

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИСУТСТВИЕМ ВОДОРОДА В РЕАКТОРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

*И. И. Чернов, М. С. Стальцов, Б. А. Калинин, И. А. Богачев, Л. Ю. Гусева,
Ю. М. Гаспарян, В. С. Ефимов, А. А. Писарев*

НИЯУ МИФИ, Москва
E-mail: i_chernov@mail.ru

Освещены некоторые проблемы водорода в основных реакторных конструкционных материалах активных зон. Рассмотрены циркониевые сплавы, стали, ванадиевые сплавы, а также синергетическое действие водорода и гелия на радиационную стойкость. Отдельное внимание уделено собственным экспериментальным результатам по исследованию влияния химического состава и структурно-фазового состояния реакторных сталей и ванадиевых сплавов на захват и удержание водорода.

Введение

Водород является одной из причин деградации свойств конструкционных материалов ядерных реакторов и термоядерных реакторов будущего (ТЯР), приводя к сокращению срока службы их конструктивных элементов [1–6]. Наряду с водородом в реакторных конструкционных материалах накапливается значительное количество гелия, который совместно с водородом ухудшает эксплуатационные свойства материалов, при этом часто проявляется эффект синергизма [6–8].

Водород неизбежно присутствует во многих технологических и эксплуатационных процессах и значительно влияет на работоспособность конструктивных элементов. За редким исключением, водород всегда ухудшает механические свойства металлов, вызывая «водородную хрупкость». Отрицательный эффект от присутствия водорода сказывается при невысоких температурах, когда растворимость его в металлах мала; с ростом температуры влияние водорода, как правило, снижается за счет увеличения растворимости, хотя в некоторых случаях водородная хрупкость наблюдается и при высоких температурах.

Влияние водорода на различные свойства металлов и сплавов условно можно разделить на три основные группы проявлений [9].

- *Обратимое* водородное охрупчивание.
- *Образование* в сплавах новых водородосодержащих соединений (гидридов, CH_4 и др.), которые, во многих случаях приводят к *необратимому* водородному охрупчиванию.

• *Образование* в материалах несплошностей (включая отрицательную роль водорода в радиационном набухании реакторных конструкционных материалов).

Особенность поведения водорода в материалах – *стремление его к локализации*, что может привести к серьезным последствиям в поведении материалов в эксплуатационных условиях даже при *ничтожных* концентрациях водорода. Существуют две природы локализации водорода:

- даже в совершенной кристаллической структуре металла *энергетически не выгодно* равномерное распределение растворенного водорода, а выгодно *образование локализаций* (комплексов, кластеров и т. п.);
- *сегрегация водорода* в дефектах кристаллической структуры.

Отсюда следует *первый* практически важный вывод. Значимость *локализации* для поведения материалов при наличии водорода обусловлена тем, что именно дефекты кристаллов, их тип и свойства контролируют поведение конструкционных материалов в эксплуатационных условиях. Локальная концентрация водорода в дефектах структуры может превышать среднее значение до 10^4 раз, достигая в атомных пропорциях соотношения 1 ат. Ме / 1 ат. Н.

Адсорбция и абсорбция водорода на поверхности и в объеме материалов происходит *избирательно*, а именно – преимущественно в местах с *максимальной свободной энергией*: на дефектах структуры, участках выхода дислокаций и самих дислокациях, межкристаллитных границах, в плоскостях скольжения, в порах и пузырьках, на границах вторых фаз и других видов включений и т. п.

Второй практически важный вывод. В действительности, поведение материалов определяет водород, *локализованный в дефектах кристаллической структуры*, а его интегральная концентрация в металле (макроконцентрация) в общем случае ни о чем не свидетельствует, т. е. по макроконцентрации невозможно предсказать меру опасности водородной деградации.

В настоящее время основными реакторными конструкционными материалами являются циркониевые сплавы, стали различного класса, перспективными являются ванадиевые сплавы. Основными каналами накопления изотопов водорода в реакторных материалах являются [9]:

- водород, выделившийся при коррозионном взаимодействии металла с водой (ВВЭР);
- радиолиз воды (ВВЭР);
- окисление циркония (ВВЭР);
- водород, специально вводимый в первый контур для нейтрализации окисляющих радикалов (ВВЭР);
- разложение аммиака и гидразин нитрата, используемых на российских АЭС для обеспечения необходимого качества теплоносителя;
- диссоциация водорода, содержащегося в металле в молекулярном виде или в виде метана (CH_4);
- коррозия корпуса и других материалов первого контура по реакции $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$;
- трансмутационные реакции типа (*n, p*) (БР и ТЯР);
- излучение из плазмы (ТЯР).

В материалах реакторов на быстрых нейтронах и ТЯР наряду с водородом всегда присутствует гелий [1].

1. Водород в циркониевых сплавах

Водород в β -Zr растворяется в большом количестве (рис. 1); растворимость водорода в α -Zr при эвтектоидной температуре достигает 6,1 ат. %, а затем резко снижается и при комнатной температуре уже при содержании 0,0015 ат. % H наблюдаются гидриды циркония. Система Zr-H характеризуется наличием трех гидридов: γ -ZrH (ГЦТ), δ -ZrH₂ (ГЦК) и ε -ZrH₂ (ГЦТ). Равновесной (стабильной) фазой является δ -фаза.

Водород резко снижает пластичность циркониевых сплавов, причем с увеличением его концентрации снижение пластичности начинается при больших температурах (рис. 2).

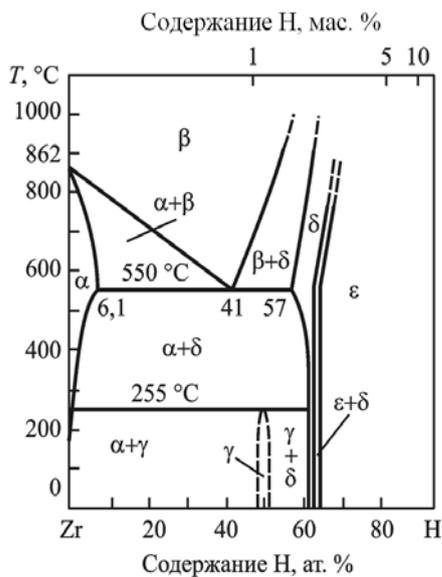


Рис. 1. Диаграмма состояния Zr-H [1]

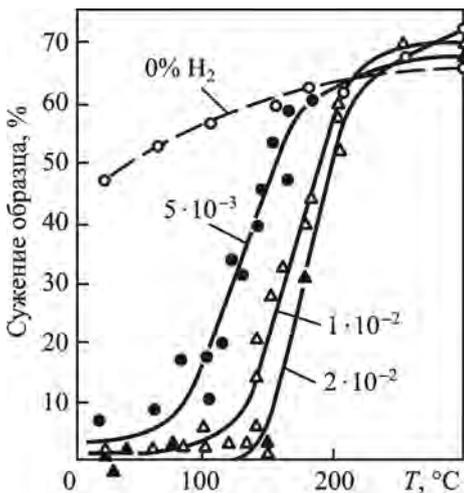
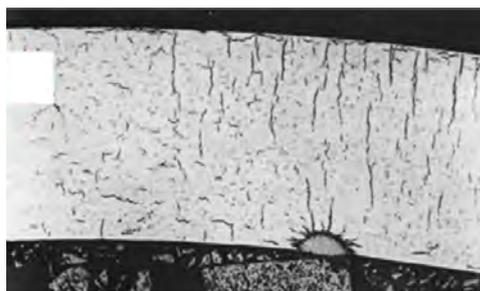


