

УДК 621.039.531

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА КОРПУСА РЕАКТОРА ВВЭР-1000 ПОД ВЛИЯНИЕМ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РЕАКТОРАХ

© 2012 Д.В. Козлов, В.Н. Голованов, Н.А.Бунаков

Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 20.11.2012

В статье рассматриваются вопросы, связанные с радиационным охрупчиванием (РО) стали 15Х2НМФАА и ее сварных соединений, применяемых для изготовления корпусов ВВЭР-1000. На основании ряда экспериментальных результатов предлагается воспользоваться для обработки данных не нормативной зависимостью сдвига критической температуры хрупкости от флюенса быстрых нейтронов, где охрупчивание пропорционально кубическому корню из флюенса, а линейной зависимостью. В рамках этого подхода анализируется влияние температуры облучения и концентрации никеля на охрупчивание материалов корпуса ВВЭР-1000. Предлагается качественное описание физического механизма охрупчивания.

Ключевые слова: радиационное охрупчивание, нейтронное облучение, исследовательский реактор

ВВЕДЕНИЕ

Физико-механические свойства конструкционных материалов изменяются под воздействием условий эксплуатации, что особенно ярко проявляется в случае материалов, применяемых для узлов и деталей активной зоны ядерных реакторов. К традиционным воздействиям, таким как повышенная температура, коррозионное воздействие рабочей среды, присоединяется мощный поток высокоэнергетических частиц, повреждающих кристаллическую решетку и изменяющих структуру материалов.

Для большинства металлов и сплавов, испытывающих воздействие облучения, характерно изменение механических свойств, проявляющееся в повышении пределов текучести и прочности и одновременном падении пластичности и трещиностойкости. Малолегированные стали, применяемые для изготовления корпусов реакторов с водой под давлением не являются исключением.

Первоначально для изготовления корпусов реакторов были выбраны обычные теплоустойчивые перлитные стали, легированные марганцем (за рубежом) или хромом с добавлением молибдена и ванадия (в нашей стране). Было установлено, что основным эффектом, приводящим к упрочнению и охрупчиванию, является преципитация меди и фосфора, а также сегрегация фос-

фора на межзеренных границах, происходящие в условиях радиационно-ускоренной диффузии названных элементов.

В последующем, при проектировании реакторов более высокой мощности возникла необходимость повышения предела текучести материала корпуса, что было сделано путем дополнительного легирования никелем и оптимизации содержания других элементов. При этом содержание меди и фосфора было понижено до нескольких сотых и нескольких тысячных долей процента соответственно.

Никель благотворно влияет на изменение свойств в исходном состоянии, одновременно повышая предел текучести и трещиностойкость малолегированных сталей, но в тоже время в ходе дальнейших исследований [1] было установлено, что он усиливает склонность к охрупчиванию под облучением при температурах 250-300 °С.

К настоящему времени в ходе испытаний образцов, облученных в исследовательских реакторах и по программе образцов-свидетелей, накоплен достаточно большой массив экспериментальных данных по изменению механических свойств, главным образом критической температуры хрупкости после облучения [2, 3, 4]. Анализ этих результатов позволяет выделить основные факторы, определяющие степень охрупчивания материала, такие как содержание никеля, температура облучения и т.д.

1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ РО КОРПУСНЫХ СТАЛЕЙ

В работе [5] проводится анализ зависимостей, применяемых для описания экспериментальных результатов по охрупчиванию корпусных сталей под влиянием облучения. Рассматривают-

*Козлов Дмитрий Владимирович, кандидат физико-математических наук, директор центра коллективного пользования научным оборудованием. E-mail:kozlovdt@ulsu.ru
Голованов Виктор Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научной работе и информационным технологиям. E-mail: golovanovvni@ulsu.ru
Бунаков Никита Андреевич, студент, лаборант-исследователь.*

ся нормативные зависимости, которые используются для обоснования продления сроков эксплуатации перед органами технического надзора, и формулы, полученные в результате обработки больших массивов данных. Авторы работы [5] отмечают, что большинство формул для предсказания сдвига T_k представляют собой в общем виде выражение:

$$\Delta T = A(\text{Химический состав, Температура, Поток}) \cdot F^n + \text{const} \quad (1)$$

где ΔT – сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода; F – флюенс быстрых нейтронов;

A – коэффициент, зависящий от содержания легирующих и примесных элементов;

n – показатель степени, который меньше единицы, и он либо остается постоянным, либо убывает с ростом F . Константа во многих формулах равна нулю.

