УДК 621.039.53

DOI: 10.26583/npe.2022.3.11

РОЛЬ НИКЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ПОВЫШЕННЫЕ СЛУЖЕБНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКТОРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

<u>Кулешова Е.А.*,**, Федотов И.В.*, Мальцев Д.А.*, Фролов А.С.*,</u>

<u>Степанов Н.В.*, Сафонов Д.В.*</u>

* НИЦ «КИ»

123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1 ** НИЯУ МИФИ 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

115409, Mockba, Maaaperbe abeee



Никель является неотъемлемым легирующим элементом в сталях, применяемых в качестве конструкционных материалов наиболее распространенных ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР. Рассмотрены результаты структурных исследований традиционных и перспективных материалов корпуса и внутрикорпусных устройств реакторов типа ВВЭР с повышенным содержанием никеля в составе. Показано, что повышенное содержание до 5 масс.% никеля в сталях корпусов реакторов ВВЭР способствует формированию более дисперсной структуры с меньшим размером субструктурных элементов и повышенной плотностью дислокаций, а также более высокой объемной плотностью карбидных фаз. Выявленные особенности структуры в стали корпуса реактора с повышенным содержанием никеля имеют предпосылки к повышению прочностных и вязкопластических характеристик за счет увеличения количества барьеров как для движения дислокаций, так и для распространения хрупкой трещины. На примере материалов внутрикорпусных устройств реакторов ВВЭР показано, что повышенное до 25 масс.% содержание никеля в них способствует повышению объемной плотности радиационных дефектов (дислокационных петель различного типа) и радиационно-индуцированных фазовых выделений (G-фаза). По мере увеличения никеля от 10 до 25масс. % наблюдается тенденция к снижению распухания, что способствует меньшему формоизменению элементов внутрикорпусных устройств. При этом в стали с наибольшим содержанием никеля выявлено наибольшее содержание никеля в приграничных областях матрицы, что способствует большей стабильности аустенита и меньшей вероятности образования охрупчивающейся αфазы. Полученные в работе данные по влиянию легирования никелем на структурно-фазовое состояние и служебные характеристики сталей были использованы при разработке новых материалов корпусов и внутрикорпусных устройств для перспективных реакторов.

Ключевые слова: стали корпуса, стали ВКУ, никель, характеристики структуры, служебные характеристики, распухание, радиационная стойкость.

[©] Кулешова Е.А., Федотов И.В., Мальцев Д.А., Фролов А.С., Степанов Н.В., Сафонов Д.В., 2022

введение

Никель является неотъемлемым легирующим элементом в сталях, применяемых в качестве конструкционных материалов наиболее распространенных ядерных энергетических реакторов, таких как материалы корпусов реакторов (КР) и внутрикорпусных устройств (ВКУ). В качестве материалов КР используются низкоуглеродистые стали типа 15Х2МФА и 15Х2НМФА, в которых содержится до 1,5 – 2 масс.% Ni. Никель необходим для обеспечения прокаливаемости и достаточного комплекса прочностных и вязкопластических характеристик. Особенностью данных сталей как материалов с о.ц.к.-решеткой является наличие вязкохрупкого перехода. Под действием нейтронного облучения и температуры происходит деградация структуры, проявляющаяся в сдвиге интервала вязкогохрупкого перехода и критической температуры хрупкости в сторону более высоких температур. При этом никель является одним из элементов, который наряду с другими элементами, в том числе и примесными, определяет степень деградации структуры, что ограничивает его содержание в стали КР. Однако имеются предпосылки, указывающие на то, что никель при низком содержании таких элементов, как Mn, Si, P не оказывает отрицательного влияния на степень деградации структуры.

В качестве материалов ВКУ применяются аустенитные коррозионностойкие стали типа 08X18H10T, в которых содержится около 10 масс.% никеля. Особенностью данных сталей является склонность к радиационному распуханию за счет образования пористости в условиях эксплуатации элементов ВКУ, что в итоге может приводить к недопустимому снижению трещиностойкости и прочностных характеристик [1, 2].

Для развития ядерной энергетики необходимо создание новых реакторов с большими сроком эксплуатации, эффективностью и безопасностью. Эти свойства сопровождаются повышением требований к конструкционным материалам в связи с увеличением радиационных нагрузок, температур эксплуатации и механических нагрузок. В качестве одной из проблем, касающихся КР перспективных ядерных реакторов, является необходимость обеспечения более высоких прочностных характеристик при приемлемом значении критической температуры хрупкости и ее сдвига в течение всего срока эксплуатации, что непременно требует повышения содержания никеля [3]. В качестве такого материала рассматриваются стали с повышенным до 4 – 5 масс.% Ni при снижении содержания элементов, влияющих на деградацию структуры и свойств стали КР при эксплуатации. Содержание никеля в данном интервале концентраций обусловлено тем, что меньшее содержание никеля не приводит к значимому повышению характеристик, а большая концентрация никеля вызывает нестабильность структуры [3].

Для новых материалов ВКУ необходимо обеспечение меньшего распухания, большей стабильности аустенитной структуры при приемлемом значении прочностных характеристик и трещиностойкости [2]. В качестве перспективного материала рассматриваются стали с 20 – 25 масс.% Ni, так как согласно оценкам, данное содержание является оптимальным с точки зрения стабильности аустенитной структуры и стойкости против распухания [2]. Содержание никеля более 25 масс.% не имеет предпосылок для значимого повышения служебных характеристик. Кроме того, увеличение содержания никеля выше 25 масс.% в стали может привести к интенсивному распуханию в результате наработки большого количества гелия в результате ядерных реакций на никеле в условиях реактора ВВЭР [1].

