

ВОДОРОДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ В РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Б. А. Калинин, А. Н. Калашников, И. И. Чернов, А. А. Шмаков

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
31, Каширское шоссе, Москва, 115409, Россия
bakalin@mephi.ru

Рассматривается поведение изотопов водорода в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов, приводящее к изменению свойств материалов, их охрупчиванию, замедленному гидридному растрескиванию сплавов циркония, совместное влияние водорода и гелия на радиационные повреждения материалов.

Введение

К категории реакторных материалов относятся многие классы сталей, сплавы циркония, графиты, различные соединения и сплавы. Степень влияния водорода на структурно-фазовое состояние и, следовательно, на свойства реакторных материалов зависит от природы материалов, определяющей характер физико-химического взаимодействия водорода с материалами, разделяющего материалы на две группы по реакции растворения водорода: эндотермическая (Fe, Ni, Mo, Al, Cu и др.) и экзотермическая (Ti, V, Zr, Nb, Hf и др.).

Из литературы хорошо известно, что водород при определенных концентрации, температуре и напряженном состоянии оказывает значительное влияние на свойства материалов, особенно механические, вызывая изменение упругих характеристик, снижение предела прочности и разрушающего напряжения, снижение пластичности (относительного удлинения и сужения) и вязкости разрушения, изменение характера разрушения от вязкого к хрупкому [1–9]. Это явление известно как водородное охрупчивание.

Возникновение водородной хрупкости у металлов может быть обусловлено целым рядом причин, включая [2]: образование в несплошностях материала тонких газовых прослоек молекулярного водорода с высоким давлением, что облегчает межзеренное разрушение; локализацию водорода в процессе деформации (направленная диффузия водорода совместно с дислокациями к границам зерен и в области действия растягивающих напряжений); снижение поверхностной энергии металла при абсорбции атомарного водорода на поверхностях (наружных и внутренних), приводящее к снижению работы деформации и создания новых поверхностей, т. е. фактическому снижению критического напряжения образования и развития трещины; уменьшения поверхностной энергии и ослабления межатомных связей в зоне предразрушения; ослабление межкристаллитной прочности (когезии); образование хрупких гидридов в зонах растягивающих напряжений и др. Все это свидетельство интегрального

влияния водорода на многие аспекты межатомной связи через влияние на электронное состояние металла, посредством отдачи или присоединения электрона.

Считают [2, 3], что водород в материалах может находиться в одном из следующих состояний: атомарное – H^0 , ионное – H^+ и H^- , молекулярное – H_2 , в соединениях с металлами – $Me_m H_n$ (гидридах) и с примесями (например, CH_4 , H_2S). Кроме того водород может образовать комплексы с точечными дефектами, например с вакансиями – $H_m V_n$, с вакансиями и примесями – $H_m C_n V_k$ и другие комплексы. Радиус H^+ (протона) равен $0,088 \cdot 10^{-5}$ нм (по последним данным – $0,84 \cdot 10^{-5}$ нм), радиус H^0 – 0,053 нм, радиус H^- – 0,154 нм, радиус H_2^+ – 0,077 нм, что значительно меньше атомных радиусов металлов, а радиус протона существенно меньше, а H^0 – сопоставим с радиусами пустот, например, в железе (в α -Fe $r^{o.n.} \approx 0,020$ нм, $r^{r.n.} \approx 0,037$ нм; в γ -Fe $r^{o.n.} \approx 0,052$ нм, $r^{r.n.} \approx 0,028$ нм).

Специфика водородной проблемы в материалах ядерных и термоядерных реакторов и электроядерных установок состоит в том, что в условиях облучения, во-первых, появляется новый канал накопления трансмутационного водорода и его изотопов, образуемых по (n, p) , (n, d) , (n, t) и (n, np) реакциям в результате поглощения нейтронов атомами, и, во-вторых, в материале увеличивается количество ловушек для водорода, включая радиационные точечные дефекты, их скопления и дислокации, наработку гелия по (n, α) реакции, радиационно-индуцированное выделение дисперсных частиц вторых фаз. Кроме того, в материалах реакторов термоядерного синтеза изотопы водорода накапливаются из плазмы, контактирующей с материалами, создавая при торжестве в материалах радиационные дефекты. В конечном итоге, радиационно-индуцированные процессы существенно изменяют физико-химию взаимодействия водорода с атомами и его поведения в кристаллической решетке.

Виды повреждений материалов при различных видах облучения, сопровождающие накопление изотопов водорода в материалах, применительно к ядерно-энергетическим установкам (ЯЭУ), можно представить в виде табл. 1.

Таблица 1

Виды повреждений материалов при облучении

Виды ЯЭУ	Накопление радиационных дефектов и газов						
	Нейтронное облучение			Имплантиция, внедрение		Среда	
	РД	He	H_2	H_2	He	РД	H_2
ВВЭР, РБМК и др.	+	(n, γ)	$(n, p)^*$	–	–	–	+
БН-600 и др.	+	(n, α)	(n, p)	–	–	–	–
ТЯР	+	(n, α)	(n, p)	+	+	+	+
Ускорители	–	–	–	+	+	+	+

В табл. 1 РД – радиационные дефекты: точечные, кластеры точечных дефектов, дислокации и их скопления (сетки), микроканалы, напряжения и индуцированные фазы; H_2 – изотопы водорода; He – ионы (атомы) гелия, гелий-вакансионные комплексы, пузырьки и полости, заполненные гелием; $(n, p)^*$ – это совокупность реакций: (n, p) , (n, d) , (n, t) и (n, np) ,

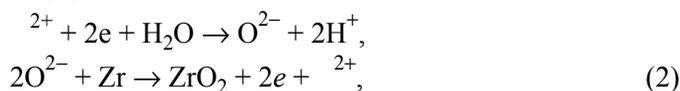
Поэтому водородные проблемы в реакторных материалах целесообразно рассмотреть с учетом каналов накопления водорода в материалах и его влияния на деградацию структурно-фазового состояния материалов в условиях реакторного облучения.

1. Основные каналы накопления изотопов водорода в материалах ЯЭУ

В реакторах *на тепловых нейтронах* (ТР), теплоносителем которых является вода, основным источником накопления водорода в материалах является водород, выделившийся при коррозионном взаимодействии металла с теплоносителем и, в меньшей степени, диссоциация водяного пара:

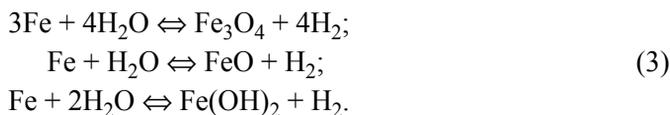


Коррозия циркониевых сплавов в воде, паре или пароводяной смеси заключается в окислении образцов и их наводороживании. На начальной стадии окисления молекулы H_2O адсорбируются поверхностью корродирующего образца и, захватывая электроны, диссоциируются на ионы кислорода и протоны, проникающие в металл [5]:



где O^{2-} – анионная (кислородная) вакансия, e – электрон.

Генерация водорода при контакте теплоносителя со сталями в процессе коррозии осуществляется по одной из реакций (3), например [2]:



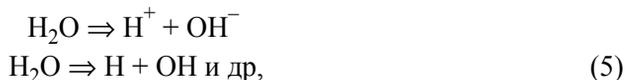
Для реакции $n\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} = \text{Me}_n\text{O}_m + 2m\text{H}$ взаимодействия водорода со сталью константу равновесия можно записать в виде (4):

$$\ln K_p = m \left(\frac{P_{\text{H}_2}^m}{P_{\text{H}_2\text{O}}^m} \right) = -\frac{\Delta G}{RT}, \quad (4)$$

где P_{H_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальные давления водорода и пара воды.

Свободная энергия ΔG для большинства металлов очень велика. Поэтому в равновесной системе $\text{Me} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ парциальное давление водорода достигает очень больших значений даже при малом давлении паров воды, в результате чего многие металлы наводороживаются до высоких концентраций при отжиге или нагревании во влажной среде.

В процессе облучения (гамма, бета, альфа и нейтроны) и радиолиза воды в теплоносителе происходит накопление ионов и атомов водорода, например, по реакциям (радиолиз):



Водород может специально вводиться в первый контур ВВЭР-1000 для нейтрализации окисляющих радикалов, образующихся в процессе радиолитического распада воды. Кроме того, внутри твэлов источником водорода может быть влага, содержащаяся в оксидном топливе, или вода, проникшая в твэл по несплошностям оболочки. Возможно накопление изотопов водорода в результате взаимодействия изотопа ^{59}Ni , ^{54}Fe , ^{55}Fe и др. с нейтронами по реакциям (n, p) , (n, d) , (n, t) и (n, n^1p) .

В реакторах на быстрых нейтронах (БР) с жидкометаллическими теплоносителями и термоядерных реакторах (ТЯР) будущего основным источником накопления в материалах водорода являются трансмутационные реакции типа (n, p) , (n, d) , (n, t) и (n, n^1p) , имеющие пороговый (энергетический) характер. В этом случае накопление водорода зависит от состава материала и, весьма существенно, от спектра и флюенса нейтронов.

Водород может специально вводиться в жидкометаллический теплоноситель для борьбы с оксидными отложениями.

Весьма нежелательным с точки зрения накопления ловушек для водорода в ЯЭУ является накопление трансмутационного гелия по $(n\alpha)$, $(n, n^1\alpha)$ и $(n\gamma)$ реакциям на ядрах атомов. Так, с образованием гелия на ядрах никеля в спектре тепловых нейтронов идет двухступенчатая реакция $^{58}\text{Ni}(n\gamma)^{59}\text{Ni}(n\alpha)^{56}\text{Fe}$, а на изотопе бора – реакция $^{10}\text{B}(n\alpha)^7\text{Li}$. Пороговые реакции типа $(n\alpha)$ с образованием гелия идут на ядрах многих компонентов сталей и сплавов, включая Ве, Ni, Fe, Ti, Cr, Al, Si, Mo и др. Трансмутационный гелий образует в материалах комплексы с дефектами и примесями и пузырьки – места накопления (закрепления) атомов изотопов водорода.

В НИИАР проведена оценка накопления трансмутационных элементов, включая водород и гелий, для ряда металлов применительно к спектрам нейтронов реакторов БОР-60 и СМ [18]. В расчете использовалась непрерывная зависимость сечений от энергии быстрых нейтронов ($E > 0,1$ МэВ) и были учтены эффекты непрерывного изменения энергии нейтронов при столкновениях с ядрами материалов реактора и облучательного устройства. В резонансной области энергий сечения вычислялись по подгрупповым параметрам. Моделирование столкновений в области термализации проводилось в многогрупповом приближении с учетом химических связей, теплового движения ядер и когерентных эффектов для упругого рассеяния. Используемые плотности потоков нейтронов представлены в табл. 2.

В табл. 3 представлены данные расчета повреждающих доз для Al, Ве, С, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo и W при энерговыработке реакторов БОР-60 и СМ, равной 525600 и 876000 МВт·ч, соответственно, за один эффективный год.

В табл. 4 приведены величины (минимальные и максимальные значения) расчетного накопления гелия и водорода в каждом из рассмотренных химических элементах по спектрам нейтронов в каналах реакторов БОР-60 (канал D-23) и СМ (каналы: 44, 52, К4-г, К4-в, АК, ПК-с, ПК-в), представленных в табл. 3.

Таблица 2

Плотность потока ($\times 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) нейтронов с энергией E (МэВ)

Обозначение положения экспериментального канала	Полный поток $E > 0$	Поток тепловых нейтронов $0 < E < 5 \cdot 10^{-7}$	Поток надтепловых нейтронов $5 \cdot 10^{-7} < E < 0,1$	Поток быстрых нейтронов $0,1 < E < 1$	Поток быстрых нейтронов $E > 1$
Д-23 (БОР-60)	2,31	0	0,39	1,37	0,55
52	4,24	0,26	1,65	1,20	1,14
44	2,96	0,22	1,18	0,81	0,74
К4-г	2,07	0,52	0,84	0,45	0,26
К4-в	2,04	1,20	0,47	0,22	0,15
АК	3,87/4,14	0,24/0,26	1,69/1,81	1,00/1,07	0,93/1,00
ПК-с	2,73/2,92	0,20/0,21	1,21/1,29	0,75/0,80	0,57/0,61
ПК-в	3,31/3,54	0,91/0,97	1,27/1,36	0,60/0,64	0,53/0,57

Таблица 3

Повреждающая доза материалов для энерговыработки реакторов БОР-60 и СМ-2 равной 525600 и 876000 МВт·час соответственно, СНА за 1 эффективный год

Хим. элемент	Обозначение позиции экспериментального канала								$E_d, \text{эВ}$
	Д-23	44	52	К4-г	К4-в	АК	ПК-с	ПК-в	
Be	32,9	26,0	38,9	12,9	6,5	35,2	24,5	20,8	31
C	42,2	34,7	52,0	16,3	8,4	46,5	32,0	27,2	31
Al	65,3	62,0	93,4	26,3	14,2	83,2	54,6	48,0	27
Ti	31,4	36,5	55,2	14,8	8,6	49,5	31,1	29,1	40
V	38,5	41,6	62,7	17,3	9,8	56,0	35,7	33,0	40
Cr	33,6	37,0	55,9	14,7	8,5	49,4	31,1	28,8	40
Mn	35,7	38,9	58,6	16,4	10,1	52,3	33,5	31,2	40
Fe	30,3	33,0	49,8	13,1	7,4	44,3	28,0	25,8	40
Ni	33,4	34,9	52,7	14,5	8,4	47,0	30,1	27,7	40
Cu	61,2	64,2	96,9	26,2	14,9	86,3	55,1	50,4	20
Zr	36,1	35,9	54,1	14,8	8,0	48,0	31,1	27,7	40
Mo	24,0	24,2	36,5	10,3	5,5	32,7	21,3	19,0	60
W	8,4	9,0	13,6	3,5	2,0	12,1	7,7	7,0	90

Из данных табл. 4 видно, что заметное накопление водорода (1000 атом и более) за пять лет облучения в реакторе СМ, может происходить в бериллии, алюминии, железе, меди и, особенно значительное, в никеле. Большое накопление гелия может происходить в бериллии (в основном, за счет реакции $n, 2n$ на тепловых нейтронах) и в никеле. Эти данные подтверждают высказанные соображения о сильной зависимости накопления трансмутационных газов от спектра нейтронов (разброс данных в табл. 4).