Общий вид российской нормативной формулы [6]:

$$\Delta T = A_\phi (F/F_0). \quad (2)$$

В нашей стране нормативные формулы и большая часть полученных при исследованиях формул используют флюенс быстрых нейтронов с энергией свыше 0,5 МэВ (в зарубежной практике, как правило, – свыше 1 МэВ).

Для материала корпусов ВВЭР-1000 предлагаются различные формулы.

Например, формула для никельсодержащих корпусных сталей отечественного производства, применяемых в ВВЭР-1000 при температуре 290 °С [7]:

$$\Delta T = (20 + 230 \cdot (10 \cdot P + Cu)) \cdot l. \quad (3)$$

Позднее для сварных швов ВВЭР-1000 с никелем была предложена формула [8]:

$$\Delta T = 16.9 Ni^{1.3} Mn^{0.7} (1 - Si) \cdot l. \quad (4)$$

Выражение (3) получено на основе облучений образцов в исследовательских реакторах при высокой плотности потока, а (4) основывается на программе образцов-свидетелей ВВЭР-1000 (где облучение проводится при низкой плотности потока).

Анализируя представленные зависимости РО для отечественных и зарубежных корпусных материалов, нужно отметить следующие:

- Существует большое количество формул, построенных на основе статистического анализа экспериментальных результатов.

- В большинстве формул отмечается сильное влияние меди, фосфора и никеля на РО, а также синергетический эффект меди и никеля, часто указывается пороговое содержание этих элементов. Кремний и марганец также могут оказывать охрупчивающее воздействие, но степень влияния каждого элемента может сильно отличаться в различных формулах.

- Показатель степени при флюенсе нейтро-

нов может изменяться в широких пределах и достигать значений, близких к 1.

- Изменение нейтронно-физических условий облучения может существенно изменять вид формул.

Такое разнообразие предлагаемых формул отражает сложную взаимосвязь процессов, приводящих к охрупчиванию малолегированных феррито-перлитных сталей. Необходимо с осторожностью переносить зависимости, полученные для сталей одного типа, на другие материалы с иным соотношением легирующих и примесных элементов.

Сталь 15Х2НМФАА и ее сварные соединения выделяются среди других корпусных сталей, применяемых в России и за рубежом. Основное отличие заключается в сравнительно высоком содержании никеля, особенно в сварных соединениях, и, напротив, невысоком содержании “вредных” примесей (меди и фосфора). Экспериментальные результаты по определению РО в программах образцов-свидетелей и программах на исследовательских реакторах неудовлетворительно описываются применяемой в настоящее время нормативной зависимостью, которая построена на результатах испытаний материалов корпусов ВВЭР-440 (стали 15Х2МФАА и ее сварных соединений). Здесь нужно отметить, что исследования физических механизмов для корпусных материалов ВВЭР-1000 весьма малочисленны, однако можно сделать предварительный вывод об отличии этих механизмов от тех, которые доминируют в материалах предыдущего поколения с иными соотношениями концентраций меди, фосфора и никеля.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБРАБОТКА

Анализ доступных литературных данных по РО выявил следующие особенности этого явления для штатных материалов корпусов ВВЭР-1000 и модельных сплавов с различным содержанием никеля, облученных при плотности потока 10^{12} - 10^{14} см⁻²с⁻¹, которая на 2-3 порядка превышает плотность потока на стенке корпуса реактора при нормальной эксплуатации.