В данной работе обобщены экспериментальные результаты структурных исследований конструкционных материалов КР и ВКУ с повышенным содержанием Ni перспективных реакторов ВВЭР, а также характеристики структуры материалов, определяющие их служебные характеристики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы КР

Исследованы материал КР, близкий по составу к марочному стали 15Х2НМФА-А с пониженным содержанием примесей и содержанием ~ 1,5 масс.% Ni, а также перспективная сталь с содержанием до 5 масс.% Ni [4] со сверхнизким содержанием Mn и примесных элементов для обеспечения повышенных прочностных характеристик и более низкой критической температурой хрупкости, обусловленные структурой стали уже в исходном состоянии.

Материалы ВКУ

Исследованы стали в качестве материала ВКУ типа 08X18H10T с 18 масс.% Cr, 10 масс.% Ni и добавками Ti, а также перспективные стали с содержанием 20 и 25 масс.% Ni, которые содержали несколько меньшее количество Cr, но при этом легированы Мо для повышения прочностных характеристик и снижения уровня сегрегационных эффектов, влияющих на межкристаллитную коррозию (МКК) и коррозию под напряжением (КРН). Вследствие того, что и Cr и Мо являются ферритостабилизирующими элементами, для сохранения стабильности аустенита при добавлении Мо необходимо снизить содержание Cr в соответствии с диаграммой Шеффлера.

Для выявления особенностей деградации структуры аустенитных сталей с различным содержанием никеля исследовали образцы, подвергшиеся облучению в исследовательском быстром реакторе БОР-60 до повреждающей дозы 29 сна при температуре 425°С. Данные условия обусловлены тем, что при данных значениях уже выявляется радиационное распухание, а основные изменения механических характеристик выходят на насыщение. Однако следует отметить, что темп распухания сталей ВКУ в эксплуатационных условиях ВВЭР может значимо отличаться от темпа распухания в условиях облучения в быстрых реакторах в связи с различием скоростей набора дозы и наработкой гелия.

Методы исследования

Характеристики микроструктуры определялись с использованием метода растровой электронной микроскопии (SEM) в режиме дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). Выделения вторичных фаз, дислокационные структуры и радиационные дефекты (дислокационные петли) исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и SEM, а также просвечивающей растровой электронной микроскопии (STEM) с применением большеуглового темнопольного детектора дифрагированных электронов. Для идентификации карбидных фаз применяется метод TEM в режиме микродифракции. Для элементного анализа выделившихся фаз, а также получения профилей границ зерен и карт распределения химических элементов с интересующих участков образцов использовали методы спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS). Радиационное распухание образцов оценивали с помощью методов TEM и SEM. Исследования методом TEM проводили на просвечивающем электронном микроскопе ZEISS Merlin.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования сталей корпусов реакторов с повышенным содержанием никеля

Одним из основных факторов, определяющих прочностные и вязкопластические характеристики металлов, является эффективный размер зерна, в качестве которого в сталях со структурой бейнита отпуска (к ним относятся стали КР) является не только размер первичного наследственного аустенитного зерна, но и размер субструктурных блоков, разделенных границами с углом разориентации больше 5 – 15° [5]. На рисунке 1 приведены типичные карты распределения ориентаций субструктурных элементов исследованных сталей, полученные методом SEM в режиме EBSD. Известия вузов • Ядерная энергетика • №3• 2022



Рис. 1. Карты распределения ориентаций (EBSD) субструктурных элементов, разделенных высокоугловыми границами в сталях КР с 1,5 (а) и 5,2 масс.% Ni (б)

В таблице 1 приведены соответствующие размерные характеристики субструктурных элементов в сталях КР с различным содержанием Ni.

Таблица 1

Характеристики микроструктуры сталей КР с различным содержанием Ni

Содержание Ni,	Ширина б	ЛОКОВ, МКМ	Длина блоков, мкм		
масс.%	Среднее	Диапазон	Среднее	Диапазон	
1,5	2,1 ± 0,5	0,5 – 9	5,0 ± 0,5	1,0 – 15	
5,2	1,0 ± 0,6	0,3 – 5	2,3 ± 0,7	0,4 – 14	

Из приведённых в таблице данных видно, что для стали с большим содержанием Ni получен вдвое меньший размер субструктурных элементов, что, по всей видимости, связано с присутствием в структуре более дисперсной бейнитной (мартенситной) составляющей. Повышенная дисперсность структуры, вероятно, связана с тем, что Ni является аустенито-стабилизирующим элементом и значительно снижает температуры начала бейнитных и мартенситных превращений [6]. Более дисперсная субзеренная структура стали с повышенным содержанием Ni за счет большего числа барьеров для распространения хрупкой трещины и движения дислокаций является одним из факторов, влияющихна обеспечение как более высоких прочностных характеристик, так и более низкой критической температуры хрупкости [7]. При этом, несмотря на то, что напряжение вязкого разрушения также увеличивается за счет увеличения предела текучести, уменьшение эффективного размера субзерен приводит к более значительному увеличению напряжения хрупкого разрушения, что способствует обеспечению более низкой температуры вязкохрупкого перехода [8].



