

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

И. И. Чернов, Б. А. Калинин, М. С. Стальцов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
chernov@mail.ru

Рассмотрена проблема поведения водорода в облученных материалах, основные каналы накопления водорода в материалах ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и термоядерных реакторов (ТЯР).

Анализ многочисленных данных показал, что реакторные конструкционные материалы с точки зрения теплоты растворения в них водорода можно разбить на две группы:

- материалы с экзотермической реакцией растворения, например, сплавы циркония и ванадия;
- материалы с эндотермической реакцией растворения, например, хромоникелевые и хромистые стали, сплавы вольфрама и молибдена.

Степень влияния водорода на структурно-фазовое состояние и, следовательно, на свойства зависит от природы материала, определяющей характер физико-химического взаимодействия водорода с материалами, включая абсорбцию (растворение), диффузию, хемосорбцию (образование химических соединений).

Специфика поведения водорода в реакторных материалах состоит в том, что в условиях облучения, во-первых, появляется новый канал накопления трансмутационного водорода, и, во-вторых, в облученных материалах значительно увеличивается количество ловушек для водорода, включая радиационные точечные дефекты, их скопления и дислокации, наработку гелия по (n, α) -реакции, выделение дисперсных частиц вторых фаз и т. п. Кроме того, в материалы ТЯР изотопы водорода внедряются из плазмы, контактирующей с материалами, генерируя при этом радиационные дефекты. В конечном итоге радиационно-индуцированные процессы существенно изменяют характер физико-химического взаимодействия водорода с атомами и его поведение в кристаллической решетке.

Основными источниками изотопов водорода в материалах ЯЭУ с водяным теплоносителем являются:

- коррозия металлов;
- диссоциация водяного пара и радиолиз воды;
- специально вводимый в первый контур водород (ВВЭР-1000) для нейтрализации окисляющих радикалов, образованных в процессе радиолиза воды;
- влага, содержащаяся в ядерном топливе;
- в ЯЭУ с жидкометаллическими теплоносителями трансмутационные реакции (n, p) , (n, d) , (n, t) и (n, np) , имеющие пороговый (энергетический) характер;

– водород, специально вводимый в жидкометаллический теплоноситель для борьбы с оксидными отложениями.

Проникая в реакторные материалы, изотопы водорода взаимодействуют с радиационными дефектами, примесными элементами, частицами вторых фаз и трасмутационным гелием, накапливаемым в значительных количествах, например в сталях, по реакциям $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)^{59}\text{Ni}(n, \alpha)^{56}\text{Fe}$ и $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. В результате, наряду с образованием гидридов с основным металлом (например, цирконием, ванадием и др.), изотопы водорода образуют водородно-вакансионные комплексы с достаточно высокой энергией связи, комплексы с примесными элементами и пузырьки, что существенно изменяет структурно-фазовое состояние и свойства материалов (см. табл.).

Энергия связи водорода с различными дефектами в α -Fe и Ni, эВ

Металл	H-V	H- V_m^* ($m > 4$)	H-дисло- кация	H-пора	H-гелиевый пузырек	Граница фаз	
						H-TiC	H- Ni ₃ Ti
α -Fe	0,45 [1]; 0,47 [2]; 0,53 [3, 4]	0,71 [4]; 0,81 [5]; 0,90 [1]	0,24 [6]; 0,26 [7, 8]; 0,28 [9–12, 13, 14]; 0,35 [15]; 0,36 [2]; 0,5–0,6 [16]; 0,62 [17]	0,78 [3]	0,75 [18]; 0,78 ± 0,08 [4]	0,29 [19]	–
Ni	0,35 [1]; 0,43 [20, 21]	0,52 [20]; 0,70 [1]	0,09–0,15 [22]	0,55 [20]	0,55 [23]	–	0,4 [24, 25]

* V_m – комплекс, содержащий m вакансий.

В гидридообразующих материалах, таких как сплавы циркония и ванадия, основными каналами проникновения водорода являются несплошности в оксиде, включая границы частиц вторых фаз. В объеме сплава циркония водород перераспределяется из горячей области в холодную, а в присутствии градиента напряжений – из области сжимающих в область растягивающих напряжений. Когда концентрация водорода в цирконии превышает предел растворимости, образуются гидриды γ -ZrH или δ -ZrH₂. Гидридные выделения снижают способность материала к пластической деформации и уменьшают его трещиностойкость (вязкость разрушения – K_{1C}). Степень снижения пластичности гидрированного сплава зависит от концентрации водорода, температуры, размеров, морфологии гидридов и их ориентации по отношению к действующим напряжениям. При этом факторы температуры и ориентации гидридов чаще всего являются определяющими. Наибольшее охрупчивание вызывают пластинчатые выделения, ориентированные перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений. Низкая растворимость водорода и способность гидридов к переориентации под действием напряже-

ний вызывают специфическое явление, получившее название замедленного гидридного растрескивания [26].

Температура облучения и флюенс нейтронов существенно влияют на количество поглощаемого корпусной сталью водорода, радиационно-водородное охрупчивание перлитных сталей, однако аспекты поведения водорода в перлитной стали изучены недостаточно [26].