Следует подчеркнуть, что накопление трансмутационных газов и их концентрационное соотношение, существенно зависит не только от состава промышленных сталей и сплавов, но и от изотопного состава. Например, обо-

гащение ферритной стали изотопами ^{54}Fe и ^{55}Fe увеличивает количество наработываемого водорода в 13 раз по сравнению с природным железом [19].

Таблица 4

Расчетное накопление гелия и водорода в материалах по спектрам нейтронов в каналах реакторов БОР-60 (канал D-23) и СМ-2 (каналы: 44, 52, К4-г, К4-в, АК, ПК-с, ПК-в)

Металл	Водород, аppm		Гелий, аppm	
	1 год	5 лет	1 год	5 лет
Be	21–1500	480–9200	5300–16000	27000–77000
Al	64–200	320–1000	6–44	33–220
Ti	17–140	140–700	1–8	5–38
V	4–20	20–150	До 1	1–5
Cr	18–160	55–520	1–5	2–22
Mn	5–12	28–220	1–2	5–21
Fe	35–290	160–1400	2–12	13–61
Ni	1200–4200	6900–21000	91–7800	460–41000
Cu	93–780	760–3800	2–14	18–130
Zr	2–13	8–63	1–2	1–10
Mo	10–79	48–390	1–5	3–21
W	1	1	1	1
C	1	1	12–81	110–420

В электроядерных устройствах, например с использованием протонных пучков с энергиями в сотни МэВ, основным источником накопления водорода (и гелия) являются ядерные реакции с участием протонов и генерируемых протонным пучком нейтронов.

2. Водород в материалах реакторов на тепловых нейтронах

Общий вид реактора на тепловых нейтронах ВВЭР-1000 показан на рис. 1. Материалами конструктивных элементов активной зоны реакторов типа ВВЭР, РБМК, PWR, BWR являются сплавы циркония, основные из которых представлены в табл. 5.

Из сплава Э110 изготавливают, главным образом, оболочечные трубы и прутки для заглушек твэлов реакторов, а также изделия тепловыделяющих сборок, например, дистанционирующие решетки (ДР) [3, 4]. Из сплава Э635 – изделия каркаса ТВС, например, центральные трубы, направляющие каналы для поглощающих элементов, уголки ТВСА и др. Из сплава Э125 производят преимущественно трубы для технологических каналов реакторов типа РБМК, а также листы, прутки и трубы для различных узлов активных зон (чехлы ТВС ВВЭР, подвески и др.). В качестве материала ДР реакторов ВВЭР и РБМК рассматривают модификацию сплава Э110, дополнительно легированного кислородом (до 0,12–0,16 мас. %) – сплав Э110К. За рубежом для изготовления оболочек твэлов реакторов PWR и BWR используют, как правило, сплавы

циркалой-4 и циркалой-2, соответственно. Основным материалом ДР и канальных труб BWR является сплав циркалой-4. Трубы давления реакторов CANDU (CANadian Deuterium Uranium) с теплоносителем – тяжелой водой D₂O под давлением выполняют из сплава Zr-2,5 % Nb (табл. 5).

Таблица 5

Состав промышленных сплавов циркония [4, 9]

Сплав	Массовая доля легирующих элементов, %					
	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O
Э110 (1958 г. СССР)	0,9–1,1	---	< 0,05	---	---	<0,099
Э125 (1958 г. СССР)	2,4–2,7	---	< 0,05	---	---	<0,099
Э635 (1971 г. СССР)	0,9–1,1	1,0–1,3	0,3–0,4	---	---	0,05–0,12
Zry-2: Циркалой-2 (1952 г. США)	---	1,2–1,7	0,07–0,2	0,05–0,15	0,03–0,08	0,1–0,14
Zry-4: Циркалой-4 (1952 г. США)	---	1,2–1,7	0,18–0,24	0,07–0,13	< 0,007	0,1–0,14
Zr-2,5Nb (Канада)	2,5–2,8	–	< 0,065	–	–	0,1–0,14
ZIRLO (1990 г. США)	0,9–1,1	0,9–1,1	0,09	–	–	0,1–0,16
M5 (1996 г. Франция)	0,8–1,2	–	0,015	–	–	0,1–0,17
NDA (1990 г. Япония)	0,1	1,0	0,27	0,16	0,01	0,09–0,13
MDA (1990 г. Япония)	0,45–0,55	0,7–0,9	0,18–0,24	0,07–0,13	–	0,09–0,13

Внутриреакторные (внутрикорпусные) устройства (ВКУ) и некоторые детали ТВС изготовлены из аустенитной стали типа X18H10T. Корпус реактора изготовлен из перлитной стали типа 15X2HMФА.

Рассмотрим влияние водорода на свойства этих материалов.

2.1. Сплавы циркония

Общий вид реактора ВВЭР-1000 показан на рис. 1. Сплавы циркония успешно обеспечивают эксплуатацию ядерных реакторов на тепловых нейтронах в пределах достигнутого уровня выгорания топлива: 45–50 Мвт·сут/кг U (ВВЭР) и до 20 Мвт·сут/кг U (РБМК). Уровень надежности твэлов реакторов ВВЭР-440 достиг значений $1,5 \cdot 10^{-6}$ по итогам эксплуатации топлива в 1997–2001 годах [10]. Однако, в настоящее время ставится вопрос о существенном увеличении выгорания топлива в реакторах ВВЭР до 70–75 Мвт·сут/кг U и увеличении длительности работы ТВС до 5–6 лет, а в реакторах РБМК до 30–35 Мвт·сут/кгU при увеличении обогащения (U, Er)O₂ топлива до 2,8–3,0 % (по урану 235) и увеличении длительности работы ТВС до 7–9 лет. Эта задача требует совершенствования сплавов циркония для обеспечения работо-

способности элементов активной зоны. Работоспособность конструктивных элементов из сплавов циркония ограничивается окислением и наводороживанием сплавов в процессе эксплуатации, радиационным ростом и ползучестью [3, 4, 9].

Основным источником водорода в циркониевых сплавах является коррозионный водород (2), причем количество абсорбированного водорода определяется прочностью оксида на поверхности и составом сплава.

В общем случае кинетика окисления циркониевых сплавов в водных средах описывается степенной функцией типа:

$$\Delta m = At^n, \quad (6)$$

где Δm – привес массы на единицу площади поверхности образца за время t , A и n – постоянные. В начальный период окисления показатель степени n близок к 0,5 или 0,33. Если закону квадратичной параболы ($n = 0,5$) соответствует механизм диффузии кислорода через пленку по анионным вакансиям (т. е. по вакансиям кислородной подрешетки ZrO_2), то закону кубической параболы ($n = 0,33$) не отвечает никакая простая и однозначная схема транспорта кислорода через оксид. Когда толщина пленки достигает 2–3 мкм, наблюдается переход к линейной кинетике окисления (так называемое явление перелома) и $n \approx 1$.

Диоксид циркония ZrO_2 полиморфен и может существовать, по мере возрастания температуры, в трех кристаллических модификациях [3, 8, 9]: моноклинной (α), тетрагональной (β) и кубической (γ). Оксидные пленки толщиной более 3 мкм состоят преимущественно из столбчатых кристаллов α - ZrO_2 , но часто содержат и метастабильные включения высокотемпературных модификаций β - и γ - ZrO_2 . Последние объясняют стабилизирующим влиянием сжимающих напряжений, возникающих в пленке из-за разницы в параметрах кристаллических решеток металлического циркония, ZrO_2 и оксидов, образующихся на интерметаллидах. Значительные коррозионные напряжения вблизи границы раздела «оксид–металл» (объемный эффект при фазовом превращении $Zr \rightarrow ZrO_2$ составляет $\sim 1,56$) способствуют кристаллизации аморфного

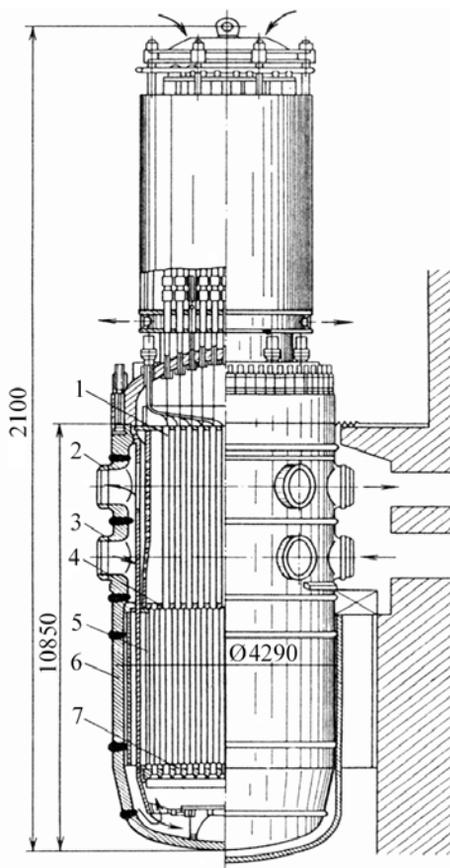


Рис. 1. Общий вид реактора ВВЭР-1000 [4]

слоя с преимущественным образованием метастабильных фаз β - и γ -ZrO₂. По мере роста пленки граница «оксид–металл» продвигается вглубь образца, и часть образовавшихся кристаллитов β - и γ -ZrO₂ оказывается в объеме оксида.

На определенном этапе окисления уровень сжимающих напряжений становится недостаточным для стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида, в результате чего происходит мартенситное превращение тетрагональной (и кубической) фазы в моноклинную, сопровождающееся локальным увеличением объема на ~8 % и образованием в пленке разного рода несплошностей – трещин и пор.

Резкое увеличение скорости окисления после перелома связывают с относительно легким проникновением коррозионной среды с поверхности оксида по его несплошностям вплоть до весьма тонкого неповрежденного слоя, прилегающего непосредственно к металлу и играющего роль диффузионного барьера, лимитирующего скорость протекания коррозионных процессов. Линейная кинетика окисления объясняется при этом установившимся равновесием, когда скорость разработки несплошностей в оксиде (т. е. скорость деградации его защитных свойств) и скорость образования нового «барьера» становятся одинаковыми [8, 9].

При переходе через перелом изменяется не только кинетика окисления, но и внешний вид оксидной пленки. До перелома пленка имеет черный цвет, является плотной и хорошо сцепленной с металлической поверхностью, что определяет ее высокие защитные свойства. Допереломные пленки являются дефицитными по кислороду: их состав отвечает формуле ZrO_{2-x}, где $x \leq 0,5$. После перелома цвет пленки изменяется от черного до белого (что связано с уменьшением количества анионных вакансий и соответствует приближению к стехиометрическому составу ZrO₂), а защитные свойства пленки снижаются: структура оксида обогащается макроскопическими дефектами, пленка становится рыхлой и осыпающейся. Соответственно, в зависимости от толщины и микроструктуры оксидная пленка на поверхности циркониевых образцов представляет собой более или менее мощный диффузионный барьер, защищающий металл от взаимодействия с водородом. По мере роста и увеличения дефектности защитные свойства оксидов ухудшаются, так как появляется возможность облегченного проникновения водорода по несплошностям – микроскопическим и макроскопическим трещинам и порам. Роль включений вторичных фаз в этом процессе зависит, в значительной мере, от их размера и степени окисления. Поскольку диффузионная подвижность водорода в металлической фазе много выше чем в оксидной, неокисленные интерметаллические частицы (как правило, крупных размеров) облегчают поступление водорода в металл [8].

Считается, что вблизи границы раздела «оксид–металл» всегда существует тонкий плотный слой оксида, обеспечивающий функции барьера. Концепция «барьерного слоя» объясняет, в частности, наличие инкубационного периода и последующее катастрофическое гидрирование предварительно окисленных циркониевых образцов в газообразном водороде. Последнее связано с тем, что в условиях дефицита окислителя (кислорода) предпочтитель-

ное растворение ZrO_2 по границам зерен циркония приводит к образованию пористости, локальной деградации защитного слоя и быстрому прямому взаимодействию водорода с металлом. Ярким доказательством тому, что газообразный водород поступает в металлическую фазу по несплошностям оксида являются результаты экспериментов с тритием [4, 8], которые свидетельствуют о проникновении газа через оксид по сквозным трещинам и порам. Эти результаты поддерживают гипотезу о том, что процесс поглощения водорода резко локализован и происходит на участках, где металл находится в непосредственном контакте с коррозионной средой.

Во время коррозии циркониевых сплавов в воде количество окисляющих частиц достаточно для поддержания (возобновления) барьерного слоя. Принято считать, что образующиеся согласно реакции (2) протоны диффундируют преимущественно по направлению к участкам оксида с повышенной электрической проводимостью, где восстанавливаются до атомов. Полагают, что чаще всего такими участками являются включения интерметаллидов, находящиеся в контакте с металлической матрицей и действующие как катоды. В сплавах системы Zr-Nb в качестве катодных участков могут выступать участки с повышенным содержанием ниобия. Далее, атомарный водород либо рекомбинирует в молекулы и покидает образец в газообразном состоянии, либо диффундирует в металл по тем же катодным участкам: конкуренция указанных процессов определяет количество абсорбируемого водорода [8].

Концентрационное влияние основных легирующих элементов на отношение количества поглощенного водорода сплавом к количеству поглощенного водорода чистым цирконием (параметр абсорбции) показано на рис. 2, из которого видно, что большее сопротивление накоплению водорода оказывает ниобий. Так как российские сплавы основаны на системе Zr-Nb, то они обладают меньшей сорбционной способностью к водороду, чем сплавы системы Zr-Sn. Основными каналами проникновения водорода являются несплошности в оксиде, включая частицы вторых фаз, корреляцию плотности распределения и размера которых с интенсивностью поглощения водорода неоднократно отмечали на практике [3, 4].

