

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

УДК 539.3

Новый подход к описанию охрупчивания материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации

Б. З. Марголин^а, В. А. Николаев^а, Е. В. Юрченко^а, Ю. А. Николаев^б,
Д. Ю. Ерак^б, А. В. Николаева^б

^а ФГУП ЦНИИ КМ “Прометей”, Санкт-Петербург, Россия

^б РНЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

На основании данных, приведенных в литературных источниках и полученных экспериментально, проанализировано охрупчивание материалов в процессе эксплуатации. Рассмотрены вклады термического старения и нейтронного облучения в охрупчивание основного металла и металла сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-1000. Получены уравнения, описывающие сдвиг критической температуры хрупкости в зависимости от времени облучения и флюенса нейтронов. Для металла сварных швов с высоким содержанием никеля получена зависимость коэффициента радиационного охрупчивания от содержания легирующих элементов Ni, Mn, Si.

Ключевые слова: охрупчивание, корпус реактора, сдвиг критической температуры хрупкости, облучение, флюенс нейтронов.

Введение. Исследования [1–25] закономерностей охрупчивания материалов корпусов реакторов (КР) ВВЭР-1000 (основной металл (ОМ) – сталь 15Х2НМФА-А и металл швов (МШ) – сварные швы стали 15Х2НМФА-А) дают весьма противоречивые результаты. В первую очередь это относится к описанию сдвига температуры хрупкости ΔT_k от флюенса нейтронов [1]:

$$\Delta T_k = A_F \left(\frac{F}{F_0} \right)^n, \quad (1)$$

где A_F и n – константы материала, в общем случае зависящие от температуры облучения $T_{\text{обл}}$ и спектра нейтронов по энергиям и, возможно, от плотности потока быстрых нейтронов (флакса нейтронов); F – флюенс нейтронов с энергией, превышающей некоторый заданный уровень (согласно [1] принимается $E \geq 0,5$ МэВ); F_0 – некоторый нормирующий уровень флюенса нейтронов (в соответствии с [1] принимается $F_0 = 1 \cdot 10^{22}$ нейтр/м²).

Согласно работе [2], базирующейся на обобщении результатов испытаний образцов, облученных в рамках исследовательских программ, показатель степени $n \approx 0,8$. По данным, представленным в работах [3–5], для металла швов с высоким содержанием никеля показатель степени n может быть

принят близким к единице. В то же время из обобщения результатов испытаний образцов-свидетелей (ОС) следует, что $n \approx 1/3$ [6].

Другим аспектом, требующим усовершенствования дозовых зависимостей типа (1), является влияние некоторых химических элементов на темп охрупчивания материала, особенно металла шва. В работах [6–14] установлено, что такие легирующие элементы, как никель и марганец, усиливают темп радиационного охрупчивания, т.е. увеличивают коэффициент радиационного охрупчивания A_F .

Такая закономерность в основном обусловлена образованием в процессе облучения никель-марганцево обогащенных кластеров и увеличением в результате этого темпа упрочнения, а следовательно, и охрупчивания материала [15]. В кластерах присутствует кремний, роль которого в радиационном охрупчивании однозначно не определена. Наличие кремния в кластерах должно приводить к усилению охрупчивания с увеличением концентрации, однако имеются результаты о противоположном его влиянии [6, 16]. Медь как традиционный кластерообразующий элемент в корпусных материалах [6, 9, 17, 18] в радиационно-стимулированных образованиях в материалах корпусов реакторов ВВЭР-1000 в значимых количествах не обнаружена [15].

Следует отметить, что химические элементы оказывают влияние на охрупчивание материала не только через образование кластеров и упрочнение материала, но и вследствие появления сегрегаций, ослабляющих зарождение микротрещин скола [9, 12, 17, 19–22]. В частности, сегрегации фосфора, локализующиеся по межфазным границам (например, на границах карбид-матрица) или по границам зерен, ослабляют сопротивление зарождению микротрещин в материале. Никель усиливает диффузию фосфора к указанным стокам и тем самым интенсифицирует охрупчивание по “неупрочняющему” (без повышения предела текучести $\sigma_{0,2}$) механизму.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что целый ряд химических элементов усиливает радиационное охрупчивание материала. В то же время в имеющихся в настоящее время нормативных зависимостях [1] отсутствует какой-либо учет влияния концентрации химических элементов на коэффициент радиационного охрупчивания. Относительно недавно в РНЦ “Курчатовский институт” были предложены зависимости, учитывающие влияние концентрации Ni на коэффициент радиационного охрупчивания A_F [6, 23] при $n = 1/3$. Предполагалось A_F рассчитывать по формуле

$$A_F = 8,4(C_{Ni})^{1,5} \quad (^\circ\text{C}) \quad (2a)$$

или

$$A_F = 6,34(C_{Ni})^{2,19} \quad (^\circ\text{C}), \quad (26)$$

где C_{Ni} – содержание никеля, вес. %.

Зависимости (2a) и (26), полученные соответственно в [23] и [6] при обработке имевшихся на тот момент экспериментальных данных (в основном ОС корпусов реакторов ВВЭР-1000), достаточно хорошо отражали влияние никеля. В то же время они не учитывают влияния других химических элементов, а также не разрешают противоречия относительно параметра n .

Таким образом, целью настоящей работы является обобщение накопленных к настоящему моменту экспериментальных данных и построение непротиворечивой зависимости, учитывающей особенности охрупчивания материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000.

1. **Радиационное и термическое охрупчивание материала.** В [1] предложена общая зависимость, базирующаяся на аддитивном суммировании сдвигов температуры хрупкости, обусловленных радиационным и термическим охрупчиванием материала. В общем случае критическая температура хрупкости рассчитывается по формуле

$$T_k = T_{k0} + \Delta T_t + \Delta T_N + \Delta T_F, \quad (3)$$

где T_{k0} – критическая температура хрупкости материала в исходном состоянии; ΔT_t – сдвиг критической температуры хрупкости вследствие температурного старения; ΔT_N – сдвиг критической температуры хрупкости в результате циклической повреждаемости; ΔT_F – сдвиг критической температуры хрупкости вследствие влияния нейтронного облучения. Далее величина ΔT_N рассматриваться не будет, так как при облучении образцов, результаты испытаний которых используются в работе, циклическое повреждение отсутствует. Кроме того, в ряде работ показано, что величина ΔT_N мала, и ею можно пренебречь [24, 25].

Возвращаясь к формуле (3), следует подчеркнуть, что применительно к корпусам реакторов ВВЭР она практически не используется. Так, в соответствии с [1] допускается принимать $\Delta T_t = 0$ при $F > 1 \cdot 10^{22}$ нейтр/м² ($E > 0,5$ МэВ) и $T_{\text{обл}} = 250 \dots 300^\circ\text{C}$ и определять ΔT_F на основании данных по ΔT_k , полученных на образцах при облучении как в исследовательских, так и в энергетических реакторах. При этом считается, что $\Delta T_F = \Delta T_k$. Полученные к настоящему времени результаты испытаний ОС говорят, по-видимому, о некорректности предложенной в [1] процедуры по исключению термического старения при оценке охрупчивания облучаемого материала.

В [26] для анализа данных по радиационному охрупчиванию материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 предложена следующая концепция. При облучении материала охрупчивание происходит как вследствие нейтронного облучения, так и термического старения. Вклады в охрупчивание под воздействием нейтронного облучения и термического старения в первом приближении можно полагать аддитивными, они могут быть рассчитаны по формуле

$$\Delta T_k = \Delta T_t + \Delta T_F, \quad (4)$$

где ΔT_t зависит от времени облучения и в общем случае от температуры облучения, $\Delta T_t = a$; $\Delta T_F = A_F (F/F_0)^n$.

