На правах рукописи

1. Aller

### ЖУЧКОВ Георгий Михайлович

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СТАЛЯХ КОРПУСОВ РЕАКТОРОВ ВВЭР-440 И ВВЭР-1000 ПОСЛЕ ПЕРВИЧНОГО И ПОВТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЙ

Специальность: 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва - 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»)

Научный руководитель:	Кулешова Евгения Анатольевна						
	доктор технических наук,						
	главный научный сотрудник						
	отдела аналитических методов исследования						
	материалов и перспективных технологий						
Официальные	НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.						
	Кудря Александр Викторович						
оппоненты:	доктор технических наук,						
	профессор кафедры металловедения и физики						
	прочности НИТУ «МИСиС», г. Москва;						
	Печенкин Валерий Александрович						
	кандидат физико-математических наук,						
	ведущий научный сотрудник АО «ГНЦ РФ -						
	ФЭИ», г. Обнинск Калужской обл.						
Ведущая организация:	Акционерное общество «Ордена трудового						
	красного знамени и Ордена труда ЧССР опытное						
	конструкторское бюро «ГИДРОПРЕСС»,						
	г. Подольск Московской обл.						

Защита диссертации состоится 26 октября 2021 г., начало в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 520.009.07 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте <u>www.nrcki.ru</u>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 520.009.07,

кандидат физико-математических наук

ADUL

Д.А. Шкаровский

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы исследования

настоящее время энергоблоки с корпусными водоохлаждаемыми В ВВЭР составляют мировой реакторами основу атомной энергетики. В Российской утверждённой Правительством Федерации «Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года» обеспечение энергетической стабильности определяется развитием атомной энергетики в том числе, на базе энергоблоков с реакторами на тепловых нейтронах. Для реакторных установок АЭС приоритетом является обеспечение безопасности на полный период их эксплуатации. Оценка ресурса корпусов реакторов (КР), несменяемыми элементами реакторных установок являющихся АЭС. И обоснование возможного продления назначенных сроков эксплуатации КР является важной задачей, как для обеспечения требований безопасности, так и для обеспечения экономического эффекта от продления срока службы КР.

Выполненная работа направлена на повышение надёжности прогнозных зависимостей изменения механических свойств материалов КР в процессе эксплуатации, уточнение действующих механизмов радиационного охрупчивания, связанных с радиационно-индуцированным фазообразованием и является актуальной в связи с принятием решений о продлении срока эксплуатации ядерных реакторов до 60 лет и более.

#### Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы является получение результатов исследования радиационно-индуцированных изменений структуры сталей КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 в процессе воздействия эксплуатационных факторов и восстановительных отжигов металла КР для уточнения действующих механизмов радиационного охрупчивания, определяющих ресурс КР и реакторной установки в целом, за весь назначенный и продленный период их эксплуатации.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

обобщены и уточнены результаты исследования радиационно-BB3P-440, индуцированных элементов структуры КР ответственных за упрочнение В результате воздействия эксплуатационных факторов И восстановительного отжига (475°С/150ч.);

• изучены изменения фазового состава ОМ и МШ КР ВВЭР-440 в цикле «облучение – восстановительный отжиг – повторное облучение – повторный восстановительный отжиг – ускоренное облучение»; • проведён сравнительный анализ особенностей химического состава радиационно-индуцированных фаз в МШ и ОМ КР ВВЭР-440 с учётом развития сегрегационных процессов в ОМ при воздействии восстановительных отжигов;

• исследованы особенности радиационного фазообразования при облучении ОМ и МШ ОС КР ВВЭР-1000;

• выполнен анализ влияния ускоренного облучения на кинетику образования радиационно-индуцированных преципитатов и радиационных дефектов в сталях КР ВВЭР-1000;

• оценен вклад радиационно-индуцированных элементов структуры КР ВВЭР-1000 в изменение предела текучести после облучения с высоким и низким флаксом быстрых нейтронов;

• исследован химический состав радиационно-индуцированных Ni-Mn-Si преципитатов в материалах КР ВВЭР-1000 в широком интервале флюенсов и флаксов быстрых нейтронов при облучении в зависимости от химического состава сталей КР;

• выполнены сравнительные исследования трансформации структуры МШ ОС КР ВВЭР-1000 в цикле «первичное облучение – восстановительный отжиг – повторное облучение».

#### Научная новизна работы

впервые установлена причина постепенного снижения темпа радиационного охрупчивания сталей КР ВВЭР-440 в процессе эксплуатации с промежуточными восстановительными отжигами. заключающаяся В общей объёмной плотности закономерном снижении радиационноиндуцированных преципитатов в цикле «облучение – восстановительный отжиг – повторное облучение – повторный восстановительный отжиг – ускоренное облучение»;

• впервые в широком диапазоне флюенсов и флаксов быстрых нейтронов установлены закономерности радиационно-индуцированного фазообразования в ОС сталей российских КР ВВЭР-1000 с получением химического состава, дозовых зависимостей: объёмной плотности, размера, объёмной доли Ni-Mn-Si преципитатов и радиационных дефектов;

• показано, что в ускоренно облученных образцах МШ (с содержанием Ni>1,4 мас.%), вклад радиационного упрочнения в эффект флакса незначителен (по сравнению с вкладом от сегрегационных процессов).

#### Практическая значимость работы

• Полученные дозовые зависимости изменения параметров радиационно-индуцированных структурных элементов и установленные связи

между структурными и механическими характеристиками сталей ОМ и МШ КР ВВЭР-440 и ОС ВВЭР-1000 способствуют повышению обоснованности прогнозов безопасной эксплуатации КР в проектный и продленный период их эксплуатации.

• Установленные закономерности фазообразования в сталях КР ВВЭР-440 позволили подтвердить эффективность проведения повторных восстановительных отжигов для продления срока эксплуатации КР ВВЭР-440 до 60 лет.