Рис. 2. Типичные STEM-изображения крупных карбидных выделений, обнаруженных в исследованных сталях КР

Известно, что помимо субструктурного упрочнения на прочностные характеристики металлов влияют плотность дислокаций [7], а также крупные и мелкие карбидные выделения, которые являются основными упрочняющими фазами в сталях данного класса в исходном состоянии [7] и служат барьерами для движения дислокаций. В основном, карбиды в данных сталях представлены мелкими карбидами типа MeC и Me₂Cна основе V, Mo и Cr, а также крупными карбидами типа Me₃C, Me₇C₃, Me₂₃C₆ на основе Fe и Cr и карбидами типа MeC на основе Nb. На рисунке 2 представлены типичные STEM-изображения идентифицированных крупных карбидных выделений. В таблице 2 обобщены характеристики дислокационной структуры и карбидных фаз в сталях KP с различным содержание Ni.

Таблица 2	2
-----------	---

Характеристики	дислокационной	структуры и	карбидных	фаз в	сталях	KP
	с различны	ім содержан	ием Ni			

	Плотность	Мелкие карбиды		Крупные карбиды		
масс.%	дислокаций, 10 ¹⁴ м ^{–2}	дислокаций, Размер, 10 ¹⁴ м ⁻² нм		Размер, нм	Плотность, 10 ¹⁹ м ⁻³	
1,5	2,0-4,0	11,8 ± 0,8	1,3 ± 0,2	80 ± 20	2,7 ± 0,7	
5,2	6,0-8,0	4,6 ± 0,3	30 ± 5	60 ± 10	6,7 ± 1,2	

Из приведённых в табл. 2 данных видно, что для стали с повышенным содержанием никеля характерна значительно более высокая плотность дислокаций и карбидных выделений, в частности, мелких карбидов, что, по всей видимости, является одним из факторов, позволяющих получить более высокие прочностные характеристики при повышенном содержании в стали КР никеля за счет дислокационного и дисперсионного упрочнения соответственно [7].

Выявленные особенности структуры тесно связаны между собой. Как было отмечено, сталь с более высоким содержанием Ni характеризуется более высокой дисперсностью структуры. При этом известно, что дисперсность структуры связана с ее дефектностью [9]. Так со снижением температуры превращения при охлаждении из аустенитной области начинают преобладать сдвиговые механизмы превращения, а диффузионные процессы проявляются в меньшей степени, что приводит к увеличению плотности дислокаций [9].

Кроме того увеличение содержания никеля способствует снижению растворимости углерода в α-Fe, что приводит к большему пересыщению твердого раствора углеродом после относительно быстрого охлаждения из аустенитной области и последующей интенсификации образования карбидов при отпуске стали [10]. При этом более высокая плотность карбидных выделений, для которых дислокации являются одним из предпочтительных мест для зарождения, способствует стабилизации дислокационной структуры, что также оказывает положительное влияние на прочностные характеристики [11].

Таким образом, можно заключить, что увеличение содержания Ni в сталях КР способствует формированию структуры, имеющей предпосылки для обеспечения высоких прочностных характеристик при низком значении температуры вязко-хрупкого перехода.

Дополнительного обсуждения требует вопрос радиационной и термической стойкости стали КР с повышенным содержанием Ni. Известно, что охрупчивание сталей КР происходит в результате действия двух механизмов – упрочняющего и неупрочняющего [12]. Каждый из этих механизмов, а также действие обоих приводит к сдвигу вязкохрупкого перехода в область более высоких температур. В обоих механизмах Ni принимает активное участие [13]. В упрочняющем механизме он стимулирует образование большего количества преципитатов, в частности, на основе никеля Ni-Si-Mn, а в неупрочняющем совместно с фосфором интенсифицирует зернограничную сегрегацию. Соответственно, повышенное содержание Ni в стали КР должно привести к значительному увеличению темпа охрупчивания при эксплуатации. Однако в данном случае стоит отметить несколько факторов, учет которых может позволить нивелировать возможные отрицательные последствия от увеличения содержания никеля в стали КР.

Во-первых, известно, что Ni и Mn синергетически влияют на процесс образования преципитатов [14]. Так, например, в [15] показано, что стали со сверхнизким содержанием Mn при относительно высоком содержании Ni не проявили более интенсивного темпа охрупчивания. Кроме того, более высокая предполагаемая температура эксплуатации КP перспективных реакторов около 400°C, при которой для традиционных сталей КP не выявлено образования радиационно-индуцированных преципитатов и комплексов радиационных дефектов, дополнительно может способствовать меньшему проявлению радиационного упрочнения и охрупчивания соответственно [12]. Что касается неупрочняющего механизма, связанного с накоплением зернограничной сегрегации фосфора, то в данном случае эффективным может быть обеспечение при выплавке стали более высокой ее чистоты, в частности снижение содержания вредных примесей, включая фосфор. Таким образом, совокупность факторов позволяет предположить, что имеются предпосылки для компенсации возможных отрицательных эффектов под воздействием облучения от повышенного содержания Ni в стали КP при наличии положительного влияния на прочностные характеристики.

Исследования аустенитных сталей с повышенным содержанием Ni

Как было отмечено, основными проблемными вопросами сталей ВКУ является обеспечение меньшего распухания, большей стабильности аустенитной структуры при приемлемом значении прочностных характеристик и трещиностойкости.