Микроструктура зарубежных циркалов (Zr-Sn-Ni-Cr) содержит определенное количество интерметаллидов типа $Zr(Fe, Cr)_2$ и $Zr_2(Fe, Ni)$, поэтому сплавы Zry-2 и Zry-4 более склонны к окисле-

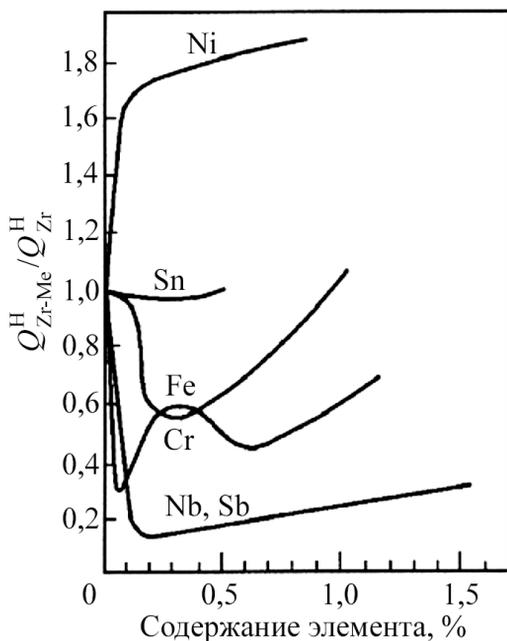


Рис. 2. Отношение количества поглощенного водорода бинарным сплавом Zr-Me к поглощению чистым цирконием

нию и наводороживанию. В частности, послереакторные испытания тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) показывают, что после 3-х лет эксплуатации содержание водорода в оболочках из сплава Э110 составляет 50–100 ppm, а из сплава Zr-4 содержит 300–600 ppm водорода. При этом 30 % водорода локализовано в оксидной фазе [5, 6].

Присутствие в сплаве небольших количеств водорода, кремния и углерода заметно снижает ударную вязкость до значений критических для обработки давлением, что показано на рис. 3 [3, 4]. На рис. 3 видно, что водород особенно сильно снижает ударную вязкость при концентрации 0,03 мас. %. Концентрационная зависимость относительного сужения образца, показанная на рис. 4, имеет ту же тенденцию – снижение пластичности с ростом концентрации водорода в холоднокатаном сплаве циркалой.

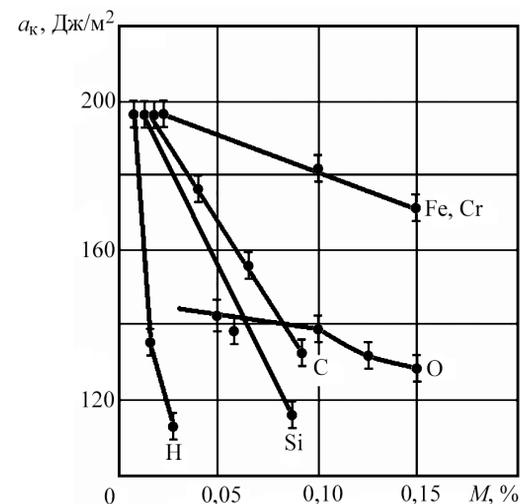


Рис. 3. Изменение ударной вязкости сплава Zr-1 % Nb в зависимости от содержания примесей M

Температурная зависимость изменения относительного удлинения наводороженного сплава Zr-1 % Nb показана на рис. 5. Видно, что относительное удлинение снижается с ростом концентрации водорода, причем значительное снижение наблюдается в интервале 300–500 °С.

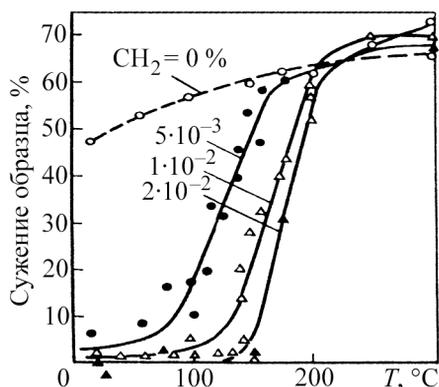


Рис. 4. Температурная и концентрационная зависимости относительного сужения циркалой

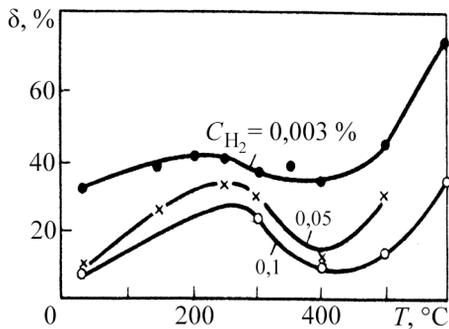


Рис. 5. Температурная и концентрационная зависимости относительного удлинения сплава Zr-1 % Nb

Растворимость водорода в цирконии и его сплавах при комнатной температуре не превышает 100 ppm [4]. С ростом температуры она несколько

возрастает, причем температурную зависимость растворимости в интервале 420...823 К можно описать следующим уравнением [6]:

$$\lg C_H(\text{мас. \%}) = (1,14 \pm 0,04) - (1910 \pm 20)/T. \quad (7)$$

При температуре 300 °С в сплаве Zr-1 % Nb растворяется до 300 ppm водорода. В процессе эксплуатации часть водорода в циркониевых сплавах находится в растворе, а избыток – в виде гидридной фазы. Хорошо известно, что водород в сплаве циркония перераспределяется из горячей области в холодную, а в присутствии градиента напряжений – из области сжимающих в область растягивающих напряжений [3, 4, 9]. Когда концентрация водорода в цирконии превышает предел растворимости, то образуются гидриды γ -ZrH или δ -ZrH₂ (табл. 6). При этом равновесной (стабильной) фазой является δ -фаза. Однако при ускоренном охлаждении (и низких температурах) возможно образование метастабильных γ -гидридов. Дело в том, что при выделении γ -гидрида увеличение объема в месте гидрирования меньше, чем при выделении δ -гидрида (на ~ 12 и ~ 17 % соответственно больше объема циркония), т. е. уровень возникающих напряжений в первом случае гораздо ниже.

Таблица 6

Кристаллическая структура α -циркония, δ - и γ -гидридов циркония [9]

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, нм
α -Zr	Гексагональная плотноупакованная	$a = 0,323$; $c = 0,515$
δ -ZrH ₂	Гранецентрированная кубическая	$a = 0,478$
γ -ZrH	Гранецентрированная тетрагональная	$a = 0,460$; $c = 0,497$

Значительный объемный эффект превращения $\alpha \rightarrow \delta$ определяет во многом места выделения гидридов, а также их ориентацию. Преимущественными участками выделения гидридной фазы являются скопления дислокаций, границы двойников и зерен.

Соотношение между числом гидридов, выделяющихся по границам и внутри зерен (интер- и интрагранулярные выделения соответственно), зависит от содержания водорода и скорости охлаждения сплава: чем выше содержание водорода и скорость охлаждения раствора, тем меньше доля межкристаллитных гидридов. При относительно медленном охлаждении образцов гидриды имеют преимущественно форму пластин, при быстром – форму игл. С увеличением скорости охлаждения размеры гидридов уменьшаются.

Условия образования и растворения гидридной фазы (δ , γ) в сплавах циркония существенно неодинаковы, поэтому применительно к системе Zr–H используют понятия предельной растворимости водорода (ПРВ) при охлаждении и при нагреве образцов. Предельная растворимость при нагреве (SSD – «Solid Solubility at Dissolution») характеризует условия полного растворения гидридов, т.е. фазовую границу ($\alpha + \delta$, γ) $\rightarrow \alpha$ и определяет положение линии сольвуса на равновесной диаграмме состояния Zr–H. Предельная растворимость при охлаждении (SSP – «Solid Solubility at Precipitation») характеризует

условия начала протекания в системе процесса гидридообразования, т. е. положение фазовой границы $\alpha \rightarrow (\alpha + \delta, \gamma)$ [11].

Тот факт, что при некотором фиксированном интегральном содержании водорода в сплаве \tilde{C}_H температура начала процесса гидридообразования T_{SSP} при охлаждении раствора из области α -фазы меньше температуры полного растворения гидридов T_{SSD} при нагреве ($\Delta T = T_{SSD} - T_{SSP} = 20 - 70$ К [5]) ($20 - 70$ К [5]) объясняют пересыщением раствора, которое необходимо для создания термодинамического стимула, перекрывающего энергетические затраты на образование межфазных границ и деформацию матрицы при выделении гидридов в процессе охлаждения [6].

Обобщая известные данные [5, 6, 12, 13] по предельной растворимости водорода в сплавах циркония, можно отметить следующее: *предел растворимости* водорода в α -фазе практически не зависит от концентрации основных легирующих элементов замещения (Nb, Sn, Fe, Ni), размера зерна и текстуры образцов; пластическая деформация и находящийся в твердом растворе кислород (по меньшей мере, при его концентрациях до 2 мас. %) слабо увеличивают ПРВ (по-видимому, в большей степени SSP, чем SSD); предельная растворимость водорода в облученных сплавах выше, чем в необлученных.

Склонность циркониевых сплавов к выделению гидридов определенной ориентации зависит от наличия напряжений (внешних и внутренних), температуры, содержания водорода, текстуры, микроструктуры и прочностных свойств матрицы. В обычных условиях (без напряжений) гидриды выделяются, главным образом, на базисных плоскостях α -Zr.

Под действием напряжений возможно образование гидридов на призматических плоскостях, а их ориентация определяется внутренними напряжениями, в определенной степени зависящими от текстуры и внешнего воздействия [13]. В общем случае гидриды располагаются перпендикулярно направлению действия главных растягивающих напряжений. Необходимый для переориентации гидридов уровень растягивающих напряжений составляет $(0,4 \div 0,5)\sigma_{0,2}$, где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести материала при температуре испытания [9, 14].

Гидридные выделения снижают способность материала к пластической деформации и уменьшают его трещиностойкость (коэффициент K_{IC}). 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 чаще всего являются определяющими. Наибольшее охрупчивание вызывают пластинчатые выделения, ориентированные перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений. С увеличением температуры объемная доля гидридов в структуре сплава снижается, а сами выделения становятся более пластичными, в результате чего пластичность сплава восстанавливается.

В циркониевых трубах под давлением (технологический канал, оболочка твэла) опасны, прежде всего, гидриды, ориентированные радиально. Количественной характеристикой ориентации выделений в трубах является показа-

тель $f_n = f_{45}/f_{06}$, где f_{45} – число гидридных пластин с нормальями, ориентированными к радиусу трубы под углом более 45° , а f_{06} – общее количество гидридов. Показатель f_n принят в качестве критерия отбраковки труб и колеблется в пределах от 0,1 до 0,3, что обеспечивается технологией производства путем создания соответствующей текстуры [3, 4, 9].

В общем случае процесс разрушения гидрированного сплава протекает в три стадии [7, 14]: 1) образование трещин в хрупкой фазе – гидридах, 2) разрушение гидридов и выход трещин в матрицу, 3) распространение трещин в матрице. Возможность распространения гидридных трещин и механизм разрушения изделия зависят от свойств α -фазы. При низкой пластичности матрицы возможно растрескивание перемычек, ведущее к слиянию гидридных трещин и последующему макроскопически хрупкому разрушению образца. Существует критическое расстояние между гидридными пластинками (около 150 мкм), выше которого разрушение композита «матрица–гидриды» вязкое, а ниже – хрупкое. В пластичной матрице деформация локализуется вблизи гидридных пластин, в результате чего образуются поры, и разрушение носит макровязкий характер.

Низкая растворимость водорода и способность гидридов к переориентации под действием напряжений вызывают специфическое явление разрушения циркониевых сплавов, получившее название замедленного гидридного растрескивания (ЗГР) [1, 3, 9]. Замедленное гидридное растрескивание носит пороговый характер [5, 6, 9, 11]. Для каждой температуры можно выделить две основные характеристики процесса – стабильную скорость распространения трещины и пороговый коэффициент интенсивности напряжений K_{IH} . Следует отметить, что $K_{IH} \ll K_{IC}$, т. е. разрушение наводороженной конструкции по механизму ЗГР возможно при наличии значительно меньших растягивающих напряжений, чем это необходимо для ее обычного хрупкого разрушения. Сказанное можно пояснить тем, что у вершины трещины, растущей по механизму ЗГР, периодически формируется хрупкая (из-за наличия гидридов и деформационного упрочнения) область с локально пониженной трещиностойкостью.

Образование хрупких гидридных зон происходит, главным образом, на участках изделий с высокой концентрацией растягивающих напряжений и пониженной температурой, т. е. на участках, предпочтительных с точки зрения диффузионного накопления водорода под действием соответствующих градиентов. Следует подчеркнуть, что образование гидрида в полях растягивающих напряжений или на заоложенных участках сплава возможно даже при относительно низком интегральном содержании водорода. Направленная «восходящая» диффузия водорода в твердом растворе может приводить к его локальной аккумуляции вплоть до концентраций, превышающих предельную растворимость.

В качестве концентраторов растягивающих напряжений способны выступать как технологические (царапины), так и эксплуатационные дефекты. Наиболее опасны в этом смысле локальные эффекты фреттинг-износа, особенно в районе стальных дистанционирующих решеток (ДР) ТВС РБМК-1000 (рис. 6) и очаговой (нодулярной) коррозии. Послереакторные испытания твэ-

лов показали [16, 17], что в указанных случаях имеют место локальные повреждения оболочек на глубину до 200–500 мкм, а при разгерметизации твэла – *вторичное* гидрирование (рис. 7), обусловленное проникновением влаги внутрь твэла по сквозным «дебрис»-повреждениям [4–6, 16]. Вода внутри твэла подвергается радиолизу и термической диссоциации. При этом кислород расходуется на окисление оболочки и продуктов деления урана, а водород проникает в оболочку и в наиболее захламоженных местах, расположенных на значительном расстоянии (до 2500–3000 мм) от сквозного повреждения, образует гидриды. Такое вторичное гидрирование является причиной появления «гидридных» пятен и локального увеличения диаметра оболочек, образования сквозных трещин и разрыва оболочек твэлов, отрыва заглушек твэлов и др. [16].