• При исследовании МШ ОС КР ВВЭР-1000 (с содержанием Ni ~1,9 мас.%), первично – и повторно облученных (после восстановительного отжига по режиму 565°С/100ч.) установлено, что степень деградации их структуры идентична, а, следовательно, темп повторного радиационного охрупчивания МШ не выше темпа радиационного охрупчивания при первичном облучении.

# Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов

Достоверность научных положений, результатов И выводов, диссертационной представленных В настоящей работе, обоснована совокупностью проведенных структурных исследований образцов-свидетелей, темплетов и трепанов из сталей КР с использованием современных аналитических методов (атомно-зондовой томографии (A3T), просвечивающей электронной оже-электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии (O<del>O</del>)). a также расчётными данными, имеющими подтверждение результатами механических Результаты, полученные в работе, хорошо согласуются с испытаний. современными теоретическими представлениями, а также не противоречат научно-технической литературы. Результаты известным данным работы неоднократно были опубликованы в реферируемых международных журналах и апробированы на профильных научных конференциях, семинарах и школах.

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

• Кинетика фазообразования в цикле «облучение – восстановительный отжиг – повторное облучение – повторный восстановительный отжиг – ускоренное облучение» для сталей КР ВВЭР-440 по данным, полученным методом атомно-зондовой томографии (АЗТ);

• Роль меди и фосфора в изменении состава радиационноиндуцированных преципитатов в цикле «облучение – отжиг – повторное облучение – повторный отжиг – ускоренное облучение» для сталей КР ВВЭР-440 по данным АЗТ анализа; • Дозовые зависимости и химический состав радиационноиндуцированных Ni-Mn-Si преципитатов в зависимости от условий облучения и содержания Ni в OC сталей КР ВВЭР-1000;

• Идентичность структурно-фазовых превращений в процессе первичного и повторного после восстановительного отжига (565°С/100ч.) облучения МШ КР ВВЭР-1000 с высоким содержанием Ni.

#### Личный вклад автора

• автором лично выполнены исследования сталей КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 с использованием методики АЗТ на всех циклах эксперимента, проведена систематизация, статистическая обработка, выполнены соответствующие оценки и расчёты результатов АЗТ анализа;

• автор принимал непосредственное и активное участие в анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных и их корреляции с механическими характеристиками.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 146 наименований, содержит 117 страниц, 37 таблиц и 42 рисунка.

#### Апробация работы

Результаты диссертации опубликованы в 16 статьях и докладах, из них 8 публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК и 8 в материалах и тезисах конференций. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 3 международных и 5 российских научно-практических конференциях.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и решаемые задачи, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Эволюция структуры и свойств сталей корпусов реакторов типа ВВЭР в процессе эксплуатации. Литературный обзор» рассмотрены проблемы ресурсоспособности корпусов реакторов (КР) ВВЭР как несменяемого элемента основного оборудования, что имеет важное значение при обосновании ресурса КР на большую длительность. Поэтому получение и дальнейшее развитие представлений об эволюции структурно-фазового состояния сталей КР в результате влияния эксплуатационных факторов является актуальным.

Рассмотрены особенности радиационного охрупчивания как основных металлов (ОМ), так и металлов сварных швов (МШ) КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 в

процессе облучения и восстановительных отжигов, зависящие: от накопленного флюенса быстрых нейтронов, времени облучения, а также от особенностей химического состава сталей. Анализ особенностей фазообразования в сталях КР в процессе эксплуатации, а также после восстановительных отжигов, позволил обосновать направление исследования диссертационной работы. В дальнейших диссертационной работе был исследованиях В проведен комплекс микроструктурных исследований (АЗТ, ПЭМ, ОЭС), позволивший получить дополнительные данные, подтверждающие ранее разработанные аналитические зависимости изменения свойств, что дало возможность повысить достоверность прогноза изменения свойств.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» приведен химический состав конкретных исследованных материалов сталей основных металлов 15ХМФА КР ВВЭР-440, 15Х2НМФА-А КР ВВЭР-1000 и их сварных соединений, описание методик исследований, использованных в работе. Химический состав (обобщенный) образцов исследованных сталей и условия облучения быстрыми нейтронами приведены в Таблицах 1-3.

Таблица 1 – Химический состав образцов исследованных МШ и ОМ КР ВВЭР-440

Моторион	Содержание элемента, % масс.									
материал	С	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V	S	Р	Cu
MIII	0,04-	0,86-	0,37-	0,14-	1,38-	0,46-	0,13-	0,003-	0,025-	0,11-
IVIIII	0,08	1,05	0,44	0,25	1,73	0,53	0,24	0,016	0,039	0,18
OM	0,16-	0,43-	0,29-	0,13-	2,57-	0,64-	0,19-	<0,003-	0,010-	0,11-
UM	0,23	0,50	0,34	0,30	2,95	0,75	0,30	0,016	0,014	0,16

Таблица 2 -	- Химический	состав образцов	исследованных	МШ и	ОМ КР	BB <sub>3</sub> P-	-1000
,		1 1	7 1				

Материал	Содержание элемента, % масс.									
материал	С	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V	S	Р	Cu
MIII	0,06-	0,73-	0,26-	1,38-	1,69-	0,57-	0,01-	0,007-	0,003-	0,02-
IVIIII	0,08	1,1	0,35	1,94	2,01	0,68	0,03	0,019	0,011	0,08
МШ ОМ	0,12-	0,38-	0,23-	1,1-	1,74-	0,45-	0,08-	0,0012-	0,006-	0,04-
	0,18	0,51	0,33	1,34	2,23	0,59	0,14	0,016	0,01	0,06

+ 100	Таблица 3 – Парамо	етры облучения ис	следованных МШ и	A OM KP BBЭP	-440, -1000
-------	--------------------	-------------------	------------------	--------------	-------------