В связи с этим интерес представляет характер изменения характеристик радиационных дефектов (дислокационных петель различного типа) и радиационно-индуцированных фаз в сталях с различным содержанием Ni.

На рисунке 3 приведено типичное изображение дислокационной структуры с радиационными дефектами в образце стали ВКУ после облучения, а в табл. 3 – соответствующие сталям с различным содержаниям Ni характеристики радиационных дефектов.



Puc. 3. Типичное изображение дислокационной структуры с радиационными дефектами в образце стали ВКУ после облучения: a) – темнопольные изображения дислокационных петель Франка; б) – дефекты типа «blackdots»

	Таблица З
Характеристики радиационных дефектов в сталях ВКУ	
с различным содержанием Ni	

	Петлі	и Франка	«Blackdots»		
содержание М, масс.%	лдержание NI, масс.% Размер, нм		Размер, нм	Плотность, 10 ²¹ м ⁻³	
10	19 ± 2	9 ± 3	4,0 ± 0,2	$3,3 \pm 0,7$	
20	16 ± 2	15 ± 4	3,0 ± 0,2	9 ± 3	
25	13 ± 2	10 ± 6	2,7 ± 0,2	9 ± 3	

Из анализа приведенных в табл. З данных видно, что увеличение концентрации никеля приводит к увеличению суммарной плотности радиационных дефектов, что можно интерпретировать с точки зрения энергии дефекта упаковки, который увеличивается с содержанием никеля в стали [16]. Увеличение энергии дефекта упаковки соответственно приводит к стабилизации радиационных дефектов – дислокационных петель различного типа. Кроме того энергия дефекта упаковки коррелирует со стойкостью аустенитных сталей против коррозионного растрескивания под напряжением при облучении, что связывают с меньшей локализацией пластической деформации [16].

Что касается радиационно-индуцированных фаз, то в аустенитных сталях под облучением возможно образование G- и γ-фаз на основе Ni, Si и Ti, содержащих и другие легирующие элементы, которая наряду с радиационными дефектами также вносят вклад в радиационное упрочнение [1]. Кроме того ввиду наличия Ni в данных фазах их образование может приводить к обеднению матрицы важными для обеспечения высокого комплекса служебных характеристик легирующими элементами (Ni, Cr) вблизи выделений [2].



Рис. 4. Типичное темнопольное ТЕМ-изображение (DF) G-фазы и соответствующие карты распределения элементов (Ni, Si и Ti), полученные методом ТЕМ с фильтрацией по энергии

На рисунке 4 приведены типичное темнопольное ТЕМ-изображение на примере G-фазы и соответствующие карты распределения элементов, полученные методом ТЕМ с фильтрацией по энергии, а в табл. 4 – соответствующие различным сталям характеристики G-фазы.

Таблица 4

Содержание Ni, масс.%	Размер, нм	Плотность, 10 ²¹ м ⁻³	Объемная доля, %
10	13 ± 4	8 ± 1	0,9
20	12 ± 6	15 ± 3	1,4
25	20 ± 5	14 ± 3	6,9

Характеристики G-фазы в сталях ВКУ с различным содержанием Ni

Из приведенных в табл. 4 характеристик G-фазы видно, что в стали с 25% никеля наблюдается наибольшая объемная доля G-фазы, что, по всей видимости, обусловлено большим количеством никеля как «строительного материала» и, соответственно, более вероятно образование фазы за счет локального превышения концентрации никеля.

Понятно, что большая объемная доля радиационно-индуцированных фаз и радиационных дефектов способствует радиационному упрочнению, что отрицательно сказывается на трещиностойкости вследствие снижения деформационного упрочнения. Однако, как показано в [1], радиационное упрочнение (повышение предела текучести) может оказывать не столь значительный эффект на трещиностойкость даже при его высоких значениях по сравнению с распуханием, которое может способствовать падению трещиностойкости до нулевых значений [17]. Помимо снижения трещиностойкости распухание приводит к формоизменению элементов ВКУ, что может нарушить их работоспособность. В связи с этим представляет интерес сопоставление распухания сталей с различным содержанием никеля в результате облучения в различных условиях.

На рисунке 5 приведены типичное ТЕМ-изображения пор в условиях недофокусировки и перефокусировки в образце стали ВКУ после облучения, а в табл. 5 – характеристики пористости, соответствующие сталям с различным содержанием Ni. Следует отметить, что у данных сталей плотность пор и, соответственно, распухание крайне неоднородны по сечению образцов.



Рис. 5. Типичное ТЕМ-изображение пор в недофоркусировке (а) и перефокусировке (б) в образце стали ВКУ после облучения в реакторе БОР-60 при температуре 425°С до повреждающей дозы 29 сна

Таблица 5

Характеристики радиационно-индуцированной пористости в сталях ВКУ с различным содержанием Ni

Содержание Ni, масс.%	Распухание, % (ТЕМ)	Распухание при дозе 90 – 110 сна, % [18]
10	1,3 ± 0,3	15 – 20
20	1,2 ± 0,2	10 – 15
25	1,0 ± 0,2	5 – 10

Из приведенных в табл. 5 данных видно, что в целом с учетом данных, полученных методом TEM, с увеличением содержания никеля наблюдается тенденция к снижению распухания, а наиболее явные эффекты достигаются при более высоких дозах [18]. При этом для стали с 25% никеля получено наименьшее значение распухания, что свидетельствует о меньшем темпе распухания данной стали в рассмотренных условиях. При этом стоит отметить, что наблюдаемая малая разница в значениях распухания для сталей с различным содержанием никеля является характерной для условий проведенного облучения [19]. Положительное влияние никеля на стойкость против распухания связывается со снижением скорости зарождения вакансионных пор, в том числе и за счет образования никелем и межузельными атомами комплексов, которые являются местом для рекомбинации вакансий [2].



