

ВОДОРОД В НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ВНУТРИКОРПУСНЫХ КОНСТРУКЦИЙ РЕАКТОРА ВВЭР-1000

*И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, Б.А. Шиляев, И.Н. Лаптев, А.А. Пархоменко,
А.Н. Морозов, В.В. Брык, О.В. Бородин*
**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина**

Теоретически и экспериментально изучены механизмы накопления и удержания водорода в стали X18H10T, как в материале ВКУ реакторов типа ВВЭР-1000. Проанализирована роль дозы облучения, изотопного, химического составов, деформационных и дефектных структур.

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие водорода в стали является причиной изменения механических свойств, приводит к коррозионному растрескиванию под напряжением и другим эффектам. Обнаруженная недавно высокая концентрация водорода в элементах внутрикорпусных конструкций (ВКУ) ядерных реакторов деления с водой под давлением ≈ 3800 appm (33 dpa) [1] с одной стороны, свидетельствует о возможной опасности существенной деградации эксплуатационных характеристик этих невъемных конструкций, а с другой стороны, ставит следующие вопросы, связанные с выяснением возможности:

- существования достаточно интенсивных источников поступления водорода в сталь;
- наличия достаточной концентрации “ловушек”, удерживающих такие высокие концентрации водорода в микроструктуре сталей.

1. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Проведенные расчеты процессов трансмутации изотопов элементов, входящих в состав сталей, показали, что нейтроны деления ($E_n > 0,1$ МэВ) непрерывно образуют атомы водорода в ядерных n-, p- реакциях практически на всех изотопах стали X18H10T без изменения изотопного (элементного) состава, так как дочерние ядра-продукты короткоживущие и их β -распад приводят к материнскому изотопу (рис. 1). Скорость образования водорода равна $\approx 2,3 \times 10^{-6}$ appm/с. Вклад двухступенчатой реакции $^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{59}\text{Ni}(n,p)^{59}\text{Co}$ на тепловых нейтронах (рис. 2) зависит от концентрации никеля в стали и степени участия в ней замедляющихся нейтронов ($0,4 \text{ эВ} < E_n < 1 \text{ МэВ}$). Эта степень учитывается величиной резонансного интеграла и параметром жесткости γ -энергетического спектра нейтронов в активной зоне, а за ее пределами – соотношением плотности потоков эпитептермальных и тепловых нейтронов.

Для концентраций никеля в стали X18H10T (7,38...9,07 ат.%) вклад приведенной выше двухсту-

пенчатой реакции (при отсутствии сильного поглощения, вдали от активной зоны) и при высоком отношении интегральных потоков резонансных/тепловых нейтронов становится равным $\sim 1/6$ скорости генерации водорода нейтронами деления через 20 лет непрерывного облучения. Затем этот вклад уменьшается из-за выгорания ^{58}Ni , нелинейного характера генерации дочернего изотопа ^{59}Ni , а также конкуренции реакций образования гелия $^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{59}\text{Ni}(n,\alpha)^{56}\text{Fe}$ и изотопа никеля-60 $^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{59}\text{Ni}(n,\gamma)^{60}\text{Ni}$, сечения захвата нейтронов которых выше (см. рис. 2). Наибольший вклад двухступенчатой реакции генерации водорода в общее количество генерированного водорода за выгородкой достигает $\approx 13\%$ через 20 лет облучения.

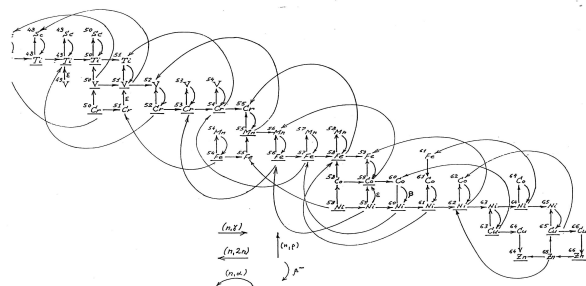


Рис. 1. Схема трансмутации элементов и изотопов нержавеющей стали X18H10T в ядерных реакциях с нейтронами реактора ВВЭР-1000. (Стрелками указаны направления процессов различных ядерных реакций)

Дополнительный вклад в генерацию водорода вносит примесь азота (0,07...0,12 ат%). В условиях активной зоны вклад этой реакции в начальный период облучения (до $\Phi_t \sim 3 \times 10^{26}$ нейтр./м² или ~ 12 dpa) превосходит вклад от двухстадийной реакции на ^{58}Ni из-за образования промежуточного изотопа ^{59}Ni . За пределами активной зоны выход двухстадийной реакции резко возрастает из-за увеличения

роли эпитепмальных нейтронов и вклада в сечение ядерных реакций резонансного интеграла.

