5 нм и плотностью $\sim 1 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$.

На рис. 9 представлена 3D реконструкция исследованного металла, содержащая различные виды особенностей наноструктуры в объеме с поперечным сечением $10 \cdot 10$ нм 2 и длиной 100 – 200 нм.

Химический состав кластеров, обнаруженных в облученном материале, представлен на рис. 10. Большинство кластеров обогащено атомами меди. Среднее содержание атомов меди в кластерах на уровне 10 ат. %. Медно-обогащенные кластеры обогащены также атомами фосфора, кремния или марганца. Расчетная средняя концентрация атомов указана в отношении к общему числу атомов в кластерах.

Размер фосфорных кластеров меньше, чем медно-обогащенных. Некоторые из фосфорных кластеров обогащены также атомами кремния и марганца. Хотя самые мелкие кластеры содержат только 2 – 3 атома фосфора, их численная плотность значительно превышает уровень для случайных образований, возникших из-за флуктуаций в твердом растворе.

Следует отметить, что кластеры, представленные на рис. 9, имеют эллипсоидальную форму. Это хорошо известный артефакт атомно-зондовой томографии, который возникает из-за локального эффекта увеличения, вызванного разницей в потенциале испарения между матричными и кластерными атомами. Однако это не влияет на оценку размера кластеров и их плотности.

Обогащенные углеродом, ванадием и хромом особенности имеют следующую композицию:

- дискообразные карбиды, обогащенные атомами ванадия (40 – 60 ат. %), углерода (15 – 25 ат. %) и хрома (~ 5 ат. %), в ядре которых отсутствуют атомы железа (стехиометрия карбидов соответствует типу $M_{23}C_6$);

— Me–C кластеры, преимущественно обогащенные атомами ванадия (~ 17 ат. %), хрома (~ 4 ат. %) и углерода (~ 4 ат. %).

Наблюдается также существенное обогащение границ дискообразных карбидов атомами фосфора, меди и марганца.

Значительное обеднение ферритной матрицы атомами P и Cu в процессе облучения является результатом перераспределения этих элементов. Подробная информация о средних и матричных концентрациях P и Cu в облученном, отожжен-

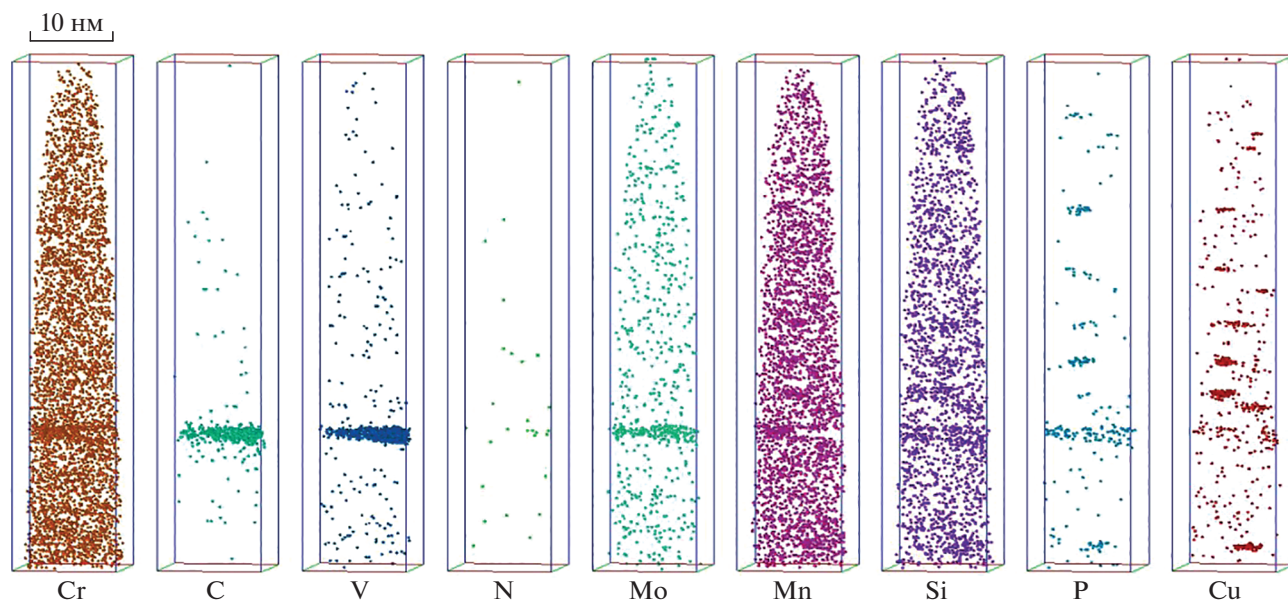


Рис. 9. 3D реконструкция распределения атомов различных химических элементов в облученном металле сварного шва корпуса ВВЭР-440.