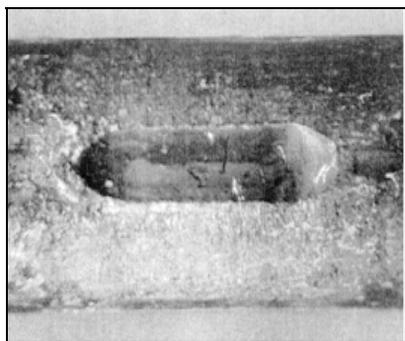


Рис. 6. Фреттинг-износ твэла РБМК в районе стальной ДР

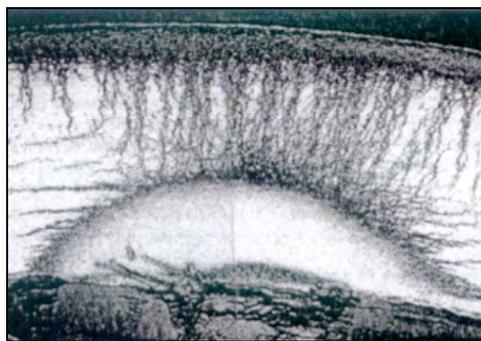


Рис. 7. Гидрид типа «солнечный взрыв» на внутренней поверхности оболочки твэла

Образование гидридов и ухудшение свойств сплава приводят к потере работоспособности циркониевых дистанционирующих решеток (ЦДР) в ТВС реакторов РБМК, изготовленных из труб и листа толщиной всего 0,35 мм. Сильное окисление, образование радиально ориентированных гидридов и трещин в процессе эксплуатации наблюдается в зонах сварки ячеек между собой и с обоймой ЦДР в нижних частях ТВС [17].

Наиболее тяжелым следствием водородного охрупчивания сплавов циркония является хрупкое разрушение конструктивных элементов активной зоны реактора и, прежде всего, оболочек твэлов, приводящее к разгерметизации твэлов и выходу радиоактивных продуктов деления в теплоноситель. На рис. 8 и 9 представлены типичные виды трещин в сплавах циркония [15].

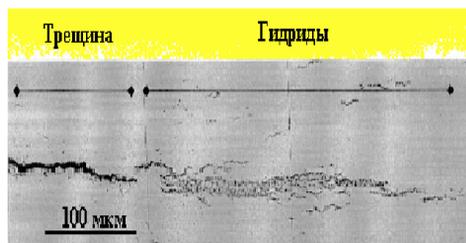


Рис. 8. Гидриды, образованные у вершины трещины

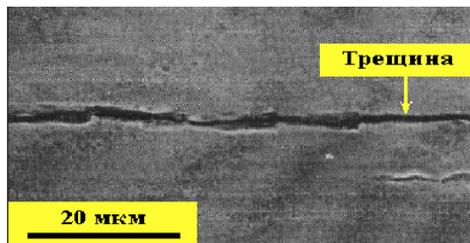


Рис. 9. Типичный вид трещины в оболочке твэла

Реальными способами борьбы с водородным охрупчиванием и гидридным растрескиванием циркониевых элементов легководных реакторов являются [8]:

1. ужесточение требований по качеству изделий (уменьшение размера технологических дефектов) и однородности структурно-фазового состояния материала;

2. максимально возможное устранение остаточных напряжений в изделиях, влаги в таблетках UO_2 и внутритвельном пространстве;

3. снижение количества неблагоприятно ориентированных гидридов (путем создания соответствующей текстуры);

4. оптимизация конструктивных решений в плане уменьшения фреттинг-взаимодействия оболочек твэлов с дистанционирующими решетками;

5. оптимизация состава циркониевых сплавов с целью повышения их коррозионной стойкости;

6. соблюдение водно-химического режима теплоносителя и регламента эксплуатации ТВС, исключающее возможность нештатных колебаний мощности и снижающее интенсивность очаговой (нодулярной) коррозии.

2.2. Перлитная корпусная сталь

Корпуса российских водо-водяных энергетических реакторов ВВЭР-440 первого поколения изготовлены из перлитной стали типа 15X2МФА [20], а последующих поколений ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 из сталей этого класса с внутренней плакировкой аустенитной сталью типа X18H10T, наносимой аргонодуговой наплавкой. Для улучшения прокаливаемости в сталь корпусов ВВЭР-1000 введена добавка никеля – 15X2НМФА. В Советском Союзе пуском в 1969 году энергетического реактора В-3М (НВАЭС-2) мощностью 365 МВт был начат беспрецедентный для гражданского реакторостроения эксперимент по эксплуатации корпусов без общепринятой в мировой практике антикоррозионной наплавки (плакировки) из коррозионно-стойкой стали. Из 16 блоков ВВЭР 440/230 десять были изготовлены без антикоррозионного покрытия, к настоящему времени 7 из них находятся в эксплуатации.

В процессе длительной эксплуатации ядерных реакторов корпусная сталь испытывает радиационно-термическое старение, в результате которого значительно повышается температура хрупко-вязкого перехода [21]. Выяснению роли водорода в этом процессе охрупчивания корпусной стали посвящены работы сотрудников ЦНИИКМ «Прометей» и ИАЭ им. И. В. Курчатова, причем значительный вклад в эти исследования внесли А. Д. Амаев и Е. А. Красиков с сотрудниками [21–25]. Основным мотивом проведения исследований влияния водорода на охрупчивание корпусных сталей ядерных реакторов явились известные данные, обобщенные в работе [21], о непосредственной связи повреждений элементов оборудования тепловых электростанций с процессами водородного охрупчивания.

Развитие радиационно-водородного охрупчивания потенциально возможно только для корпусов без антикоррозионного покрытия. Однако в мировой практике отмечают случаи появления трещин и других дефектов в эле-

ментах оборудования реакторных контуров, изготовленных из коррозионно-стойкой стали, в том числе на трубопроводах большого диаметра и в плакировке. Отмечается, что по мере старения оборудования при накоплении флюенса быстрых нейтронов порядка $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ MeV}$) аустенитная коррозионно-стойкая сталь становится склонной к межкристаллитному разрушению [26]. Более того, оказалось, что плакирующее покрытие в результате нейтронного воздействия может приобретать свойство хладноломкости [27–30].

В Японии в плакировке кипящего реактора JPDR были обнаружены многочисленные трещины, некоторые из них достигли корпусного металла и внедрились в него [31, 32].

Из этих фактов следует, что анализ надежности как неплакированных, так и плакированных корпусов необходимо проводить с учетом возможного радиационно-водородного повреждения сталей. Кстати, в нормах прочности для плакированных корпусов принимается, что при разрушении плакированного слоя (например, вследствие коррозионного растрескивания под напряжением), поверхностная полуэллиптическую трещина имеет начальную глубину, превышающую толщину антикоррозионного покрытия. Следовательно, эта трещина может заглубиться в металл корпуса, открывая доступ водорода к металлу.

Основными источниками водорода в реакторных системах являются радиолиз воды, добавки водорода в теплоноситель, ядерные (типа n, p) реакции и коррозия корпуса реактора, как основного источника водорода по реакциям (3) [33, 34]. Например, после облучения западных корпусных сталей А302В, А542 и А543 в реакторе количество экстрагируемого из стали водорода увеличивается с ростом экспозиции и уменьшением температуры стали (табл. 7), причем оно превышает количество трансмутационного водорода, равного $\sim 0,1 \text{ ppm}$ [35].

Таблица 7

Накопление водорода в образцах при облучении [35]

Флюенс быстрых нейтронов, н/см^2	Температура облучения, $^{\circ}\text{C}$	Средняя концентрация водорода, ppm
Необлученная сталь	–	0–0,2
$7 \cdot 10^{18}$	300	0,9
$2 \cdot 10^{20}$	225	1,7
$4 \cdot 10^{20}$	225	2,1

Следует отметить, что рабочая температура внутренней поверхности корпуса определяется температурой водяного теплоносителя и может иметь значения, в зависимости от типа реактора, в интервале 250–290 $^{\circ}\text{C}$, а флюенс быстрых нейтронов – до $(2 \dots 5) 10^{20} \text{ н/см}^2$.

2.2.1. Имитационные исследования влияния водорода на свойства стали

Для выявления закономерностей поведения водорода и выяснения его влияния на механические свойства корпусных сталей предприняты имитаци-

онные (лабораторные и петлевые) исследования [21–37]. Образцы облучались при 50 °С в контакте с водой бассейна реактора, при 280 °С в каналах с теплоносителем, при температурах 100...180 °С и 340 °С в герметичных ампулах. В составе двух петлевых установок в активной зоне реактора МР в течение 15683 часов при температурах 50–285 °С и 22379 часов при температурах 100–300 °С облучались, а после вырезки исследовались две петлевые трубы из стали 15Х2МФА. Комплекты экспериментальных образцов облучались в реакторах АЭС как в контакте с теплоносителем, так и изолированно от него: в течение 15300 часов в каналах для образцов свидетелей корпуса реактора НВАЭС-2 при 250 °С, в течение 7700 часов в реакторе Армянской АЭС-2 при 270 °С, а также в течение одной кампании – в реакторе Ровенской АЭС-1.

Лабораторные исследования. Результаты этих исследований, часть которых представлена на рис. 10–13 и в табл. 8, позволили сделать ряд важных выводов.

Заметное выделение водорода из стали начинается при нагреве в интервале температуры (125...145) °С, причем, чем ниже температура облучения, тем большее количество водорода сохраняется в стали (и выделяется при последующем нагреве при 300 °С). При 250 °С кривая выделения водорода при нагреве в течение 60 мин еще не выходит на насыщение (кривая 5 на рис. 11). Поставленный эксперимент по изучению термодесорбции водорода из облученной стали и электролитически наводороживанной облученной стали (см. рис. 10) показал, что водород, накопленный в процессе облучения («радиационный»), менее подвижен, чем электролитически введенный водород в облученный образец.

Облучение стали в воде при низких температурах (50...180 °С) значительно увеличивает, а послерадиационный отжиг уменьшает способность стали к накоплению водорода, что свидетельствует о захвате водорода радиационными дефектами. Радиационные повреждения, созданные в стали при низкотемпературном облучении (100 °С) флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, практически на порядок замедляют диффузию водорода (табл. 7) по сравнению с необлученной сталью, причем дальнейшее увеличение флюенса до $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ понижает диффузию незначительно. Облучение стали

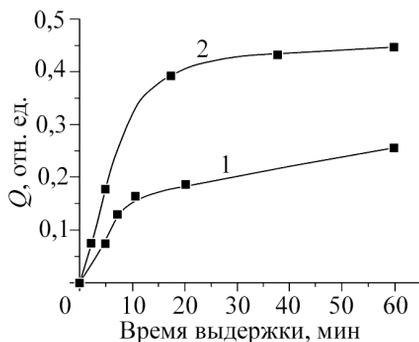


Рис. 10. Кинетика выделения при 300 °С «радиационного» (1) и электролитически введенного (2) водорода из облученной до флюенса $2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 125 °С стали 15Х2МФА

при высоких температурах (340 °С) не привело к заметному поглощению водорода в сравнении со сталью в исходном состоянии, что свидетельствует о высокой подвижности водорода при этой температуре. Механические свойства стали (рис. 12) при наводороживании, в том числе и при поглощении коррозионного водорода, могут снижаться практически до нуля. Параметры удар-

ной вязкости (рис. 13) стали, облученной при низких (по сравнению с рабочей) температурах, например, при (140–180) °С очень чувствительны к присутствию водорода (14 ppm).

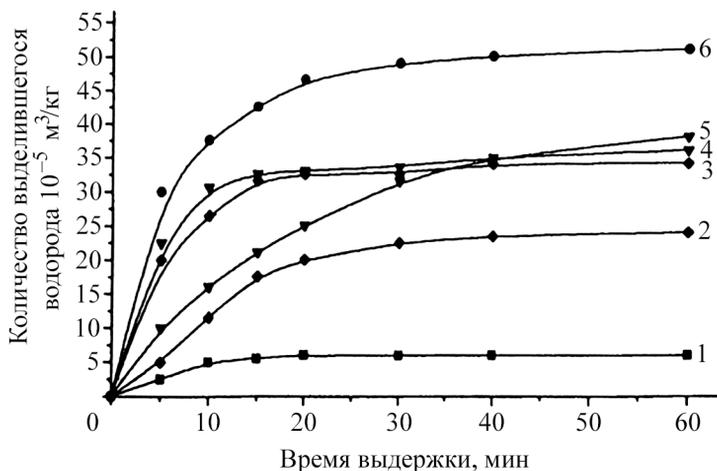


Рис. 11. Кинетика выхода водорода при 300 °С (кривая 5 – при 250 °С) из облученных в воде при 50 °С бассейна реактора МР (кривые 3, 5, 6) и при 100 °С, в герметичных ампулах (кривые 2, 4) стали 15Х2МФА: 1 – исходный образец + H₂ (1 ч); 2 – обл. $1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ + H₂ (1 ч); 3 – обл. $1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$; 4 – обл. $1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ + H₂ (3 ч); 5 и 6 – обл. $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$

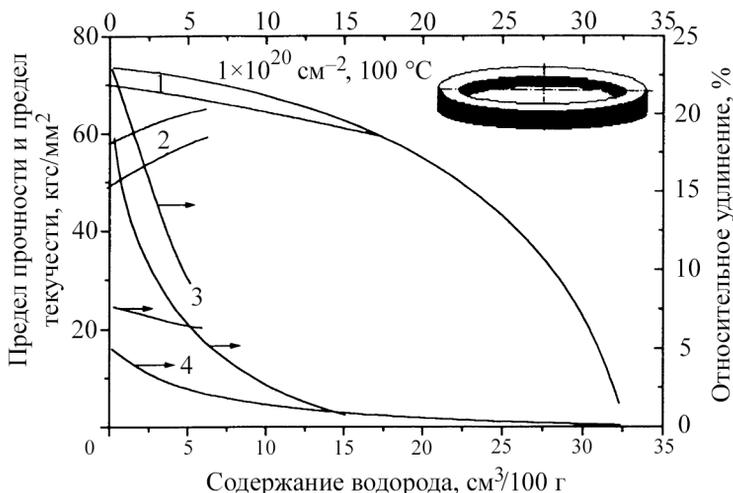


Рис. 12. Зависимость механических свойств кольцевых образцов от содержания водорода: 1 – предел прочности и предел текучести, флюенс $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 100 °С; 2 – предел прочности и предел текучести, необлученное состояние; 3 – общее и равномерное относительное удлинение, необлученное состояние; 4 – общее и равномерное относительное удлинение, флюенс $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 100 °С

Рис. 13. Кривые ударной вязкости стали 15Х2МФА: \circ – исходное состояние (А); \bullet – состояние А + H₂ (3,5 ppm); Δ – флюенс $7 \cdot 10^{19}$ см⁻² (180°C); \times – флюенс $8,3 \cdot 10^{19}$ см⁻² (340°C); \square – флюенс $4,5 \cdot 10^{20}$ см⁻² (140°C); \blacksquare – флюенс $4,5 \cdot 10^{20}$ см⁻² (140°C) + H₂ (14 ppm); ∇ – флюенс $4,5 \cdot 10^{20}$ см⁻² + отжиг + H₂ (8 ppm)

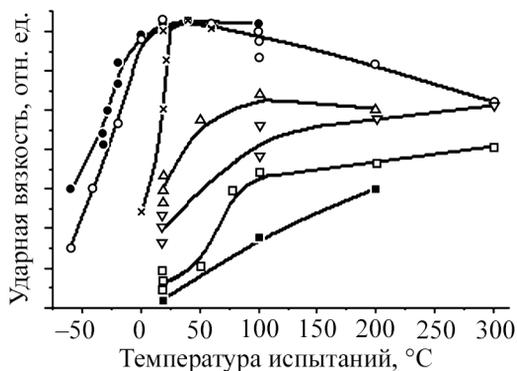


Таблица 8

Результаты исследования диффузии водорода в исходной, облученной и облученно-отожженной стали марки 15Х2МФА

Толщина стенки δ , мм	Флюенс $\times 10^{-20}$, см ⁻²	Температура, °C	Время задержки ζ , мин	Коэффициент диффузии $D \times 10^7$, см ² /с	Температура экстракции, °C	Концентрация, см ³ /100 г
1	1	–	40	6,9	200	5
		–	462	0,6	200	33
		200	130	2,1	250	24
		250	67	4,2	300	12
		300	67	4,2	300	6
2	1	–	120	9,2	200	5
		–	924	1,2	200	44
		200	450	2,5	250	28
		250	200	5,6	300	15
		300	158	7,1	300	9
4	5	–	498	8,9	200	8
		–	4480	1,1	200	41
		–	5280	0,8	200	39

Положительным является тот факт, что свойства стали, облученной при 340 °C, или отожженной (300 °C) после облучения при 140 °C до $4,5 \cdot 10^{19}$ см⁻² не чувствительны к водороду, так как при этих температурах он полностью десорбируется из стали.