Облучение (состояние)	Флюенс, ·10 <sup>22</sup> м <sup>-2</sup>	Флакс, ·10 <sup>14</sup> м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>					
материалы КР ВВЭР-440							
первичное ( $I_1$ ), повторное ( $I_1A_1I_2$ ),	17 100	2 15					
третий цикл облучения $I_1A_1I_2A_2I_3$	17 - 109	2 - 15					
ускоренное облучение (I <sub>1</sub> A <sub>1</sub> I <sub>2</sub> A <sub>2</sub> I <sub>3уск</sub> )	19 - 75	640 - 1800					
материалы КР ВВЭР-1000							
образцы-свидетели (ОС)	6 - 101	2 - 20					
ускоренное облучение (в ИР-8)	28 - 79	500 - 1700					

Образцы стали были исследованы в различных состояниях: после первичного облучения, первичного и повторного восстановительного отжига, после повторного облучения, ускоренного облучения в исследовательском реакторе ИР-8 с различными параметрами облучения. Состояния, в которых стали были исследованы в данной работе, представлены в соответствующих главах. Следует отметить, что были исследованы как образцы-свидетели (ОС), облученные в составе энергетических реакторов, так и ускоренно облучённые образцы в исследовательском реакторе ИР-8 с флаксом в 100-200 раз превышающем скорость облучения в составе ОС. Это позволило сравнить влияние эффекта флакса на изменение структурно-фазового состояния изученных сталей.

Для оценки структурного состояния и свойств исследуемых сталей использованы следующие методы:

- Атомно-зондовая томография (АЗТ) с использованием атомного зонда Сатеса LEAP 4000 HR для оценки объёмной плотности, размера и химического состава радиационно-индуцированных элементов структуры (преципитатов);
- Просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan 80-300 для оценки плотности и размера радиационно-индуцированных преципитатов и радиационных дефектов дислокационных петель;
- Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) с использованием сканирующего оженанозонда Physical Electronics PHI 700 для определения уровня зернограничных сегрегаций примесей в границах зёрен материалов;
- Фрактографические исследования с использованием растрового электронного микроскопа Zeiss Supra VP40 для определения доли хрупкого межзеренного разрушения в изломах образцов Шарпи, испытанных на ударный изгиб, что коррелирует с уровнем зернограничных сегрегаций примесей в материале;

• Испытания на статическое растяжение определения для изменений прочностных испытательной характеристик на универсальной машине Z030 Zwick/Roell (результаты механических испытаний получены под руководством к.т.н. Д.А. Журко).

Наиболее полно проведены исследования радиационно-индуцированных элементов структуры методом АЗТ. При этом исследования с использованием методики АЗТ проведены, начиная от пробоподготовки, анализа трёхмерных реконструкций исследуемых материалов в программной среде IVAS 3.6.12, получения статистически достоверных данных, заканчивая анализом и сопоставлением с данными, полученными ПЭМ и ОЭС.

С учетом особенностей и ограничений при АЗТ анализе исследованных в работе материалов были получены характеристики наноразмерных элементов структуры, хорошо коррелирующие с исследованиями другими методами и с механизмами деградации структуры и свойств материалов под облучением.

В третьей главе «Особенности фазообразования в металле сварного шва и основного металла корпусов реакторов ВВЭР-440 в цикле «Облучение - Отжиг - Повторное облучение - Повторный отжиг - Ускоренное облучение» исследованы радиационно-индуцированные элементы структуры, упрочнение результате ответственные 3a В первичного облучения И восстановительных отжигов сталей темплетов МШ и ОМ КР ВВЭР-440 в следующих состояниях: после первичного облучения (I<sub>1</sub>), последующего восстановительного отжига ( $I_1A_1$ ) по штатному режиму (475°С/150ч.), повторного облучения (I<sub>1</sub>A<sub>1</sub>I<sub>3</sub>), повторного восстановительного отжига по штатному режиму  $(I_1A_1I_2A_2)$  а также третьего цикла ускоренного облучения  $(I_1A_1I_2A_2I_{3vck})$ . Кроме того, исследованы трепаны МШ и ОМ КР ВВЭР-440, выведенного после 45 лет эксплуатации, в состояниях после длительного воздействия рабочей температуры (состояние Т для ОМ и МШ), первичного облучения (I<sub>1</sub> для ОМ) и повторного после восстановительного отжига реакторного облучения (I<sub>1</sub>A<sub>1</sub>I<sub>2</sub>A<sub>2</sub>I<sub>3</sub> для МШ).

Было установлено:

При первичном облучении в МШ и ОМ происходит образование • первичных радиационно-индуцированных преципитатов на основе Cu (легированных P-Si-Ni-Mn, см. Рисунок 3). После первого восстановительного отжига наблюдается их частичное растворение с коагуляцией оставшихся нерастворенными медных фаз. При этом медь полностью не возвращается в матрицу, что оказывает влияние на динамику последующего образования преципитатов во всех циклах «облучение-отжиг-облучение», поскольку вновь выделяющиеся преципитаты образуются из твёрдого раствора, обедненного содержанием меди, которая оказалась как бы «замороженной» в остаточных первичных преципитатах.

• При повторном и последующих облучениях после восстановительных отжигов в МШ образуются «вторичные» и «третичные» радиационноиндуцированные преципитаты на основе Cu-P (легированные Si-Ni-Mn, Рисунок 3 а), а в ОМ – преципитаты существенно меньшей плотности (Рисунок 1 б) на основе Cu и в меньшей степени легированные Si-Ni-Mn (см. Рисунок 3 б). При этом для МШ, в отличие от ОМ, наблюдается зависимость плотности преципитатов при повторном облучении с ростом дозы облучения.