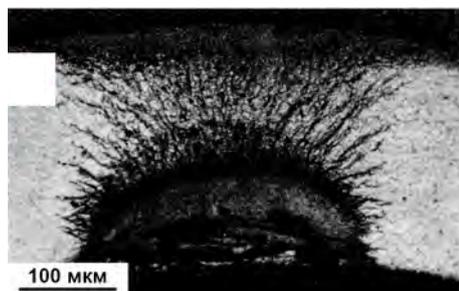
Рис. 2. Влияние температуры и содержания H₂ на пластичность при растяжении образцов циркалоя [1, 4]

Наибольшее охрупчивание циркониевых сплавов вызывают пластинчатые выделения гидридов, ориентированные перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений. В связи с этим был введен критерий отбраковки труб [1, 4]: $f_n = f_{45}/f_{\text{общ}}$, где f_{45} – число гидридных пластин с нормальными, ориентированными к радиусу трубы под углом более 45°, $f_{\text{общ}}$ – общее количество гидридов. У разных производителей $f_n = 0,1 \dots 0,3$.

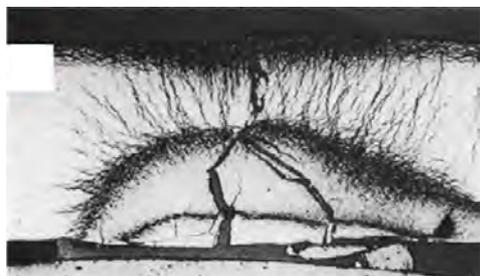
Наличие остаточной влаги внутри твэльной трубки вызывает локальное гидрирование, которое может привести к образованию сквозной трещины в оболочке (рис. 3).



а



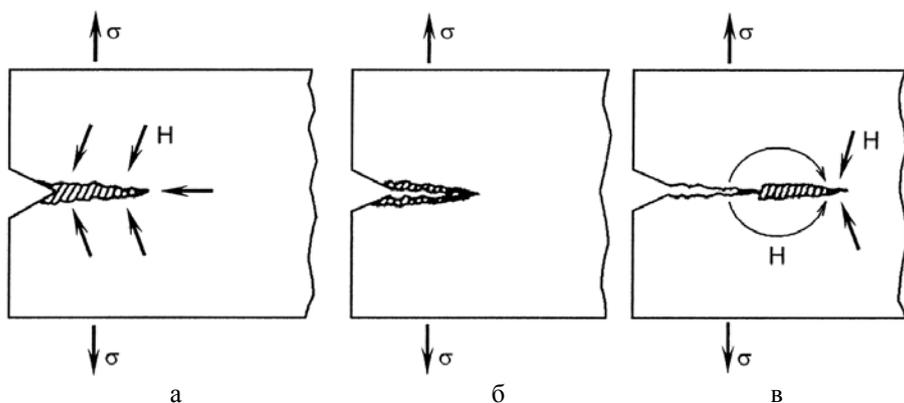
б



в

Рис. 3. Образование гидрида типа «солнечный взрыв» (*sunburst*) на внутренней поверхности оболочки твэла [1, 4]: начальный этап формирования гидрида (а), гидрид типа «солнечный взрыв» (б), образование сквозной трещины в оболочке твэла, вызванной гидридом (в)

Еще одно неприятное последствие наличия водорода в цирконии – замедленное гидридное растрескивание (ЗГР), схема развития которого представлено на рис. 4. Водород накапливается в вершине дефекта и при превышении его растворимости в цирконии образуется гидрид (рис. 4, а). Под действием действующих напряжений σ происходит формирование трещины в хрупком гидриде (рис. 4, б), однако затем она останавливается в вязком металле. Далее гидрид перерастворяется и водород вновь накапливается в вершине трещины (рис. 4, в), и этот процесс продолжается до образования сквозной трещины. Эффект ЗГР ускоряется при термоциклировании [1].



а

б

в

Рис. 4. Схема распространения трещины при ЗГР [1, 10, 11]: накопление водорода (а); растрескивание (б) и перерастворение гидрида (в)

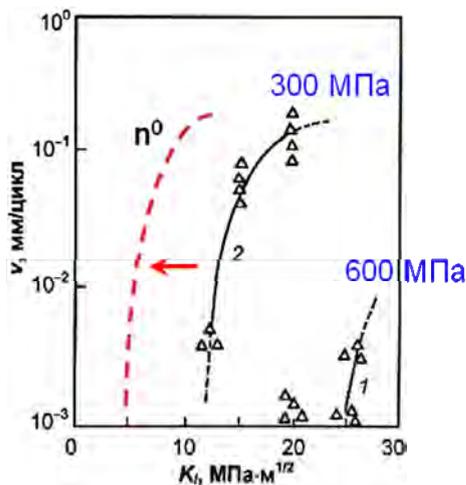


Рис. 5. Зависимость скорости развития трещины v от коэффициента интенсивности напряжений K_I в сплаве Zr–2,5 % Nb ($C_H = 0,01$ %): 1 – обычное состояние; 2 – повышенное «загрязнение» [1, 12]

Обычно такие напряжения редко встречаются в канальных трубах. Для развития трещины в материале с повышенным содержанием примесей σ составляет около 300 МПа. Именно такие условия могут возникнуть при изготовлении канальных труб в процессе холодного передела и, особенно, при заключительной операции правки. Нейтронное облучение еще больше уменьшает значение K_{II} (см. рис. 5).

Таким образом, ЗГР возможно при незначительных концентрациях водорода, но высоких напряжениях. Поэтому оно чаще происходит в начальный период эксплуатации, когда остаточные напряжения еще не прорелаксировали. После длительной эксплуатации, когда напряжения уже недостаточны для продвижения трещин, существует другая опасность – дальнейшее понижение трещиностойкости за счет накопления водорода и переориентации гидридов [1, 2, 4].

В связи с этим в настоящее время полагают, что охрупчивание за счет совместного действия облучения и накопленного водорода может стать *одним из факторов*, ограничивающих ресурс технологических каналов в реакторах типа CANDU и РБМК [1].

2. Водород в реакторных сталях

Охрупчивание перлитных сталей, используемых для корпусов реакторов, возможно не только под действием нейтронного облучения, но также и в результате наводороживания (рис. 6). Этот процесс может быть особенно заметным для корпусов без защитной плакировки из коррозионно-стойкой стали (некоторые корпуса реакторов ВВЭР-440) [9, 13]. Количество водорода, поглощаемого сталью, зависит от температуры облучения и возрастает с увеличением флюенса нейтронов [1]. *Радиационно-водородное охрупчивание пер-*

Развитие гидридной трещины носит пороговый характер (рис. 5). Начиная с некоторой величины коэффициента интенсивности напряжений K_I скорость роста трещины резко возрастает. Эта величина может быть названа *критическим коэффициентом интенсивности напряжений для гидридного растрескивания* K_{II} .

Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что K_{II} может существенно зависеть от состояния материала, в частности, от степени его чистоты. Если принять, что при производстве канальных труб CANDU и РБМК могут быть пропущены дефекты размером до $l = 100$ мкм, то, используя формулу $l = 0,39(K_{II}/\sigma)^2$ и данные рис. 5, можно вычислить, что для развития трещины нужны окружные напряжения

~600 МПа. Обычно такие напряжения редко встречаются в канальных трубах. Для развития трещины в материале с повышенным содержанием примесей σ составляет около 300 МПа. Именно такие условия могут возникнуть при изготовлении канальных труб в процессе холодного передела и, особенно, при заключительной операции правки. Нейтронное облучение еще больше уменьшает значение K_{II} (см. рис. 5).