Рис. 6. Типичные распределения химических элементов вблизи границ зерен, полученные методом STEM в режиме EELS в сталях BKУ с различным содержанием Ni: 10 (а), 20 (б) и 25 масс.% (в)

Еще одним фактором, способным привести к значимой деградации структуры, являются радиационно-индуцированные сегрегации (РИС), так как обеднение приграничных областей в результате обогащения границ может привести к условиям, при которых возможно γ-α-превращение и присущее α-фазе проявление радиационного охрупчивания [2]. Кроме того РИС способствует обеднению границ хромом, что чревато снижени-

ем коррозионной стойкости границ и проявлением МКК и КРН [2]. Стоит отметить, что в исследованных сталях не выявлено образования α-фазы даже в стали с 10 масс. % Ni, что, по всей видимости, связано с малой дозой облучения.

На рисунке 6 приведены типичные распределения химических элементов вблизи границ зерен, полученные методом STEM в режиме EELS в сталях ВКУ с различным содержанием Ni, а в табл. 6 – соответствующие характеристики РИС.

Таблица 6

Содержание Ni, масс.%	∆Ni, ат. %	∆Сг, ат. %
10	+18	-8
20	+26	-8
25	+36	-9

Характеристики зерног	раничной	РИС	B	сталях	ВКУ
с различным	содержа	нием	Ν	li	

Из приведенных распределений элементов видно, что уровень обеднения матрицы никелем снижается с увеличением содержания в стали никеля несмотря на увеличение обогащения границ никелем. С данной точки зрения для стали с 25% Ni ввиду наименьшего обеднения матрицы никелем наименее вероятны образование α-фазы и соответствующее охрупчивание стали при более высоких дозах облучения. Наблюдаемая в стали с 25% Ni более низкая концентрация хрома вблизи границ зерен требует отдельных исследований и испытаний, направленных на выявление склонности данной стали к КРН, в частности, в результате МКК. Однако имеются предпосылки, позволяющие предположить отсутствие тенденций для более интенсивного проявления КРН в случае высоконикелевой стали в условиях эксплуатации ВКУ перспективных реакторов. Это, в первую очередь, касается повышенного содержания Мо и Ni вблизи границ зерен, положительно влияющих на стойкость стали против окисления и КРН [20, 21], а также особенностей напряженно-деформированного состояния за счет меньших эффектов распухания [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены структурные исследования сталей КР и ВКУ с типичными и повышенными содержаниями никеля для выявления его роли и влияния на структурные особенности и их служебные характеристики.

Исследования структуры сталей КР с различным содержанием никеля выявили следующее.

 Сталям КР с более высоким содержанием никеля характерна более высокая дисперсность микроструктуры, связываемая с более низкими температурами фазовых и структурных превращений, что в результате способствует повышению прочностных характеристик и снижению температуры вязко-хрупкого перехода за счет увеличения количества барьеров для движения дислокаций и распространения хрупкой транскристаллитной трещины. Повышенные прочностные характеристики также достигаются за счет более высокой плотности дислокаций и карбидных выделений, что также косвенно связано с влиянием повышенного содержания никеля на дисперсность структуры и растворимость углерода в α-Fe.

2. Повышение темпа радиационного охрупчивания стали в результате увеличения содержания никеля в сталях КР может быть скомпенсировано глубокой очисткой от примесей и более высокими температурами эксплуатации, при которых темп охрупчивания сталей КР значимо снижается.

Исследования структуры сталей ВКУ с различным содержанием никеля показали, что – сталям с высоким содержанием никеля характерны более высокие плотности радиационных дефектов, что, вероятно, связано с высокой энергией дефекта упаковки, который способствует стабилизации радиационных дефектов — дислокационных петель различного типа, что хоть и может привести к радиационному упрочнению и соответствующему снижению трещиностойкости, но не до критических значений, ограничивающих возможность применения стали;

 при рассмотренных дозах в сталях по мере увеличения никеля в диапазоне 10, 20 и 25% наблюдается тенденция к снижению распухания, что способствует меньшим формоизменению и растягивающим напряжениям;

– в стали с 25% никеля получены наибольшие значения обогащения границ никелем и обеднения хромом, но при этом в приграничных областях матрицы содержание никеля наибольшее, что способствует большей стабильности аустенита и меньшей вероятности образования охрупчивающейся а-фазы, а обеднение границ хромом требует дальнейших исследований и испытаний.

В результате можно заключить, что никель является одним из немногих элементов, позволяющих повысить служебные характеристики конструкционных материалов КР и ВКУ ВВЭР. Возможные негативные последствия от увеличения содержания никеля с точки зрения радиационной стойкости либо компенсируются дополнительными мерами, либо и вовсе могут быть незначительны в связи с эксплуатационными факторами. Это позволяет рассматривать в качестве перспективных материалы КР и ВКУ с повышенными содержаниями Ni до 5 и 25 масс.% для сталей КР и сталей ВКУ соответственно.