Во многих экспериментах зависимость РО от дозы облучения предполагается известной, и исследователи проводят облучение до одного или двух флюенсов и по результатам определяют зависимость коэффициента радиационного охрупчивания (A_r) от химсостава и температуры, т.е. предполагается, что верна формула (2) и необходимо определить только параметр A_r .

Если в эксперименте исследуются образцы материалов, облученных до различных флюенсов быстрых нейтронов, то образцы часто облу-

чаются в местах, существенно различающихся по плотности и спектру нейтронного потока.

Вряде публикаций исследователи напрямую указывают на наличие линейной кинетики охрупчивания. В работе [9] получены практически детерминированные линейные зависимости. Нужно отметить, что в ряде случаев линейная зависимость не является пропорциональной, т.е. нулевому флюенсу не соответствует нулевой сдвиг критической температуры хрупкости. Это свидетельствует о том, что в начале облучения происходит некоторое “быстрое” изменение свойств материала. Скорее всего, это связано с тем, что неравновесная структура, созданная термомеханической обработкой, под действием облучения и температуры переходит в иной состояние (в том числе изменяется и температура хрупкости), от которого стартует “основная” стадия охрупчивания. Механизмы и закономерности этой основной стадии будут рассмотрены ниже. Природа процессов, происходящих в начале облучения, неясна, можно лишь констатировать, что сдвиг критической температуры хрупкости может быть как “положительным”, так и “отрицательным”, т.е. может наблюдаться ускоренное охрупчивание или, наоборот, инкубационный период в начальной фазе облучения. Наличие таких особенностей в поведении стали 15Х2НМФАА и ее сварных соединений затрудняет анализ данных по РО, в связи с этим для каждого эксперимента, где получена линейная зависимость РО от флюенса, была определена скорость охрупчивания и в дальнейшем исследовалось влияние различных факторов именно на скорость (т.е. на основную стадию) охрупчивания.

На основании качественного анализа существующих экспериментальных данных предложено уравнение вида:

$$\Delta T = A(T_{обл}, C_{Ni}) \cdot (F/F_0) - \Delta T_{доп}, \quad (5)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры облучения ($T_{обл}$) и от содержания никеля (C_{Ni}), F – флюенс нейтронов энергией свыше 0,5 МэВ, $F_0 = 10^{22} \text{ м}^{-2}$, коэффициент $\Delta T_{доп}$ описывает изменение критической температуры хрупкости в начальный период облучения.

Зависимость коэффициента A от содержания никеля продемонстрирована на рис. 1

При концентрациях никеля, характерных для ОМ и СШ ВВЭР-1000 (т.е. выше 1%), зависимость коэффициента A от содержания никеля в простейшем случае может быть представлена в виде:

$$A(Ni) = a \cdot Ni, \quad (6)$$

где a – коэффициент пропорциональности.

Интересно отметить отсутствие существенных различий в зависимости коэффициента A между ОМ и СШ.

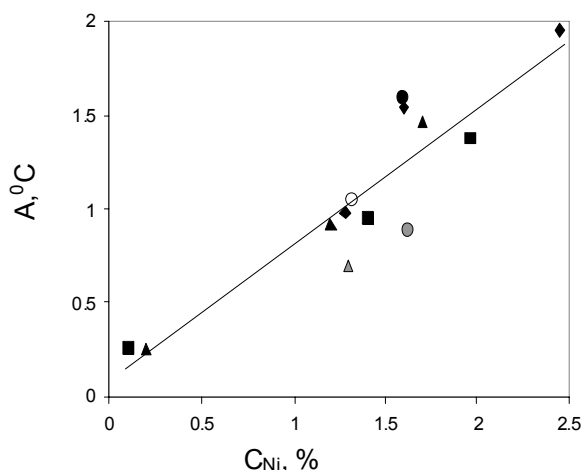


Рис. 1. Зависимость коэффициента A уравнения (1) от концентрации никеля (при $T_{обл}$ 280-300 °С):