На Рисунке 1 показаны дозовые зависимости объёмной плотности радиационно-индуцированных преципитатов на всех стадиях в циклах «облучение-отжиг-облучение». При АЗТ анализе было принято разделение

преципитатов на поколения: первичные (в результате первичного облучения), остаточные (после восстановительного отжига), вторичные и третичные – сформированные при повторном облучении после восстановительного отжига.



Рисунок 1 – Дозовые зависимости объёмной плотности радиационно-индуцированных преципитатов в МШ (а) и ОМ (б) на всех циклах облучения КР ВВЭР-440

На Рисунке 2 представлены дозовые зависимости среднего размера преципитатов в МШ и ОМ в исследованных состояниях.

Из Рисунка 2 видно, что радиационно-индуцированные преципитаты (вторичные, третичные) при всех циклах облучения имеют меньший размер, чем первичные остаточные преципитаты, размер которых несколько возрастает в циклах облучения за счёт дополнительного включения атомов P-Si-Ni-Mn.



Рисунок 2– Дозовые зависимости среднего размера преципитатов в МШ (а) и ОМ (б) КР ВВЭР-440 в различных состояниях

Кроме объёмной плотности и средних размеров также были исследованы химические составы радиационно-индуцированных преципитатов с использованием методики АЗТ.

Ha 3 Рисунке представлены гистограммы распределения химических составов радиационно-индуцированных преципитатов (первичных/вторичных/третичных после И остаточных первичного отжига) в исследованных МШ и ОМ КР ВВЭР-440.

Сравнение состава вторичных и третичных преципитатов в ОМ и МШ показывает, что концентрация меди в преципитатах в случае ОМ ~ в 2 раза выше, чем в МШ (см. Рисунок 3). Содержание фосфора в преципитатах в ОМ при этом

значительно ниже, чем в МШ, что связано с переходом фосфора в зернограничные сегрегации в ОМ, которые в МШ при данном флюенсе практически еще не образуются из-за особенностей структуры МШ (наличие зернограничных выделений избыточного  $\alpha$ -феррита с меньшей растворимостью фосфора в легированном  $\alpha$ -Fe). При этом, суммарная концентрация Si+Ni+Mn во вторичных преципитатах увеличивается с увеличением флюенса быстрых нейтронов как в ОМ, так и в МШ (Рисунок 3 а,б).



Рисунок 3 – Химические составы радиационно-индуцированных преципитатов первичных, вторичных и третичных в МШ (а) и в ОМ (б), остаточных в МШ (в) и в ОМ (г) на всех циклах «облучение-отжиг-облучение»

Изменение химического состава преципитатов в ОМ и МШ обусловлено изменением концентрации фосфора в матрице стали в циклах «облучение-отжиг-облучение» (см. Рисунок 4).

Анализ содержания фосфора в матрицах ОМ и МШ показывает, что при восстановительных отжигах, особенно в ОМ, в температурном интервале

максимального развития отпускной хрупкости (475°С) при котором проводится восстановительный отжиг МШ ВВЭР-440, фосфор не возвращается полностью в матрицу в процессе растворения радиационно-индуцированных преципитатов (см. Рисунок 4), а сегрегирует на границы зёрен.



Рисунок 4 – Усредненный состав Fe-матриц твёрдого раствора по фосфору в исследованных образцах МШ (а) и ОМ (б) ВВЭР-440 в различных состояниях

Наблюдается (Рисунок 4) общая тенденция к снижению матричного содержания фосфора с ростом флюенса. Это обусловлено тем, что в ОМ в процессе облучения происходит накопление зернограничных сегрегаций фосфора (см. Рисунок 5), уровень которых тем выше, чем выше накопленный флюенс быстрых нейтронов.



Рисунок 5 – Гистограммы распределения концентрации фосфора в границе зерна в ОМ в состояниях после повторного облучения до  $F_1=70\cdot10^{22}m^{-2}$  и  $F_2=109\cdot10^{22}m^{-2}$  в сравнении с состоянием после повторного восстановительного отжига

Представленные на Рисунке 5 гистограммы распределения фосфора в границах зёрен ОМ по данным оже-электронной спектроскопии (ОЭС),

свидетельствуют о том, что в ОМ, находящемся под воздействием температуры при штатном восстановительном отжиге по режиму 475°С/150ч., происходит значимое повышение зернограничных сегрегаций фосфора.

Сравнение изменений плотности преципитатов на всех циклах «облучение-отжиг-облучение» (остаточных и радиационно-индуцированных, см. Рисунки 1 а,б) показывает, что общая плотность преципитатов постепенно снижается после каждого этапа облучения (см. Рисунок 6).



Рисунок 6 – Типичные для МШ и ОМ АЗТ карты распределения основных элементов в радиационно-индуцированных преципитатах в различных состояниях: I<sub>1</sub>, I<sub>1</sub>A<sub>1</sub>, и в I<sub>1</sub>A<sub>1</sub>I<sub>2</sub>A<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

Роль меди в радиационном охрупчивании как ОМ, так и МШ также уменьшается вследствие того, что ее участие в формировании радиационноиндуцированных преципитатов снижается и заканчивается при втором цикле «облучение-отжиг». Роль фосфора, наоборот, усиливается со второго цикла «облучение-отжиг», поскольку в МШ фосфор участвует в образовании преципитатов, а в ОМ – образует зернограничную сегрегацию. В целом, в процессе продления срока службы КР BB3P-440 за счет проведения восстановительных отжигов, из-за снижения общей плотности преципитатов на каждом из циклов «облучение-отжиг», наблюдается снижение темпа его радиационного охрупчивания (см. Рисунок 7). При этом плотность преципитатов в ОМ существенно ниже на всех этапах эксплуатации, чем в МШ, что и обуславливает более низкий темп радиационного охрупчивания ОМ по сравнению с МШ.