Рассмотрим данные испытаний по радиационному охрупчиванию материалов двух сварных швов МШ1 и МШ2, облученных в рамках программ ОС материалов корпусов реакторов (МКР) ВВЭР-1000. Швы достаточно близки по химическому составу (табл. 1), термообработке и способу производства и отличаются только временем облучения.

Т а б л и ц а 1

Химический состав (%), $\sigma_{0,2}$ и T_{k0} МШ1 и МШ2, облученных в рамках программ ОС МКР ВВЭР-1000

Материал	C	Ni	P	Cu	S	Si	Mn	Mo	Cr	T_{k0} , °C	$\sigma_{0,2}$, МПа
МШ1	0,08	1,59	0,009	0,07	0,015	0,30	0,85	0,61	1,83	-56	530
МШ2	0,07	1,60	0,009	0,08	0,010	0,27	0,86	0,67	1,86	-46	505

Облучение материалов проводилось при температуре $295 \pm 5^\circ\text{C}$. Для МШ1 время облучения $t_1 = 116496$ ч, для МШ2 $t_2 = 67121$ ч.

Из рис. 1 видно, что зависимость $\Delta T_k(F)$ наиболее адекватно может быть описана функцией вида

$$\Delta T_k(F) = a + A_F \left(\frac{F}{F_0} \right)^n, \quad (5)$$

где A_F и n можно полагать не зависящими от времени облучения; a – коэффициент, зависящий только от времени облучения.

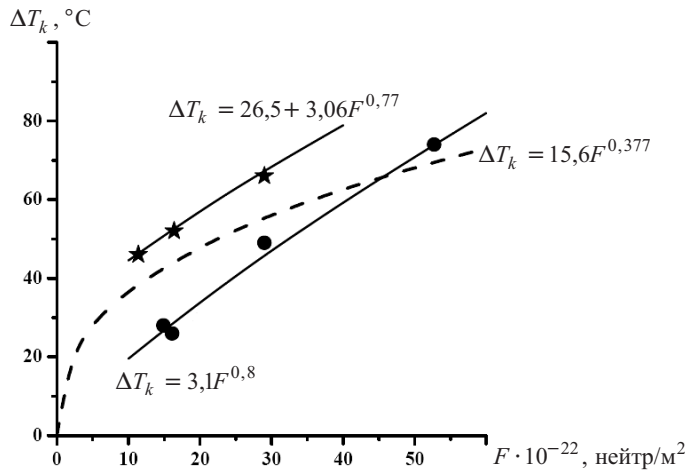


Рис. 1. Дозовые зависимости для МШ1 (●) и МШ2 (★): сплошные линии – аппроксимация данных уравнением (4); штриховая – аппроксимация данных уравнением (1) (● – $C_{Ni} = 1,59\%$, ★ – $C_{Ni} = 1,60\%$).

Методом регрессионного анализа для $t_2 = 67121$ ч получим $A_F = 3,06$ и $n = 0,77$, для $t_1 = 116496$ ч – $A_F = 3,1$ и $n = 0,8$, что можно легко объяснить с точки зрения концепции об одновременном аддитивном вкладе в охрупчивание материала при облучении как нейтронного облучения, так и термического старения.

Возможна и другая интерпретация представленных на рис. 1 данных: изменение $\Delta T_k(F)$ для разного времени облучения связано с эффектом флакса. Однако от такой интерпретации, по-видимому, следует отказаться, так как обычно увеличение времени облучения, т.е. уменьшение флакса нейтронов,

приводит к повышению ΔT_k , в данном случае мы имеем противоположную тенденцию.

Рассмотрим приведенные на рис. 1 результаты с позиции [1]. Поскольку исследуемые ОС облучаются флюенсом нейтронов выше $1 \cdot 10^{22}$ нейтр/м² при $T_{\text{обл}} = 290^\circ\text{C}$, имеем $\Delta T_F = \Delta T_k$. Поэтому данные на рис. 1 должны аппроксимироваться зависимостью (1), т.е. свободный член a принимается равным нулю. Обработка данных по двум АЭС показывает, что $A_F = 15,6$, $n = 0,377$ (рис. 1).

Сопоставляя результаты определения параметра n при аппроксимации данных испытаний ОС по формулам (1) и (4), можно сделать следующее заключение. При отсутствии учета вклада термического старения в охрупчивание материала имеем $n \approx 1/3$, при его учете – $n \approx 0,8$. Это объясняет значение $n \approx 1/3$, полученное в [6, 23], так как при обработке результатов испытаний ОС не зависящий от флюенса нейтронов вклад в охрупчивание стали, обусловленный термическим старением, не рассматривался. В то же время необходимо подробнее рассмотреть результаты работы [2], где также отсутствовал учет термического старения, а показатель степени $n \approx 0,8$. Это обусловлено тем, что такое значение получено по результатам испытаний образцов, облученных высоким флаксом за малое время (не более 1000 ч). Поскольку охрупчивание вследствие термического старения зависит от времени, при высоком флаксе и малом времени облучения этот процесс не успевает развиться, и ΔT_t близко к нулю. Таким образом, охрупчивание образцов обусловлено в основном нейтронным облучением, причем $\Delta T_k = \Delta T_F$. Поэтому полученное в [2] значение n близко к 0,8.

2. Оценка термического охрупчивания материала. В большинстве случаев оценить термическое охрупчивание материала по результатам испытаний облученных образцов весьма затруднительно. В первую очередь это связано с тем, что ΔT_t зависит от времени облучения, причем эта зависимость, согласно имеющимся данным [6, 13, 28], является немонотонной. Поэтому без определения вида зависимости $\Delta T_t(t)$ “выделить” термическое охрупчивание из суммарного охрупчивания (как за счет нейтронного облучения, так и термического старения) практически невозможно.

Зависимость $\Delta T_t(t)$ в уравнении (4) может быть определена на основании результатов испытаний тепловых комплектов ОС, так как они не подвергаются сколько-нибудь значительному радиационному воздействию. При ее определении следует учитывать, что температура при выдержке тепловых комплектов ОС равна 320°C , температура их облучения не превышает 300°C . Поскольку охрупчивание при термическом старении очень чувствительно к температуре, данные по ΔT_t для тепловых комплектов необходимо привести к $T = 300^\circ\text{C}$. Согласно работе [29], это можно осуществить на основании параметра Холомона, представляемого в виде

$$P = (H + \lg(t))T, \quad (6)$$

где H – константа материала, зависящая от энергии активации процесса.

Тогда, принимая, что ΔT_t однозначно зависит только от параметра $P = (H + \lg(t))T$, для различных времен и температур выдержек можно записать

$$(H + \lg(t_1))T_1 = (H + \lg(t_2))T_2, \quad (7)$$

где t_1 , T_1 и t_2 , T_2 – соответственно две пары “время–температура выдержки”, отвечающие одному и тому же значению ΔT_t .