- – ОМ [9], ◆ – металл СШ [9]
- ▲ – СШ [10], ○ – ОМ [11]
- – металл СШ [5]
- ▲ – ОМ, стенд «Корпус» [12]
- – СШ, стенд «Корпус» [12]

Используя данные работы [11], где облучение проводилось в интервале температур 100-360 °С, и, нормируя данные по скорости охрупчивания на содержание никеля и флюенс нейтронов, можно определить температурную зависимость коэффициента $A(T_{обл}, C_{Ni})$ в уравнении (5). В координатах Аррениуса $\ln((\Delta T - \Delta T_{доп}) / Ni \times (F/F_0)) = f(1/T)$ набор экспериментальных данных удовлетворительно описывается прямой линией, следовательно, температурную зависимость $\Delta T(T_{обл})$ можно представить в виде экспоненты с определенной энергией активации, а уравнение (5) преобразовать к следующему виду:

$$\Delta T(F, T_{обл}, C_{Ni}) = a_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT_{обл}}\right) \cdot C_{Ni} \cdot (F/F_0) - \Delta T_{доп}, \quad (7)$$

где a_0 – коэффициент пропорциональности; E_a – энергия активации процесса, приводящего к охрупчиванию материала.

Зависимость скорости охрупчивания от флюенса может быть описана выражением:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial (F/F_0)} = a_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT_{обл}}\right) \cdot C_{Ni}. \quad (8)$$

Сравнение экспериментальных результатов с расчетными значениями, полученными по формуле (8) показано на рис. 3 и 5. Обработка результатов из [11] с помощью полученной зависимости дает следующие значения параметров: $a_0 = 0.85 \pm 0.05$, $E_a = 0.23 \pm 0.01$ (при измере-

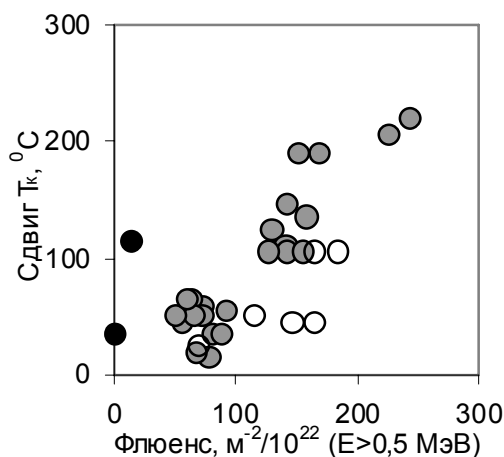


Рис. 2. Зависимость РО металла СШ от дозы облучения при различных температурах облучения:
● – 100 °С, ● – 270-300 °С, ○ – 300-350 °С

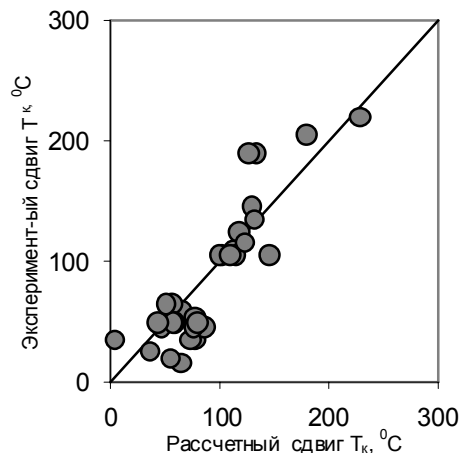


Рис. 3. Сравнение сдвига экспериментальной и расчетной по уравнению (3) температуры хрупко-вязкого перехода материалов сварного шва