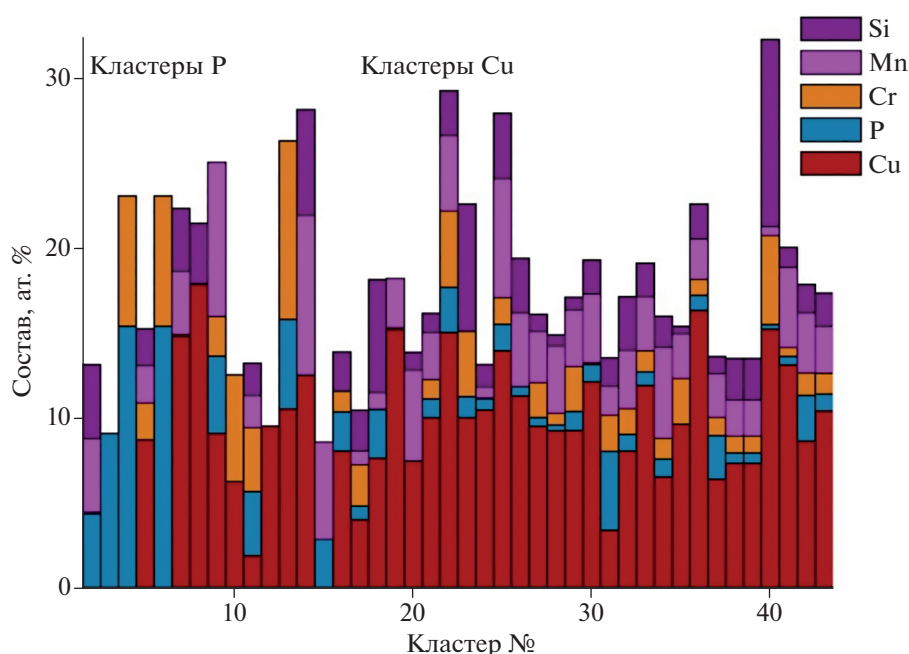


Рис. 10. Содержание химических элементов в Cu–P кластерах облученного металла сварного шва. Кластеры отсортированы по размеру в порядке возрастания.

ном и повторно облученном металле сварного шва будет приведена ниже в разделе 6.4.

Ранее выполненные методом АЗТ исследования металла темплетов, вырезанных из корпусов эксплуатируемых ВВЭР-440, показали [22, 23] почти такую же плотность медно-обогащенных и фосфорных кластеров ($\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в облученном материале. Однако кластеры в металле тем-

плетов были в большей степени обогащены атомами меди (~ 20 ат. %). Такое расхождение в химическом составе кластеров вызвано, по-видимому, различными значениями факса нейтронов, воздействовавших на металл в процессе облучения. Эффект факса и его воздействие на изменение микроструктуры корпусных сталей под облучением детально обсуждаются в [19].

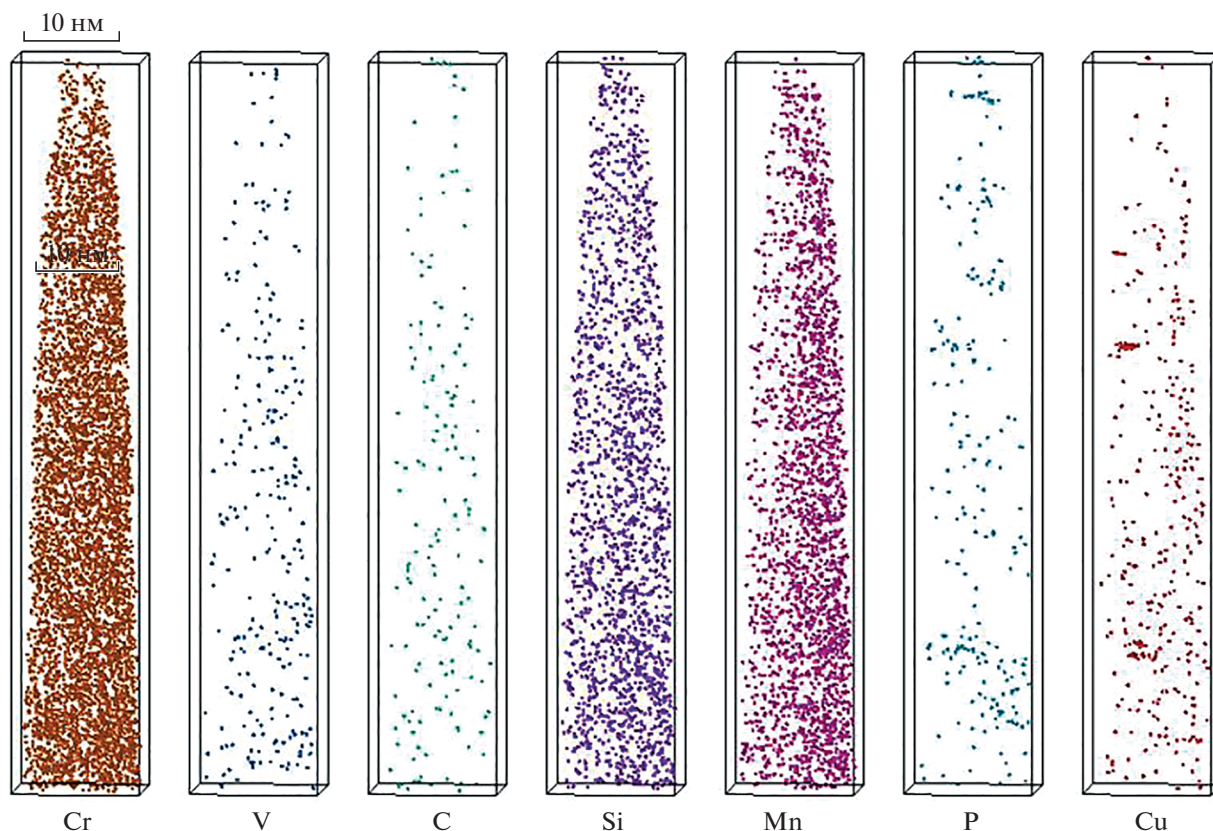


Рис. 11. 3D реконструкция распределения атомов различных химических элементов в повторно после отжига облученном до флюенса $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ металле сварного шва.