Результаты испытаний тепловых комплектов ОС были разделены на два массива. К первому массиву отнесены данные для швов с высоким содержанием никеля ($C_{Ni} > 1,5\%$), ко второму – для материалов с относительно низким содержанием никеля ($C_{Ni} < 1,3\%$), к которым принадлежат основной металл и металл швов, выполненных сварочной проволокой с низким содержанием никеля. Такое разделение базировалось на следующих предпосылках. Известно [2, 9–11, 13], что никель усиливает термическое охрупчивание материала, по-видимому, вследствие активизации сегрегационных механизмов охрупчивания. Поэтому дифференцирование материалов проводилось именно по содержанию никеля.

Зависимость $\Delta T_t(t)$ аппроксимировалась следующим уравнением:

$$\Delta T_t(t) = \left(\Delta T_t^{inf} + b_T \exp\left(\frac{t_T - t}{t_{0T}}\right) \right) \operatorname{th}\left(\frac{t}{t_{0T}}\right), \quad (8)$$

где ΔT_t^{inf} – сдвиг критической температуры хрупкости при $t \rightarrow \infty$; t_{0T} , t_T и b_T – константы материала, зависящие от температуры старения.

Перед обработкой данных с помощью зависимости (8) для каждой экспериментальной точки время t_2 , отвечающее температуре $T_2 = 320^\circ\text{C}$, пересчитывалось по формуле (7) для температуры $T_1 = 300^\circ\text{C}$. В (7) имеем значение $H = 4$, если T рассчитывается в $^\circ\text{C}$, а t – в часах [28].

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 2. Численные значения коэффициентов уравнения (8) указаны в табл. 2. Несмотря на большой разброс экспериментальных данных, их анализ (рис. 2) позволяет сделать следующие выводы.

Т а б л и ц а 2

Значение коэффициентов уравнения (8) для ОМ и МШ

Материал	b_T , $^\circ\text{C}$	t_{0T} , ч	t_T , ч	ΔT_t^{inf} , $^\circ\text{C}$
ОМ	26,2	32700	40700	2
МШ с $C_{Ni} \leq 1,3\%$	26,2	32700	40700	2
МШ с $C_{Ni} > 1,5\%$	10,1	23200	40900	18

Для основного металла и металла шва с низким содержанием никеля зависимость $\Delta T_t(t)$ описывает “карбидное” термическое старение [13, 27, 28]. Охрупчивание металла при таком старении зависит от упрочнения материала, которое, в свою очередь, определяется выделением и коагуляцией карбидов. При выпадении карбидов характер зависимости $\Delta T_t(t)$ возрастающий, при коагуляции карбидов – ниспадающий (рис. 2,а). При $t \rightarrow \infty$ значение ΔT_t близко к нулю, что соответствует исследованиям, выполненным ранее в ЦНИИТмаше для основного металла корпусов реакторов ВВЭР-1000 [27].

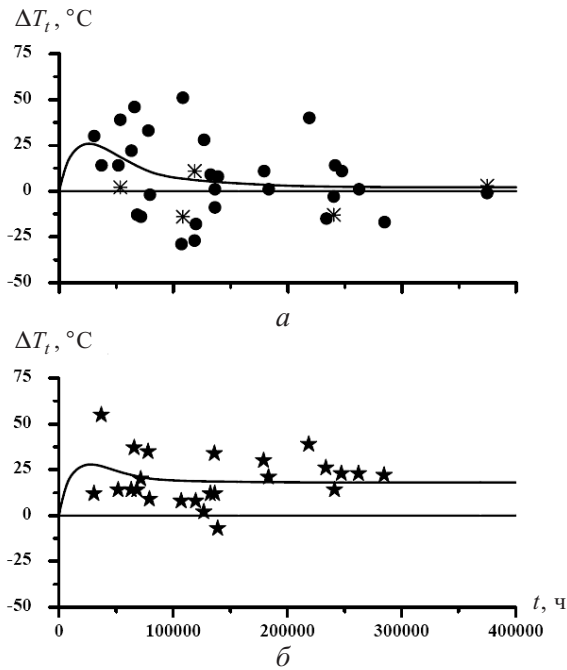


Рис. 2. Зависимость сдвига критической температуры хрупкости от времени выдержки при температуре эксплуатации $T = 300^{\circ}\text{C}$ для ОМ (●) и МШ (*) с $C_{\text{Ni}} < 1,3\%$ (а) и МШ (★) с $C_{\text{Ni}} > 1,5\%$ (б): сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных уравнением (8); точки – экспериментальные данные, полученные на тепловых комплексах ОС и пересчитанные по формуле (7): а – $\Delta T_t = [2,134 + 26,2/\exp((t - 40740)/32670)]\text{th}(t/32670)$; б – $\Delta T_t = [18,02 + 10,1/\exp((t - 40890)/23210)]\text{th}(t/23210)$.

Для металла шва с высоким содержанием никеля зависимость $\Delta T_t(t)$ принципиально отличается от зависимости для материала с низким содержанием никеля (рис. 2,б). В этом случае при $t \rightarrow \infty$ величина ΔT_t незначительно меньше, чем максимальное значение $\max(\Delta T_t(t))$. Такой результат свидетельствует о преимущественном вкладе сегрегационного механизма охрупчивания по сравнению с карбидным механизмом.

Кроме отмеченных особенностей необходим дополнительный комментарий к разбросу экспериментальных данных. Из рис. 2 видно, что для многих точек основного металла $\Delta T_t < 0$. Для металла шва такие точки практически отсутствуют. Данный результат, возможно, обусловлен недоотпуском основного металла [5]. Материал, имеющий после изготовления КР неравновесную структуру, в процессе тепловой выдержки при эксплуатации переходит в более равновесную. Ясно, что при этом температура хрупкости понижается. Металл шва после отпуска имеет более равновесную структуру. Это обусловлено, во-первых, более низким содержанием углерода по сравнению с основным металлом, а также самоотпуском шва при выполнении многопроходной сварки.

3. Оценка радиационного охрупчивания материала.

3.1. **Определение зависимости $\Delta T_F(F)$.** Определение зависимости $\Delta T_F(F)$ базировалась на данных по ΔT_k , полученных при испытаниях облученных ОС.

Химический состав по ТУ, типичный для материалов КР ВВЭР-1000, представлен в табл. 3. В качестве основного металла использовалась сталь 15Х2НМФА-А, а швы сваривались под флюсом марки ФЦ-16. Исключение составляют ОМ и МШ 5-го блока НВ АЭС. В этом случае основной металл – сталь марки 15Х2НМФА, швы сварены под флюсом АН-17М.

Т а б л и ц а 3

Требования к химическому составу основного металла и металла сварного шва корпусов реакторов ВВЭР-1000

Сталь/сварочная проволока	Марка флюса	Нормативная документация	Содержание элементов, вес. %									
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
15Х2НМФА ¹⁾	–	ТУ 108.765-98 ³⁾	0,13	0,17	0,30	1,7	1,0	0,50	≤ 0,12	–		
15Х2НМФА ²⁾			0,18	0,37	0,60	2,4	1,5	0,70	расч ⁴⁾	–		
			0,13	0,17	0,30	1,8	1,0	0,50	0,10	–		
15Х2НМФА-А ²⁾			0,16	0,37	0,60	2,3	1,5	0,70	0,12	–		
			0,13	0,17	0,30	1,8	1,0	0,50	0,10	–		
			0,16	0,37	0,60	2,3	1,3	0,70	0,12	–		
Св-08ХГНМГА	НФ-18М ⁵⁾	ПНАЭ	0,06	0,15	0,45	1,2	1,0	0,40	–	0,01		
Св-08ХГНМГА-ВИ		Г-7-010-89	0,10	0,45	1,10	2,0	1,5	0,70	–	0,06		
Св-10ХГНМА-А	ФЦ-16		0,06	0,15	0,65	1,2	1,2	0,40	–	–		
			0,12	0,45	1,10	2,0	1,8	0,70	–	–		
Св-12Х2Н2МА-А			0,06	0,15	0,65	1,2	1,2	0,40	–	–		
			0,12	0,45	1,10	2,0	1,9	0,70	–	–		
Св-12Х2Н2МА-А	ФЦ-16А		0,06	0,15	0,65	1,4	1,2	0,45	–	–		
			0,12	0,45	1,10	2,1	1,9	0,75	–	–		