Совокупность изложенных выше данных, полученных в Институте Курчатова в лабораторном эксперименте, подтверждает мнение о том, что водород в стали может находиться в двух различных состояниях. В работе [36] эти состояния названы: *остаточный* (решеточный) и *диффузионно-подвижный* водород. *Остаточный* водород – это водород в связанном виде, например, как ранее считалось, в виде молекул H₂O (восстановление внутренних оксидов) или CH₄. На самом деле состояние водорода и его связь с атомами металла зависят от его зарядности и места расположения в пустотах кристаллической

ОЦК решетки стали. По мнению [36], в ОЦК сталях *остаточный* (в нашем случае – радиационный) водород занимает наименьшие по размеру междоузлия – октоэдрические поры ($R_6 = 0,115R_a$) и находится в виде H^+ -иона (протона), а *диффузионно-подвижный* (в нашем случае – электролитический) занимает междоузлия большего размера – тетраэдрические поры ($R_4 = 0,291R_a$) и существует он в виде H^- -иона.

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 [36]. По-видимому, как и в сплавах циркония, в сталях водород диффундирует в области растягивающих напряжений и пониженных температур.

Петлевые испытания. Исследовались механические свойства стали 15X2МФА канальных труб реактора МР, облученных до флюенсов, показанных в табл. 9.

Таблица 9

Режимы работы канальной трубы

Температура теплоносителя на выходе из канала, °С	Время работы, ч	Флюенс быстрых нейтронов, $\times 10^{20}, \text{см}^{-2}$
до 100	6025	1,0
100–200	3020	3,6
200–250	2358	3,8
250–275	6240	11,9
275–300	4736	5,7
Всего:	22379	26

В наиболее радиационно-нагруженной части канала флюенс быстрых нейтронов достиг значения $2,6 \cdot 10^{21} \text{см}^{-2}$, а количество циклов «пуск-останов» составило – 55. При флюенсе $2 \cdot 10^{21} \text{см}^{-2}$ отмечено существенное упрочнение (на 40 %) и трехкратное снижение относительного удлинения, причем отжиг при 465°C в течение 1,5 ч давал незначительный (10 %) возврат свойств. Результаты проведенных механических испытаний при 20°C (трехточечный изгиб призматических образцов $3 \times 4 \times 27$ с надрезом) облученных образцов с последующим наводороживанием и отжигом при 300°C в течение 1 ч, показаны на рис. 14.

Эти результаты и результаты испытания облученных образцов с последующим циклическим наводороживанием и отжигом [режим обработки: облучение до 10^{20}см^{-2} при $100^\circ\text{C} + H_2$ ($33 \text{см}^3/100 \text{г}$) + отжиг (200°C , 1 ч) + H_2 ($24 \text{см}^3/100 \text{г}$) + отжиг (250°C , 1 ч) + H_2 ($12 \text{см}^3/100 \text{г}$) + отжиг (300°C , 1 ч) + H_2 ($6 \text{см}^3/100 \text{г}$) + отжиг (300°C , 1 ч) + отжиг (500°C , 2 ч)], представленные в табл. 10, показали следующее.

Рис. 14. Диаграммы «нагрузка-деформация» трехточечного изгиба призматических образцов (в отн. ед.): 1 – исходное (необлученное) состояние; 2 – облучение $2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 125°C ; 3 – облучение $2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 125°C + отжиг; 4 – облучение $2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 125°C + отжиг + наводороживание $20 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ + повторный отжиг; 5 – облучение $2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при 125°C + отжиг + наводороживание $20 \text{ см}^3/100 \text{ г}$

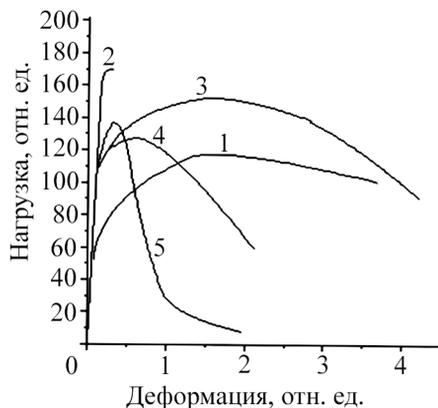


Таблица 10

Механические свойства кольцевых образцов стали 15Х2МФА
после циклического наводороживания и отжига

Состояние металла	Температура испытаний, °С	Предел прочности	Предел текучести	Относительное удлинение, %		Микротвердость, кгс/мм ²
		кгс/мм ²		общее	равномерное	
Исходное	20	57,4	50,1	18,1	6,3	200
	250	51,2	44,3	16,0	6,1	
	300	51,3	45,2	18,8	5,4	
Облучение до $10^{20} \text{ см}^{-2}/100^\circ\text{C}$	20	74,3	68,8	14,2	4,1	—
	250	60,8	54,3	16,1	5,0	
	300	54,8	49,2	14,2	5,3	
Облучение до $10^{20} \text{ см}^{-2}/100^\circ\text{C}$ и циклическая обработка	20	49,1	45,4	5,0	2,1	170
	250	40,5	38,4	3,1	0,9	
	300	35,2	34,2	5,1	1,5	

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: заметному снижению относительного удлинения, микротвердости и прочностных характеристик.

2.2.2. *Натурные испытания стали корпусов реакторов АЭС*

Для изучения характера влияния теплоносителя на механические свойства стали 15Х2МФА и металла ее сварных швов идентичные комплекты экспериментальных образцов в герметичных и негерметичных контейнерах устанавливались на радиационные испытания в освободившиеся каналы для образцов-свидетелей в реакторы 2-го блока НВАЭС (250°C) и 2-го блока ААЭС

(270 °С). В реактор 2-го блока НВАЭС, кроме того, образцы в негерметичном состоянии были установлены над активной зоной и, таким образом, подвергались тепловой выдержке в теплоносителе в течение 15300 ч при температуре 250 °С. Флюенс быстрых нейтронов при реакторных испытаниях в НВАЭС-2 составил $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; в ААЭС2 – $9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Результаты ударных испытаний этих образцов показали отсутствие отрицательного влияния контакта с теплоносителем (коррозионного водорода) на радиационную устойчивость стали 15Х2МФА и металла ее сварного шва [23].

В [37] проведен анализ водорода на анализаторе DO.01 методом плавления в газе-носителе и показано, что в образцах трепана (сквозных проб, вырезанных из корпусов остановленных реакторов) металла сварного шва НВАЭС-2 остаточная концентрация водорода составила (1,7..2,2) ppm, а в материалах темплетов НВАЭС 3 и 4 – (1,5..1,9) ppm H₂, что не может повлиять на механические свойства корпусной стали, содержащей в исходном состоянии около 2,1 ppm H₂. Отсутствие влияния водорода на механические свойства облученных сталей установлено и при концентрации 3,5 ppm H₂.

Наводороживание металла может применяться для иницирования его межзеренного разрушения [24]. Эта особенность воздействия водорода была использована для изучения механизма ослабления границ зерен за счет сегрегаций примесей и водорода при облучении. Поскольку чистый металл менее чувствителен к воздействию водорода, для опытов была выбрана сталь 15Х2МФА с низким содержанием примесей: P = 0,007 %, Cu = 0,09 %. Облучение проводилось в реакторе МР при 260 °С до флюенса нейтронов $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Механические испытания проводились при скорости нагружения 1мм/мин (статическое растяжение кольцевых образцов), результаты которого показаны на рис. 15.

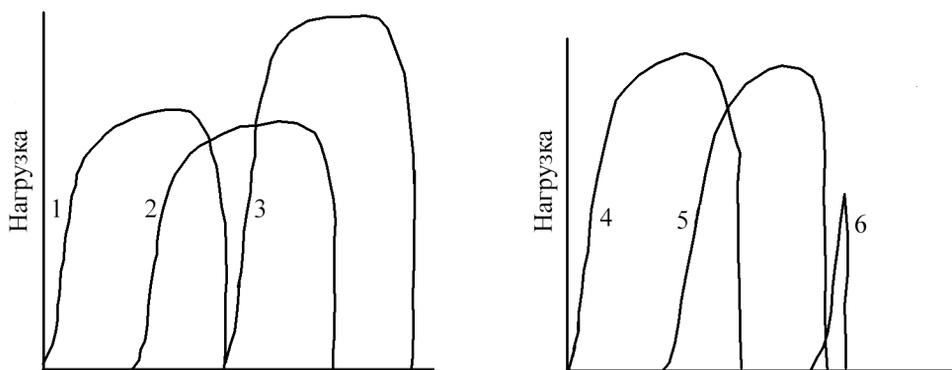


Рис. 15. Схематические диаграммы деформации образцов стали 15Х2МФА до (а) и после (б) наводороживания: 1 и 4 – необлученная сталь; 3 и 6 – облученная (10^{20} см^{-2} , 260 °С) сталь; 2 и 5 – отожженная после облучения (режим отжига: 650 °С/0,5 ч)

Как видно на рис. 15, облученная сталь значительно более чувствительна к наличию водорода, чем необлученная или отожженная после облучения.

Фрактографические исследования показали, что облученная сталь после наводороживания разрушается по границам зерен, причем доля межзеренного разрушения зависит от температуры послерадиационного отжига. Как видно на рис. 16 и показано методом вторичной ионно-массовой спектрометрии, возрастание электросопротивления при отжиге связано с растворением преципитатов в матрице и с переходом примесей фосфора с границ в твердый раствор.

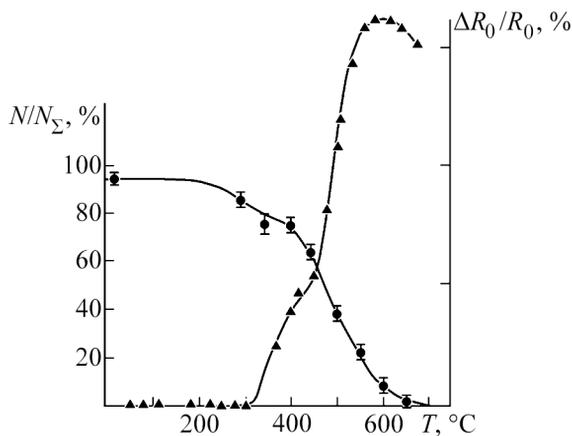


Рис. 16. Зависимость доли межзеренного разрушения (левая ордината) и возврата электросопротивления стали 15X2МФА от температуры отжига (0,5 ч)

Весьма важным является вопрос о синергетическом влиянии примесей (фосфора, меди и никеля) и водорода. Этим исследованиям уделено значительное внимание за рубежом [30, 32–36], в НИЦ КИ, ЦНИИ КМ «Прометей», ЦНИИТМАШ [22–24, 38, 39]. Комплекс работ, выполненный на различных корпусных сталях (табл. 11), в облученном, отожженном и наводороженном состояниях показал следующее.

Таблица 11

Элементный состав корпусных сталей, масс. %

Марка стали	C	Si	Mn	P	Cu	Cr	Mo	Ni	V
15X2МФА	0,14	0,28	0,36	0,007	0,09	1,83	0,60	0,11	0,3
15X2НМФА	0,17	0,17	0,67	0,020	0,07	2,35	0,70	1,50	0,09
25X3НМ	0,24	0,28	0,49	0,018	0,10	3,30	0,40	1,07	0,01
20X3Н	0,23	0,20	0,53	0,012	н/о	2,93	–	1,58	н/о

При концентрации водорода 4,9..5,1 ppm наблюдали резкое снижение пределов прочности и текучести, и катастрофическое снижение общего и равномерного удлинения на сталях 15X2МФА и 15X2НМФА (табл. 12). Влияние водорода в сталях, отожженных после облучения, существенно слабее по сравнению с облученными. В стали 15X2НМФА, предварительно переведенной в состояние отпускной хрупкости, отмечено значительное деградирующее

влияние водорода на механические свойства как облученной (табл. 11), так и необлученной стали.

Таблица 12

Результаты механических испытаний на растяжение образцов стали 15X2НМФА с различной предысторией до и после наводороживания

Исходное состояние	Облучение	Отжиг	Наводороживание	С _н , ppm	σ _B	σ _{0,2}	δ ₀	δ _p
					МПа		%	
Штатное	–	–	–	0,7	714	622	21,0	8,2
	–	–	+	4,0	707	636	8,3	3,5
	+	–	–	0,9	919	848	16,7	6,7
	+	–	+	5,1	278	278	0	0
	+	+	+	4,0	693	622	7,8	3,0
Отпускная хрупкость	–	–	–	0,6	721	629	20,5	8,6
	–	–	+	3,9	643	626	2,4	1,0
	+	–	–	1,0	778	728	13,7	4,9
	+	–	+	4,7	138	136	0	0
	+	+	+	4,2	707	636	7,6	3,2

В порядке заключения необходимо отметить, что радиационно-водородное охрупчивание перлитных сталей наблюдали при температурах облучения менее 200 °С и при концентрациях водорода более 4,5 ppm. Рабочие температуры корпусных сталей лежат в интервале (250...340) °С. При этих температурах водород в основном десорбируется из стали. Тем не менее, открытой остается проблема влияния водорода на протекание процессов радиационно-стимулированной сегрегации фосфора и никеля на границы зерен. Например, связывая углерод в стали в соединения типа С_нН_н, водород облегчает сорбцию фосфора на границах зерен.