Доза облучения в 33 фpa в районе выгородки активной зоны при достаточно интенсивном потоке

нейтронов деления ($\sim 1,74 \times 10^{18}$ нейтр./м²·с) может быть набрана за 14 лет облучения; за это время в процессы трансмутации генерируются ≈ 1140 аррм водорода.

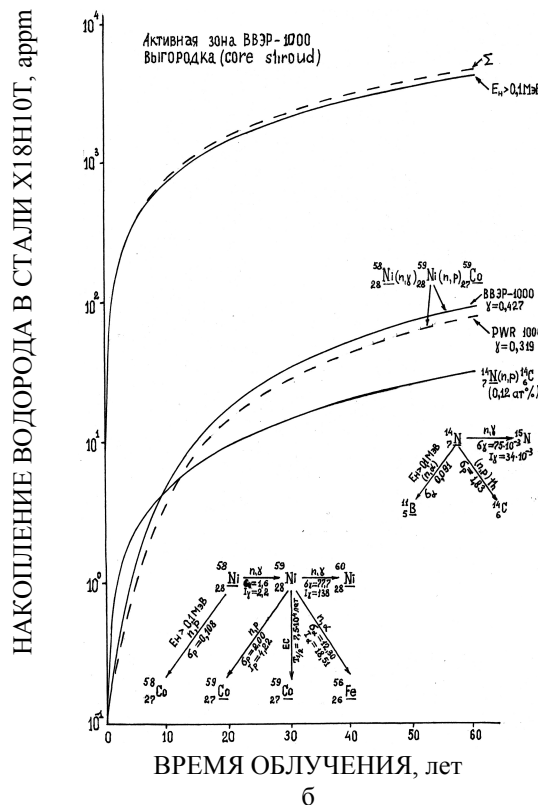
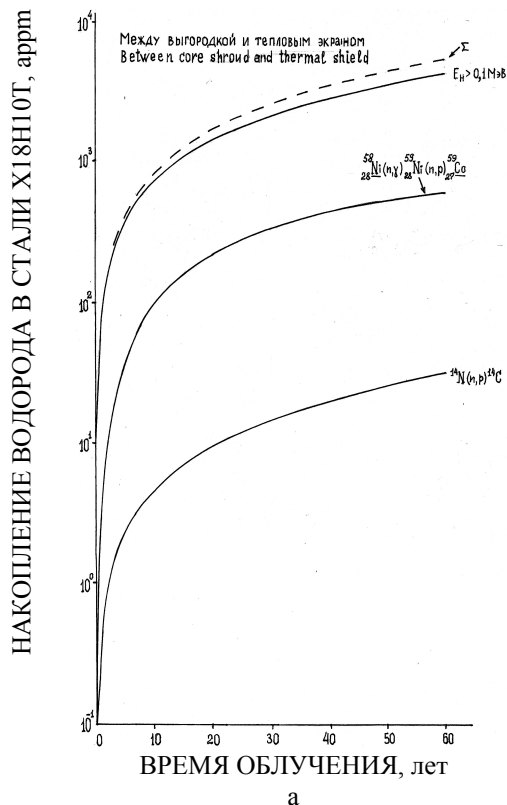


Рис. 2. Накопление водорода из ядерных реакций трансмутации элементов и изотопов нержавеющей стали X18Ni10T в АЗ реактора ВВЭР-1000: а – область выгородки со стороны АЗ. Приведены схемы ядерных реакций трансмутации на ⁵⁸Ni и ¹⁴N; б – область между выгородкой и тепловым экраном