6.3. Облученный металл после отжига

Вследствие ряда технических проблем исследованный объем отожженного металла был значительно меньше по сравнению с первично облученным материалом.

В сварном шве, облученном и отожженном при температуре 475°C в течение 100 ч, не обнаружены обогащенные атомами меди и фосфора мелкие кластеры, возникшие при облучении. Кластеры растворились в процессе термического отжига. Однако распределение атомов меди и фосфора в отожженном металле различается.

Наблюдается гомогенное распределение атомов фосфора в стали. При этом содержание фосфора в ферритной матрице выше, чем до отжига, и примерно соответствует содержанию фосфора в необлученном материале.

Что касается меди, то ее содержание в ферритной матрице несколько увеличилось после отжига, однако осталось существенно ниже, чем в необлученной стали. Важно, что по сравнению с облученным металлом, в котором плотность обогащенных медью кластеров составляла $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в отожженном сварном шве не было обнаружено мелких медно-обогащенных кластеров. Это согласо-

уется с результатами работы [22], в которой исследование методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) выявило как растворение возникших при облучении медных кластеров в процессе отжига, так и одновременно образование относительно крупных (размером $\sim 5 \text{ нм}$) медных преципитатов с низкой плотностью $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в металле сварного шва корпуса ВВЭР-440.

6.4. Облученный, отожженный и повторно облученный металл

В металле сварного шва, повторно после отжига облученном флюенсом $\sim 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, обнаружены:

- новые кластеры, обогащенные атомами фосфора (размер $\sim 2 \text{ нм}$, плотность $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и меди (размер $\sim 2 \text{ нм}$, плотность $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$);
- небольшое количество плотных медных преципитатов с содержанием меди выше 40 ат. % (размер $< 2 \text{ нм}$, плотность $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Пример распределения химических элементов в виде атомных карт представлен на рис. 11.

В металле сварного шва, повторно после отжига облученном флюенсом $\sim 2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, обнаружены:

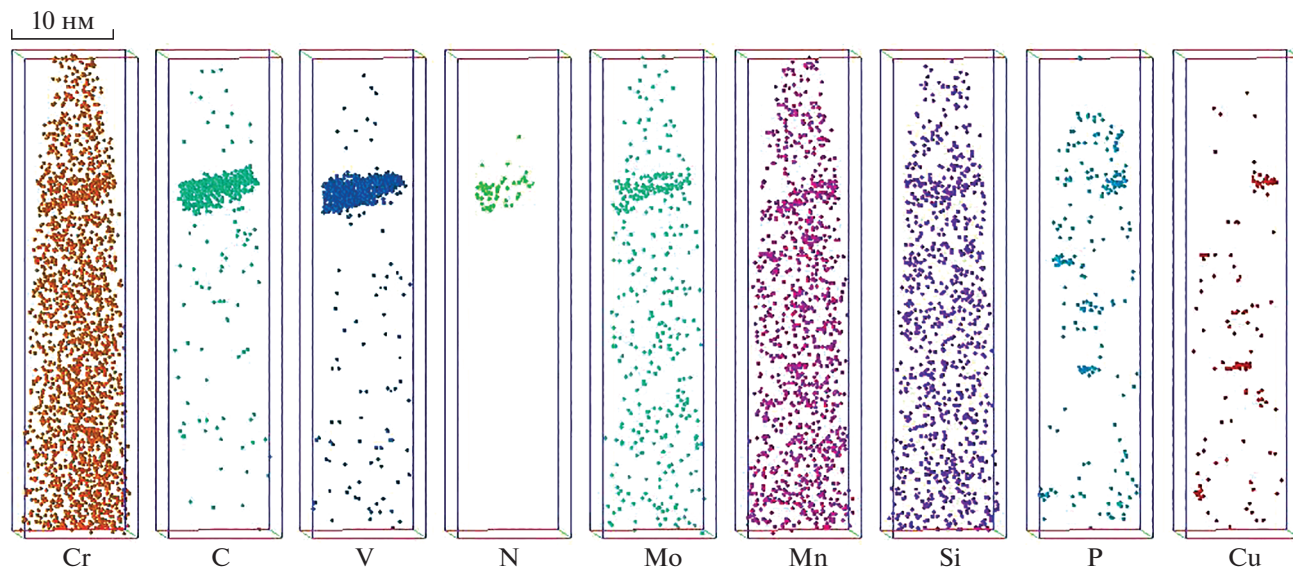


Рис. 12. 3D реконструкция распределения атомов различных химических элементов в повторно после отжига облученном до флюенса $2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ металле сварного шва. Присутствуют фосфорные кластеры.