Рисунок 7 – Схема изменения радиационного охрупчивания для МШ КР ВВЭР-440 за счёт проведения восстановительных отжигов

В четвертой главе «Особенности радиационного охрупчивания металлов КР ВВЭР-1000» расширены и уточнены на широком круге материалов МШ и ОМ КР ВВЭР-1000 особенности фазообразования в условиях облучения, характерных для образцов-свидетелей (ОС) и ускоренно облученных образцов с использованием метода атомно-зондовой томографии. Проведение исследования фазообразования в ускоренно облученных образцах было необходимо в связи продлением срока службы реакторов типа ВВЭР до 60 лет эксплуатации.

Известны два механизма радиационного охрупчивания: упрочняющий (обусловленный образованием радиационно-индуцированных преципитатов и дислокационных петель, оказывающих совместное влияние на повышение предела текучести) и неупрочняющий (обусловленный образованием зернограничных сегрегаций, приводящий к сдвигу критической температуры хрупкости без изменения предела текучести).

Стали КР BB3P-1000 по сравнению co сталями КР **BBЭP-440** характеризуется повышенным содержанием никеля, что приводит к отличию кинетики радиационного упрочнения ВВЭР-1000 от кинетики радиационного упрочнения BBЭP-440 за счёт различных механизмов образования радиационноиндуцированных преципитатов. Никель является основным преципитатобразующим элементом, кроме того, проявляющим склонность к сегрегированию на границы зёрен, а также способствующим сегрегированию фосфора на границы зёрен, усиливая общее радиационное охрупчивание за счёт действия второго неупрочняющего механизма. Поэтому МШ является критичным элементом КР с точки зрения общего радиационного охрупчивания.

В работе исследовано влияние содержание никеля на различных уровнях: низком (1,1-1,34) мас.%; среднем (1,35-1,5) мас.% и высоком (1,6-1,94) мас.%. на темп образования радиационно-индуцированных преципитатов.

На Рисунке 8 представлены типичные АЗТ карты распределения преципитат-образующих элементов в исследованных ОМ и МШ КР ВВЭР-1000.



Рисунок 8 – типичные АЗТ карты распределения преципитат-образующих элементов: а) карта распределения элементов в объёме, б) распределение элементов Ni-Si-Mn в области, содержащей преципитат

Видно, что в материалах КР ВВЭР-1000 образуются преципитаты на основе Ni-Mn-Si. На Рисунке 9 представлены результаты АЗТ анализа химического состава радиационно-индуцированных преципитатов в МШ КР ВВЭР-1000 при облучении в различных условиях, нанесенные на тройную диаграмму состояния Ni-Mn-Si. На тройную диаграмму также нанесены соединения с известным химическим составом из литературных данных.

Из Рисунка 9 видно, что независимо от условий облучения (при разных флюенсах и флаксах), а также химического состава сталей, состав Ni-Mn-Siфазовых выделений (преципитатов) на основе никеля занимает довольно узкую область составов. Средний химический состав для выбранного массива точек близок к 45% Ni, 33% Si и 22% Mn, что может являться соединением типа Ni<sub>2</sub>Si, в котором часть атомов Ni заменена атомами Mn и иметь вид Ni<sub>1.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>Si.



Рисунок 9 – Тройная диаграмма состояния Ni-Mn-Si с областью составов радиационно-индуцированных Ni-Mn-Si преципитатов в сталях КР ВВЭР-1000

Были также исследованы такие параметры радиационно-индуцированных элементов структуры как: объёмная плотность, размер и объёмная доля преципитатов, а также размер и объёмная плотность радиационных дефектов – дислокационных петель.

На Рисунке 10а показаны дозовые зависимости изменения плотности Ni-Mn-Si преципитатов в широком диапазоне флюенсов быстрых нейтронов в зависимости от содержания Ni в стали.

Из Рисунка 10в видно, что размер радиационно-индуцированных преципитатов не зависит от содержания Ni в стали и несколько растёт с дозой

облучения. При этом при ускоренном облучении образуются преципитаты меньшего размера, что очевидно связано меньшим временем протекания процессов фазообразования за счёт термической и радиационно-индуцированной диффузии.



Из Рисунка 10а видно, что с ростом флюенса быстрых нейтронов плотность преципитатов возрастает при всех концентрациях, характерных для материалов КР BB3P-1000. При этом для ΜШ c высоким Ni (1, 6 - 1, 95)мас.% наблюдается максимальный темп накопления радиационно-индуцированных преципитатов по сравнению с МШ со средним Ni (1,35-1,5) мас.% и ОМ с низким (1,1-1,34) мас.%.

Объёмная плотность дислокационных петель в исследованных сталях КР ВВЭР-1000 не зависит от химического состава исследованных сталей, флакса при облучении в исследованном интервале флюенсов и флаксов быстрых нейтронов и описывается единой дозовой зависимостью, близкой к линейной. Размер дислокационных петель не претерпевает значительных изменений с увеличением флюенса и составляет 3-4 нм.

Поскольку наблюдается корреляция между плотностью радиационноиндуцированных преципитатов и содержанием никеля и марганца в стали, то полученные значения плотности преципитатов были нормированы на произведение содержания Ni и Mn в стали (см. Рисунок 10б). В этом случае статистический анализ полученных результатов с использованием теста Чоу показал, что зависимости плотности радиационно-индуцированных преципитатов для МШ и OM с содержанием никеля (1,1-1,9) мас.% значимо не различаются и описываются единой дозовой зависимостью.

Исследовано также влияние скорости облучения на нормированную дозовую зависимость объёмной плотности Ni-Mn-Si-преципитатов и радиационных дефектов – дислокационных петель.



Рисунок – 11 Дозовые зависимости объёмной плотности радиационно-индуцированных преципитатов в МШ (а) и ОМ (б), а также объёмной доли (в) в МШ КР ВВЭР-1000

Образцы МШ, облученные в составе ОС, характеризуются несколько большей плотностью преципитатов, чем при ускоренном облучении (Рисунок 11а). Кроме того, результаты исследований методом АЗТ показывают, что размер радиационно-индуцированных преципитатов в МШ при ускоренном облучении значительно ниже, чем при облучении в составе ОС (Рисунок 10в).