Полученные в работе данные по влиянию легирования никелем на структурно-фазовое состояние и служебные характеристики сталей были использованы при разработке новых сталей КР с ~ 5 масс.% Ni [4] и ВКУ с ~ 25 масс.% Ni [18] для перспективных реакторов.

Литература

1. *Gurovich B.A. et al.* Investigation of high temperature annealing effectiveness for recovery of radiation-induced structural changes and properties of 18Cr-10Ni-Ti austenitic stainless steels. // J. Nucl. Mater. – 2015. – Vol. 465. – PP. 565-581. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.045.

2. *Курсевич И.П. и др*. Принципы легирования новой радиационно-стойкой аустенитной стали для ВКУ ВВЭР-1200, обеспечивающей их безопасную эксплуатацию не менее 60 лет. // Вопросы материаловедения. – 2012. – № 3. – С. 146-160. DOI: https:// doi.org/10.1134/S2075113313060099.

3. *Марков С.И. и др.* Корпусные стали для перспективных ядерных энергетических установок. // Тяжелое машиностроение. – 2016. – №7-8. – С. 2-8.

4. *Марков С. И. и др.* Патент RU2633408C1 Российская Федерация, МПК C22C38/60 (2006.1), C22C38/52 (2006.1). Теплостойкая и радиационно-стойкая сталь: № 2016151918, заявл. 28.12.2016, опубликовано 12.10.2017; заявитель АО «НПО "ЦНИ-ИТМАШ». – 5 с.

5. *Mohrbacher H., Morris J.W., Krauss G.* Fundamentals and practical approaches of optimizing martensitic steels for use under severe operating conditions. / Proc. of the Intern. Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry. – 2018. – PP. 93-157.

6. *Гуляев А.П., Гуляев А.А*. Металловедение: учебник для вузов. – М.: Альянс, 2011. – 643 с.

7. *Jia-jia Qiu, Min Zhang, Gu-hui Gao, Zhun-li Tan, Bing-zhe Bai*. Research and modeling on correlation among microstructure, yield strength and process of bainite/martensite steel. // J. Iron Steel Res. Int. – 2020. – Vol. 27. – No. 7. – PP. 834-841. DOI: https://doi.org/10.1007/s42243-020-00389-x.

8. *Morris J.W. Jr., Guo Z., Krenn C.R., Kim Y.-H.* The limits of strength and toughness in steel. // ISIJ Int. – 2001. – Vol. 41. – No. 6. – PP. 599-611. DOI: https://doi.org/ 10.2355/isijinternational.41.599.

9. Garcia-Mateo C., Caballero F.G., Capdevila C., de Andres C. Garcia. Estimation of

МАТЕРИАЛЫ И ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

dislocation density in bainitic microstructures using high-resolution dilatometry. // Scr. Mater. Acta Materialia Inc. – 2009. – Vol. 61. – Ňo. 9. – PP. 855-858. DOI: https:// doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.013.

10. Michaud P., Delagnes D., Lamesle P., Mathon M.H., Levaillant C. The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels. // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – No. 14. – PP. 4877-4889. DOI: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.004.

11. Thuvander M., Magnusson H., Borggren U. Carbide precipitation in a low alloyed steel during aging studied by atom probe tomography and thermodynamic modeling. // Metals. - 2021. - Vol. 11. - No. 12. - 2009. DOI: https://doi.org/10.3390/met11122009.

12. Kuleshova E.A. et al. Mechanisms of radiation embrittlement of VVER-1000 RPV steel at irradiation temperatures of (50 – 400)°C. // J. Nucl. Mater. – 2017. – Vol. 490. – PP. 247-259. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.035.

13. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Жучков Г.М., Федотов И.В. Радиационно-индуцированное фазообразование в сталях корпусов ядерных реакторов типа ВВЭР с содержанием никеля ~0.3 – 1.3 мас. %. // Физика металлов и металловедение. –2019. – № 5. – C.505-511.DOI: https://doi.org/10.1134/S0031918X19050107.

14. Kuleshova E.A. et al. Precipitation kinetics of radiation-induced Ni-Mn-Si phases in VVER-1000 reactor pressure vessel steels under low and high flux irradiation. // J. Nucl. Mater. – 2021. – Vol. 553. – 153091. DOI: https://doi.org/10.1016/ j.jnucmat.2021.153091.

15. Stofanak R.J., Poskie T.J., Li Y.Y., Wire G.L. Irradiation damage behavior of low alloy steel wrought and weld materials. / Proc. of the VI-th Intern. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. – 1993. – PP. 757-764.

16. Xiaoqiang Li. The Effect of the Stacking Fault Energy on the Post-Irradiation Behavior of Austenitic Stainless Steels Under Pressurized Water Reactor Conditions. – Gent, Belgium: UGent – Universiteit Gent, 2009. – 250 p.

17. Margolin B.Z., Kursevich I.P., Sorokin A.A., Neustroev V.S. The Relationship of Radiation Embrittlement and Swelling for Austenitic Steels for WWER Internals. // Proc. of the ASME 2009, Pressure Vessels and Piping Conference. Prague, Czech Republic, July 26-30, 2009. – Vol. 6: Materials and Fabrication, Parts A and B. – PP. 939-948. DOI: https://doi.org/10.1115/PVP2009-77078.