2.3. Хромоникелевые стали внутрикорпусных устройств

Внутрикорпусные устройства (ВКУ) ядерных реакторов (выгородка, шахта, блок защитных труб) ВВЭР-1000, (корзина, шахта, блок защитных труб) ВВЭР-440, направляющие каналы ВВЭР-1000, чехол экранной сборки БОР-60 изготовлены из аустенитной стали типа X18Н10Т. Особенность эксплуатации выгородки и корзины в ВВЭР состоит в том, что эти ВКУ работают весьма длительное время в перегретой воде при температурах (300–460) °С и (280–330) °С соответственно. В последнее время актуальной является задача изучения обнаруженного низкотемпературного распухания и вызванного распуханием охрупчивания сталей ВКУ, а также влияния на эти радиационные эффекты скорости набора дозы [40–43]. В частности, в [43] при исследовании микроструктуры стали 08X18Н10Т, облученной при температуре (285–320) °С в интервале повреждающих доз от 1 до 9 сна, обнаружены вакансионные поры при температурах 305 и 310 °С при повреждающих дозах 8 и 4,5 сна соответственно. С ростом повреждающих доз наблюдается упрочнение и снижение пластичности стали, обусловленное накоплением радиационных дефектов,

радиационно-стимулированным распадом аустенита с образованием частиц вторых фаз. Остается не изученным влияние гелия и водорода на низкотемпературное распухание стали 08X18H10T [43].

Возможные каналы накопления и удержания водорода в стали X18H10T, как в материале ВКУ реакторов ВВЭР-1000, с учетом [40–43], проанализированы И. М. Неклюдовым с сотрудниками [44].

В потоке тепловых нейтронов одним из каналов поступления водорода в сталь является трансмутационный водород. Экспериментально установлено [45], что в стали ВКУ при дозе 33 сна накапливается 3800 аppm водорода. Оценки показывают [44], что на тепловых нейтронах почти на всех компонентах (изотопах) стали непрерывно образуются атомы водорода в ядерных n -, p -реакциях со скоростью $2,3 \cdot 10^{-6}$ аppm/с. Вклад двухступенчатой реакции $^{58}\text{Ni}(n, \gamma) ^{59}\text{Ni}(n, p) ^{59}\text{Co}$ зависит от концентрации никеля в стали и степени участия в ней замедляющихся нейтронов ($0,4 \text{ эВ} < E_n < 1 \text{ МэВ}$) и дает наработку водорода со скоростью около $2,5 \cdot 10^{-6}$ аppm/с. Сопоставление экспериментальных и расчетных по этим реакциям величин накопления водорода показало, что скорости накопления трансмутационного водорода достаточно низкие (~ 1140 аppm за 14 лет облучения) и не могут создать указанную концентрацию. Дополнительный вклад в накопление трансмутационного водорода от реакции на примесном азоте существенно не изменяет ситуацию. Поэтому, основными каналами поступления в сталь являются или радиолитический водород из теплоносителя, или коррозионный водород, образуемый при взаимодействии теплоносителя со сталью по реакции (3). Оценки показывают [44], что водород в результате коррозии нарабатывается со скоростью 10^{-4} аppm/с, что позволяет накапливаться 3800 аppm водорода за 440 суток работы реактора.

Возникают вопросы: о местах расположения и состоянии водорода в решетке стали; его роли в низкотемпературном распухании аустенитных сталей, изменении механических свойств.

Наиболее вероятными ловушками водорода являются деформационные дефекты (дислокации), радиационные дефекты (вакансии, вакансионные кластеры и дислокационные петли) и гелий (гелий-вакансионные кластеры).

Для выяснения роли деформационных дислокаций исследовали газовыделение водорода из стали в двух ее структурных состояниях: аустенизированном и холоднодеформированном ($\epsilon \leq 5\%$) [44]. Подтверждением существенной роли дислокаций в удержании водорода может служить экспериментально обнаруженный сдвиг на (150–170) К температурной области газовыделения ионно-имплантированного водорода в область более высоких температур для холоднодеформированной стали – до (500–700) К по сравнению с аустенизированной стали – (350–530) К. Интервал температур газовыделения из холоднодеформированной стали превышает рабочие температуры ВКУ ВВЭР-1000.

Роль радиационных дефектов в захвате водорода в наводороженной аустенитной стали X18H10T, облученной при температуре 590 К в реакторе ВВЭР была обнаружена по сдвигу термодесорбции водорода в область высоких температур уже при дозе $(4-9) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ (это $\approx 1-4 \times 10^{-4}$ сна), когда в стали образуются только вакансии и мелкие вакансионные кластеры (каскадные

вакансионные кластеры – КВК), энергия связи водорода с которыми порядка 0,34 эВ [46] или 0,21 и 0,36 эВ (для D_6V) по данным [47], где V – вакансия. КВК – это эффективные места захвата гелия и изотопов водорода, которые стабилизируют эти кластеры и увеличивают время их жизни. Мощность КВК, как стоков газа, за полтора месяца облучения в реакторе ВВЭР-1000 выходит на равновесный уровень, определяемый процессами образования и диссоциации [48]. Оценка плотности этих кластеров, проведенная в [44, 48], показала, что величина 3800 аррм водорода в 70 раз превосходит равновесную концентрацию КВК. Но захваченный водород (гелий), препятствуя диссоциации КВК, может увеличить время их жизни в 10 раз, что приводит к возрастанию равновесной концентрации кластеров до уровня концентрации водорода. В целом, доля водорода, удерживаемая кластерами, может существенно (на два порядка) превосходить долю, удерживаемую петлями Франка и дислокациями на уровне 1000 аррм [44]. Кластеры и петли Франка могут удерживать водород при относительно низких температурах (до 360 К), тогда как пузырьки в стали удерживают водород до 500–1000 К [49].

Значительное влияние на удержание водорода в стали оказывает состояние поверхности и, в частности, оксидная пленка, которая может сместить температурный интервал термодесорбции до (800–1100) К [47].

Весьма важной является задача по выявлению роли гелия в удержании водорода в стали. Со временем вклад изотопа ^{58}Ni в наработку уменьшается из-за его выгорания, нелинейного характера генерации дочернего изотопа ^{59}Ni , а также конкуренции реакций образования гелия по реакции $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)^{59}\text{Ni}(n, \alpha)^{56}\text{Fe}$ и изотопа никеля-60 в реакции $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)^{59}\text{Ni}(n, \gamma)^{60}\text{Ni}$, сечения захвата нейтронов которых выше. При этом показано, что на примеси азота (до 0,012 ат. %) образуется больше гелия, чем на никеле. В целом по всем источникам (N, B, Ni) за 40 лет в стали X18H10T выгородки ВВЭР-1000 накапливается ~1000 аррм гелия [50].

Для оценки эффективности гелия как стока для водорода была проведена серия экспериментов по имплантации гелия и водорода в сталь и их термодесорбции [51–54]. Роль гелия, как ловушек водорода исследована в [51, 52] путем имплантации в сталь гелия (энергия ионов от 10 до 40 кэВ, доза от 10^{19} до $4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$) с последующим отжигом образцов при температуре 750–923 К в течении 1 часа для формирования в стали гелиевых пузырьков. После этого сталь насыщали дейтерием при температуре 423 К в газовой среде при давлении 10^4 Па в течении 2-х часов с последующим погружением насыщенных образцов в жидкий азот. Методом термодесорбции дейтерия было установлено, что захват дейтерия зависит от дозы внедренного гелия и уменьшается при концентрации гелия более 25 ат. %, причем местами захвата дейтерия могут быть (по мере роста дозы внедренного гелия) междоузельные атомы гелия (характерный размер 0,1 нм), гелий-вакансионные комплексы – кластеры (~ нм), пузырьки гелия (1–10 нм), слившиеся пузыри (10–100 нм) и блистеры (100–1000 нм). По мере образования слившихся пузырей гелия и блистеров увеличивается выход дейтерия и, следовательно, снижается его захват сталью. Захват дейтерия пузырьками гелия обусловлен: наличием упругих напряже-

ний вокруг пузырька из-за высокого давления газа внутри и возможностью хемосорбции дейтерия на поверхности пузырька.

Предварительное внедрение в сталь гелия ($E = 12$ кэВ) привело к значительному (на порядок) увеличению удержания имплантированного дейтерия, причем захват дейтерия происходит на более высокотемпературных ловушках, что вызывает сдвиг пиков термодесорбции на (50–100) К в область высоких температур до (500–800) К [53]. В [54] гелий вводили при 300 К с энергией ионов $E = 70$ и 40 кэВ до дозы 10^{17} , $5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{16}$ ион/см², затем внедряли ионы H_2^+ с энергией $E = 35$ кэВ, при температурах 140 К и 270 К до доз $3 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$, $1,5 \cdot 10^{17}$ либо $2,8 \cdot 10^{17}$. В процессе термодесорбции водорода (скорость нагрева 6 К/с) установили, что после низкотемпературной имплантации в спектре выхода водорода наблюдается один пик при температуре 450 К, а при наличии предварительной имплантации, гелий создает ловушки, удерживающие водород до 500–800 К [50] и выше [55].

Одной из причин, ответственной за удержания водорода в сталях при температуре выше 600 К могут быть выделения углерода. Анализируя поведение водорода в стали типа X18H10T необходимо учитывать такие места его сорбции как локальные неоднородности распределения легирующих элементов, зональную разнородность и наличие колоний неметаллических включений [56].

Влияние водорода на механические свойства облученных аустенитных сталей выявить достаточно сложно вследствие сильного влияния на свойства радиационных дефектов. Такая попытка сделана в работе [57], в которой облученные при температуре 560 К образцы стали 304 насыщали водородом в электролите $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + \text{NaAsO}_2$ при токе 42 A/m^2 и температуре 323 К 24 часа. После этого проводили дегазацию, повторное насыщение и повторную дегазацию. Было установлено, что присутствие водорода снижало относительное удлинение облученных образцов. С ростом флюенса нейтронов ($E > 1$ МэВ) от 10^{24} до 10^{26} н/м² снижение относительного удлинения увеличивалось (сталь охрупчивалась), причем усиливалось междузеренное разрушение в зонах, обедненных хромом.

3. Водород в материалах реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов

3.1. Синергетическое действие водорода и гелия

Основными конструкционными материалами активных зон реакторов на быстрых нейтронах (БР) являются хромоникелевые и хромистые стали. Эти стали, как и сплавы ванадия, планируется использовать в качестве конструкционных материалов рабочих (разрядных) камер и blankets термоядерных реакторов (ТЯР). В качестве материалов ТЯР, обращенных к плазме, рассмотрим вольфрам, бериллий и карбид кремния. Эксплуатационная особенность БР и ТЯР состоит в том, что при облучении наряду с радиационными дефектами в конструкционных материалах образуются значительные концентрации

трансмутационных гелия и водорода. Влияние водорода может быть усилено из-за присутствия большого количества гелия, особенно при низкотемпературном облучении, таком как в ИТЭР [58]. Как показано выше (п. 1), концентрация трансмутационного водорода (и гелия) существенно зависит от энергетического спектра нейтронов и применительно к спектру, например, термоядерных нейтронов (реактор STARFIRE) при повреждающей дозе 40 сна в хромоникелевой стали накапливается 2000 аррм водорода и 500 аррм гелия.

Образованные по реакции (n, α) гелий с энергией 4,757 МэВ и по реакции (n, p) водород с энергией 1,824 МэВ имеют пробеги 9,5 и 15,7 мкм соответственно [58], что сопоставимо с размерами зерен в стали и может привести к сегрегации газов на границах зерен. Кроме этого, при торможении в решетке эти частицы создают радиационные дефекты.

Совместное влияние гелия и водорода на ползучесть рассмотрено в работе [59]. Известно, что скорость ползучести ε и скорость распухания S связаны соотношением:

$$\varepsilon = \sigma(DS + B_0), \quad (8)$$

где σ – действующее напряжение; D – константа; B_0 – константа ползучести, независимая от распухания.

Величина B_0 весьма чувствительна к концентрации газов, т. к. растущие газовые пузырьки поглощают вакансии и увеличивают эмиссию (концентрацию) междоузельных атомов. Кроме того, поле упругих напряжений вокруг пузырьков с высоким газовым давлением изменяет преференс (предпочтение) для точечных дефектов. В результате этих процессов изменяется кинетика радиационной ползучести.

Применительно к выбору материалов для первой стенки ТЯР проделаны весьма значительные исследования проницаемости, захвата и удержания, распыления материалов ионами изотопов водорода при ионной бомбардировке и др. [60, 61].

Синергетическое влияние водорода и гелия впервые экспериментально обнаружено достаточно давно применительно к радиационной эрозии материалов ТЯР в условиях имплантации газов, и является разнообразным, зависимым от соотношения пробегов и последовательности внедрения ионов газов в материал [62–65, 109].

Например, *последовательное* внедрение ионов гелия и затем водорода с энергией 20 кэВ дозами 10^{22} и $5 \cdot 10^{21}$ ион/м² соответственно показало, что топография поверхности, параметры блистерообразования практически не отличаются от образцов, облученных только ионами гелия. Это свидетельство того, что некоторое увеличение общей дозы (на $5 \cdot 10^{21}$ ион/м²) за счет ионов водорода после образования гелиевых блистеров и других дефектов в приповерхностном слое не изменяет степень эрозии вследствие повышенной подвижности водорода в дефектной области и его стока в полости. Действительно, по данным термодесорбционных исследований показано [62] что, во-первых, предварительное облучение ионами гелия смещает начало газовой выделения водо-

рода в область почти комнатной температуры, и, во-вторых, смещает максимум на кривой газовой выделения водорода с 653 К (имплантация без гелия) до 473 К.