Таким образом, ЗГР возможно при незначительных концентрациях водорода, но высоких напряжениях. Поэтому оно чаще происходит в начальный период эксплуатации, когда остаточные напряжения еще не прорелаксировали. После длительной эксплуатации, когда напряжения уже недостаточны для продвижения трещин, существует другая опасность – дальнейшее понижение трещиностойкости за счет накопления водорода и переориентации гидридов [1, 2, 4].

В связи с этим в настоящее время полагают, что охрупчивание за счет совместного действия облучения и накопленного водорода может стать *одним из факторов*, ограничивающих ресурс технологических каналов в реакторах типа CANDU и РБМК [1].

литных сталей наблюдается при $T_{\text{обл}} < 200$ °С и при концентрациях водорода более 4,5 ppm. Рабочие температуры корпусных сталей реакторов ВВЭР и др. лежат в интервале 250–340 °С. При этих температурах водород в основном выделяется из стали.

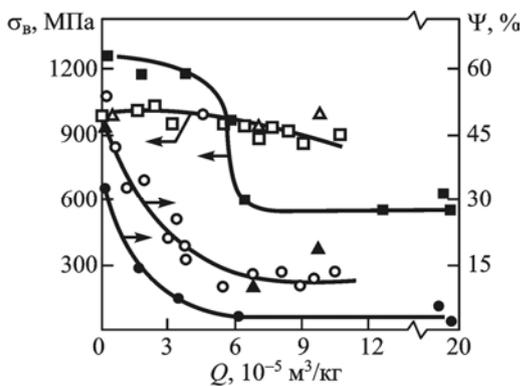


Рис. 6. Влияние температуры облучения и содержания водорода на прочность (\square , \blacksquare , \triangle) и пластичность (\circ , \bullet , \blacktriangle) стали 15X2MФА [1]: \circ , \square – без облучения; \bullet , \blacksquare – $T_{\text{обл}} = 100 \div 150$ °С, $\Phi_{\text{H}} = 2,5 \cdot 10^{24}$ м⁻²; \triangle , \blacktriangle – $T_{\text{обл}} = 300 \div 350$ °С, $\Phi_{\text{H}} = 1,5 \cdot 10^{24}$ м⁻²

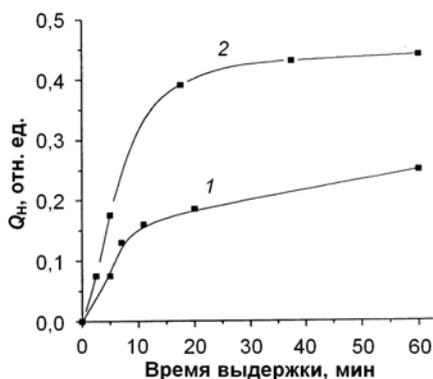


Рис. 7. Кинетика выделения при 300 °С «радиационного» (1) [$\Phi = 2,7 \cdot 10^{24}$ м⁻², $T_{\text{обл}} = 125$ °С] и электролитически введенного (2) водорода из стали 15X2MФА [9]

Водород в стали может находиться в двух различных состояниях [14]: *остаточный* (решеточный или «радиационный»: H_2 или H^0 и H^+); *диффузионно-подвижный* (насыщение H^+ или H^-). Радиационный водород *менее подвижен*, чем электролитический (рис. 7), поскольку находится в *более глубоких ловушках*.

Наиболее опасным с точки зрения изменения свойств материала является более подвижный водород H^- . Он имеет устойчивую электронную (двух электронную) оболочку (как гелий). Распределение электронной плотности имеет форму гантели, легко «перетекающей» даже через сравнительно высокие потенциальные барьеры. Наличие в металле свободного электронного газа обеспечивает этому иону длительное существование [14]. Как и в сплавах циркония, в сталях водород диффундирует в области растягивающих напряжений и пониженных температур.

Водород взаимодействует с радиационными дефектами и *стабилизирует* их, т. е. препятствует отжигу радиационных дефектов. Это означает, что циклическая термоводородная обработка облученных образцов стали может приводить к необратимому изменению комплекса механических свойств, а именно – заметному снижению относительного удлинения, микротвердости, прочностных характеристик.

Наряду с традиционными ловушками (дислокации, межфазные границы и т. п.) для водорода, в облученной стали ловушками являются [15–21]: ради-

ационные дефекты (вакансии, вакансионные кластеры и дислокационные петли, вакансионные поры):

- вакансии и мелкие *каскадные вакансионные кластеры* (КВК),
- водород, препятствуя диссоциации КВК, может увеличить время их жизни в *десятки* раз,
- доля водорода, удерживаемая кластерами, может существенно (на *два порядка*) превосходить долю, удерживаемую петлями Франка и дислокациями (на уровне 1000 *appm*);
- гелий (гелий-вакансионные кластеры типа He_mV_n , пузырьки и/или гелий-наполненные поры) – за 40 лет в стали X18H10T выгородки ВВЭР-1000 накапливается ~ 1000 *appm* гелия.

Кроме этого, накопление водорода в стали существенно зависит от типа кристаллической решетки, наличия легирующих и примесных (углерод, азот и др.) элементов, структурно-фазового состояния стали. Примеры, приведенные на рис. 8 и 9, подтверждают последнее.

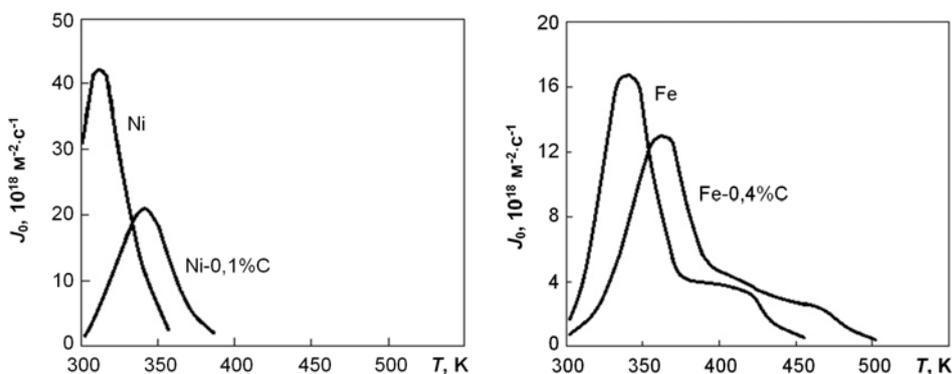


Рис. 8. ТДС спектры образцов, имплантированных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 100 К до дозы 10^{19} м^{-2} [22]

При низкотемпературном облучении (100 К) наличие растворенного углерода сдвигает температуру пиков ТДС в область более высоких температур, причем количество захваченных частиц изменяется незначительно (см. рис. 8). При облучении при комнатной температуре (280 К) количество захваченного дейтерия существенно возрастает при добавлении углерода в Ni и Fe, причем максимальное количество газа захватывается в конструкционных сталях (см. рис. 9). При этом как влияние углерода в Ni и Fe, так и легирующих элементов в конструкционных сталях, на положение пиков ТДС незначительно. У ГЦК материалов спектры простые, в то время как в ОЦК сплавах наблюдаются спектры ТДС со множеством пиков. По известной методике вычислено [22], что в системе Ni-C повышение содержания углерода N_C от 0,01 до 0,1 % приводит к увеличению энергии активации газовыделения от 0,45 до 0,55 эВ, а в сплавах Fe-C изменение N_C от 0,004 до 0,4 % почти не влияет на энергию активации газовыделения ($E \approx 0,68$ эВ).