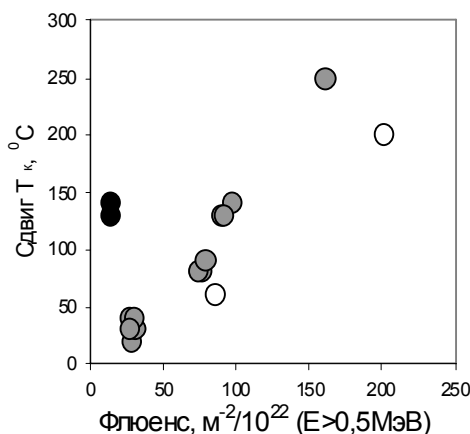


Рис. 4. Зависимость РО основного металла от дозы облучения при различных температурах облучения:
● – 100 °С, ● – 270-300 °С, ○ – 300-350 °С

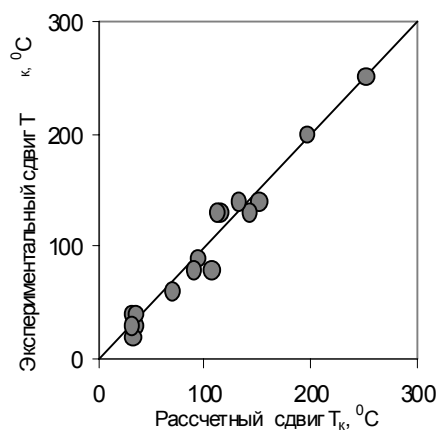


Рис. 5. Сравнение сдвига экспериментальной и расчетной по уравнению (3) температуры хрупко-вязкого перехода основного металла

нии флюенса в единицах 10^{18} см^{-2} ($E > 0,5 \text{ МэВ}$)) для основного металла (рис. 2, 3) и $a_0 = 0.68 \pm 0.05$, $E_a = 0.22 \pm 0.01$ для металла сварного шва (рис. 4, 5).

Отметим, что значения энергии активации, характеризующие охрупчивание сварного шва и основного материала, близки. Данный факт свидетельствует об одинаковой природе радиационных дефектов, ответственных за радиационное охрупчивание обоих материалах. Небольшое отличие в коэффициенте a_0 может быть связано с различием в содержании марганца или других элементов в ОМ и металле СШ.

3. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОХРУПЧИВАНИЯ

На основе полученных формул сделана попытка качественного описания протекания процессов, приводящих к охрупчиванию корпусных

материалов ВВЭР-1000.

Существует ряд моделей поведения атомов меди и фосфора, содержащихся в твердом растворе альфа-железа. Показано, что облучение кроме генерации точечных дефектов и их комплексов (матричное охрупчивание) стимулирует образование меднообогатченных преципитатов и сегрегаций фосфора, повышающих предел текучести и понижающих сопротивление хрупкому разрушению [1]. Рост преципитатов и сегрегаций контролируется диффузией примесных атомов под влиянием облучения при повышенной температуре. Дозовую зависимость охрупчивания можно достаточно хорошо аппроксимировать функцией вида (3) при подборе соответствующих коэффициентов A_j и n . Образование преципитатов и сегрегаций подтверждено многочисленными микроструктурными исследованиями.

Охрупчивание корпусных материалов ВВЭР-1000 в большей степени определяется со-

держанием таких легирующих элементов, как никель и, возможно, марганец и кремний. А низкое остаточное содержание меди и фосфора слабо влияет на радиационную чувствительность этой стали. Атомно-зондовые исследования, проведенные на облученной стали 15Х2НМФАА, показали наличие ультрамелких, размером не более 1 нм, кластеров, обогащенных никелем, марганцем и кремнием [10]. Нужно отметить, что равновесная растворимость этих легирующих элементов на порядки превышает растворимость меди и фосфора. Например, растворимость никеля в железе при 300 °С – более 4%, а концентрация в корпусных сталях не превышает 1,5-2,0%, и диффузионный рост обогащенных никелем кластеров маловероятен даже в условиях облучения.