В то же время *одновременная* имплантация ионов D^+ и He^+ при режимах, характерных для реактора ИНТОР, резко увеличивает эрозию поверхности за счет флехинга аустенитной стали [63, 65]. Это свидетельствует об усилении радиационного охрупчивания облученного слоя вследствие взаимодействия ионов гелия и водорода. Гелий – вакансионные комплексы и мельчайшие пузырьки являются местами стока дейтерия и, возможно, его молизации, что увеличивает внутренние напряжения в зоне имплантации. В [66, 67] установлено, что одновременное облучение никеля ионами He^+ ($E = 30$ кэВ) и H^+ ($E = 20$ кэВ) понижает критическую дозу гелиевого блистерообразования с $5 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², что подтверждает предположение о молизации водорода и его действии как молекул газа, усиливающих действие гелия. Усиление гелиевого блистеринга наблюдается при последующем насыщении никеля водородом из газовой фазы или электрохимическом насыщении. Таким образом, в основе синергетического влияния гелия и водорода лежит «улавливание» и удержание водорода предварительно внедренным (накопленным по (n, α) – реакции) гелием [68].

3.2. Хромоникелевые стали

В дополнение к разделу 2.3 кратко рассмотрим влияние водорода в условиях облучения на механические свойства аустенитных сталей и сплавов. Применительно к условиям работы в термоядерном реакторе, в работе [69] исследовано влияние водородного ионного пучка (H_2^+ , $E = 15$ кэВ) на изотермическую ползучесть технического никеля НП-2, X18H10T и X20H45M4БЧ в различных состояниях (рекристаллизованном и состаренном) при температурах (570–770) К. Было показано, что включение пучка ионов водорода инициирует ползучесть материалов после определенного инкубационного периода, зависящего от температуры испытаний, размера зерна и распределения частиц второй фазы и увеличивает скорость термической ползучести. Наличие корреляции скорости ползучести с размером зерна и состоянием частиц второй фазы (X20H45M4БЧ) позволило авторам [69] сделать заключение о разупрочняющем действии водорода на междוזеренные границы, связанном с понижением эквивалентной температуры.

Повышение микротвердости сплава 12Cr-20Mn-2W и аустенитной стали 316 при радиационном насыщении водорода (p^+ , $E = 80$ –1000 кэВ) установлено при концентрации 1500 appm H_2 в интервале температур облучения (100–400) °С [70]. Исследование механических свойств стали 316 после электролитического насыщения водородом проводили при температуре 223 К [71] и обнаружили увеличение предела текучести и снижение общего удлинения, пропорциональные концентрации водорода. В приповерхностном слое стали, в котором концентрация водорода доводилась до 40 %, установили фазовое превращение аустенита по одной из реакций: γ (ГЦК) \Rightarrow ϵ (ГПУ) и $\gamma \Rightarrow \alpha$ (ОЦК). В процессе низкотемпературного насыщения, как показало изучение аннигиляции пози-

тронов, происходит образование вакансий и их скоплений (кластеров), содержащих водород. Эффект изменения механических свойств устранялся после трехдневной выдержки насыщенных образцов. Аналогичный эффект присутствия высоких концентраций водорода на образование вакансий в никеле и аустенитной стали, и фазовый переход в стали, обнаружили при насыщении из газовой фазы при 800 °С (с последующим снижением температуры до 300 °С) и электролитическом насыщении [72]. Эффект связывают с понижением энергии образования вакансий при захвате водорода – это так называемые *водородо-индуцированные* дефекты.

Наряду с водородо-индуцированными вакансионными дефектами имплантация водорода приводит к образованию петель междоузельных атомов [73]. Так, при облучении никеля (H^+ , $E = 5$ кэВ, поток до $1 \cdot 10^{19}$ ион/ $m^2 \cdot c$, температура 300–673 К), обнаружено образование водородо – вакансионных комплексов – $H_m V_n$, или комплексов с участием междоузельных атомов – $H_m V_n I_k$, благодаря которым зарождались и росли петли *междоузельных* атомов. Место их максимальной плотности совпадает с максимумом пробега ионов водорода, а плотность увеличивается с ростом дозы. Концентрация петель в зоне имплантации (~ 30 нм) была на два порядка выше расчетной (по междоатомному взаимодействию). Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что водород способствует образованию и стабилизации дислокационных петель. Авторы оценили время зарождения междоузельных петель (более 10 с), которое более времени зарождения петель при электронном облучении. С ростом температуры (более 373 К) эффективность образования петель снижается в связи с увеличением десорбции водорода.

Накопление в стали гелия по (n, α)-реакции оказывает определенное действие на поведение водорода, начиная с того, что гелий подавляет образование кластеров точечных дефектов (и пор), но усиливает их рост в процессе облучения. Дефекты, созданные при предварительном облучении, например никеля, ионами гелия (${}^3He^+$, $E = 0,8$ МэВ, флюенс $1,6 \cdot 10^{21} m^{-2}$) и трития (${}^3H^+$, $E = 0,9$ МэВ, флюенс $4,2 \cdot 10^{22} m^{-2}$) захватывают дейтерий, проникающий в никель из плазмы [74]. Основными местами захвата дейтерия, как показали исследования, являются скопления вакансий и междоузельных атомов, создаваемые со скоростью 0,015 деф./ат He и 0,0045 деф./ат. 3H , комплексы типа $He_m V_n$ и мельчайшие пустоты, заполненные гелием. Местами захвата водорода могут явиться легирующие и примесные элементы. В [75] на примере никеля, модельного сплава Ni-0,1 % С и стали 09Х16Н15МЗБ показано, что углерод и легирующие элементы при бомбардировке образцов при температуре 280 К ионами D_2^+ до небольших флюенсов (до $5 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^{-2}) являются ловушками дейтерия, что подтверждено по сдвигам кривых термодесорбции дейтерия из сплавов в область более высоких температур по сравнению с никелем.

3.3. Хромистые стали

Диффузионная подвижность водорода в феррите (по тетраэдрическим пустотам) на порядки больше подвижности в аустените (по октоэдрическим

пустотам). В этих условиях поведение водорода так же чувствительно к содержанию легирующих элементов и примесей в стали. В [75] на примере α -Fe, модельного сплава Fe-0,36 % C и стали 1X13M2БФР показано, что углерод и легирующие элементы при бомбардировке образцов при температуре 100 К ионами D_2^+ до небольших флюенсов (до $5 \cdot 10^{17}$ ион/см⁻²) являются ловушками дейтерия, что подтверждено по сдвигам кривых термодесорбции дейтерия для сплавов в область более высоких температур по сравнению с α -Fe.

Влияние водорода на охрупчивание в условиях малоциклового усталости мартенситной стали DIN 1.4914 (C-0,11 %, Cr-10,3 %, Mo-0,56 %, V-0,2 %, Nb-0,14 %, Si-0,27 %, Mn-0,94 %) исследовано при комнатной температуре в [76], и показано, что сопротивление усталости в водородной среде снизилось по сравнению с вакуумом, причем с уменьшением частоты нагружения деградация стали усиливалась. Основным механизмом влияния водорода является иницирование зарождения усталостных трещин на границах мартенситных пластин.

Присутствие в малоактивируемой стали F82H (C-0,1 %, Cr-8 %, W-2 %, V-0,2 %, Ta-0,04 %) водорода, введенного насыщением из газовой фазы ($P = 138$ МПа, $T = 300$ °C, время насыщения – 14 суток) до концентрации 4 wrpm уменьшает сопротивление растрескиванию в условиях усталостного разрушения образцов с введенной микротрещиной ($l = 1,3$ мм, $r = 0,051$ мм) [77]. Водород, как было установлено [77], понижает сопротивление росту трещины, усиливает растрескивание вдоль направления максимального сдвига, причем важным механизмом является коалесценция пор на фронте разрушения.

Охрупчивающее влияние водорода при 25 и 200 °C на свойства малоактивируемой стали EUROFER 97 на тонких образцах (380 мкм) установлено при имплантации водорода ($E = 12,5$ МэВ, $T = 70$ °C) до концентрации 1200 арpm [78]. Заметное увеличение пределов прочности и текучести и снижение удлинения наблюдали при температуре испытаний 25 °C. С ростом температуры испытаний влияние водорода снижалось, но водород удерживался в стали даже после испытаний при 350 °C.

Существует мнение, что хрупкая составляющая разрушения хромистых мартенситных сталей зависит от состава и наступает при накоплении водорода от 1–2 wrpm (сталь F82H) до 3–4 wrpm (MANET-II) [79]. В этой связи, интерес представляет исследование влияния водорода на механические свойства хромистых сталей с дисперсным упрочнением оксидами (ODS стали). В [80] проведено исследование влияния водорода, введенного при комнатной температуре из электролита (1N H₂SO₄ + 10 mg/l As₂O₃, время – 30 мин, ток 100–520 А/м²), на механические свойства при растяжении со скоростью $9 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ трех типов ODS сталей (Cr – 13,64–18,85 %, Ti-0,28 %, Y-0,29 %, W-0,29–1,83 %, Al-до 4,61 %) и стали типа RMS (8,98Cr-2W-0,25V-0,003B), полученной по традиционной схеме. Было показано, что водород значительно понижает пластичность всех сталей за счет усиления междוזеренного хрупкого разрушения, причем на образцах ODS-сталей наиболее сильно при деформации перпендикулярно направлению экстрезии. Важной особенностью ODS-сталей

является наличие большого числа мест (ловушек) для водорода в виде границ раздела наноразмерных оксидов с матрицей, вследствие чего для охрупчивания (междузеренного разрушения) этих сталей требуется большая концентрация водорода (10–12 wppm) по сравнению с RMS -сталью (1–2 wppm).

Синергетический эффект водорода и гелия проявляется и в хромистых сталях. В [81] образцы малоактивируемой стали типа 9Cr-2WVTa облучали при температурах 80, 200 и 350 °С тремя типами ионов (Fe^{++} -3,5 МэВ, He^+ -0,36 МэВ, H^+ -0,18 МэВ) в различной последовательности до 200 appmHe/dpa и 1000 appmH/dpa и изучали изменение микротвердости. После облучения ионами Fe^{++} до дозы 50 dpa твердость стали возрастала, а последующая имплантация гелия и водорода привела к увеличению твердости. Эффект водорода был сильным (рост на 30 %) при температуре 350 °С после повреждающей дозы 30 dpa. В целом эффект увеличения твердости нарастал при следующей последовательности облучения: $\text{H} \Rightarrow \text{He} + \text{H} \Rightarrow \text{He} \Rightarrow \text{Fe} + \text{H} \Rightarrow \text{Fe} \Rightarrow \text{Fe} + \text{He} + \text{H}$.

В [82] исследован синергетический эффект в сплавах Fe-9 % Cr, Fe-12 % Cr, Fe-Cr + ODS при комбинированном облучении ионами (Fe^{3+} $E = 10,5$ MeV, He^+ $E = 1,05$ MeV, H^+ $E = 0,38$ MeV) до 50 dpa при 510 °С. Роль водорода проявляется в усилении роста пор и распухания (на 4 %) при совместном действии с гелием. Следует отметить, что распухание стали с 9 %Cr было больше, чем других сталей, причем минимальное распухание в области температурного максимума распухания установлено на ODS стали (менее 0,01 % при 510 °С).

3.4. Ванадиевые сплавы

Ванадиевые малоактивируемые сплавы системы V-Ti-Cr являются перспективными конструкционными материалами будущих термоядерных реакторов типа DEMO. При эксплуатации этих сплавов в контакте с изотопами водорода возможно охрупчивание [83–88]. В атмосфере водорода ($P = 1,7$ атм) сплав V-4Cr-4Ti охрупчивался при 330 °С, а сплав V-7,5Cr-4Ti – при 380 °С [83]. При низкотемпературной (~50 °С) имплантации водорода наблюдается упрочнение матрицы ванадия и рост твердости [84]. Снижение относительного удлинения сплавов системы V-Ti-Cr в атмосфере водорода ($P = 1$ Торр) начинается при концентрации 360 wppm H_2 [85]. 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 зерен [86]. При исследовании механических свойств ванадиевых сплавов (V-4Cr-4Ti, V-3Cr-Al-Si, V-4Ti, V-4Ti, V-4Ti-3Al, V-4Ti-Si) было установлено снижение относительного удлинения при концентрации 113 wppm H_2 , причем показано, что водород ослабляет границы зерен, стимулируя междузеренное разрушение [87]. Наибольшим сопротивлением охрупчиванию обладают сплавы V-4Ti и V-4Ti-Si. Охрупчивание усиливается при совместном действии водорода и кислорода – синергетический эффект. Ввод в сплав алюминия сопровождается повышении-

ем относительного удлинения, т. к. алюминий выводит кислород из раствора, образуя соединение Al_2O_3 .

Весьма неприятным является тот факт, что водород, при насыщении сплавов ванадия, распределяется весьма неравномерно вследствие неоднородностей в структурно-фазовом состоянии, что способствует локальному образованию гидридов [88]. Захват водорода ванадием и его сплавами зависит от температуры. В [89] показано, что при температуре 380 К захват дейтерия при ионной имплантации (D^+ , $E = 1,7$ кэВ, ионный ток $10^{15} D/cm^2 \cdot c$) увеличивается с ростом дозы до 10^{19} ион/ cm^2 . Но при температуре 773 К захват с ростом дозы уменьшается. Абсорбция водорода ванадиевыми сплавами зависит от структурно-фазового состояния и заметно уменьшается после термической обработки при 1273 К и создания оксида титана на поверхности сплава. В условиях нейтронного облучения поведение водорода в сплавах ванадия зависит от их состава. В [90] исследовано влияния легирующих элементов и нейтронного облучения на поведение водорода в ванадии и сплаве V-4Cr-4Ti, и показано, что при статическом и динамическом (т. е. в процессе механического нагружения) насыщении водород захватывается дефектами решетки (дислокации, вакансии и поры), эффективность которых заметна до температуры 500 °С. При низких концентрациях водорода обнаружен эффект пластификации, а при высоких – упрочнения, причем легирующие элементы усиливают эффект упрочнения, но снижают эффективность влияния водорода на механические свойства сплава. Значительное влияние на свойства водород оказывает при динамическом насыщении, т. к. в этом случае водород взаимодействует с деформационными дислокациями и достаточно быстро перераспределяется. При высоких концентрациях водорода и при образовании гидридов водород оказывает сопротивление движению дислокаций.