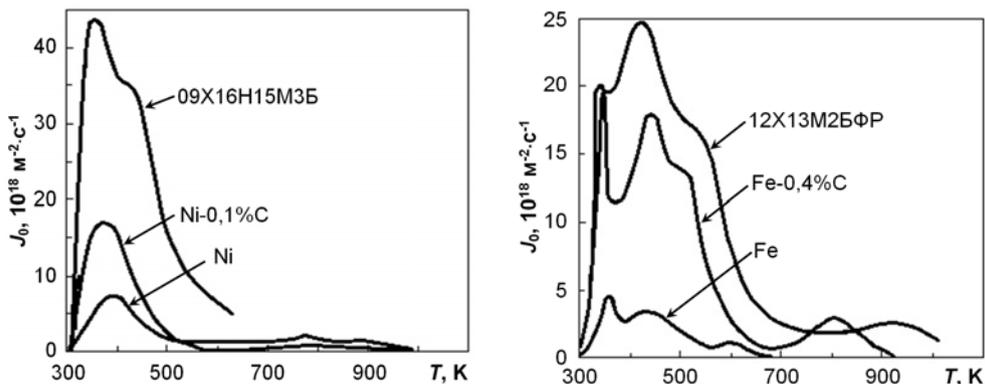


Рис. 9. ТДС спектры образцов, имплантированных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 280 К до дозы $3,7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ [22]

Что касается хромистых сталей, следует отметить четыре важных положения [9, 23, 24].

- Диффузионная подвижность водорода в феррите (по тетраэдрическим пустотам) на порядки больше подвижности в аустените (по октаэдрическим пустотам).
- Водорода инициирует зарождение усталостных трещин на границах мартенситных пластин, снижает сопротивление росту трещины.
- Для охрупчивания (междузеренного разрушения) дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей требуется большая концентрация водорода (10–12 *wppm*) по сравнению с матричной сталью (1–2 *wppm*) [24].
- С ростом температуры испытаний влияние водорода снижается, но водород удерживается в стали даже после испытаний при 350 °С.

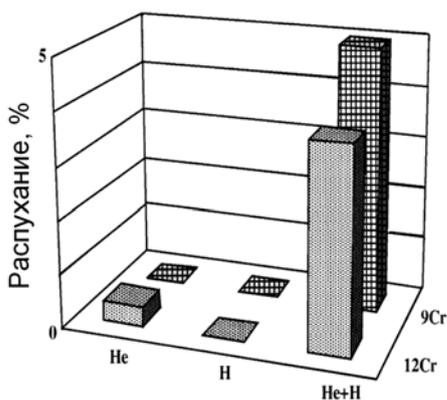


Рис. 10. Влияние водорода и гелия на распухание 9 и 12 %-ных хромистых, облученных ионами Fe^{3+} -10,5 МэВ, He^+ -1,05 МэВ, H^+ -0,38 МэВ до 50 сна при 510 °С [8]

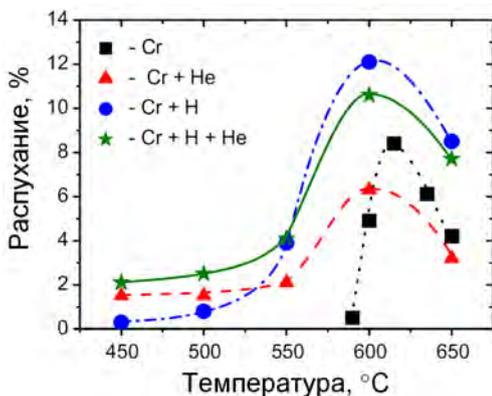


Рис. 11. Температурная зависимость распухания аустенитной стали X18H10T, облученной ионами Cr^{3+} -1,8 МэВ, He^+ -40 кэВ, H^+ -20 кэВ до 50 сна [25]

Водород и гелий проявляют синергетический эффект в радиационной стойкости сталей, в частности, в радиационном распухании. Если гелий и водород по отдельности незначительно влияют на распухание, то их совместное введение приводит к катастрофическому возрастанию радиационного распухания хромистых сталей (рис. 10). При этом минимальное распухание в области температурного максимума распухания установлено для ДУО стали (менее 0,01 % при 510 °С) [8].

В аустенитной стали X18H10T влияние водорода и совместное влияние водорода и гелия на радиационное распухание не столь катастрофично, однако гелий и водород как отдельно, так и совместно расширяют температурный интервал распухания (рис. 11).

3. Водород в ванадиевых сплавах

Ванадиевые малоактивируемые сплавы системы V-Ti-Cr являются перспективными конструкционными материалами будущих термоядерных реакторов типа *DEMO*. Снижение относительного удлинения сплавов системы V-Ti-Cr в атмосфере водорода ($P = 0,1$ кПа) начинается при концентрации 360 *ppm* H₂ [26]. Одним из механизмов охрупчивания ванадия и его сплавов при высоких концентрациях водорода (от 4 до 12 %) является образование хрупких гидридов в тройных точках стыка зерен на фоне водородного упрочнения матрицы [27]. Охрупчивание усиливается при совместном действии водорода и кислорода (синергетический эффект) [28]. Неприятным является тот факт, что водород распределяется весьма неравномерно вследствие неоднородностей в структурно-фазовом состоянии. Это способствует локальному образованию гидридов [29].

При нейтронном облучении поведение H₂ в сплавах ванадия зависит от их состава. Легирующие элементы усиливают эффект упрочнения, но снижают эффективность влияния водорода на механические свойства сплава [9]. Предварительное облучение ионами гелия приводит к увеличению величины захвата водорода при последующей его имплантации (насыщении) [30, 31]. Тройное облучение Ni⁺ (12 МэВ) + He⁺ (1 МэВ) + H⁺ (350 кэВ) вызывает наиболее сильное распухание (рост пор), что свидетельствует об усилении захвата водорода в порах в присутствии гелия (рис. 12). При этом, как видно на рис. 12, б, хром с титаном существенно снижают распухание ванадиевых сплавов.

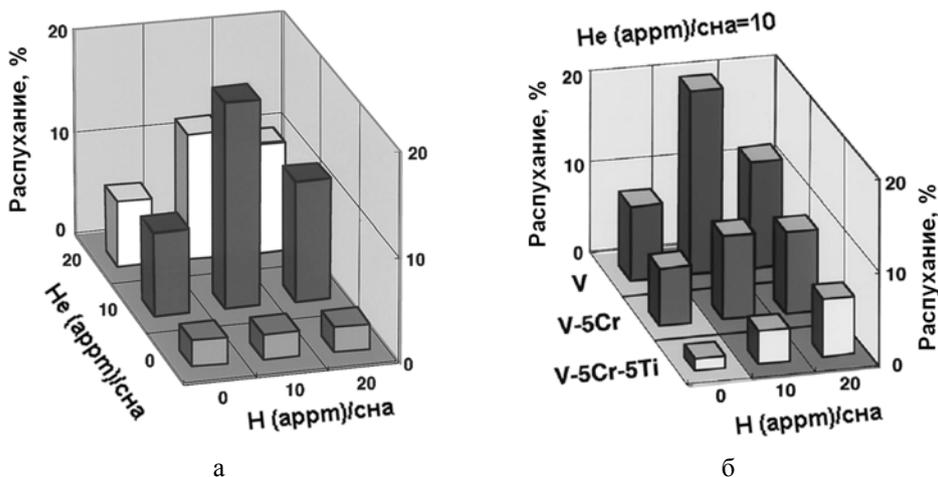


Рис. 12. Влияние водорода и гелия на радиационное распухание чистого ванадия (а) и ванадия и его сплавов (б), облученных ионами Ni^{3+} -12 МэВ, He^+ -1 МэВ, H^+ -0,35 МэВ до 30 сна при 600 °С [7]