– новые кластеры, обогащенные атомами фосфора (размер $\sim 2 \text{ нм}$, плотность $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и меди (размер $\sim 2 \text{ нм}$, плотность $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$);

– небольшое количество плотных медных преципитатов с содержанием меди выше 40 ат. % (размер $< 2 \text{ нм}$, плотность $\sim 0.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$);

– дискообразные карбиды аналогичные наблюдаемым в первично облученном материале (диаметр $\sim 2\text{--}12 \text{ нм}$, плотность $\sim 0.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

На рис. 12 представлена 3D реконструкция повторно после отжига облученного материала, содержащего дискообразные карбиды и кластеры, обогащенные атомами меди и фосфора. Размер исследованных АЗТ объемов составляет: поперечное сечение $10 \cdot 10 \text{ нм}^2$ и длина $100\text{--}200 \text{ нм}$.

Приведенные на рис. 13 и 14 особенности наноструктуры, наблюдаемые в повторно облученном металле, существенно отличается первично облученного материала.

Изменение количества медно-обогащенных и фосфорных кластеров в первично и повторно облученном материале представлено на рис. 15. Критерием при сравнении кластеров различного типа служила величина коэффициента $R = C_{\text{Cu}} / (C_{\text{Cu}} + C_{\text{P}})$, в соответствии с которым для медных кластеров $R > 0.5$ и для фосфорных кластеров $R < 0.5$. Относительно величины R кластеры разделены на две группы:

– фосфорные кластеры, содержащие также небольшое количество атомов меди ($\text{P} \sim 7 \text{ ат. \%}$, $\text{Cu} \sim 1.5 \text{ ат. \%}$, плотность $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$);

– медно-обогащенные кластеры, обогащенные, главным образом, атомами меди ($\text{Cu} \sim 9 \text{ ат. \%}$, $\text{P} \sim 1 \text{ ат. \%}$, плотность $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Из данных, приведенных на рис. 15, следует, что количество медно-обогащенных кластеров в повторно облученном металле меньше, чем в первично облученном. Более того, в повторно после отжига облученном металле обнаружены плотные медные преципитаты. Эти преципитаты содержат большое количество атомов меди ($> 40 \text{ ат. \%}$), кото-

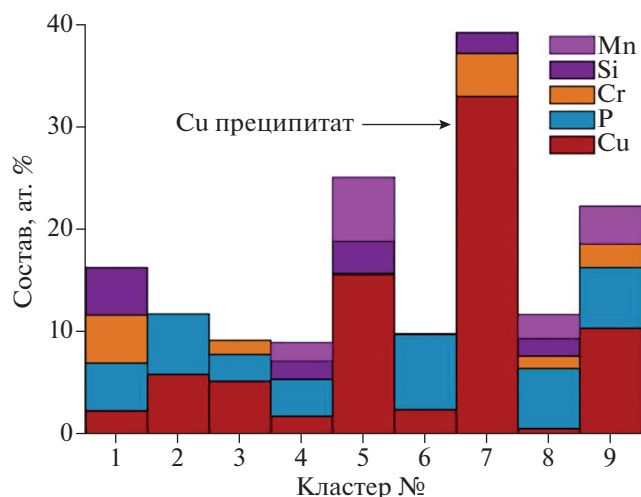


Рис. 13. Содержание химических элементов в Cu–P кластерах и медных преципитатах повторно облученного до флюенса $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ металла сварного шва. Кластеры отсортированы по размеру в порядке возрастания.

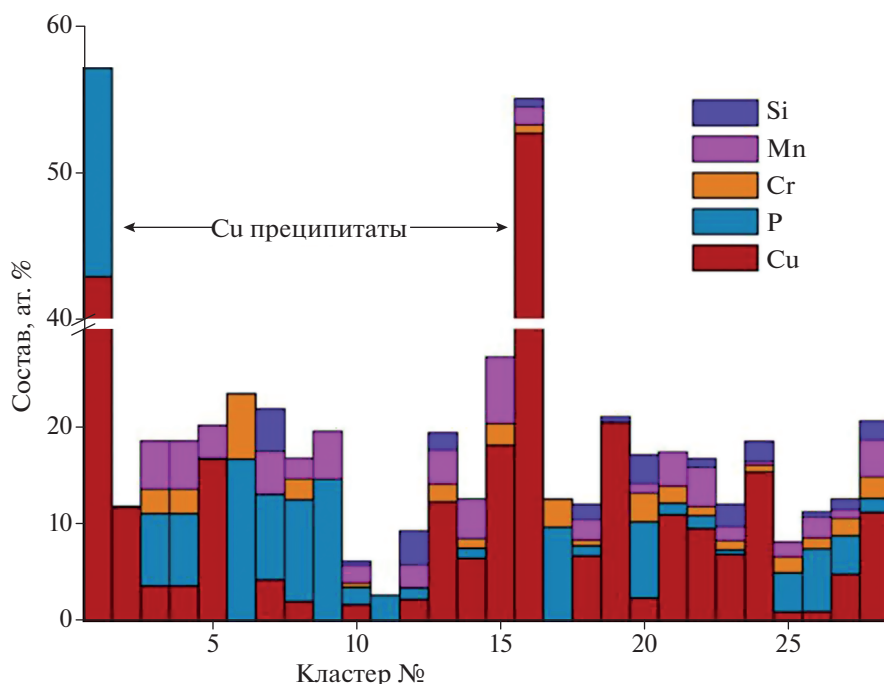


Рис. 14. Содержание химических элементов в Cu–P кластерах и медных преципитатах повторно облученного до флюенса $2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ металла сварного шва. Кластеры отсортированы по размеру в порядке возрастания.