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			Cu	S	P	As	Co	Sb	Sn	(P+Sb+Sn)
			Не более							
15X2HMΦA ¹⁾	–	ТУ 108.765-98 ³⁾	0,30	0,020	0,020	0,04	0,03	–	–	–
15X2HMΦA ²⁾			0,08	0,010	0,010	0,01	0,03	0,005	0,005	0,015
15X2HMΦA-A ²⁾			0,08	0,010	0,010	0,01	0,03	0,005	0,005	0,015
Св-08ХГНМТА	НФ-18М ⁵⁾	ПНАЭ	0,15	0,020	0,025	–	–	–	–	–
Св-08ХГНМТА-ВИ		Г-7-010-89	0,15	0,020	0,025	–	–	–	–	–
Св-10ХНМА-А	ФЦ-16		0,15	0,020	0,025	–	–	–	–	–
Св-12Х2Н2МА-А			0,15	0,020	0,025	–	–	–	–	–
Св-12Х2Н2МА-А	ФЦ-16А		0,08	0,015	0,012	–	–	–	–	–

Примечания. ¹⁾ Для стали 15X2HMΦA, обработанной на установке внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ), суммарное содержание серы и фосфора не должно превышать 0,020%. ²⁾ Производятся определения содержания алюминия. Результаты определения не являются стандартными, однако заносятся в сертификат. ³⁾ При выплавке стали в кислой мартеновской и основной дуговой печах, а также при обработке на УВРВ ванадий вводится по расчету на 0,10%. ⁴⁾ При выплавке стали в дуговой печи для долива слитков массой более 130 т ванадий вводится по расчету на 0,12%. Содержание ванадия определяется в ковшевой пробе и заносится в сертификат. Результаты не являются стандартными. ⁵⁾ Для 5-го блока НВ АЭС применялся флюс АН-17М.

При определении $\Delta T_F(F)$ принималось, что ΔT_k находится по формуле (4), где ΔT_t рассчитывается по уравнению (8) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Таким образом, для каждого экспериментального значения ΔT_k^j , соответствующего времени облучения t_j и флюенсу нейтронов F_j , вычислялись по формуле (8) $\Delta T_t^j(t_j)$ и по формуле (4) ΔT_F^j . Имея массив $\Delta T_F^j(F_j)$, можно было определить значения A_F и n .

Как и при оценке охрупчивания вследствие термического старения, результаты испытаний облученных комплектов ОС разделялись на два массива данных с содержанием никеля выше 1,5% и ниже 1,3%.

В результате обработки экспериментальных данных для основного металла и металла швов с низким содержанием никеля коэффициент $n = 0,81$, для металла швов с высоким содержанием никеля $n = 0,79$. В дальнейших расчетах как для ОМ, так и для МШ принято $n = 0,8$. При этом для материалов с содержанием никеля ниже 1,3% имеем $A_F = 1,45^\circ\text{C}$, для материалов с содержанием никеля более 1,5% (МШ) – $A_F = 2,35^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные и регрессионные зависимости представлены на рис. 3 и 4. Стандартное отклонение σ для материалов с низким содержанием никеля составляет 17,84, для материалов с высоким содержанием никеля – 13,02.

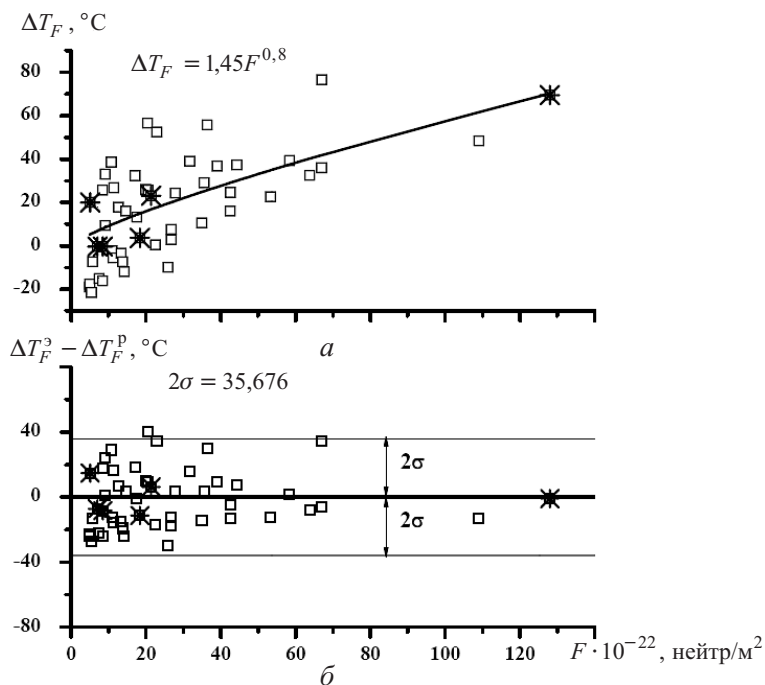


Рис. 3. Дозовая зависимость $\Delta T_F(F)$ для ОМ и МШ с низким содержанием никеля (а) и сопоставление экспериментальных $\Delta T_F^Э$ и расчетных $\Delta T_F^Р$ значений ΔT_F в зависимости от флюенса нейтронов F (б): а – аппроксимация экспериментальных данных (линия); б – границы разброса экспериментальных данных, равные $\pm 2\sigma$ (□ – экспериментальные данные для ОМ; * – то же для МШ с $C_{Ni} < 1,3\%$).

3.2. Определение зависимости A_F от химического состава материала. Выше указывалось, что на темп радиационного охрупчивания металла значительное влияние оказывают как примеси (для корпусных реакторных материалов в основном Си и Р), так и некоторые легирующие элементы, в первую очередь никель, марганец и кремний [6, 15, 16].