4. Влияние химического состава и структурно-фазового состояния материалов на удержание водорода

Таким образом, с точки зрения отрицательного влияния водорода на свойства реакторных конструкционных материалов важное значение имеет образование, захват и удержание водорода в них. Как показано выше, это во многом определяется видом кристаллической структуры, химическим составом и структурно-фазовым состоянием материалов. В связи с этим нами проведен цикл работ по исследованию влияния указанных факторов на удержание водорода, введенного разными способами в реакторные ОЦК и ГЦК стали и модельные ванадиевые сплавы.

Изучены ферритно-мартенситные стали ЭП-450, ЭП-450-ДУО, ЭП-900, аустенитные стали ЧС-68 и X18Н10Т, ванадиевые сплавы V-(0,5÷10)Ti, V-4W, V-1Zr (в мас. %). Стали были после штатных термообработок, ванадиевые сплавы – после отжига при 1000 °С, 1 ч. Электрополированные образцы насыщались водородом двумя способами: в автоклаве в течение 2000 ч при 350 °С и давлении подаваемого водорода 16,8 МПа; облучением ионами H^+ с энергией $E = 40$ кэВ при $T_{обл} = 20$ °С до $D = 5 \cdot 10^{20} H^+/m^2$, а также последовательно (He^+ с $E = 40$ кэВ, $T_{обл} = 20$ °С и 650 °С, $D = 5 \cdot 10^{20} H^+/m^2$) + H^+ с $E = 25$ кэВ при $T_{обл} = 20$ °С до $D = 5 \cdot 10^{20} H^+/m^2$. Часть образцов имплантирована ионами D^{3+} с $E = 10$ кэВ при 20 °С до $D = 1 \cdot 10^{21} D/m^2$.

Закономерности захвата, удержания и выделения водорода изучались методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) при равномерном нагреве со скоростью 2 К/с. Абсолютное количество водорода в образцах определялось методом восстановительного плавления в газоанализаторе модели RHEN-602.

Как видно на рис. 13, а, в ферритно-мартенситной ДУО стали, изготовленной горячей экструзией (ГЭ), накапливается в два раза больше водорода (интегральное накопление $\sim 10^{21} m^{-2}$), чем в стали, полученной прокаткой

($\sim 4,6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$). В стали ЭП-450, изготовленной спарк-плазменным спеканием (СПС) без добавки Y_2O_3 , содержание водорода составляет около $7,7 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$, т. е. в 1,7 раз выше, чем в прокатанной стали, а добавка Y_2O_3 увеличивает содержание водорода до $\sim 9,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ (рис. 13, б). Таким образом, структурно-фазовое состояние стали и наличие дисперсных наночастиц Y_2O_3 существенно влияют на количество удерживаемого водорода.

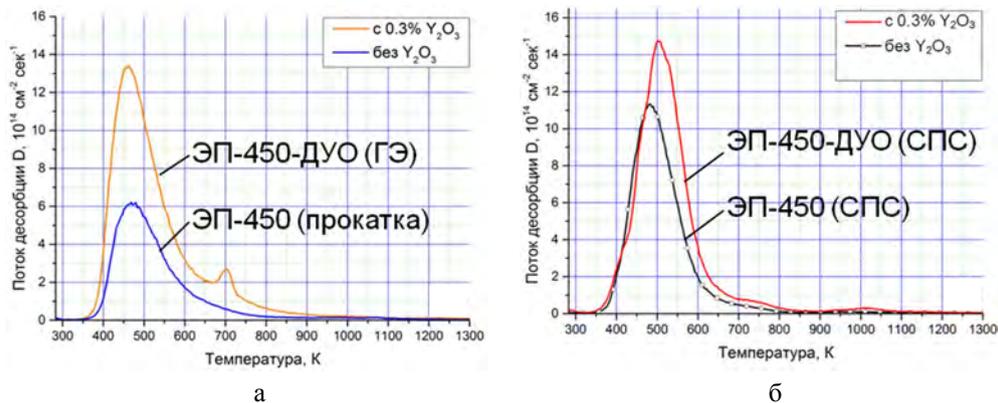


Рис. 13. ТДС спектры водорода из образцов стали ЭП-450, изготовленной разными способами, облученных ионами D^{3+} с энергией 10 кэВ (3,3 кэВ/D) до $10^{25} \text{ D}^+/\text{м}^2$ при комнатной температуре

Измерение абсолютного количества водорода в сталях в газоанализаторе *RHEN-602* показало, что, как и при ТДС исследованиях, максимальное количество водорода удерживается в стали ЭП-450-ДУО, изготовленной горячей экструзией (табл. 1). Видно также, что в аустенитной стали ЧС-68 удерживается значительно больше водорода, чем в ферритно-мартенситных сталях ЭП-450 и ЭП-450-ДУО (СПС).

Таблица 1

Содержание водорода в ферритно-мартенситной стали ЭП-450, изготовленной по разной технологии, и аустенитной стали ЧС-68, облученных ионами H^+ -40 кэВ при 20 °С до $5 \cdot 10^{20} \text{ H}^+/\text{м}^2$

| Сталь | ЭП-450 | ЭП-450-ДУО (ГЭ) | ЭП-450-ДУО (СПС) | ЧС-68 |
|--|--------|-----------------|------------------|-------|
| Массовая доля водорода, 10 ⁻⁴ % | 2,5 | 26,9 | 4,1 | 14,4 |

В табл. 2 приведены данные по удержанию водорода в ферритно-мартенситной стали ЭП-900 и аустенитной стали Х18Н10Т при последовательном облучении ионами He^+ и H^+ . Обращает на себя внимание несколько обстоятельств. В обеих сталях при облучении только ионами H^+ содержание водорода примерно одинаково. В ОЦК стали гелий-вакансионные комплексы являются сильными ловушками для водорода, а образовавшиеся при больших температурах гелиевые пузырьки менее эффективны как ловушки водорода. В ГЦК стали с уменьшением давления в гелиевых пузырьках (с образованием

все более крупных пузырьков с увеличением $T_{\text{обл}}$ количество захваченного водорода непрерывно возрастает, и максимальное количество водорода захватывается в структуре с крупными доравновесными пузырьками.