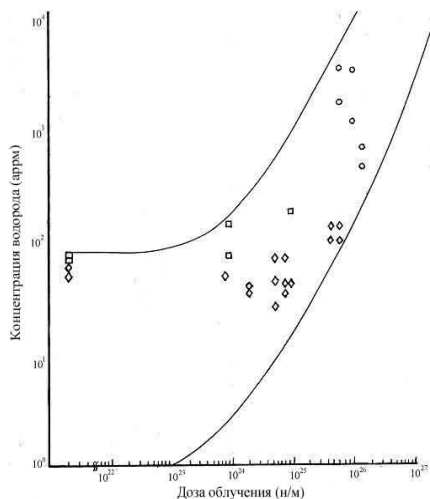


Рис. 3. Расчетное образование водорода из ядерных реакций трансмутации элементов и изотопов нейтронами нержавеющей сталей 304 и 316 и из реакции коррозии в условиях внутрикорпусного пространства реактора ВВЭР-1000. Точки представляют экспериментально измеренные величины концентрации водорода, заимствованные из научных публикаций. Верхняя кривая соответствует поступлению водорода в сталь вследствие реакции коррозии в теплоносителе (при условии полного удержания водорода). Нижняя кривая – расчет по

ступления в результате ядерных реакций трансмутации

В связи с этим сделан вывод о **преобладающем поступлении водорода в сталь элементов внутренней конструкции реактора из среды замедлителя/теплоносителя** из реакции коррозии на границе раздела сталь/вода, что согласуется со скоростью поступления водорода $\approx 1 \times 10^{-4}$ аррм/с для условий внутрикорпусного пространства PWR [2]. В этих условиях для достижения концентрации ≈ 3800 аррм водорода достаточно ~ 440 сут. при наличии в микроструктуре сталей необходимой концентрации мест захвата и удержания водорода (рис. 3).

2. ЗАХВАТ И УДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОСТРУКТУРЕ СТАЛЕЙ

Места захвата и удержания водорода в реакторных сталях создаются при термомеханической обработке элементов конструкций внутрикорпусных устройств (дислокационные субструктуры) и при облучении нейтронами (вакансии, вакансионные кластеры, дислокационные петли).

Для выяснения роли дислокаций, вводимых в материал до облучения как мест удержания водорода, было проведено сравнительное изучение процессов газовыделения водорода из стали

08X18Н10Т в двух ее структурных состояниях: аустенизированном и холоднореформированном ($\epsilon \leq 5\%$). Подтверждением существенной роли дислокаций в удержании водорода может служить экспериментально обнаруженный сдвиг температурной области газовыделения ионно-имплантированного водорода на $\sim 150\text{--}170\text{ К}$ в область более высоких температур для холоднореформированной стали (рис.4). Причем, эта область температур превышает рабочие температуры ВКУ реакторов ВВЭР-1000.

Роль радиационных дефектов в захвате и удержании атомов водорода в наводороженной аустенитной нержавеющей стали X18Н10Т, облученной при температуре 590К в реакторе ВВЭР, была обнаружена уже при дозе $(0,4\text{--}0,9) \times 10^{22}\text{ м}^{-2}$ ($\approx 1\text{--}4 \times 10^4\text{ дпа}$) [3], когда ловушками атомов водорода могут быть только мелкие вакансионные кластеры. Облучение приводит к смещению пика десорбции водорода в высокотемпературную область. Энергия связи атомов водорода радиационными ловушками оценивается авторами [3] равной 0,34 эВ.

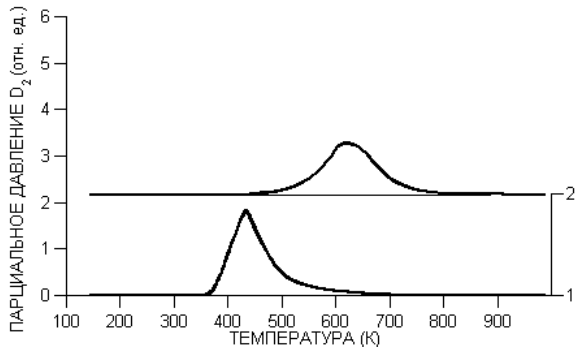


Рис.4. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18Н10Т при температуре $\sim 140\text{ К}$ (энергия $D^+ \sim 12\text{ кэВ}$, доза $\sim 1 \times 10^{17}\text{ см}^{-2}$), полученные для стали в двух структурных состояниях: 1 - аустенизированной и 2 - холоднореформированном ($\epsilon \leq 5\%$)