Для объяснения экспериментальных результатов, положенных в основу модели, и данных по изменению микроструктуры можно предложить нижеописанный механизм упрочнения и охрупчивания корпусных сталей с низким содержанием меди и фосфора и с содержанием никеля 1-2%:

1. Охрупчивание (т.е. сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода) пропорционально повышению предела текучести, которое определяется образованием наноразмерных и субнаноразмерных обогащенных никелем (и другими элементами) кластеров. В процессе пластической деформации кластеры перерезаются движущимися дислокациями. В этом случае повышение предела текучести линейно зависит от концентрации кластеров;

2. Образование кластеров происходит в каскадах атомных смещений, и до тех пор пока вероятность взаимодействия новых каскадов с образовавшимися кластерами мала, зависимость количества образовавшихся кластеров от флюенса будет линейной (диффузионная стадия образования и роста кластеров отсутствует);

3. Образование устойчивых и влияющих на изменение свойств материала кластеров происходит в каскадах большого размера, так как для образования кластера, содержащего 10-10² атомов никеля, необходим каскад размером 10³ атомов и более.

Таким образом, изменение свойств материала будет линейно возрастать вместе с флюенсом нейтронов до доз порядка 0,1-0,2 сна, пока вероятность попадания образовавшегося кластера в новый каскад невелика.

Необходимость появления каскада значительного размера для образования устойчивого кластера, обогащенного атомами никеля и других элементов, говорит о том, что на изменение свойств материала влияет в основном быстрая часть нейтронного спектра.

Например, для образования каскада разме-

ром порядка 10³ атомов необходим нейтрон с энергией около 3-5 МэВ. Следовательно, при равном флюенсе нейтронов с энергией свыше 0,5 МэВ в более жестком спектре должно наблюдаться большее изменение свойств материала. На рис. 3 видно, что данные, полученные при облучении образцов в стенде “Корпус” на реакторе РБТ-6, лежат ниже основного массива результатов. Стенд “Корпус” расположен в пространстве бассейна за пределами активной зоны, где спектр мягче, чем в каналах активных зон реакторов СМ и ВВЭР-1000. Это косвенно подтверждает сделанные предположения.

Даже небольшие изменения заполненных водой зазоров между активной зоной и облучаемыми образцами могут сильно изменять интенсивность потока быстрых нейтронов, и поэтому повышенная чувствительность РО корпусных сталей с содержанием никеля более 1% к быстрой части спектра нейтронов в области энергий 3-5 МэВ и более может быть причиной наблюдаемого рассеяния экспериментальных данных по охрупчиванию стали 15Х2НМФАА и ее сварных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При облучении в исследовательских реакторах при плотности потока нейтронов

10¹²-10¹⁴ см⁻²с⁻¹ (E>0,5 МэВ), во многих экспериментах по изучению материалов корпусов ВВЭР-1000, характеризующихся низким содержанием меди и фосфора, сдвиг критической температуры хрупкости линейно зависит от флюенса нейтронов.

В начальной стадии облучения может происходить быстрое изменение свойств материала, после которого начинается стадия линейного изменения свойств.

2. При температурах облучения 100-360 °С в интервале концентраций никеля 0,1-2,5% скорость охрупчивания линейно возрастает с повышением концентрации никеля и экспоненциально уменьшается с ростом температуры.

Зависимость скорости охрупчивания основного металла и металла сварного шва может быть описана следующим уравнением:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial (F/F_0)} = a_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT_{обл}}\right) \cdot C_{Ni}$$

3. В настоящее время считается, что изменение свойств корпусных сталей наилучшим образом коррелирует с флюенсом нейтронов с энергией выше 0,5-1,0 МэВ. Предложенные на основе уравнения (4) представления о механизмах радиационного упрочнения и охрупчивания корпусной стали