Статистическая обработка результатов исследования с использованием теста Чоу показала отсутствие влияния флакса на объёмную плотность

преципитатов в ОМ с содержанием никеля (1,1-1,3) мас.% (см. Рисунк 11б). При этом объёмная доля преципитатов при ускоренном облучении МШ (Рисунок 11в) значимо ниже по сравнению с ОС МШ (в основном, за счёт меньшего их размера при ускоренном облучении). Результаты исследований плотности дислокационных петель в исследованных сталях корпусов реакторов ВВЭР-1000, полученные по результатам ПЭМ-исследований представлены на Рисунке 12.



Рисунок 12 – Дозовая зависимость объёмной плотности дислокационных петель

Из Рисунка 12 видно влияние флакса на объёмную плотность радиационных дефектов — дислокационных петель не зависит от химического состава исследованных сталей (МШ, ОМ) и флакса при облучении и описывается единой дозовой зависимостью, близкой к линейной.

Полученные в работе параметры радиационно-индуцированных упрочняющих элементов структуры (преципитатов и дислокационных петель) были использованы в уравнении Орована для оценки их вклада в изменение радиационного упрочнения сталей КР, облученных с разным флаксом (ОС и ускоренно облучённых).

Уравнение Орована:  $\Delta \sigma_i = \alpha_i \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{b} \cdot \sqrt{\rho_i \cdot d_i}$ 

где  $\alpha_i$  – константы прочности барьеров, М – фактор Тейлора, принятый равным 3,06, G – модуль сдвига, принятый равным 81,6 ГПа, b – модуль вектора равный 0,249 объемная Бюргерса, HM,  $\rho_i$ плотность радиационно- индуцированных элементов структуры, d<sub>i</sub> – средний размер радиационноиндуцированных элементов структуры. Константы прочности барьеров для дислокационных петель и радиационно-индуцированных преципитатов приняты равными соответственно 0,33 и 0,08. Константы материала и прочности барьеров приняты в соответствии с литературными данными.

На Рисунке 13 представлена дозовая зависимость изменения предела текучести, рассчитанная по уравнению Орована с нанесенными значениями

измеренных экспериментально изменений пределов текучести МШ ОС КР ВВЭР-1000.



Рисунок 13 – Дозовая зависимость изменения предела текучести МШ ОС КР ВВЭР-1000

Из Рисунка 13 видно, что расчётные значения предела текучести (на основе данных A3T) хорошо коррелируют c экспериментальными значениями, определенными по испытаниям на статическое растяжение. Поскольку объёмные радиационно-индуцированных преципитатов ΜШ КР **BBЭP**-1000 В доли отличаются в материалах, облученных в составе ОС и ускоренно облучённых, была проверена статистическая значимость изменения предела текучести в разных условиях облучения (Рисунок 14, расчётные значения вкладов в  $\sigma_{0,2}$ ).



Рисунок 14 – Расчётные значения вкладов в сдвиг предела текучести (без нормировки на (Ni·Mn). Для МШ КР ВВЭР-1000 с содержанием Ni 1,4-1,9 мас.%, и Mn 0,7-1,1 мас. %



Рисунок 15 – Расчётные значения вкладов в сдвиг предела текучести с нормировкой на (Ni·Mn). Для МШ КР ВВЭР-1000 с содержанием Ni 1,4-1,9 мас. %, и Mn 0,7-1,1 мас.%

Результат проведенного статистического анализа с помощью теста Чоу к данным, представленным на Рисунках 14-15 показал, что расчётные значения вклада в сдвиг предела текучести по результатам исследования ОС и ускоренно облученных образцов могут быть описаны единой зависимостью. Таким образом, показано, что в ускоренно облученных образцах МШ (с содержанием Ni>1,4 мас.%), вклад радиационного упрочнения в эффект флакса незначителен (по сравнению с вкладом от сегрегационных процессов).

Продление срока службы КР ВВЭР-1000 с высоким содержанием Ni, демонстрирующих повышенный темп радиационного охрупчивания, реализуется за счёт проведения восстановительного отжига (565°С/100час). Ранее в НИЦ «Курчатовский институт» был проведен ряд экспериментов по установлению эффективности восстановительного отжига на повторно ускоренно облученных образцах.

В данной работе впервые были проведены АЗТ, ПЭМ и оже-спектральные исследования упрочняющих компонент микроструктуры И уровня зернограничных сегрегаций ОС МШ Балаковской АЭС-1 в двух структурных состояниях: первичное облучение и повторное (после восстановительного отжига по режиму 565°С/100 час) с близкими значениями флюенса и флакса. Это было необходимо для подтверждения полученных ранее результатов на ускоренно облученных материалах, a также получения данных, подтверждающих выполнение структурного критерия: отсутствия увеличения темпа радиационноиндуцированной деградации структуры в результате повторного облучения образцов ОС.

В Таблице 4 представлены характеристики радиационно-индуцированной структуры (по результатам АЗТ, ПЭМ анализа) при первичном и повторном облучении МШ в составе ОС с высоким содержанием Ni (~1,9 мас.%).