Водород существенно влияет на набухание и охрупчивание хромоникелевых и хромистых сталей, сплавов ванадия, вольфрама, бериллия, карбида кремния в определенном интервале температур после достижения критических значений дозы облучения и концентрации водорода. Существенное влияние на радиационные эффекты в твердых телах и процессы деградации материалов под облучением водород оказывает при совместно накоплении с гелием. Синергический эффект гелия и водорода проявляется и при испытании облученных материалов на ползучесть и усталость. Значительный научный интерес представляет исследование механизмов взаимодействия газов с радиационными дефектами, и этому посвящено большое количество реакторных и имитационных экспериментов с применением ионной имплантации изотопов водорода и гелия.

Таким образом, особенности поведения водорода в реакторных материалах являются чрезвычайно важными, так как определяют работоспособность ответственных конструктивных элементов реакторов на тепловых и быстрых нейтронах, термоядерных реакторов и электроядерных установок.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)».

Список литературы

1. Городецкий А. Е., Захаров А. П., Шарапов В. М. Взаимодействие водорода с вакансионными дефектами в металлах // Ж. Физ.-хим. 1980. Т. 54, № 11. С. 2874–2881.
2. Kim Kwan-Bum, Pyum Su-Li. The effect of vacancies on hydrogen diffusivity and solubility in iron // Arch. Eisenhüttenw. 1982. Vol. 53, N 10. P. 397–401.
3. Myers S. M., Follstadt D. M., Besenbucher E. Trapping and surface permeation of deuterium in H^+ -implanted Fe // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53, N 12. P. 8734–8744.
4. Myers S. M. IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. Vol. NS-30. P. 1175–1178.
5. Myers S. M., Picraux S. T., Stoltz R. E. Hydrogen effects in metals. N. Y.: Met. Soc. AIME. 1981, N 4. P. 87–95.
6. Kiruta Y., Sygimoto K. Hydrogen-dislocation interaction and its parallelism with hydrogen embrittlement. Transactions ISIJ. 1985. Vol. 15. P. 87–94.
7. Starges C. M., Miodownik A. P. Internal friction deformed iron // Acta Metallurgica. 1969. Vol. 17. P. 1197–1204; Acta Metallurgica. 1977. Vol. 25. P. 551–556.
8. Hirth J. P. Met. Trans. A. 1980. Vol. 11. P. 861–890.
9. Gilaba R. Internal friction in deformed iron. Trans. Amer. Soc. AIME. 1967. Vol. 239, N 10. P. 1574–1585.

10. Saramoto Y., Equchi J. Internal friction in iron. Japan Congresson Materials Research. 1976. Vol. 19. P. 19–97.
11. Oriani R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // *Acta Metallurgica*. 1970. Vol. 18, N 1. P. 141–157.
12. Zielinski A., Lunarska E., Smialowski M. The interaction of hydrogen atoms and dislocations in irons of different purity // *Acta Metallurgica*. 1977. Vol. 25. P. 551–556.
13. Orinary R. A. *Acta. Met.* 1980. Vol. 18. P. 861–890.
14. Верт Ч. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 362–392.
15. Kiuchi K., McLellan B. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron // *Acta Metallurgica*. 1983. Vol. 31, N 7. P. 961–984.
16. Lohnsen H. H., Lin R. W. Hydrogen Effects in Metals / Ed. I. M. Bernstein, A. W. Thompson. N. Y.: Met. Soc. AIME, 1981. P. 3–25.
17. Kumnick A. J., Johnson H. H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron // *Acta Metallurgica*. 1980. Vol. 28. P. 33–39.
18. Myers S. M., Besenbacher F., Bettiger J. Deuterium He-implanted Fe: trapping and the surface permeation barrier // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 39. P. 450–452.
19. Lee H. G., Lee J. Y. *Acta. Met.* 1984. Vol. 32. P. 131–136.
20. Norskov J. K., Besenbacher F., Bottiger J. interaction of hydrogen with defects in metals: interplay between theory and experiment // *Phys. Rew. Lett.* 1982. Vol. 49, N 19. P. 1420–1423.
21. Besenbacher F., Bottiger J., Myers S. M. Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel // *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53. P. 3536–3546.
22. Thomas G. J. Hydrogen Effects in Metals / Ed. I. M. Bernstein, A. W. Thompson. N. Y.: Met. Soc. AIME, 1981. P. 77–85.
23. Саррак В. И., Филиппов Г. А., Куш Г. Г. Взаимодействие водорода с ловушками и его растворимость в мартенситно-старееющей стали // *Физика металлов и металловедение*. 1983. Т. 55. С. 310–315.
24. Myers S. M., Picraux S. T., Stoltz R. E. *Appl. Phys. Lett.* 1980. Vol. 32. P. 168–170.
25. Besenbacher F., Bottiger J., Laursen T. et al. Hydrogen trapping in ion-implanted nickel // *J. Nucl. Mater.* 1980. Vol. 93–94. Part 2. P. 617–621.
26. Конструкционные материалы ядерных реакторов / Н. М. Бескоровайный, Б. А. Калинин, П. А. Платонов, И. И. Чернов. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 704.