Таблица 2

Содержание водорода в ферритно-мартенситной стали ЭП-900 и аустенитной стали Х18Н10Т, облученных ионами He^+ -40 кэВ при 300–650 °С до $5 \cdot 10^{20} \text{He}^+/\text{м}^2$ + H^+ -25 кэВ при 20 °С до $5 \cdot 10^{20} \text{H}^+/\text{м}^2$ (газоанализатор *RHEN-602*)

| Материал | $T_{\text{обл}}$ ионами He^+ , °С | Характер гелиевых пузырьков | Массовая доля водорода, 10^{-4} % |
|----------|--|---|-------------------------------------|
| ЭП-900 | Без облучения | <i>Пузырьков нет</i> | 8,9 |
| | 300 | Гелий-вакансионные типа He_mV_n | 14,0 |
| | 420 | Возможно мельчайшие сверхравновесные пузырьки | 7,7 |
| | 500 | Сверхравновесные пузырьки | 8,2 |
| | 650 | Доравновесные пузырьки | 9,8 |
| Х18Н10Т | Без облучения | <i>Пузырьков нет</i> | 8,3 |
| | 300 | Гелий-вакансионные типа He_mV_n | 18,9 |
| | 420 | Мельчайшие сверхравновесные пузырьки | 20,5 |
| | 500 | Сверхравновесные пузырьки | 23,4 |
| | 650 | Доравновесные пузырьки | 38,8 |

При изучении методом ТДС сплавов V–Ti, насыщенных водородом в автоклаве, установлено, что в спектрах ТДС присутствуют два пика: низкотемпературный пик *I* в интервале 780÷790 К, высота которого *зависит*, а положение по температурной шкале *не зависит* от состава сплава; высокотемпературный пик *II* при 870÷880 К, интенсивность и положение на температурной шкале которого *определяются составом сплава* (рис. 14).

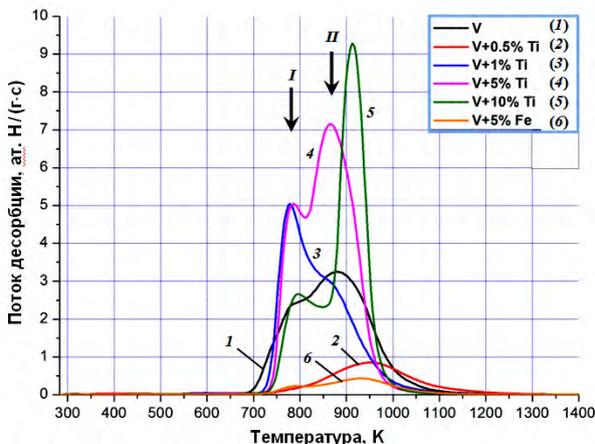


Рис. 14. ТДС спектры ванадия и его сплавов в титане, насыщенных водородом в автоклаве. Скорость равномерного нагрева 2 К/с

Увеличение содержания Ti приводит к изменению интенсивностей пиков. Титан в количестве 0,5 мас. % практически *не изменяет* соотношение высот пиков I и II; 1 % Ti *увеличивает* высоту пика I и *подавляет* интенсивность пика II; 5 и 10 % Ti наоборот – *уменьшают* высоту пика I и *увеличивают* интенсивность пика II, причем с изменением содержания Ti от 5 до 10 % этот эффект более заметен. Таким образом, можно заключить, что влияние Ti на интенсивности пиков ТДС и положение пика II немонотонное.

Наличие двух пиков газовыделения в спектрах ТДС свидетельствует о существовании двух типов основных ловушек для водорода, введенного в образцы в автоклаве *без радиационного повреждения структуры*. Поскольку положение пика I на температурной шкале не зависит от химического состава материала, в интервале 780–790 К ловушками для водорода являются такие дефекты, на энергию связи которых с водородом и их водородоемкость не влияет присутствие атомов легирующих элементов в твердом растворе. Так как гидриды ванадия растворяются уже с температур ~270 К [32], такими ловушками могут быть термические вакансии [33], дислокации, границы зерен и двойников, несплошности и другие дефекты, с которыми атомы водорода имеют положительную энергию связи (табл. 3).

Таблица 3

Энергия связи водорода с различными дефектами, эВ [34]

| H-V | H- V_m ($m > 4$) | H-дислокация | H-пора | H-гелиевый пузырек |
|-----------|----------------------|--------------|--------|--------------------|
| 0,45–0,53 | 0,71–0,90 | 0,24–0,62 | 0,78 | 0,75–0,78 |

То, что интенсивность (высота) пика I зависит от содержания Ti, может свидетельствовать о том, что атомы Ti изменяют концентрацию данного типа ловушек и/или энергию связи их с атомами водорода. Ловушки второго типа являются более эффективными ловушками для водорода. При этом как интенсивность, так и положение на температурной шкале пика II определяются концентрацией Ti, причем влияние на них содержания Ti, как и влияние на количество удерживаемого водорода (рис. 15), немонотонное. Можно предположить, что наряду с захватом водорода в ловушках первого типа, он удерживается в гидридах титана или комплексных гидридах типа $Ti_{1-x}V_xH_y$, либо в γ -гидридах титана TiH_2 , поскольку стандартная энтальпия образования гидрида Ti *значительно меньше* (–144,4 кДж/моль), чем гидридов ванадия (–39,9 кДж/моль) [35, 36], температура распада γ -гидрида (~870 К [32]) *совпадает* с температурой пика II.

На рис. 15 видно, что наличие в сплаве 0,5 % Ti почти в 3 раза уменьшает содержание водорода по сравнению с захватом его в ванадии; при 1 % Ti восстанавливается количество захваченного водорода; при 5 % Ti наблюдается максимальное содержание водорода; при 10 % Ti количество удерживаемого водорода снижается. При этом зависимость абсолютного количества захваченного водорода от содержания Ti, определенное в RHEN-602, в точности повторяет зависимость, полученную методом ТДС. Такую зависимость можно объяснить следующим образом. Титан в количестве 0,5 мас. % (0,53 ат. %)

не участвует в формировании гидридов, а расходуется на связывание кислорода и азота, содержание которых в ванадии в сумме составили 0,58 ат. %, т. к. стандартные энтальпия образования γ -гидрида TiH_2 существенно (в разы) выше, а энтропия образования меньше, чем оксидов и нитрида титана [37].

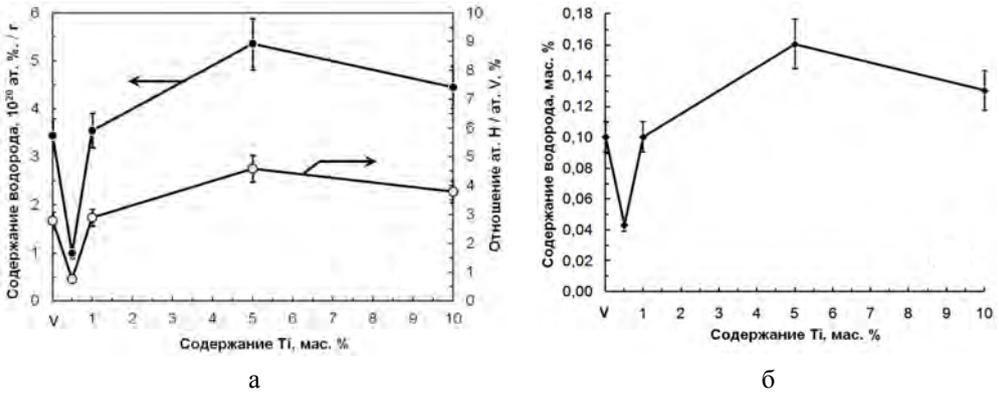


Рис. 15. Зависимость количества захваченного водорода от содержания титана, определенное методом ТДС (а) и в газоанализаторе *RHEN-602* (б)

С увеличением содержания Ti до 1 и 5 % количество удерживаемого водорода снова возрастает, поскольку лишь часть Ti участвует в образовании оксидов и нитридов, а остальная часть Ti формирует гидриды, температура распада которых ~ 870 К. При содержании ~ 10 % Ti ванадий начинает отбирать часть электронной плотности у Ti [38]. Следовательно, снижение электронной плотности атомов титана приводит к меньшему количеству формируемых им гидридов и соответственному снижению количества удерживаемого сплавом $V-10$ % Ti водорода.