15X2NMФАА и ее сварных швов предполагают, что изменение свойств должно коррелировать с флюенсом нейтронов с энергий выше 3-5 МэВ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 – 2013 годы и государственного задания на 2012-2014 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеевко Н.Н., Амаев А.Д., Горынин И.В., Николаев Ю.А.* Радиационное повреждение стали корпусов водородных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1981. 191 с.
2. Влияние никеля на структуру и радиационную стойкость сварных соединений корпусов реакторов ВВЭР-1000: Препринт/ *О.М. Вишкарёв, А.С. Зубченко, Т.М. Кричевец и др.* НИИАР-23(588). Димитровград, 1983. 13 с.
3. *Крыков А.М., Николаев Ю.А.* The properties of WWER-1000 type materials obtained on the basis of a surveillance program// Nuclear Engineering and Design, 2000. V.195. P.143-148.
4. *Николаева А.В., Николаев Ю.А., Крыков А.М., Королев Ю.Н.* Охрупчивание низколегированной конструкционной стали под действием нейтронного облучения// Атомная энергия. 2000. Т. 88. №4. С. 271-276.
5. A review of formulas for predicting irradiation embrittlement of reactors vessel materials// AMES report №6, Paris, November, 1996. С.14-18.
6. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002-86) / Госатомэнергонадзор СССР. М.: Энергоатомиздат, 1989. 525 с. (Правила и нормы в атомной энергетике).
7. *Vishkarev. O.M., Zvezdin Yu.I., Shamardin V.K., and Tulyakov G.A.* Radiation Embrittlement of Soviet 1000-MV Pressurized Water Reactor Vessel Steel 15Kh2NMFA, Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels // An International Review (Fourth Volume), ASTM STP 1170, Lendell E. Steel, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1993, pp. 218-226.
8. *Николаев Ю.А.* Радиационное охрупчивание материалов корпусов ядерных энергетических установок ВВЭР: дисс. д-ра физ.-мат. наук, 05.14.03. М.: РНЦ "Курчатовский институт". 2003. 250 с.
9. *Erak D.Yu., Kryukov A.M., Amaev A.D.* Radiation Embrittlement of WWER-1000 Pressure Vessel Materials. // Irradiation Embrittlement and Mitigation. Proceedings of the IAEA Specialists Meeting held in Madrid, Spain, 1999, p.p. 374 - 385.
10. Effects of nickel on irradiation embrittlement of light water reactor pressure vessel steels. TECDOC-1441, IAEA, Vienna, IAEA 2005.
11. *Shamardin V.K., Golovanov V.N.* On the prognosis of radiation service life of steel 15Kh2NMFAA // Irradiation Embrittlement and Mitigation, Proceedings of the IAEA Specialists Meeting held in Gloucester, United Kingdom, 2001, p. p. 547 – 563.
12. *Козлов Д.В., Голованов В.Н., Раецкий В.М., Шевляков Г.В., Лицадеев В.В., Тихончев М.Ю.* Исследования стали 15X2NMФАА и ее сварных соединений после облучений, моделирующих нейтронно-физические условия работы стенки корпуса реактора ВВЭР-1000// Моделирование поведения реакторных материалов под облучением // Сб. ст. Ульяновск: УлГУ, 2006. С.22-37.

THE CHANGE OF THE WWER-1000 REACTOR VESSEL MATERIALS UNDER THE NEUTRON IRRADIATION IN RESEARCH REACTORS

© 2012 D.V. Kozlov, V.N. Golovanov, N.A. Bunacov

Ulyanovsk State University

The article discusses issues of 15Kh2NMFA steel radiation embrittlement used in the manufacture WWER-1000. Based on experimental results and data processing authors demonstrate linear depends for transition temperature shift. As part of this approach to analyze the effect of irradiation temperature and concentration of nickel for the embrittlement of vessel steel.

Key words: radiation embrittlement, neutron irradiation, research reactors

Dmitry Kozlov, Candidate of Physics and Mathematics, Director of the Scientific Equipments Using Centre.

E-mail: kozlovdv@ulsu.ru

Victor Golovanov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Prorector. E-mail: golovanovvn@ulsu.ru

Nikita Bunacov, Student, Laboratory Assistant.

E-mail: math08@mail.ru