Динамика изменения концентрации вакансионных кластеров, образующихся в каскадах смещений, зависит от плотности потока нейтронов деления, температуры облучения (среднего времени жизни кластеров до их возможной диссоциации) и описывается системой связанных дифференциальных уравнений [4]. На рис. 5 приведена рассчитанная в соответствии с этим подходом зависимость плотности вакансионных кластеров от времени облучения для различных значений плотности потока нейтронов деления (скорости набора дозы облучения) и температуры (290°C соответствует среднему времени жизни кластеров $\tau = 3,3 \times 10^5\text{ с}$).

Концентрация захваченных в стали атомов водорода должна соответствовать плотности каскадных вакансионных кластеров и (см. рис. 5) свидетельствует о том, что величина 3800 арум ($\approx 3,2 \times 10^{26}\text{ нейтр./м}^3$) в 70 раз превосходит равновесную концентрацию последних. Захваченный водо-

род может увеличить время жизни кластера, стабилизируя его относительно возможной диссоциации. Увеличение времени жизни кластера в 10 раз приводит к возрастанию равновесной концентрации вакансионных кластеров до уровня концентрации водорода.

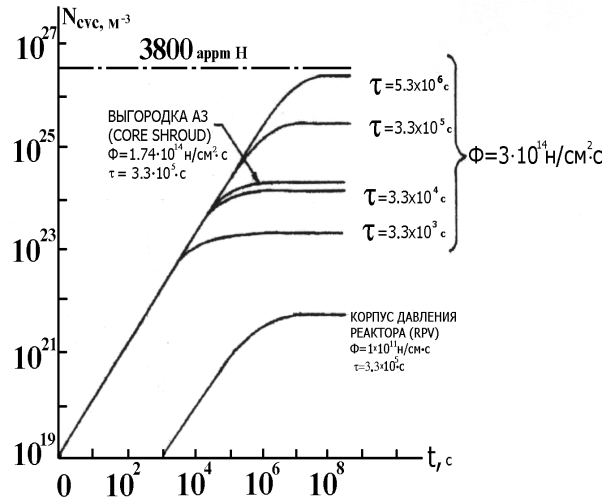


Рис. 5. Зависимость концентрации каскадных вакансионных кластеров $N_{cvс}$ от времени непрерывного облучения для различных значений времени их жизни: $\tau_{cvс} (\tau_{cvс} = 3,3 \times 10^5\text{ с})$ соответствует температуре облучения 290°C ; Φ – плотность потока нейтронов деления ($E_n > 0,1\text{ МэВ}$)

Роль дислокационной субструктуры, связанной с предварительной МТО, в районе выгородки АЗ в захвате и удержании водорода по сравнению с вакансионными кластерами значительно ниже. Это различие, согласно расчетам рис. 6, может достигать двух порядков величины.

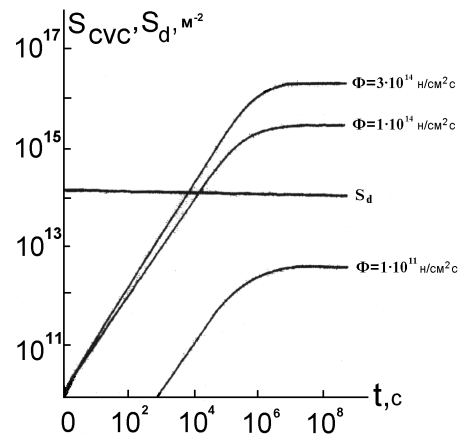


Рис. 6. Зависимость мощности стоков каскадных вакансионных кластеров $S_{cvс}$ от времени облучения для различных значений плотности потока нейтронов с $E_n > 0,1\text{ МэВ}$ ($\tau_{cvс} = 3,3 \times 10^5\text{ с}$); S_d – мощность стоков элементов микроструктуры термомеханической природы

Анализ рис. 5 и 6 свидетельствует, что увеличение скорости создания смещений (т.е. плотности по-

тока нейтронов деления) приводит к увеличению равновесной концентрации вакансионных кластеров (как и уменьшение температуры облучения). Это соответствует выводу работы [7] о том, что увеличение скорости смещений приводит к эффективному температурному сдвигу в некоторых явлениях радиационной природы.