В основном металле и металле сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-1000 имеется небольшое количество примесей. При этом вариация их содержания в различных корпусах реакторов очень незначительна. Поэтому проводить специальный анализ влияния примесей, за исключением указанных легирующих элементов, на радиационное охрупчивание материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 нецелесообразно. Даже из представленных дан-

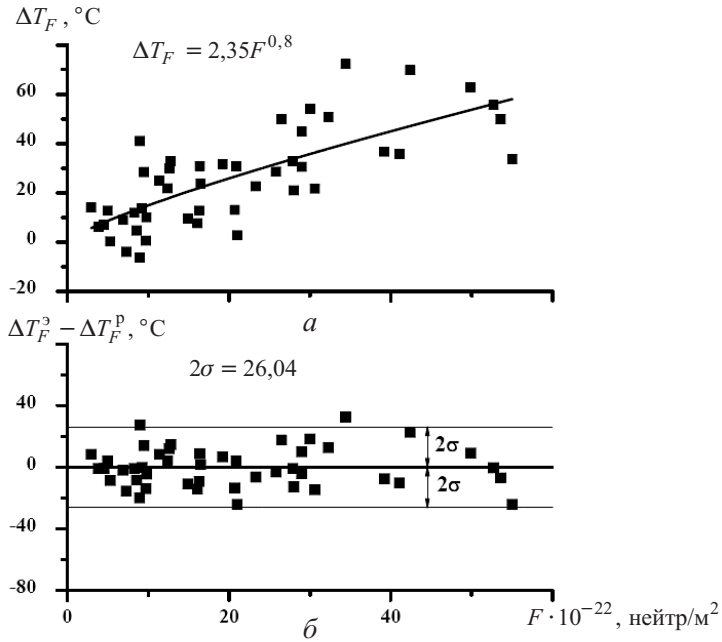


Рис. 4. Дозовая зависимость $\Delta T_F(F)$ для металла сварных швов с высоким содержанием никеля (а) и сопоставление экспериментальных ΔT_F^3 и расчетных ΔT_F^p значений ΔT_F в зависимости от флюенса нейтронов F (б): ■ – экспериментальные данные для МШ с $C_{Ni} > 1,5\%$. (Остальные обозначения те же, что и на рис. 3.)

ных (рис. 3, 4) видно, что никель усиливает радиационное охрупчивание: для металла с высоким содержанием никеля имеем $A_F = 2,35^\circ\text{C}$, для металла с низким – $A_F = 1,45^\circ\text{C}$.

Сильное влияние никеля на A_F отмечалось во многих работах [2–16, 18]. На рис. 5 и 6 показаны зависимости A_F и ΔT_F от доли никеля при различном уровне содержания примесей.

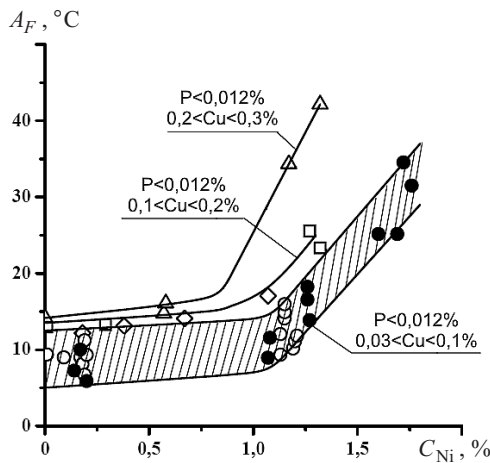


Рис. 5. Зависимость значений A_F от содержания Ni для облученной при температуре 270°C стали марки 15X2NMFA-A [19]. (○, □ – основной металл, штатные плавки; △, ◇ – основной металл, лабораторные плавки; ● – металл штатных сварных швов.)

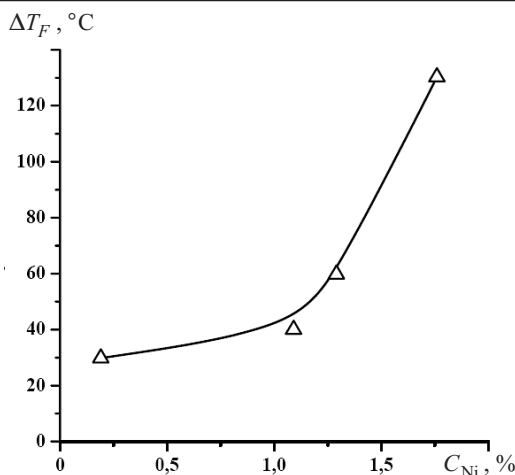


Рис. 6. Зависимость значений ΔT_F от содержания никеля Ni для стали марки 15X2НМФА-А при постоянном содержании фосфора и меди [19].

Поскольку вариация содержания Ni, Mn и Si в основном металле и металле шва с низким содержанием никеля небольшая, анализ влияния легирующих элементов на A_F этих материалов можно не проводить, а принять единую величину $A_F = 1,45^\circ C$.

Для материала с высоким содержанием никеля его влияние становится сильным (рис. 5 и 6). Поэтому в таком случае учет влияния легирующих элементов на A_F , по-видимому, обязателен.

3.3. *Анализ влияния легирующих элементов на A_F .* Построение зависимости A_F от Ni, Mn и Si базировалось на следующих основных положениях.

1. Вид зависимости A_F от концентрации никеля C_{Ni} , марганца C_{Mn} и кремния C_{Si} должен быть таковым, чтобы при условии $C_{Ni} = C_{Mn} = C_{Si} = 0$ величина A_F не вырождалась в ноль. Это обусловлено тем, что радиационное охрупчивание металла происходит не только вследствие образования выделений вторых фаз, но и в результате возникновения радиационных дефектов – дислокационных петель, а также сегрегаций фосфора на межфазных границах карбид–матрица и границах их зерен. Протекать эти процессы могут и при отсутствии легирующих элементов в материале.

2. Одной из причин влияния Ni, Mn и Si на охрупчивание в чистых по примесям материалах является образование в процессе облучения кластеров, обогащенных этими элементами [15, 16, 29, 30]. Образование такого рода кластеров может происходить при отсутствии одного или двух указанных элементов. Следовательно, в качестве параметра, влияющего на A_F , может быть параметр:

$$C_{\text{экв}} = C_{Ni} + k_1 C_{Mn} + k_2 C_{Si}, \quad (9)$$

где k_1 и k_2 – некоторые весовые коэффициенты.

Отметим, что если бы необходимым условием образования кластера было наличие какого-либо элемента, например никеля, то $C_{\text{экв}}$ следовало записать в виде

$$C_{\text{экв}} = C_{\text{Ni}}(k_1 C_{\text{Mn}} + k_2 C_{\text{Si}}). \quad (10)$$

Учитывая, что атомный радиус элементов Ni и Mn примерно одинаков, в (9) можно принять $k_1 = 1$.

Рассмотренные условия могут быть удовлетворены, если зависимость A_F от содержания элементов записать в виде

$$A_F = \alpha_1 \exp(\alpha_2 C_{\text{экв}}), \quad (11)$$

где $C_{\text{экв}}$ рассчитывается по формуле (9) при $k_1 = 1$.

Заметим, что представление A_F от $C_{\text{экв}}$ в виде экспоненциальной зависимости хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 5.

В результате обработки экспериментальных данных для металла сварных швов с высоким содержанием никеля ($C_{\text{Ni}} > 1,5\%$) были получены следующие значения коэффициентов, входящих в уравнения (11) и (9): $\alpha_1 = 0,703$; $\alpha_2 = 0,883$; $k_2 = 3,885$. На рис. 7 эти результаты представлены в виде сопоставления экспериментальных и расчетных значений ΔT_F . Стандартное отклонение σ от предложенной зависимости составляет $9,64^\circ\text{C}$.