Точно такие же закономерности удержания водорода в зависимости от концентрации Ti в V наблюдаются и при ионном внедрении водорода: минимальная концентрация водорода в сплаве $V-0,5\%$ Ti , максимальная – в сплаве $V-5\%$ Ti независимо от комбинирования вида ионов (табл. 4). При этом предварительное облучение ионами He^+ при 20 °С при увеличивает, а создание гелиевой пористости облучением ионами He^+ при 650 °С еще больше увеличивает (в направлениях стрелок в табл. 4) количество захваченного водорода.

Таблица 4

Содержание водорода в ванадии и сплавах $V-Ti$, ppm (*RHEN-602*)

| Материал | Облучение | | |
|----------|---------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | H^+ | He^+ (20 °С) + H^+ (20 °С) | He^+ (650 °С) + H^+ (20 °С) |
| V | 11 ± 2 | $13 \pm 2 \Rightarrow$ | 16 ± 3 |
| V-0,5%Ti | $2,0 \pm 0,4$ | $4,0 \pm 0,8 \Rightarrow$ | 9 ± 2 |
| V-1%Ti | 12 ± 2 | $16 \pm 3 \Rightarrow$ | 18 ± 4 |
| V-5%Ti | 16 ± 3 | $20 \pm 4 \Rightarrow$ | 29 ± 6 |
| V-10%Ti | 14 ± 3 | $18 \pm 4 \Rightarrow$ | 20 ± 4 |

В отличие от диффузионного насыщения водородом в автоклаве (см. рис. 14), при ионном внедрении водорода низкотемпературный пик при ~ 785 К отсутствует (рис. 16), но присутствуют высокотемпературные пики в интервале 880–1090 К (табл. 5). Расчет площадей спектров ТДС показал, что при облучении в последовательности $\text{He}^+ + \text{H}^+$ в сплаве V–4% W в 1,4 раза, а в сплаве V–1% Zr в 2,2 раза удерживается больше водорода, чем в ванадии.

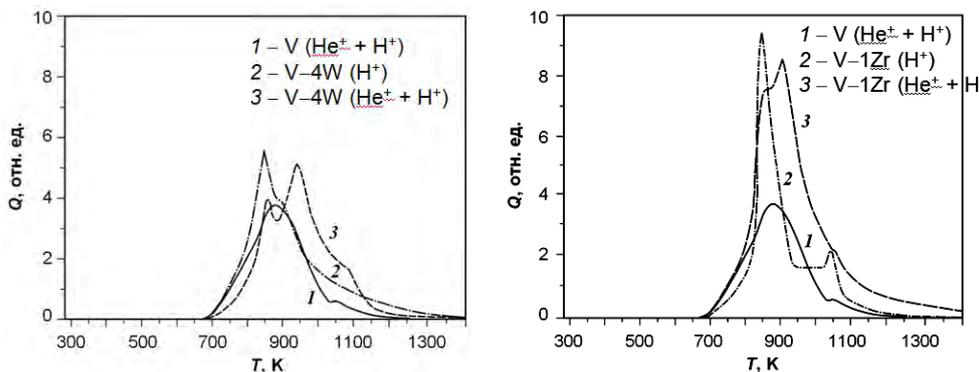


Рис. 16. Спектры ТДС водорода из V и его сплавов. Гелий имплантирован при 650°C

Таблица 5

Температуры пиков ТДС водорода V и его сплавов, насыщенных водородом разными способами, К

| Пик | V | | V–4W | | V–1Ti | | V–1Zr | |
|-----------------------|--------------|----------------------------|---------------|----------------------------|-------------|---|---------------|----------------------------|
| Автоклавное насыщение | | | | | | | | |
| I | 785 ± 5 | | – | – | 785 ± 5 | | – | – |
| II | 875 ± 5 | | – | – | 875 ± 5 | | – | – |
| III | – | – | – | – | – | – | – | – |
| IV | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Ионное облучение | | | | | | | | |
| | H^+ | $\text{He}^+ + \text{H}^+$ | H^+ | $\text{He}^+ + \text{H}^+$ | – | – | H^+ | $\text{He}^+ + \text{H}^+$ |
| I | – | – | – | – | – | – | – | – |
| II | – | 880 ± 10 | 850 ± 10 | 860 ± 10 | – | – | 850 ± 10 | 860 ± 10 |
| III | – | – | 900 ± 10 | 940 ± 10 | – | – | – | 905 ± 10 |
| IV | – | 1050 ± 10 | 1070 ± 10 | 1090 ± 10 | – | – | 1050 ± 10 | 1050 ± 10 |

В табл. 6 приведены энергии активации десорбции водорода в пиках ТДС, рассчитанные с использованием формулы Редхеда [39]:

$$E = RT_p \left(\ln \frac{T_p v_1}{\beta} + \ln \frac{1}{\ln \frac{T_p v_1}{2\beta}} \right),$$

где T_p – температура пика, К; ν_1 – частота, принятая равной 10^{13} с^{-1} ; β – скорость равномерного нагрева.

Таблица 6

Энергия активации десорбции водорода в пиках ТДС, эВ

| Пик | V | | V-4W | | V-1Ti | | V-1Zr | |
|-----------------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|-----------|---|----------------|----------------------------------|
| Автоклавное насыщение | | | | | | | | |
| I | 2,2 ± 0,1 | | – | – | 2,2 ± 0,1 | | – | – |
| II | 2,5 ± 0,1 | | – | – | 2,5 ± 0,1 | | – | – |
| III | – | – | – | – | – | – | – | – |
| IV | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Ионное облучение | | | | | | | | |
| | H ⁺ | He ⁺ + H ⁺ | H ⁺ | He ⁺ + H ⁺ | – | – | H ⁺ | He ⁺ + H ⁺ |
| I | – | – | – | – | – | – | – | – |
| II | – | 2,5 ± 0,1 | 2,4 ± 0,1 | 2,4 ± 0,1 | – | – | 2,4 ± 0,1 | 2,4 ± 0,1 |
| III | – | – | 2,5 ± 0,1 | 2,6 ± 0,1 | – | – | – | 2,5 ± 0,1 |
| IV | – | 3,0 ± 0,2 | 3,0 ± 0,2 | 3,4 ± 0,2 | – | – | 3,0 ± 0,2 | 3,0 ± 0,2 |

В целом, как видно в табл. 6, энергия активации радиационно-введенного водорода (решеточный) выше, чем введенного в автоклаве (диффузионно-подвижный)

Выводы

На основе приведенных экспериментальных данных по влиянию водорода на некоторые эксплуатационные свойства реакторных конструкционных материалов, а также данных по влиянию химического состава и структурно-фазового состояния реакторных сталей и ванадиевых сплавов на захват и удержание водорода можно сделать следующие выводы

1. В реакторных материалах поведение водорода обусловлено накоплением радиационных дефектов и трансмутационных элементов, особенно гелия. Во многих случаях водород в присутствии гелия ведет себя как газ, усиливающий радиационное воздействие на микроструктуру и свойства материалов.

2. При относительно невысоких температурах водород вызывает охрупчивание циркониевых сплавов (гидридное охрупчивание) и корпусных сталей (ослабление сил межатомной связи, стабилизация радиационных дефектов).