рые сформировались в процессе отжига облученного металла.

В отличие от отожженного материала в повторно облученном металле атомы фосфора распределены неравномерно.

Наблюдаемые в металле дискообразные карбиды ванадия и хрома аналогичны обнаруженным в первично облученном материале и имеют следующую композицию:

– V (40–60 ат. %), C (15–25 ат. %) и Cr (~8 ат. %).

Границы дискообразных карбидов также обогащены атомами марганца, фосфора и меди. Распределение этих химических элементов в окрестности карбида представлено на рис. 16. Линейные профили концентрации определены вдоль оси, перпендикулярной плоскости карбида.

Необходимо отметить, что в [22, 23] медные преципитаты ($\text{Cu} > 80\%$, диаметр ~5 нм, плотность $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и сегрегации фосфора наблюдались в металле темплета, вырезанного из корпуса ВВЭР-440, эксплуатировавшегося после отжига. Темплет облучался очень низким фляксом нейтронов $\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Обнаруженный в металле темплета медный преципитат представлен на рис. 17. Такие преципитаты располагаются в металле преимущественно на дислокациях и других структурных неоднородностях металла [23].

Формирование кластеров и преципитатов приводит к значительному обеднению ферритной матрицы легирующими и примесными эле-

ментами (см. рис. 18). При этом содержание фосфора в матрице повторно облученной стали несколько ниже, чем в первично облученном материале.

Стандартная статистическая погрешность при определении концентрации меди и фосфора рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \sqrt{c_i(100 - c_i)/n},$$

где n — число атомов в исследованном объеме.

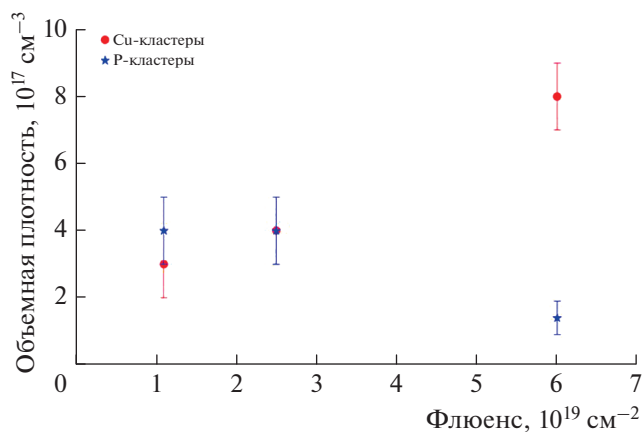


Рис. 15. Плотность кластеров и преципитатов с различным содержанием в них фосфора и меди в первично и повторно облученном металле сварного шва. Cu-кластеры — $R > 0.5$, P-кластеры — $R < 0.5$, где $R = C_{\text{Cu}}/(C_{\text{Cu}} + C_{\text{P}})$.