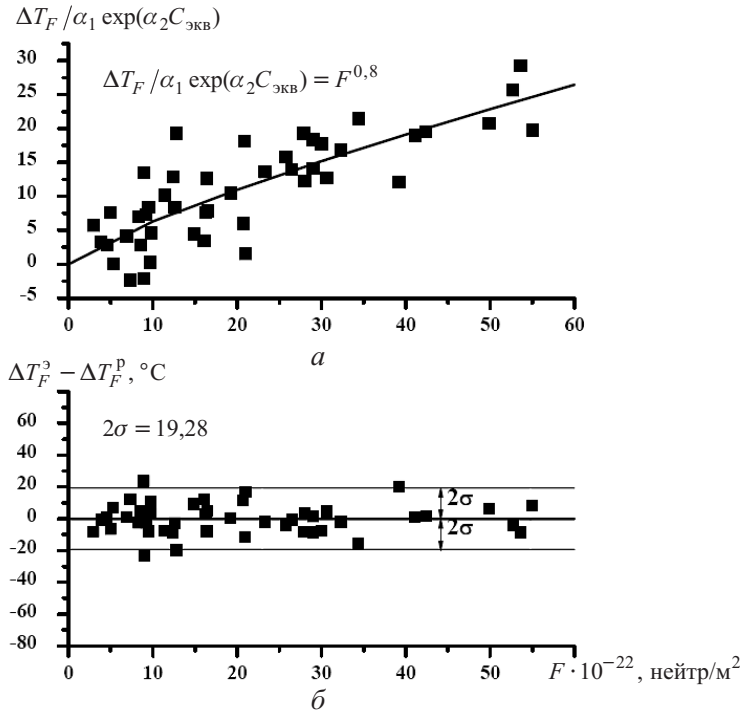


Рис. 7. Дозовая зависимость $\frac{\Delta T_F}{\alpha_1 \exp(\alpha_2 C_{\text{экв}})}(F)$ для МШ с высоким содержанием никеля (а) и сопоставление экспериментальных $\Delta T_F^э$ и расчетных $\Delta T_F^р$ значений ΔT_F в зависимости от флюенса нейтронов F (б). (Остальные обозначения те же, что и на рис. 4.)

Для оценки адекватности учета влияния Ni, Mn и Si на ΔT_F построены зависимости $\Delta T_F^э - \Delta T_F^р$ от содержания указанных легирующих элементов.

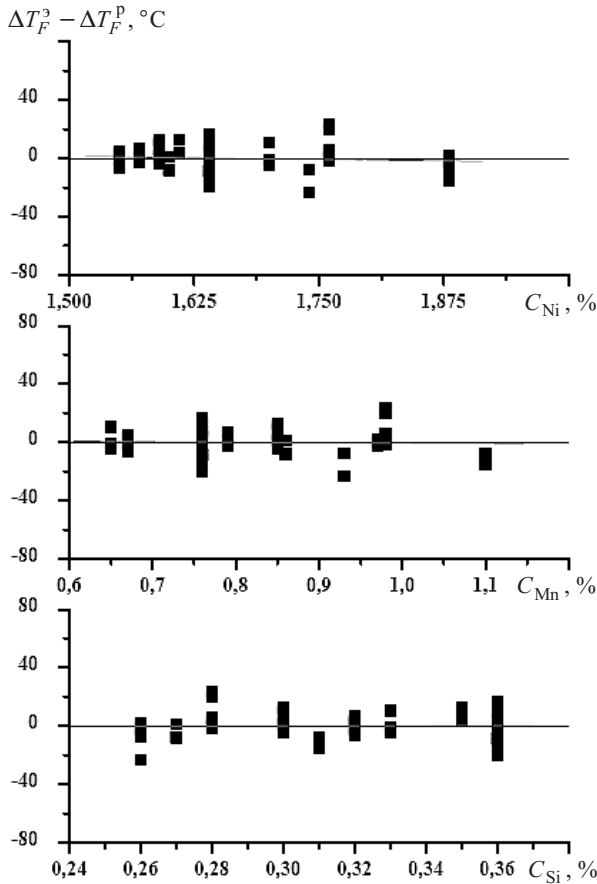


Рис. 8. Зависимость $\Delta T_F^3 - \Delta T_F^P$ от содержания легирующих элементов для металла сварных швов с высоким содержанием никеля.

Из рис. 8 видно, что точки расположены достаточно симметрично относительно осей C_{Ni} , C_{Mn} и C_{Si} .

Отметим, что полученная зависимость справедлива при широком диапазоне изменений параметра $C_{экр}$. В частности, при характерном для стали 15X2НМФА-А содержании никеля, марганца и кремния ($C_{Ni} \approx 1,3\%$, $C_{Mn} \approx 0,4\%$, $C_{Si} \approx 0,25\%$) расчет по формуле (11) дает $A_F = 1,34$. Это значение очень близко к $A_F = 1,45$, полученному независимо для этой же стали при низком содержании Ni.

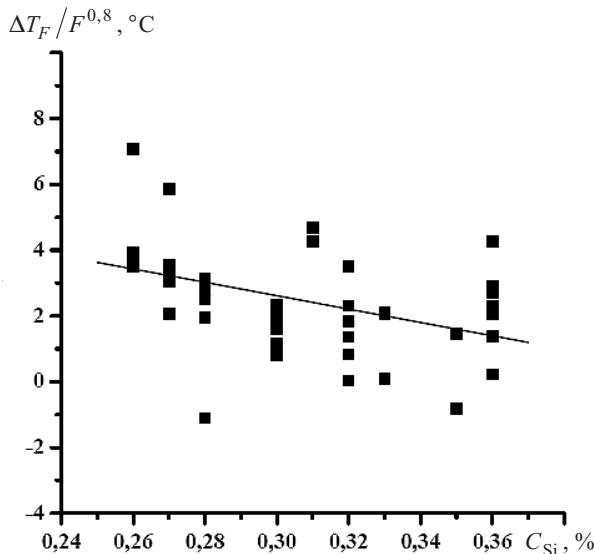
При содержании рассматриваемых элементов для стали 15X2МФА-А ($C_{Ni} \approx 0,4\%$, $C_{Mn} \approx 0,6\%$, $C_{Si} \approx 0,25\%$) получим значение $A_F = 0,721$. Как видно, отношение A_F для стали 15X2НМФА-А к A_F для стали 15X2МФА-А примерно равно двум. Близкий результат получен при сопоставлении A_F для этих же сталей при $n = 1/3$ в формуле (1). Так, согласно [17] для стали 15X2НМФА имеем $A_F = 23$, для стали 15X2МФА – $A_F = 12$.

Полученные в настоящем разделе уравнения позволяют предложить следующие зависимости, с помощью которых с 95%-ной вероятностью можно рассчитывать консервативное значение ΔT_F для материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000:

$$\Delta T_F = A_F \left(\frac{F}{F_0} \right)^{0,8} + 2\sigma. \quad (12)$$

Для основного металла и металла шва с $C_{Ni} < 1,3\%$: $A_F = 1,45^\circ\text{C}$; $\sigma = 18^\circ\text{C}$. Для металла шва с $C_{Ni} > 1,5\%$: $A_F = 0,703 \exp(0,883C_{\text{эКВ}})$, где $C_{\text{эКВ}}$ рассчитывается по формуле (9) при $k_1 = 1$, $k_2 = -3,885$. Если $C_{\text{эКВ}} < 0$, то принимается $C_{\text{эКВ}} = 0$, $\sigma = 10^\circ\text{C}$.

4. Обсуждение результатов. Полученные результаты по влиянию легирующих элементов на A_F были достаточно ожидаемыми для Ni и Mn и неожиданными для Si. Кремний также входит в образующиеся при облучении кластеры и должен был бы увеличивать радиационное охрупчивание. Результаты обработки экспериментальных данных показывают обратную тенденцию, что следует из рис. 9. Такая же тенденция была замечена и в других работах [6, 16], однако в них не предлагается какой-либо механизм уменьшения радиационного охрупчивания с увеличением содержания кремния. Авторы настоящей работы также не смогли найти достаточно обоснованного физического механизма этой закономерности. Однако, не претендуя на обоснованность, предлагаются две гипотезы, объясняющие полученную тенденцию. С помощью обеих гипотез можно объяснить роль кремния как элемента, приводящего к уменьшению содержания марганца в кластерах, возникающих при облучении, что, в свою очередь, способствует снижению радиационного охрупчивания.