18. *Марголин Б.З. и др*. Патент RU 2703318C1 Российская Федерация, МПКС22С 38/58 (2006.1), C22C 38/52 (2006.1), C22C 38/50 (2006.1). Радиационно-стойкая аустенитная стал́ь для вну́трикорпусной выго́родки ВВЭР́: № 2019111240, заявл. 15.04.2019, опубликовано 16.10.2019; заявитель АО «Концерн Росэнергоатом», НИЦ «Курчатовский институт». ЦНИИ КМ «Прометей», АО ОКБ «Гидропресс». – 17 с.

19. Garner F.A. Irradiation Performance of Cladding and Structural Steels in Liquid Metal Reactors. // Materials Science and Technology (Vol. 10A): A Comprehensive Treatment, VCH Publishers, 1994. – PP. 419-543. DOI: https://doi.org/10.1002/ 9783527603978.mst0110.

20. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. 2-nd edition. -Elsevier, 2016. – 758 p. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100101-1.00001-7. 21. Stress corrosion cracking of nickel based alloys in water-cooled nuclear reactors. The Coriou effect / *Edited by Feron D., Staehle R.W.* – 1-st edition. – Elsevier, 2016. – 384 p. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100049-6.00001-X.

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

Авторы

<u>Кулешова</u> Евгения Анатольевна, профессор, главный научный сотрудник, д.т.н. E-mail: evgenia-orm@yandex.ru

<u>Федотов</u> Иван Вячеславович, младший научный сотрудник E-mail: fedotov_ivy@nrcki.ru

<u>Степанов</u> Никита Владимирович, младший научный сотрудник E-mail: berserker1994@yandex.ru

<u>Фролов</u> Алексей Сергеевич, начальник отдела, к.т.н. E-mail: Frolov.alex@list.ru

<u>Мальцев</u> Дмитрий Андреевич, начальник лаборатории, к.т.н. E-mail: malt_ber@mail.ru

<u>Сафонов</u> Денис Валерьевич, научный сотрудник, к.т.н. E-mail: safonovdenis1993@mail.ru

UDC 621.039.53

THE ROLE OF NICKEL IN FORMING A STRUCTURE PROVIDING INCREASED SERVICE PROPERTIES OF REACTOR STRUCTURAL MATERIALS

Kuleshova E.A.*,**, Fedotov I.V.*, Stepanov N.V.*, Frolov A.S.*, Maltsev D.A.*, Safonov D.V.*

* National Research Center Kurchatov Institute

1 Academician Kurchatov Str., 123182 Moscow, Russia

** MEPhI

31 Kashirskoe Shosse, 115409 Moscow, Russia

ABSTRACT

Nickel is an essential alloying element in steels used as structural materials in the most common nuclear power reactors of the VVER type. The paper considers the results of structural studies of traditional and advanced materials of the vessel and internals of VVER-type reactors with a high content of nickel in the composition. It is shown that an increased content (up to 5 wt.%) of nickel in the steels of VVER reactor vessels contributes to the formation of a more dispersed structure with a smaller size of substructural elements and an increased density of dislocations, as well as a higher volume density of carbide phases. The revealed features of the structure of the reactor vessel steel with a high content of nickel have the prerequisites for improving the strength and viscoplastic properties by increasing the number of barriers both for the movement of dislocations and for the propagation of a brittle crack. On the example of materials of VVER internals, it is shown that the nickel content increased in them up to 25 wt.% contributes to an increase in the volume density of radiation defects (dislocation loops of various types) and radiation-induced phase precipitates (G-phase). As nickel increases from 10 to 25 wt.%, there is a tendency to reduce swelling, which contributes to less shape change of the components of the internal devices. At the same time, in steel with the highest nickel content, the highest nickel content was found in the near-boundary regions of the matrix, which contributes to greater austenite stability and a lower probability of the formation of an embrittling α -phase. The data obtained in the work on the effect of nickel alloying on the structural phase state and service characteristics of steels were used in the development of new materials for vessels and internals of advanced reactors.

Key words: steels of RPV, steels of internals, nickel, structural characteristics, service properties, swelling, radiation resistance.

REFERENCES

1. Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Prikhodko K.E., Fedotova S.V., Margolin B.Z., Sorokin A.A. Investigation of High Temperature Annealing Effectiveness for Recovery of Radiation-Induced Structural Changes and Properties of 18Cr-10Ni-Ti austenitic stainless steels. J. Nucl. Mater. 2015, v. 465, pp. 565-581. DOI: https:// doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.045.

2. Kursevich I.P., Karzov G.P., Margolin B.Z., Sorokin A.A., Tepluhina I.V. Principles of Alloying a Novel Radiation-Resistant Austenitic Steel for the VVER-1200 Reactor Internals Guaranteeing their Safe Operation for at Least 60 Years. *Voprosy Materialovedeniya*. 2012, no. 3, pp. 146-160; DOI: https://doi.org/10.1134/S2075113313060099 (in Russian).

3. Markov S.I., Balikoev A.G., Dub V.S., Lebedeva A.G., Gurovich B.A., Krikun E.V., Kuleshova E.A. Vessel Steels for Advanced Nuclear Power Plants. *Tyazhyoloe Mashinostroenie*. 2016, no. 7-8, pp. 2-8 (in Russian).