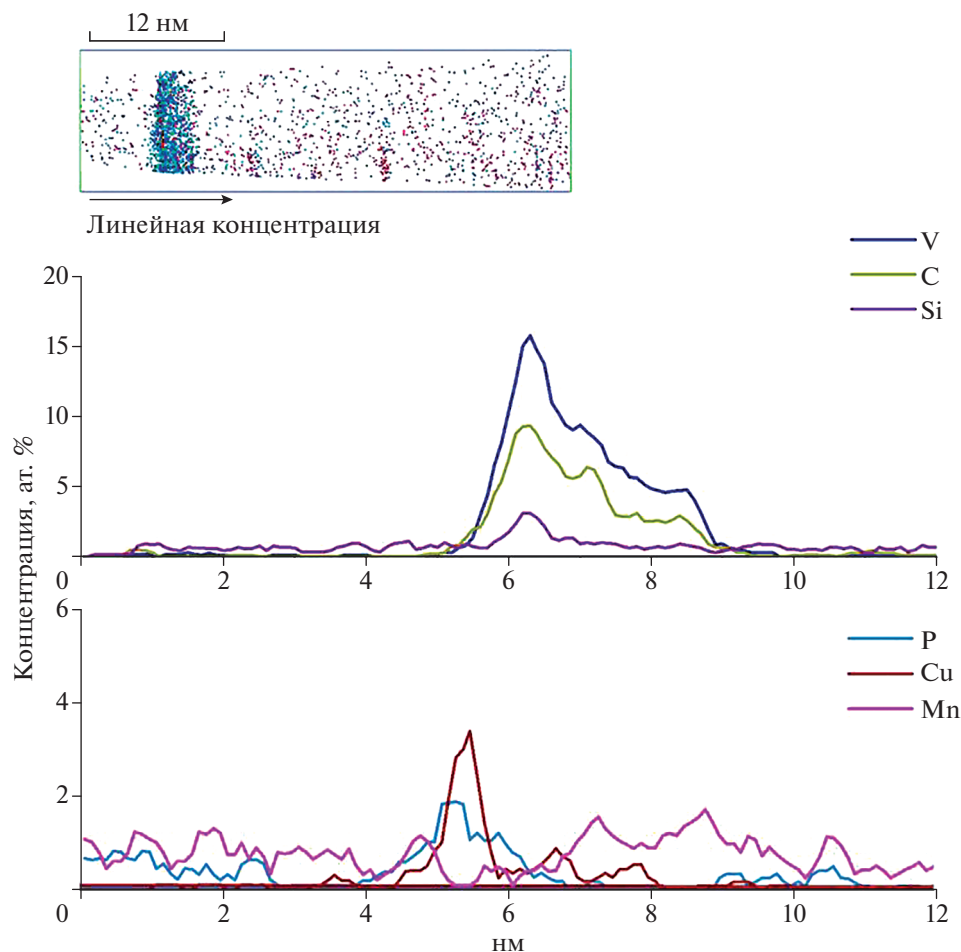


Рис. 16. Линейные профили концентрации химических элементов вдоль оси, перпендикулярной плоскости карбида в металле сварного шва, повторно облученном после отжига.

7. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе обнаружено, что в процессе облучения происходит существенное обеднение ферритной матрицы атомами фосфора и меди (см. рис. 18). При этом в облученном металле возникают нанокластеры, обогащенные атомами примесных и легирующих элементов.

В большинстве случаев центрами кластеров являются скопления атомов меди, которые окружены атомами P, Mn, Cr, Si. Содержание меди в кластерах относительно невысокое, на уровне ~10 ат. %. Диаметр кластеров примерно 1–2 нм, плотность достаточно высокая ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). При таких размерах и плотности медно-обогащенные кластеры являются эффективными барьерами для движения дислокаций, посредством которого реализуется пластическая деформация металла.

Что касается атомов фосфора, то они в процессе облучения:

- сегрегируют на медно-обогащенных кластерах;

— создают сегрегации на межфазных границах и формируют атмосферы вокруг крупных преципитатов;

— сегрегируют на дислокациях [24] и других внутризеренных структурных дефектах.

Реализация указанных механизмов, в основе которых лежит диффузия атомов меди и фосфора под воздействием нейтронного облучения, приводит к повышению предела текучести и сдвигу критической температуры хрупкости стали, а также к понижению сопротивления металла хрупкому разрушению.

Необходимо отметить, что существует также еще один механизм влияния фосфора на изменение свойств металла — межзеренная сегрегация, которая может привести к межзеренному разрушению стали [25].

Образовавшиеся при облучении кластеры, содержащие атомы меди и фосфора, в процессе отжига при температуре 475°C растворяются в ферритной матрице. После отжига содержание фосфо-

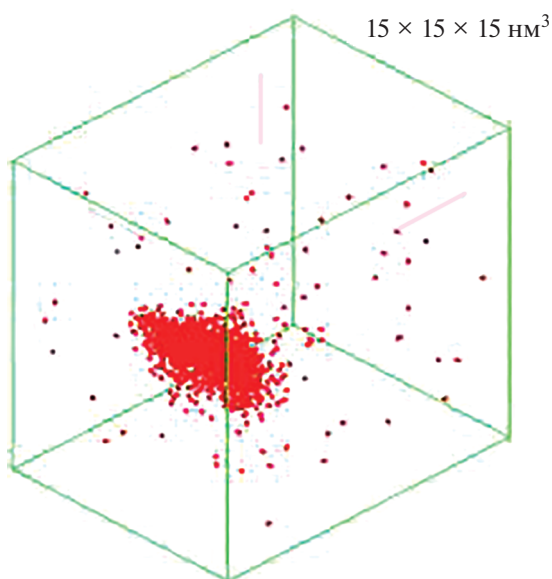


Рис. 17. Медный преципитат в темплате повторно после отжига облученного сварного шва эксплуатируемого корпуса реактора ВВЭР-440 [23].

ра в матрице значительно повышается до уровня, близкого к необлученному состоянию металла. Это означает, что большая часть инициируемых фосфором дефектов, включая внутризеренные кластеры, атмосферы и сегрегации, растворилась. Межзеренные сегрегации фосфора, по-видимому, более стабильны и сохраняются при отжиге.

Содержание меди в матрице после отжига несколько увеличивается, однако остается ниже, чем в необлученном материале. Растворение мелких медно-обогащенных кластеров сопровождается образованием более крупных медных преципитатов, содержание атомов меди в которых выше, чем в кластерах. Однако плотность медных преципитатов существенно ниже по сравнению с плотностью кластеров в облученной стали, и они уже являются менее эффективными барьерами для движения дислокаций. В результате отжига значения пластических свойств и критической температуры хрупкости облученной стали восстанавливаются.

При повторном после отжига облучении влияние содержания фосфора на охрупчивание материала остается существенным, рис. 7. В повторно облученном металле обнаружено неравномерное распределение атомов фосфора. Фосфорные кластеры и атмосферы атомов фосфора обнаружены вокруг карбидов и дислокаций.