Увеличение суммарного содержания кремния в шве может означать, что его меньше было расходувано на восстановление железа (меньше образовалось окислов SiO_2 , уходящих в шлак), и, следовательно, в большей степени окислялся марганец. Иными словами, с повышением содержания кремния большая часть марганца будет находиться в шве в виде окислов и меньшая – в растворе. Такая ситуация, в свою очередь, приводит к меньшему содержанию марганца в кластерах и соответственно к меньшему охрупчиванию.

Гипотеза 2. Эта гипотеза основывается на соотношении концентраций химических элементов в кластере. Согласно имеющимся экспериментальным данным [30], отношение концентрации атомов марганца ρ_{Mn} (at.%) к концентрации атомов кремния ρ_{Si} (at.%) в кластере уменьшается с увеличением концентрации кремния (рис. 10).

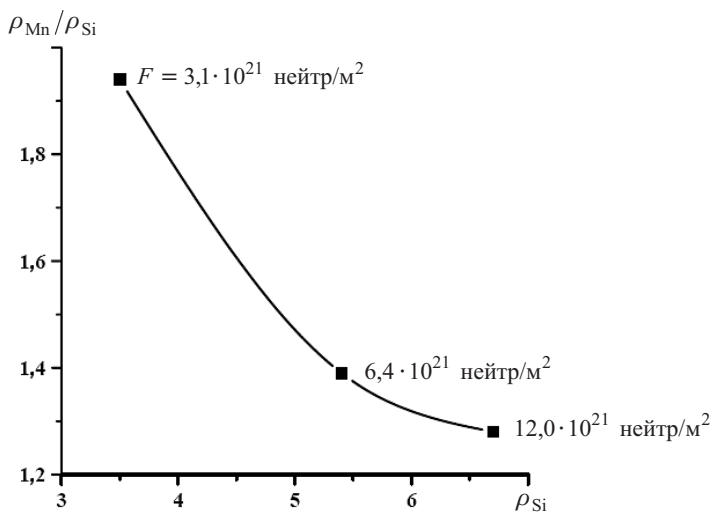


Рис. 10. Зависимость отношения концентрации $\rho_{\text{Mn}}/\rho_{\text{Si}}$ от увеличения концентрации ρ_{Si} при повышении дозы облучения (концентрации указаны в Ni–Mn–Si кластерах).

Следовательно, можно предположить, что увеличение содержания кремния в металле шва в исходном состоянии приводит к уменьшению содержания Mn в кластерах при облучении. Ясно, что содержание кремния в этих же кластерах будет повышаться. Атомный радиус кремния меньше, чем марганца. Поэтому с ростом содержания кремния в шве размер кластеров (при одной и той же концентрации) будет уменьшаться, или их концентрация (при одном и том же размере) также будет снижаться. В обоих случаях с увеличением C_{Si} при одном и том же флюенсе нейтронов напряжение Орована [31], которое может служить характеристикой сопротивления движению дислокаций, будет уменьшаться. Действительно, напряжение Орована рассчитывается по формуле

$$\tau_0 = \alpha \frac{G b}{\lambda}, \quad (13)$$

где α – константа, зависящая от типа барьера; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; λ – среднее расстояние между барьерами,

$$\lambda = (\sum \rho_i d_i)^{-1/2} \quad (14)$$

(ρ_i – концентрация i -го кластера размером d_i).

Уменьшение напряжения Орована приведет к снижению упрочнения материала (уменьшению приращения предела текучести) и, как следствие, к его охрупчиванию.

Выводы

1. Показано, что материалы корпусов реакторов ВВЭР-1000 охрупчиваются в процессе эксплуатации как вследствие нейтронного облучения, так и термического старения. Допущение, принятое в [1] об отсутствии влияния термического старения ($\Delta T_t = 0$) при $F > 1 \cdot 10^{22}$ нейтр/м² и $T_{\text{обл}} = 250 \dots 300^\circ\text{C}$, не является корректным. Охрупчивание в результате термического старения происходит на фоне охрупчивания вследствие нейтронного облучения.

2. Вклады в охрупчивание нейтронного облучения и термического старения – аддитивны, и поэтому ΔT_k может быть рассчитано по формуле (4).

3. При отсутствии учета вклада термического старения в охрупчивание материала в зависимости $\Delta T_F = A_F (F/F_0)^n$ имеем $n \approx 1/3$, что соответствует значению n в [1] при учете термического старения – $n \approx 0,8$. Охрупчивание образцов, облучаемых высоким фляксом нейтронов в рамках исследовательских программ, описывается зависимостью (1) с $n \approx 0,8$, так как ввиду малого времени облучения охрупчивание вследствие термического старения практически отсутствует.

4. Путем обработки экспериментальных данных испытаний тепловых комплектов ОС и исходя из концепции Холомона получены зависимости $\Delta T_t(t)$ для материалов облучаемых элементов корпусов реакторов. Показано, что для основного металла и металла шва с низким содержанием никеля ($C_{\text{Ni}} < 1,3\%$) зависимость $\Delta T_t(t)$ характерна для механизма охрупчивания, обусловленного выпадением и коагуляцией карбидов: при $t \rightarrow \infty$ и $\Delta T_t \approx 0$. Для металла шва с высоким содержанием никеля ($C_{\text{Ni}} > 1,5\%$) указанная зависимость принципиально отличается от “карбидной” зависимости: при $t \rightarrow \infty$ величина ΔT_t незначительно отличается от $\max(\Delta T_t(t))$. Такой результат говорит о преимущественном вкладе сегрегационного механизма в охрупчивание по сравнению с карбидным.

5. Исходя из обработки экспериментальных данных испытаний облучательных комплектов ОС, учета зависимости $\Delta T_t(t)$ и использования формулы (4) получены зависимости $\Delta T_F(F)$. Установлено, что для всех материалов корпусов реакторов (основной металл, швы с низким и высоким содержанием никеля) показатель степени в зависимости $\Delta T_F(F)$ будет $n = 0,8$. Для основного металла и швов с $C_{\text{Ni}} < 1,3\%$ величина A_F значительно ниже, чем для швов с $C_{\text{Ni}} > 1,5\%$. Для металла шва с $C_{\text{Ni}} > 1,5\%$ получены зависимости, описывающие влияние Ni, Mn и Si на параметр A_F . Статистическая обработка экспериментальных данных по ОС показала, что содержание Ni и Mn увеличивает параметр A_F (ожидаемый результат), а Si уменьшает его (неожиданный результат).

6. Предложены две гипотезы, объясняющие уменьшение A_F с ростом содержания Si. Обе гипотезы объясняют роль кремния как элемента, приводящего к снижению концентрации Mn в кластерах, возникающих при облучении.

Резюме

На основі даних, наведених у літературних джерелах і отриманих експериментально, проаналізовано окрихчення матеріалів у процесі експлуатації. Розглянуто внески термічного старіння і нейтронного опромінення в окрихчення основного металу та металу зварних швів корпусів реакторів ВВЕР-1000. Отримано рівняння, що описують зсув критичної температури крихкості в залежності від часу опромінення і флюенса нейтронів. Для металу зварних швів із високим вмістом нікелю отримано залежність коефіцієнта радіаційного окрихчення від вмісту легуючих елементів Ni, Mn, Si.