Таблица 4 – Характеристики радиационно-индуцированной структуры при первичном (I<sub>1</sub>) и повторном (I<sub>1</sub>AI<sub>2</sub>) облучении ОС МШ КР ВВЭР-1000 с высоким содержанием Ni (~1,9 мас.%)

	Пистон			Преципитаты								
Состояние F, ·10 <sup>22</sup> м <sup>-2</sup>	петли		Объёмная плотность, ·10 <sup>23</sup> м <sup>-3</sup>		Размер, нм		химический состав преципитатов, ат. %					
	-2 M	Объёмная плотность, ·10 <sup>21</sup> м <sup>-3</sup>	Размер нм	ПЭМ	A3T	ПЭМ	A3T	Ni	Mn	Si		
I <sub>1</sub>	49,1	4,1±0,8	3,9±0,7	4,0±1,0	4,2±0,8	2,3±0,1	2,3±0,1	48,5	24,5	26		
I <sub>1</sub> AI <sub>2</sub>	52,3	4,3±0,6	4,0±0,8	4,2±0,6	3,6±0,5	2,4±0,1	2,2±0,1	47	32	19,5		

Из Таблицы 4 видно, что параметры радиационно-индуцированных преципитатов и дислокационных петель после первичного и повторного (после восстановительного отжига) облучения близки, что свидетельствует об их близком вкладе в радиационное упрочнение при первичном и повторном облучении.

На Рисунке 16 представлены данные оже-электронной спектроскопии уровня зернограничной сегрегации фосфора в МШ, образовавшейся в результате первичного и повторного облучения при рабочей температуре КР ВВЭР-1000 Балаковской АЭС, блок 1.



Рисунок 16 – Частотная гистограмма распределения фосфора в границах зёрен МШ КР ВВЭР-1000 Балаковской АЭС, блок 1 в различных состояниях

Из Рисунка 16 видно накопление фосфора при первичном облучении (I<sub>1</sub>), возврат к исходному состоянию уровня зернограчной сегрегации после восстановительного отжига (I<sub>1</sub>A), и аналогичное по уровню накопление зернограничной сегрегации фосфора после повторного облучения (I<sub>1</sub>AI<sub>2</sub>).

Таким образом, проведенные сравнительные исследования структурных превращений в первично – и повторно облученных ОС МШ ВВЭР-1000 с высоким содержанием Ni (после восстановительного отжига по режиму 565°С/100ч.) показали, что степень деградации их структуры после облучения до близких доз облучения идентична, а, следовательно, темп повторного радиационного охрупчивания МШ должен быть не выше темпа радиационного охрупчивания.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки ресурсоспособности сталей КР, а также для обоснования продления их срока службы проведены комплексные исследования методами АЗТ и ПЭМ закономерностей фазообразования в сталях КР ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 в процессе облучения в широком диапазоне флюенсов быстрых нейтронов (6-109)· $10^{22}$  м<sup>-2</sup> и флаксов (2-1700· $10^{14}$  м<sup>-2</sup>·c<sup>-1</sup>), а также возврат их структурно-фазового состояния после восстановительных отжигов. При этом показано:

#### Для сталей КР ВВЭР-440

1. При первичном восстановительном отжиге МШ происходит неполное растворение первичных радиационно-индуцированных Си-преципитатов, состав которых В циклах «облучение-отжиг-облучение» остаётся практически постоянным, а размер несколько увеличивается. При этом медь не полностью возвращается в Fe-матрицу, что оказывает влияние на кинетику последующей преципитации при повторных облучениях В циклах «облучение-отжигоблучение».

2. Радиационное охрупчивание МШ, наряду с образованием радиационных дефектов, обусловлено выделением медно-обогащенных преципитатов на основе Cu, состав которых дополнительно обогащён Si-Ni-Mn и в циклах «облучение-отжиг-облучение» всё в большей степени обогащается фосфором при постепенном уменьшении в них концентрации меди.

3. Радиационно-индуцированные преципитаты в ОМ, обогащенные Si-Ni-Mn, в циклах «облучение-отжиг-облучение», в отличие от преципитатов в МШ, в меньшей степени обогащаются фосфором, поскольку, начиная со второго цикла облучения, фосфор из твёрдого раствора начинает интенсивно переходить в зернограничные сегрегации, обедняя матрицу.

4. Последовательное наблюдаемое снижение темпа радиационного охрупчивания МШ в циклах «облучение-отжиг-облучение» обусловлено закономерным снижением объёмной плотности преципитатов, выделяющихся при каждом последующем облучении после восстановительных отжигов.

5. Более низкий темп радиационного упрочнения и охрупчивания ОМ по сравнению с МШ обусловлен более низкой суммарной объёмной плотностью в нём первичных и образующихся в циклах «облучение-отжиг-облучение» радиационно-индуцированных преципитатов.

#### Для сталей КР ВВЭР-1000:

6. Для МШ (с содержанием Ni>1,35%) бо́льший темп радиационного охрупчивания по сравнению с темпом радиационного охрупчивания ОМ и МШ с меньшим содержанием Ni (<1,35%) обусловлен как образованием под облучением Ni-Mn-Si-преципитатов с бо́льшей плотностью при близкой плотности радиационных дефектов, а также накоплением бо́льшего уровня зернограничной сегрегации в МШ по сравнению с ОМ в процессе облучения.

7. Независимо от параметров облучения (флюенса и флакса быстрых нейтронов), а также от химического состава сталей, средний химический состав Ni-Mn-Si-преципитатов неизменен и близок к атомному составу  $Ni_{1.33}Mn_{0.67}Si$ , что может являться соединением типа  $Ni_2Si$ , в котором часть атомов Ni заменена атомами Mn.

8. Для ОМ и МШ, характеризующихся содержанием никеля (1,1-1,3) мас.%, влияние флакса на объёмную плотность Ni-Mn-Si преципитатов при облучении отсутствует. Плотность радиационных дефектов в образцах ОМ и МШ также не зависит от скорости набора повреждающей дозы и определяются только накопленным флюенсом быстрых нейтронов. При ускоренном облучении для МШ с содержанием никеля (1,35-1,9) мас.% наблюдаются некоторые различия в объемной доле радиационно-индуцированных преципитатов, в основном, за счёт их меньшего размера.