В процессе отжига только часть атомов меди вернулась в матрицу и участвует в процессе радиационного повреждения стали при повторном облучении. Соответственно, вклад меди в охрупчивание металла существенно уменьшается и изменение ΔT_K при повторном облучении ниже, чем при

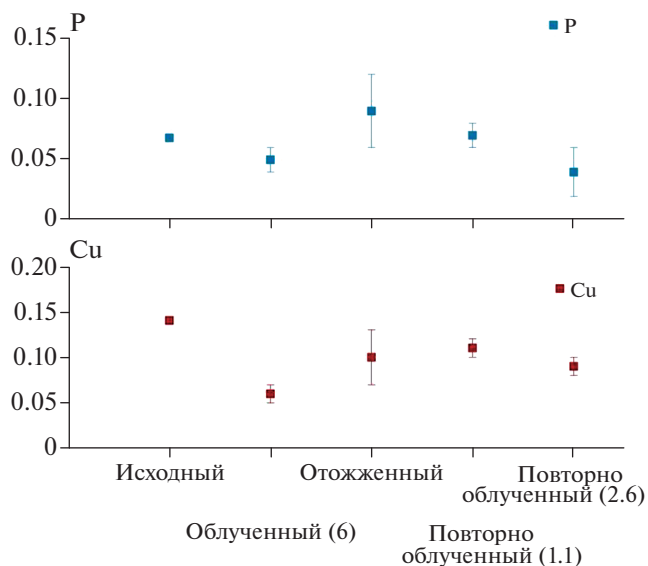


Рис. 18. Содержание фосфора и меди (в ат. %) в ферритной матрице (за вычетом кластеров и сегрегаций) исходного, облученного, отожженного и повторно облученного сварного шва. В скобках указана величина флюенса нейтронов $\cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

первичном, рис. 4б. По этой же причине степень охрупчивания стали при повторном облучении мало зависит от исходного содержания меди в металле (см. рис. 8). Однако атомы меди, оставшиеся в матрице после отжига, могут служить источниками зарождения новых кластеров в повторно облучаемом материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В рамках международного проекта “ПРИМАВЕРА” выполнен анализ результатов механических испытаний и структурных исследований первично и повторно после отжига облученного материала корпуса ВВЭР-440.

2. Главными химическими элементами, определяющими степень радиационного охрупчивания сварных швов корпусов ВВЭР-440 при первичном облучении, являются медь и фосфор. Атомы меди формируют в процессе облучения мелкие кластеры (диаметр $\sim 1\text{--}2 \text{ нм}$), в состав которых входят атомы P, Si и Mn. Атомы фосфора сегрегируют на медно-обогащенных кластерах, дислокациях, границах зерен, а также образуют фосфорные кластеры и атмосферы. Указанные механизмы наряду с образованием матричных дефектов приводят к охрупчиванию корпусной стали, которое проявляется в повышении предела текучести и сдвига критической температуры хрупкости стали.

3. В процессе термического отжига при 475°C индуцированные облучением медно-богатые и фосфорные кластеры растворяются. В результа-

те содержание атомов фосфора и меди в ферритной матрице увеличивается, однако концентрация атомов меди в отожженном металле существенно ниже по сравнению с необлученным материалом. Более того, растворение медно-обогащенных кластеров при отжиге происходит одновременно с образованием крупных медных преципитатов, относительно содержание атомов меди в которых выше, чем в мелких кластерах. Однако плотность медных преципитатов в отожженном металле низкая, в результате чего значения предела текучести и критической температуры хрупкости значительно восстанавливаются в результате отжига.

4. Вследствие высокой концентрации атомов фосфора в матрице отожженного материала, степень радиационного охрупчивания при повторном за отжигом облучении существенно зависит от содержания фосфора в металле.

5. Поскольку большая часть атомов меди после отжига содержится не в ферритной матрице, а в преципитатах, вклад атомов меди в повышение критической температуры хрупкости стали при повторном облучении минимизирован, и $\Delta R_{p0.2}$ и ΔT_K при последующем за отжигом облучении меньше, чем при первичном.