4. Markov S.I. et al. Heat-Resistant and Radiation-Resistant Steel. Patent RF No. RU2633408C1, 2016 (in Russian).

5. Mohrbacher H., Morris J.W., Krauss G. Fundamentals and Practical Approaches of Optimizing Martensitic Steels for Use Under Severe Operating Conditions. *Proc. of the International Symposium on Wear Resistant Alloysfor the Mining and Processing Industry.* 2018, pp. 93-157.

6. GulyaevA. P., GulyaevA.A. *Metal Science: Textbook for Universities*. Moscow. Al'yans Publ., 2011, 643 p. (in Russian).

7. Jia-jia Qiu, Min Zhang, Gu-hui Gao, Zhun-li Tan, Bing-zhe Bai. Research and Modeling on Correlation Among Microstructure, Yield Strength and Process of Bainite/Martensite Steel. J. Iron Steel Res. Int. 2020, v. 27, no. 7, pp. 834-841; DOI: https://doi.org/10.1007/s42243-020-00389-x.

8. Morris J.W. Jr., Guo Z., Krenn C. R., Kim Y.-H. The Limits of Strength and Toughness in Steel. *ISIJ Int*. 2001, v. 41, no. 6, pp. 599-611; DOI: https://doi.org/10.2355/ isijinternational.41.599.

9. Garcia-Mateo C., Caballero F.G., Capdevila C., de Andres C. Garcia. Estimation of Dislocation Density in Bainitic Microstructures Using High-Resolution Dilatometry. Scr. Mater. Acta Materialia Inc. 2009, v. 61, no. 9, pp. 855-858; DOI: https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.013.

10. Michaud P., Delagnes D., Lamesle P., Mathon M.H., Levaillant C. The Effect of the Addition of Alloying Elements on Carbide Precipitation and Mechanical Properties in 5% Chromium Martensitic Steels. *Acta Mater*. 2007, v. 55, no. 14, pp. 4877-4889; DOI: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.004.

11. Thuvander M., Magnusson H., Borggren U. Carbide Precipitation in a Low Alloyed Steel During Aging Studied by Atom Probe Tomography and Thermodynamic Modeling. *Metals*. 2021, v. 11, no. 12, p. 2009; DOI: https://doi.org/10.3390/met11122009.

12. 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. *J. Nucl. Mater.* 2017, v. 490, pp. 247-259; DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.035.

13. Kuleshova E.A., Frolov A.S., Zhuchkov G.M., Fedotov I.V. Radiation-Induced Phase Formation in Steels of VVER Reactor Pressure Vessels Containing ~ 0.3 – 1.3 wt. % Nickel. *Fizika Metallov i Metallovedenie*. 2019, v. 120, no. 5, pp. 505–511; DOI: https://doi.org/10.1134/S0031918X19050107.

14. 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 Low and High Flux Irradiation. *J. Nucl. Mater*. 2021. v. 553, 153091; DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153091.

15. Stofanak R.J., Poskie T.J., Li Y.Y., Wire G.L. Irradiation Damage Behavior of Low Alloy Steel Wrought and Weld Materials. *Proc. of the VI-th Intern. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*. 1993, pp. 757-764.

16. Xiaoqiang Li. The Effect of the Stacking Fault Energy on the Post-Irradiation Behavior of Austenitic Stainless Steels Under Pressurized Water Reactor Conditions. Gent, Belgium. UGent – Universiteit Gent, 2009, 250 p.

17. Margolin B.Z., Kursevich I.P., Sorokin A.A., Neustroev V.S. The Relationship of

Известия вузов • Ядерная энергетика • №3• 2022

Radiation Embrittlement and Swelling for Austenitic Steels for WWER Internals. *Proc. of the ASME 2009, Pressure Vessels and Piping Conference*. Prague, Czech Republic, July 26-30, 2009. Vol. 6: Materials and Fabrication, Parts A and B., pp. 939-948; DOI: https://doi.org/10.1115/PVP2009-77078.

18. Margolin B.Z. et al. *Radiation-Resistant Austenitic Steel for an Internal Baffle for Pressurized Water Reactors*. Patent RF, No. RU2703318C1, 2019 (in Russian).

19. Garner F.A. Irradiation Performance of Cladding and Structural Steels in Liquid Metal Reactors. Materials Science and Technology (Vol. 10A): A Comprehensive Treatment, VCH Publishers. 1994, pp. 419-543; DOI: https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0110.

20. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. 2-nd edition. Elsevier, 2016, 758 p.; DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100101-1.00001-7. 21. Stress Corrosion Cracking of Nickel Based Alloys in Water-Cooled Nuclear Reactors. The Coriou Effect. Edited by Feron D., Staehle R.W. 1-st edition. Elsevier, 2016, 384 p.; DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100049-6.00001-X.

Authors

Kuleshova Evgenia Anatolievna, Chief Researcher, Professor, Dr. Sci. (Engineering) E-mail: evgenia-orm@yandex.ru

Fedotov Ivan Vyacheslavovich, Junior Researcher

E-mail: fedotov_ivy@nrcki.ru

Stepanov Nikita Vladimirovich, Junior Researcher E-mail: berserker1994@yandex.ru

Frolov Alexey Sergeevich, Head of Department, Cand. Sci. (Engineering) E-mail: Frolov.alex@list.ru

<u>Maltsev</u> Dmitry Andreevich, Head of Laboratory, Cand. Sci. (Engineering) E-mail: malt_ber@mail.ru

Safonov Denis Valerievich, Researcher, Cand. Sci. (Engineering) E-mail: safonovdenis1993@mail.ru