1. ПНАЭ Г-7-002-86. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Николаев В. А., Морозов А. М., Юрченко Е. В. О влиянии легирующих примесных элементов на радиационное охрупчивание никельсодержащих корпусных материалов реакторов ВВЭР-1000 // Радиационное материаловедение и конструкционная прочность реакторных материалов. – 2002.
3. Erak D., Kryukov A., and Vishkarev J. Nickel content effect on radiation embrittlement of VVER-1000 vessel steel // Proc. Third Int. Conf. on Material Science Problems in NPP Equipment, Production, and Operation. – CRISM “Prometey”. – St. Petersburg, 1994. – 3. – P. 846 – 849.
4. Amaev A. D., Erak D. Yu., and Kryukov A. M. Radiation embrittlement of WWER-1000 pressure vessel materials // Irradiation Embrittlement and Mitigation (Proc. IAEA Specialists Meeting Held in Madrid), Spain. – 1999. – P. 374 – 385.
5. Nikolaev Yu. A., Nikolaeva A. V., Kryukov A. M., et al. Radiation embrittlement and thermal annealing behavior of Cr–Ni–Mo reactor pressure vessel materials // J. Nucl. Mater. – 1995. – 226. – P. 144 – 155.
6. Nikolaev Yu. Radiation embrittlement of Cr–Ni–Mo and Cr–Mo RPV steels // J. ASTM Int. – 2007. – 8. – Paper ID JAI 100695.
7. Kryukov A., Erak D., et al. Extended analysis of VVER-1000 surveillance data // Int. J. Press. Vess. Piping. – 2002. – 79. – P. 661 – 664.
8. Трюдо Л. Тр. Второй междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). – М.: Атомиздат, 1959. – т. 6. – С. 427 – 434.
9. Алексеенко Н. Н., Амаев А. Д., Горынин И. В., Николаев В. А. Радиационное повреждение стали корпусов водо-водяных реакторов / Под общ. ред. И. В. Горынина. – М.: Энергоиздат, 1981.

10. *Баданин В. И.* Влияние легирующих элементов на радиационное охрупчивание стали типа 15X2НМФА // *Вопр. судостроения. Сер. Металловедение*, 1975. – Вып. 20. – С. 86 – 92.
11. *Николаев В. А., Баданин В. И.* О роли примесей в радиационном охрупчивании феррито-перлитной стали // *Материалы II Всесоюзн. совещ. (Киев, 1976)*. – Киев: Наук. думка, 1977. – С. 75 – 85.
12. *Николаев В. А., Морозов А. М., Баданин В. И. и др.* Влияние химического состава и режима отпуска на радиационное охрупчивание металла низколегированных сварных швов // *Атом. энергия*. – 1984. – **57**, № 3. – С. 167 – 172.
13. *Теплова Е. Д., Теплов Н. С., Мироненко Е. А.* Влияние никеля и меди на тепловую хрупкость конструкционной хромомолибденовой стали // *Металловедение*. – 1959. – № 3. – С. 39 – 50.
14. *Alekseenko N. N., Amaev A. D., Gorynin I. V., and Nikolaev V. A.* Radiation Damage of Nuclear Power Plant Pressure Vessel Steels. – Illinois (USA): La Grange Park, 1997.
15. *Miller M. K., Chernobaeva A. A., Shtrombakh Y. I., et al.* Evolution of the nanostructure of VVER-1000 RPV materials under neutron irradiation and post irradiation annealing // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – **385**. – P. 615 – 622.
16. *Williams T. J., Ellis D., English C. F., and Hyde J.* A model of irradiation damage in high nickel submerged arc welds // *Int. J. Press. Vess. Piping*. – 2002. – **97**. – P. 649 – 660.
17. *Hawthorne J. R.* Radiation embrittlement // *Embrittlement of Engineering Alloys*. – New York: Academic Press, 1983.
18. *Амаев А. Д., Крюков А. М., Неклюдов И. М. и др.* Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов / Под ред. А. М. Паршина и П. А. Платонова. – СПб: Политехника, 1997.
19. *Margolin B. Z., Shvetsova V. A., and Gulenko A. G.* Radiation embrittlement modeling for reactor pressure vessel steels: I. Brittle fracture toughness prediction // *Int. J. Press. Vess. Piping*. – 1999. – **76**. – P. 715 – 729.
20. *Margolin B. Z., Shvetsova V. A., Gulenko A. G., and Kostylev V. I.* Development of Prometey local approach and analysis of physical and mechanical aspects of brittle fracture of RPV steels // *Ibid.* – 2007. – **84**, No. 5. – P. 320 – 336.
21. *Margolin B. Z., Shvetsova V. A., Gulenko A. G., and Kostylev V. I.* Prometey local approach to brittle fracture: development and application // *Eng. Fract. Mech.* – 2008. – **75**. – P. 3483 – 3498.
22. *Margolin B. Z., Gulenko A. G., Shvetsova V. A., et al.* Physical and mechanical aspects of radiation embrittlement of RPV steels // *Proc. ASME Pressure Vessels and Piping Conf.* – 2008. – Paper. No. 61133.
23. *Кеворкян Ю. Р., Ерак Д. Ю., Крюков А. М. и др.* Разработка физико-эмпирических моделей радиационного охрупчивания материалов корпусов реакторов ВВЭР // *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Радиационное материаловедение и новые материалы*. – 2004. – **62**, № 1. – С. 116 – 130.

24. *Timofeev B. T.* Residual service life assessment of some units of NPP equipment by considering mechanical properties degradation // Proc. of the Fourth Int. Conf. on Material Science Problems on NPP Equipment Production and Operation. – St. Petersburg, 1996. – 1. – P. 9 – 24.
25. *Karzov G. P. and Timofeev B. T.* Basic problems of equipment service life extension of the first generation nuclear power plants // Structure Integrity in the 21st Century. The Lifetime of Plant Structures and Components: Evaluation, Design, Extension, and Management. – Emas Publishing, 2000. – P. 415 – 431.
26. *Ерак Д. Ю., Марголин Б. З., Кеворкян Ю. Р. и др.* Анализ радиационного охрупчивания материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000: Тез. докл. X Междунар. конф. “Проблемы материаловедения при изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС”. – СПб, 2008. – С. 40.
27. *Грекова И. И., Юханов В. А., Филимонов Г. Н., Зубченко А. С.* Термическое старение материалов для корпусов ВВЭР: Тез. докл. III Междунар. конф. “Проблемы материаловедения при изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС”. – М.; СПб, 1994. – 2. – С. 439 – 451.
28. *Шур А. Д.* Разработка методов оценки и повышения стабильности структуры и свойств корпусных перлитных сталей в условиях старения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1987. – 24 с.
29. *Гурович Б. А., Кулешова Е. А., Штромбах Я. И., Николаев Ю. А.* Эволюция наноструктуры сталей корпусов реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, облученных в широком интервале значений флюенса быстрых нейтронов: Тез. докл. X Междунар. конф. “Проблемы материаловедения при изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС”. – СПб, 2009. – 2. – С. 48 – 57.
30. *Soneda N., Dohi K., Nishida K., et al.* Evolution of Cu-enriched clusters in Cu-containing RPV steel // JNES.
31. *Ahsby M. F.* About the Orowan stress / Argon A. (Ed.). Physics of Strength and Plasticity. – Cambridge (MA): MIT Press, 1970.

Поступила 21. 06. 2009