БЛАГОДАРНОСТИ

Представленное в настоящей работе томографические атомно-зондовые исследования выполнены в Центре коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.iter.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт” — ИТЭФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Amaev A., Kryukov A., Sokolov M.* // ASTM STP1170. 1993. <https://www.astm.org/stp24787s.html>.
2. *Zeman A., Chernobaeva A., Grafutin V., Rogozhkin S., Debarberis L., Ballesteros A., Erak D., Nikitin A.* Proc. 25th Symposium on Effects of Radiation on Nuclear Materials. June 15–17, 2011. Anaheim, CA.
3. *Chernobaeva A., Shtrombah J., Krjukov A., Erak D., Platonov P., Nikolaev J., Krasikov E., Debarberis L., Khoraa Yu., Valo M., Vodenicharov S., Kamenove T.* // Int. J. Press. Vessels Piping. 2007. V. 84. P. 151.
4. *Rogozhkin S., Chernobaeva A., Aleev A., Nikitin A., Zaluzhnyi A., Erak D., Shtrombakh Ya., Zabusov O., Debarberis L., Zeman A.* Proc. PVP2009 / 2009 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference. July 26–30, Prague, Czech Republic. 2009. PVP2009-78128.
5. *Kryukov A., Debarberis L., von Estorff U., Gillemot F.* // Int. J. Nucl. Knowledge Manage. 2010. V. 4. P. 301.
6. *Штормбах Я.И., Чернобаева А.А., Николаев Ю.А., Красиков Е.А.* // История науки и техники. 2013. № 8. С. 119.
7. *Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Медведев К.И., Красиков Е.А., Дадон М.В., Решетников А.А., Паль Н.В., Кочкин В.Н.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2020. № 3. С. 47.
8. ПНАЭ Г-7-002-86 Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. 1987.
9. *Суворов А.Л., Рогожкин С.В., Залужный А.Г., Алеев А.А., Бобков В.Ф., Зайцев С.В., Карпов А.В., Козодаев М.А., Логинов Б.А., Макеев О.Н.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2006. № 1(66). С. 3.
10. *Рогожкин С.В., Агеев В.С., Алеев А.А., Залужный А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитин А.А.* // Физика металлов и материаловедение. 2009. Т. 108. С. 612.
11. *Hyde J.M., Byrke M.G., Gault B., Saxey D.Wf., Styman P., Wilford K.B., Williams T.J.* // Ultramicroscopy. 2011. V. 111. P. 676.
12. *Yamaguchi Y., Takahashi J., Kawakami K.* // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. P. 541.
13. *Radiguet B., Barbu A., Pareige P.* // J. Nucl. Mater. 2007. V. 360. P. 104.
14. *Amaev A., Kryukov A., Levit V., Sokolov M.* // ASTM STP1170. 1993. <https://www.astm.org/stp24759s.html>.
15. *Davies M., Kryukov A., English C., Nikolaev Y., Server W.L.* Proc. 19th International Symposium on Effects of Radiation on Materials. ASTM STP1366. 2000. <https://www.astm.org/stp12378s.html>.
16. *Debarberis L., Sevin F., Acosta B., Kryukov A., Nikolaev Y., Amaev A., Valo M.* // Int. J. Press. Vessels Piping. 2002. V. 79. P. 637.
17. *Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Медведев К.И.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2020. № 1. С. 72.
18. *Ерак Д.Ю., Папина В.Б., Чернобаева А.А., Медведев К.И., Журко Д.А.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2017. № 2. С. 67.
19. *Рогожкин С.В., Никитин А.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Штормбах Я.И., Забусов О.О.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 1. С. 73.
20. *Miller M.K., Nanstad R.K., Sokolov M.A., Russel K.F.* // J. Nucl. Mater. 2006. V. 351. P. 216.
21. *Miller M.K.* Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. 2000. New York, NY: Kluwer Academic.
22. *Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Lavrenchuk O.V., Prikhodko K.E., Shtrombakh Ya.I.* // J. Nucl. Mater. 1999. V. 264. P. 333.
23. *Забусов О.О., Красиков Е.А., Суворов А.Л., Pareige P., Radiguet B.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2003. № 3(83). С. 66.
24. *Bischler P.J.E., Wild R.K.* // ASTM STP1270. 1996. P. 260. <https://www.astm.org/stp16478s.html>.
25. *Fedotova S.V., Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Zhuchkov G.M., Fedotov I.V.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 511. P. 30.

Analysis of Mechanical Properties and Nanostructure Changes of VVER-440 Reactor Pressure Vessel Metal after Annealing

**A. M. Kryukov¹, A. A. Chernobaeva^{2, *}, D. Yu. Erak², S. V. Rogozhkin^{3, 4, **},
A. A. Nikitin^{3, 4}, V. I. Lebedinsky¹, V. B. Papina², and D. A. Zhurko²**

¹*Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, 107140 Russia*

²*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

³*Kurchatov Complex for Theoretical and Experimental Physics of National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 117218 Russia*

⁴*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: anna.chernobaeva@gmail.com*

***e-mail: sergey.rogozhkin@itep.ru*

Received August 31, 2021; revised October 3, 2021; accepted October 4, 2021

Analysis of mechanical testing and microstructural investigations of the irradiated VVER-440 reactor pressure vessel (RPV) metal before and after annealing carried out in the frameworks of the international project “PRIMAVERA” is presented. The role of chemical elements (Cu and P) was studied in relation to irradiation embrittlement of the VVER-440 RPV weld metal in the initial state, after recovery annealing and after post-annealing irradiation. It was shown that under primary irradiation, copper atoms formed small clusters (size ~1–2 nm) which also include P, Si and Mn atoms. Phosphorus atoms also segregated on copper clusters, dislocations, grain boundaries, and additionally formed phosphorus clusters and atmospheres. Under thermal annealing at 475°C, the irradiation-induced copper-enriched and phosphorus clusters partially dissolved, increasing the copper concentration in the annealed metal, which was significantly lower compared to the unirradiated material. Since most copper atoms after annealing were not contained in the ferritic matrix but in precipitates, the contribution of copper atoms to an increase in the ductile-to-brittle transition temperature under re-irradiation was minimized and so hardening and embrittlement after subsequent post-annealing irradiation were lower than under primary irradiation.

Keywords: reactor pressure vessel metal, radiation embrittlement, ductile-to-brittle transition temperature, atom probe tomography, clusters