3. Повреждающее облучение с одновременным введением гелия и водорода вызывает катастрофическое распухание хромистых сталей и ванадиевых сплавов (ОЦК материалы). Эффект менее заметен для аустенитной стали.

4. Показано, что в ферритно-мартенситной ЭП-450-ДУО стали захватывается и удерживается значительно больше водорода, чем в матричной стали ЭП-450.

5. Установлено, что на количество удерживаемого водорода существенное влияние оказывает тип кристаллической решетки материала: при идентичных условиях введения водорода в аустенитных сталях аккумулируется значительно больше водорода, чем в ферритно-мартенситных сталях.

6. Обнаружено, что предварительно созданные гелиевые пузырьки в аустенитной стали являются эффективными ловушками для водорода, причем с уменьшением давления в пузырьках (с ростом их размера) количество удерживаемого водорода возрастает. Гелиевые поры в ферритно-мартенситной стали значительно менее эффективны для удержания водорода.

7. Легирование ванадия вольфрамом, цирконием, титаном увеличивает количество удерживаемого водорода, внедренного в сплавы ионным облучением.

8. Установлено, что концентрация титана в ванадии немонотонно влияет на удержание водорода, введенного в сплавы ванадия как в автоклаве, так и ионной имплантацией. Минимальное количество водорода захватывается в сплаве с 0,5 % Ti, максимальное в сплаве с 5 % Ti, а в сплаве с 10 % Ti количество удерживаемого водорода снова снижается. Дано физическое объяснение такой немонотонной зависимости удерживаемого водорода от содержания титана в ванадиевых сплавах.

6. Энергия активации выделения радиационно-введенного водорода (решеточный водород) выше, чем введенного в автоклаве без радиационного повреждения структуры (диффузионно-подвижный водород).

Список литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. / Под общей ред. Б. А. Калина. Том 6. Конструкционные материалы ядерной техники / Б. А. Калинин, П. А. Платонов, Ю. В. Тузов и др. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 736 с.

2. Koutsky J., Kocik J. Radiation Damage of Structural Materials (Materials Science Monographs, v. 79). – Amsterdam: Elsevier, 1994. 361 pp.

3. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 336 с.

4. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.

5. Шмаков А. А. Атомная техника за рубежом, 2000, № 8, с. 16–20.

6. Неклюдов И. М., Толстолицкая Г. Д. ВАНТ. Серия ФРП и РМ, 2003, № 3, с. 3–14.

7. Sekimura N., Iwai Y., Arai Y. et al. J. Nucl. Mater., 2000, v. 283–287, p. 224–228.

8. Tanaka T., Oka K., Ohnuki S. et al. J. Nucl. Mater., 2004, v. 329–333, p. 294–298.

9. Калинин Б. А., Калашников А. Н., Чернов И. И., Шмаков А. А. В сб.: Докл. 7-й Междунар. школы молодых ученых и специалистов INISM'11 JUNIOR (г. Звенигород, 24–26 октября 2011 г.). – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2012, с. 10–54.

10. Кобылянский Г. П., Новоселов А. Е. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе. Справочные материалы по реакторному материаловедению. – Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996. 175 с.

11. Никулин С. А., Маркелов В. А., Фатеев Б. М. и др. Цирконий в атомной промышленности. М.: ЦНИИАтоминформ, 1989. Вып. 17. 36 с.

12. Шмаков А. А., Калинин Б. А., Иолтуховский А. Г. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2003, № 8, с. 35–40.
13. Krasikov E. J. *Nucl. Mater.*, 2000, v. 283–287, part 1, p. 846–848.
14. Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д. *Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления*. – Киев: Наук. думка, 1991. 272 с.
15. Wilson K. L., Baskes M. I. *J. Nucl. Mater.*, 1978, v. 76&77, p. 291–295.
16. Wilson K. L., Pontau A. E., Haggmark L. G. et al. *J. Nucl. Mater.*, 1981, v. 103–104, p. 493–497.
17. Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шиляев Б. А. и др. *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*, 2003, № 3, с. 47–50.
18. Zaluzhnyi A. G., Suvorov A. L., Uspenski D. M. In: *Abstracts of 10th Internat. Conf. on Fusion Reactor Materials, October 14–19, 2001, Baden-Baden, Germany*, p. 335.
19. Ружицкий В. В., Карпов С. А., Неклюдов И. М. и др. *ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ*, 2003, № 3, с. 167–169.
20. Неклюдов И. М., Шиляев Б. А., Воеводин В. Н., Шепелев А. Г. В сб.: *Труды XVI Междунар. конф. по физике радиационных повреждений (сентябрь 2004 г., Алушта)*, 2004, с. 381–383.
21. Толстолицкая Г. Д., Ружицкий В. В., Копанец И. Е. *ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ*, 2004, № 3, с. 3–9.
22. Бандурко В. В., Писарев А. А., Чернов И. И. *Изв. АН СССР. Сер.: Физическая*, 1990, т. 54, № 7, с. 1411–1413.
23. Beghini M., Benamati G., Bertini L., Valentini R. *J. Nucl. Mater.*, 1998, v. 258–263, p. 1295–1299.
24. Lee J. S., Kimura A., Ukai S., Fujiwara M. *J. Nucl. Mater.*, 2004, v. 329–333, p. 1122–1126.
25. Borodin O. V., Bryk V. V., Kalchenko A. S. et al. *J. Nucl. Mater.*, 2013, v. 442, p. S817–S820.
26. Natesan K., Soppet W. K. *J. Nucl. Mater.*, 2000, v. 283–287, p. 1316–1321.
27. Aoyagi K., Torres E. P., Suda T., Ohnuki S. *J. Nucl. Mater.*, 2000, v. 283–287, p. 876–879.
28. Chen Jiming, Xu Zengyu, Yang Lin. *J. Nucl. Mater.*, 2002, v. 307–311, p. 566–570.
29. Torres P., Aoyagi K., Suda T. et al. *J. Nucl. Mater.*, 2002, v. 307–311, p. 625–629.
30. Pickraux S. T., Bottiger J., Rud N. *J. Nucl. Mater.*, 1976, v. 63, p. 110–114.
31. Yuji Hatano, Yoshiyasu Nanjo, Ryo Hayakawa, Kuniaki Watanabe. *J. Nucl. Mater.*, 2000, v. 283–287, p. 868–871.
32. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. *Структура и свойства металлов и сплавов: Кристаллическая структура металлов и сплавов / Справочник*. – Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
33. Li-Jiang Gui, Yue-Lin Liu, Wei-Tian Wang et al. *J. Nucl. Mater.*, 2013, v. 442, p. S688–S693.

34. Чернов И. И., Калин Б. А., Стальцов М. С. В сб.: Докл. 4-й Международ. конф. и 6-й Международ. школы молодых ученых и специалистов ИИИМ'10 (г. Воронеж, 24–26 июля 2010 г.). – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2011, с. 109–112.

35. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. – Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1995. 1885 pp.

36. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. In: Proc. of NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides (Katsiveli, Yalta, Ukraine, 2–8 September 1999) (NATO Science Series II). – Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 255–264.

37. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С. Равновесные превращения металлургических реакций: Справочник. – М.: Металлургия, 1975. 416 с.

38. Вотинов С. Н., Колотушкин В. П., Парфенов А. А. Атомная наука и промышленность (<http://bus.znate.ru/docs/index-27154.html?page=3>).

39. Oku D., Yamada T., Hirohata Y. et al. J. Nucl. Mater., 2007, v. 367–370, p. 864–868.