ВЫВОДЫ

Выполнена оценка возможных механизмов накопления и удержания водорода в стали X18H10T, используемой для изготовления ВКУ водо-водяных ядерных реакторов деления.

Расчеты показали, что в районе выгородки активной зоны за 14 лет облучения в результате трансмутации элементов, входящих в состав сталей, генерируется ~1140 артм водорода, что в три раза меньше концентрации, обнаруженной экспериментально. В связи с этим сделан вывод о преобладающем поступлении водорода в сталь элементов ВКУ реактора из среды замедлителя/теплоносителя.

Работа выполнена в рамках проекта STCU № 2149.

ЛИТЕРАТУРА

1.F.A. Garner, B.M. Oliver, L.R. Greenwood, D.J. Edwards and S.M. Bruemer. Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Austenitic Steels Irradiated in a Variety of and Test Reactor Spectral Environments //9th Meeting on Environmental Degradation of Materials, Tahoe, Utah, August 2001, p. 54–72.
2.D.R. Harries and G.H. Broomfield. Hydrogen embrittlement steel pressure vessel in pressurized water reactor systems //J. Nucl. Mater. 1963, v. 9, p. 327–338.

3.A.G. Zaluzhnyi, A.L. Suvorov, D.M. Uspenski. Thermal desorption of hydrogen from austenitic steel samples, irradiated by neutrons //10th International Conference on Fusion Reactor Materials, 14-19 October 2001, Baden-Baden, Germany, Abstracts, p. 335.

4.И.М. Неклюдов, А.Г. Руденко, Б.А. Шиляев. Радиационно-стимулированные процессы в стали корпуса реактора ВВЭР-1000 //Труды 2-й Международной конференции “Ядерная и радиационная физика”, ICNR-99, Алматы, Казахстан, 1999 г., с.61-62.

5.F.A. Garner, B.M. Oliver, L.R. Greenwood, D.J. Edwards and M.L. Crosbeck. Surprising results concerning the generation and retention of hydrogen in neutron-irradiated metals and alloys //10th International Conference on Fusion Reactor Materials, ICFRM-10, Baden-Baden, Germany, Abstracts, 2001, p. 334.

6.W.G. Wolfer, F.A. Garner and E.D. Simonen. A model to explain the unexpectedly large retention of hydrogen in metals irradiated at high temperatures that produce high densities of bubbles or voids //10th International Conference on Fusion Reactor Materials, ICFRM-10, Baden-Baden, Germany, Abstracts, 2001, p.442.

7.F.A. Garner, L.R. Greenwood, D.L. Havvod. Potential High Fluence Response of Pressure Vessel internals constructed from Austenitic Stainless Steels // Sixth International Symposium on Environmental degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. – Edited by R.E. Gold and E.P. Simonen. The Minerals and Materials Society. 1993, p. 783–790.

ВОДЕНЬ У НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЯХ ЕЛЕМЕНТІВ ВНУТРІШНЬОКОРПУСНИХ КОНСТРУКЦІЙ РЕАКТОРУ ВВЕР-1000

І.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, Б.А. Шиляев, І.М. Лаптев, О.О. Пархоменко, О.М. Морозов, В.В. Брик, О.В. Бородин

Теоретично та експериментально вивчені механізми накопичення та утримання водню у сталі X8H10T, як у матеріалі внутрішньокорпусних пристроїв реакторів типу ВВЕР-1000. Проаналізована роль дози опромінення, ізотопного та хімічного складів, деформаційних та радіаційних дефектів.

THE HYDROGEN IN THE STAINLESS STEEL OF THE PRESSURE VESSEL INTERNALS OF THE VVER-1000 REACTORS

*I.M. Neklyudov, L.S. Ozhigov, B.A. Shilyaev, I.N. Laptev, A.A. Parkhomenko, F.N. Morozov,
V.V. Bryk, O.V. Borodin*

The hydrogen generation and retention mechanisms in the austenitic stainless steel type 18Cr10NiTi, as materials for VVER reactor internals, has been studied theoretically and experimentally. The role of the dose, isotopic and chemical compositions, deformation and radiation defects structures is analysis.