9. При оценке изменения предела текучести с использованием данных АЗТ и ПЭМ-исследований для ускоренно облученных образцов МШ (с содержанием Ni>1,4 мас.%) показано, что вклад радиационного упрочнения в эффект флакса незначителен (по сравнению с вкладом от сегрегационных процессов).

10. Сопоставимые исследования ОС МШ КР ВВЭР-1000 (с содержанием Ni ~1,9 мас.%), первично – и повторно облученных (после восстановительного отжига по режиму 565°С/100ч.) показали, что степень деградации их структуры идентична, а, следовательно, темп повторного радиационного охрупчивания МШ не выше темпа радиационного охрупчивания при первичном облучении.

#### Основные публикации по теме диссертации:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Kuleshova E.A., Gurovich B.A, Lavrukhina Z.V., Maltsev D.A., Fedotova S.V, Frolov A.S., **Zhuchkov G.M.** Study of the flux effect nature for VVER-1000 RPV welds with high nickel content// Journal of Nuclear Materials. – 2017, Vol. 483,–P.1-12.

2. Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Bukina Z.V., Frolov A.S., Maltsev D.A., Krikun E.V., Zhurko D.A, **Zhuchkov G.M.** Mechanisms of radiation embrittlement of VVER-1000 RPV steel at irradiation temperatures of (50-400)°C// Journal of Nuclear Materials. – 2017, Vol. 490, – P. 247-259.

3. Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Maltsev D.A., Frolov A.S., Bukina Z.V., Fedotova S.V., Saltykov M.A., Krikun E.V., Erak D.Y., Zhurko D.A., Safonov D.V., **Zhuchkov G.M.** Phase and structural transformations in VVER-440 RPV base metal after long-term operation and recovery annealing// Journal of Nuclear Materials. – 2018, Vol. 501, – P. 261-274.

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

5. Кулешова Е.А., Фролов А.С., **Жучков Г.М.**, Федотов И.В. Радиационноиндуцированное фазообразование в сталях корпусов ядерных реакторов типа ВВЭР с содержанием никеля ~0.3-1.3 мас.%// Физика металлов и металловедение. – 2019, –Т. 120, №5, – С. 505-511.

6. Kuleshova E.A., Fedotova S.V., **Zhuchkov G.M.**, Erak A.D. Degradation of RPV steel structure after 45 years of operation in the VVER-440 reactor// Journal of Nuclear Materials. – 2020, Vol. 540, 152362.

7. Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Fedotova S.V., **Zhuchkov G.M.**, Frolov A.S., Maltsev D.A. Comparison of the high Ni VVER-1000 weld microstructure under the primary irradiation and re-irradiation// Journal of Nuclear Materials. – 2020, Vol. 540, 152384.

8. Kuleshova E.A., Zhuchkov G.M., Fedotova S.V., Maltsev D.A., Frolov A.S., Fedotov I.V. Precipitation kinetics of radiation-induced Ni-Mn-Si phases in VVER-1000 reactor pressure vessel steels under the low and high flux irradiation// Journal of Nuclear Materials. – 2021, Vol. 553, 153091.

Материалы конференций:

1. Кулешова Е.А., Гурович Б.А., Букина З.В. Мальцев Д.А., Федотова С.В., Фролов А.С., Жучков Г.М. Оценка вклада упрочняющего механизма в эффект

флакса при ускоренном облучении сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000 методами атомно-зондовой томографии и трансмиссионной электронной микроскопии// тезисы доклада в сборнике аннотаций «13-ая Международная школа-конференция для молодых учёных и специалистов «Новые материалы – Жизненный цикл материалов в процессе эксплуатации ЯЭУ» - 2016 - с. 59.

2. Букина З.В., Гурович Б.А., **Жучков Г.М.**, Кулешова Е.А., Мальцев Д.А., Федотова С.В., Фролов А.С. Вклад упрочняющего механизма в эффект флакса сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000// тезисы доклада в сборнике аннотаций «14-я Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа» - 2016-с. 21.

3. Жучков Г.М., Кулешова Е.А., Мальцев Д.А., Сафонов Д.В., Фролов А.С. Фазовый состав стали корпуса реактора ВВЭР-440 в стали после длительной эксплуатации// тезисы доклада в сборнике аннотаций «14-я Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа» - 2016 – с. 47.

4. Кулешова Е.А., Гурович Б.А., Мальцев Д.А., Фролов А.С., Букина З.В., Салтыков М.А., **Жучков Г.М.** Структурные исследования материалов ОМ КР ВВЭР-440 после длительной эксплуатации и восстановительных отжигов// тезисы доклада в сборнике аннотаций «10-я международная научно-техническая конференция «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» - 2017 – с. 74.

5. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Букина З.В., Крикун Е.В., **Жучков Г.М.** Влияние температуры облучения на механизмы радиационного охрупчивания// тезисы доклада в сборнике аннотаций «10-я международная научно-техническая конференция «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» - 2017 – с. 77.

6. Кулешова Е.А., Гурович Б.А., Букина З.В., Мальцев Д.А., Федотова С.В., Фролов А.С., **Жучков Г.М.** Вклад упрочняющего и неупрочняющего механизмов в эффект флакса сталей корпусов реакторов ВВЭР-1000// тезисы доклада в сборнике «16-я конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии» - 2017 – с. 13.

7. Федотова С.В., Кулешова Е.А., Гурович Б.А., Мальцев Д.А., Фролов А.С., **Жучков Г.М.** Возврат структурного состояния корпусов реакторов ВВЭР-440 путём проведения повторного восстановительного отжига для продления их срока службы до 60 лет// тезисы доклада в сборнике «15-я Международная научно-практическая конференция по атомной энергетике» - 2019 – с. 34-35.

8. Кулешова Е.А., Ерак А.Д., **Жучков Г.М.**, Федотова С.В. Деградация структуры корпусных сталей после 45 лет эксплуатации ВВЭР-440// тезисы доклада в сборнике «16-я Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа» - 2019 – с.11.