Исследования влияния гелия на поведение водорода в ванадии исследовано применительно к разработке сплавов ванадия для реакторов термоядерного синтеза, например, в работах [91–94]. В частности, показано [91], что предварительное облучение ионами гелия приводит к увеличению величины захвата водорода при последующей имплантации. В работе [92] описан эксперимент по последовательному облучению монокристаллического ванадия в двух сериях: первая – H^+ ($E = 10$ кэВ, $D = 1,2-6 \cdot 10^{18}$ ион/ cm^2) + He^+ ($E = 10$ кэВ, $D = 3 \cdot 10^{18}$ ион/ cm^2); вторая – He^+ ($E = 10$ кэВ, $D = 3 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^2) + H^+ ($E = 10$ кэВ, $D = 3 \cdot 10^{19}$ ион/ cm^2). Из анализа результатов исследования состояния поверхности в первой серии был сделан вывод о том, что предварительная имплантация водорода приводит к существенному уменьшению размера гелиевых блистеров вследствие увеличения числа мест зарождения блистеров. Из второй серии следует, что внедрение ионов водорода в монокристалл с предварительно созданными гелиевыми блистерами вызывает разрушение блистеров. Причин может быть несколько. Во-первых, внедряемый водород захватывается и молизуется в блистерных полостях, вызывая значительное повышение газового давления и разрушение крышек блистеров. Во-вторых, водород, образуя гидриды, снижает пластические характеристики ванадия.

О захвате водорода гелиевыми пузырьками судили по данным по проницаемости водорода через ванадий, облучаемый при температуре 673 К с обратной стороны мембраны ионами гелия [93]. По мере роста дозы ионов He^+ выше 10^{21} м^{-2} проницаемость водорода снижалась. Важно отметить, что при включенном пучке ионов гелия проницаемость была выше по сравнению с выключенным пучком, что авторы [93] связывают с влиянием облучения на выход водорода из захваченных пузырьков.

Эффект синергетического влияния гелия и водорода на набухание ванадия и сплава V-5Cr-5Ti исследовали при комбинированном (в том числе тройном) облучении ионами Ni^+ (12 MeV) + He^+ (1 MeV) + H^+ (350 KeV) при температуре 873 К [94]. Тройное облучение создает наиболее сильное набухание (рост пор), хотя одновременное двойное облучение ионами Ni^+ + H^+ (без гелия) не обнаруживает влияние водорода на рост пор. Это свидетельствует об усилении захвата водорода в порах в присутствии гелия.

3.5. Материалы, контактирующие с плазмой

Вольфрам и молибден. Местами захвата атомов изотопов водорода в вольфраме (и молибдене) могут быть примеси, вакансии, петли междоузлий, дислокации, границы и при больших дозах имплантации (10^{22} ион/ м^2) – пузырьки водорода [95, 96]. Захват и удержания водорода в монокристаллическом вольфраме в условиях имплантации существенно зависят от плотности потока (флакса) ионов [96]. В частности, при больших флаксах ($5 \cdot 10^{19}$ ион/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$) и, следовательно, больших скоростях накопления дейтерия потенциальные ловушки быстро заполняются, и возникает локальное пересыщение с возможным образованием пузырьков.

В работе [97] исследовано влияние предварительно имплантированного углерода (C^+ , $E = 1$ кэВ, $D = 10^{21}$ и 10^{22} ион/ м^2 , $T = 300$ и 500 К) на захват дейтерия и показано, что степень захвата зависит от концентрации углерода, температуры и дозы. Наибольший захват установлен при максимальной дозе углерода и низкой дозе имплантированного дейтерия. Образование карбида WC сопровождается снижением захвата дейтерия.

В [98] методом термодесорбции определены энергии связи водорода с дислокациями в границах (1,3–1,5 эВ), с вакансиями (1,4 эВ) и порами (1,4 эВ) в вольфраме технической чистоты (99,96 %).

Поведение водорода совместно с гелием в вольфраме исследовано, например, в работах [98–103]. В целом имплантированный гелий усиливает захват водорода (из остаточного газа в вакууме) в районе торможения He^+ вследствие адсорбции водорода на петлях междоузельных атомов и на поверхности пузырьков благодаря полю напряжений вокруг них [99]. Специально проведенное исследование по оценке эффективности захвата дейтерия различными ловушками показало [100], что наиболее эффективными ловушками в вольфраме при температуре более 600К являются пузырьки гелия, точнее – зона больших напряжений вокруг пузырьков. С другой стороны, в работе [101] показано, что при имплантации смеси газов ($\text{T}^+ + 8\% \text{D}^+$) в порошок

вольфрам после имплантации гелия (He^+ , $E = 8$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{21}$ ион/ м^2) тритий удерживается в радиационно-созданных дефектах больше, чем в гелиевых пузырьках.

Предварительно имплантированный водород, например в молибден, затрудняет захват затем имплантированного (междоузельного) гелия вакансиями и тем самым увеличивает диффузионную подвижность гелия [102]. Кроме того, водород, имплантированный после имплантации гелия, усиливает его газовыделение вследствие вытеснения гелия из вакансий в междоузлия [102]. Имплантация водорода до флюенса 10^{24} ион/ м^2 приводит к образованию блистеров в порошковом вольфраме при температуре 980 °С [103].

Бериллий. Состояние имплантированного дейтерия в бериллии исследовали методом термодесорбции и показали, что в зависимости от энергии связи водорода с местами закрепления существует, по меньшей мере, три типа ловушек дейтерия: кластеры типа BeD_2 в объеме металла ($E = 0,14$ эВ), в оксиде ($E = 0,26$ эВ) и пузырьки ($E = 0,89$ эВ) [104]. Авторы считают, что захват дейтерия вакансиями и порами понижает электронную концентрацию в этих местах, и поэтому является предпочтительным по сравнению с захватом междоузельными атомами. Захват дейтерия оксидом бериллия (BeO) в процессе имплантации (D^+ , $T = 3-7$ кэВ, $T = 300-700$ К) и образование газовых пузырьков с внутренним давлением, определяемым дозой и температурой мишени при имплантации, исследован в работе [105]. При накоплении в зоне имплантации 7–8 ат. % дейтерия имело место образование микроканалов, сопровождаемое взрывным выходом дейтерия из образцов. Аналогичные результаты по образованию длинных вытянутых пузырьков (в виде каналов) получены в [106] при имплантации дейтерия (флакс – 10^{18} ион/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$, $T = 670$ К).

Кинетика совместного поведения трития и гелия (He^3), полученного при распаде трития – H^3 в бериллиевых шариках диаметром 2 мм, облученных в реакторе до флюенса $1,24 \cdot 10^{25}$ н/ м^2 , исследована методом термодесорбции в [107]. Было установлено, что примерно 6 % всего трития было захвачено в гелиевых пузырьках.

Карбид кремния. Поведение дейтерия и влияние гелия на поведение дейтерия в $\beta\text{-SiC}$ исследовано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термодесорбционной спектроскопии при температурах 300–1000 К после предварительного внедрения при комнатной температуре гелия (He^+ , 8 кэВ) и дейтерия (D^+ , 10 кэВ) [108]. По данным термодесорбции обнаружено три типа ловушек для дейтерия (три пика газовой выделения), энергии активации выхода дейтерия из которых представлены в табл. 13.

В отсутствии гелия, как известно из цитируемой в работе [108] литературы, дейтерий захватывался атомами Si (связь $\text{Si} = \text{D}$ с энергией 2,8–3,9 эВ – пик 1) и C (связь $\text{C} = \text{D}$ с энергией 3,5–4,8 эВ – пик 3). Для справки – энергия активации десорбции дейтерия из раствора по диффузионному механизму в карбиде составляет 0,5 эВ.

Таблица 13

Энергия активации (эВ) десорбции дейтерия из карбида кремния [108]

Номер пика	Температура вершины пика, К	Без имплантации гелия	Импантирован гелий		Тип ловушек для дейтерия
			10^{21} м^{-2}	10^{22} м^{-2}	
1	1300	2,31±0,5	1,59±0,11	2,48±0,45	C-Si=D
2	300	3,12±0,71	3,47±1,24	4,45±0,58	C-C=D
3	500	3,70±0,76	4,37±0,95	5,04±1,22	Si-C=D

В процессе облучения ионами гелия поверхностный слой карбида кремния обедняется углеродом за счет распыления и «вбивания» атомов С в поверхностный слой. В результате этого в зоне имплантации количество связей C-C возрастает, а Si-C уменьшается, поэтому появляется низкотемпературный пик 2, площадь которого увеличивается по мере роста флюенса гелия. Определенная энергия связи C = D ($3,12 \pm 0,71$ эВ) совпадает со значениями из других источников ($2,94$ эВ). В целом, можно отметить, что предварительная имплантация гелия существенно изменяет характер термодесорбции дейтерия.

4. Обсуждение результатов

Поведение водорода в облучаемых материалах представляется еще более сложным, чем в сложнелегированных сплавах, в сталях. Существует экспериментально подтвержденное мнение о том, что состояние водорода в материалах может изменяться, причем оно зависит от температуры [2]. В работе [2] представлен подробный разбор различных результатов изучения состояния водорода в сталях по данным изучения температурной зависимости внутреннего трения. Показано, что вследствие высокой подвижности водорода пики на температурной зависимости внутреннего трения не устойчивы, причем на основе оценок величин энергии активации диффузии ($192-209$ кДж/г-атом) авторы пришли к выводу, что в стали диффундирует молекулярный водород (возможно, по дефектам структуры), т. к. энергия активации диффузии атомарного водорода по междоузлиям составляет всего $56,2$ кДж/г-атом.

По пикам внутреннего трения авторы [2] предложили температурную границу равновесия молекулярного и атомарного водорода: выше 328 °С водород находится в атомарном, а ниже – молекулярном состояниях. Кстати, есть и альтернативное мнение: до 328 °С водород существует в металле в виде H^- , а выше – H^+ -протон [2].

Для определения знака иона водорода в стали прикладывали ток ($0,5-1,0$ А/м²) к проводу и измеряли диффузию в электрическом поле по концентрации водорода в сечениях [2]. Авторы предположили, что в зависимости от состава сплава на основе железа, водород может находиться в H^+ и H^- состояниях. При движении в решетке водород может обмениваться электронами с атомами металла, создавать металлическую (коллективизация) или направленную (ковалентную) связь! Образование нейтрального атома водорода

из иона в металле похоже на молизию, и происходит на различных стоках (дислокациях).

Таким образом, в решетке водород может находиться в любом из перечисленных выше состояний, а в дефектах – в атомарном или молекулярном виде. При наличии большого количества стоков (микропустот), радиационных дефектов, включая гелий-вакансионные кластеры, возрастает доля молизованного водорода на их внутренних поверхностях и падает его подвижность. В этом случае на кривых термодесорбционной спектроскопии фиксируется сдвиг пика газовой выделения в сторону более высоких температур. Подвижность водорода снижается при вступлении во взаимодействие с локальными искажениями решетки, созданными легирующими элементами.

При повторно-переменном нагружении во время изгибно-циклических испытаний происходит скопление водорода, закрепленного на дислокациях, у препятствий, например, у межфазных и междузеренных границ, аннигиляция дислокаций и образование при этом кластеров и пор. В результате прочность материала резко снижается, и возникают условия для зарождения и развития трещин.

Заключение

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. В связи с этим интерес представляют исследования механизмов взаимодействия ионов, атомов и молекул водорода с гелий-вакансионными комплексами и гелиевыми пузырьками с различным внутренним давлением (доравновесные, равновесные, сверхравновесные).

Список литературы

1. Koutsky J., Kocik J. Radiation damage of structural materials. Materials science monographs. Vol. 79. Elsevier, 1994.
2. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 336 с.
3. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
4. Разработка, производства и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. В 2 кн. Кн. 1 / Ф. Г. Решетников, Ю. К. Бибилашвили, И. С. Головин и др. / Под ред. Ф. Г. Решетникова – М.: Энергоатомиздат. 1995. 320 с.
5. Шмаков А. А., Бибилашвили Ю. К., Калинин Б. А. и др. Прогнозирование возможности гидридного растрескивания циркониевых оболочек твэлов. Препринт № 003-99. М.: МИФИ, 1999.

6. Иолтуховский А. Г., Калинин Б. А., Шамаков А. А. Водородное охрупчивание и гидридное растрескивание циркониевых элементов легководных реакторов. М.: МИФИ, 2001.

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

8. Шамаков А. А. Механизм поглощения водорода сплавами циркония // Атомная техника за рубежом, 2000, № 8. С. 16–20.

9. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей редакцией Б. А. Калина. Том 6. Часть 1. Конструкционные материалы ядерной техники / Калинин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И., Штрומбах Я. И. М.: МИФИ, 2007. 672 с.

10. Chirkov V., Novikov V., Sharikov A. Operation experience of VVER-440 Fas and increase fuel reliability. Report of IAEA technical meeting on fuel failure in water reactors: causes and mitigation, 17–21 June, 2002, Bratislava, Slovakia.

11. Шамаков А. А., Калинин Б. А., Иолтуховский А. Г. Теоретическое исследование кинетики гидридного растрескивания в сплавах циркония // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003, № 8. С. 35–40.

12. Shi S.-Q. The effect of external stress on hydride precipitation temperature in zirconium for a given hydrogen concentration in solid solution // Scr. Mater. 1999. Vol. 41, N 10. P. 1115–1121.

13. Chung H. M. Fundamental metallurgical aspects of axial splitting in zircaloy cladding // Proc. of Intern. Meeting on LWR Fuel Performance. 2000. USA. P. 325–344.

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

15. McMinn A., Darby E. C., Schofield J. S. The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys // Zr in the Nucl. Industry: XII Intern. Symp., ASTM STP 1354. 2000. P. 173–195.

16. Марков Д. В., Сухих А. В., Перепелкин С. О. и др. Повреждение оболочек твэлов ВВЭР и РБМК при нормальных условиях эксплуатации. Сб. докл. VII Российской конференции по реакторному материаловедению (8–12 сентября 2003 г., Димитровград), Димитровград: НИИАР. Т. 2, часть 1. С. 145–155.

17. Сухих А. В., Кобылянский Г. П., Костюченко А. Н. и др. Состояние облученных твэлов и дистанционирующих решеток ОТВС РБМК-1000 при повышенных выгораниях. Сб. докл. VII Российской конференции по реакторному материаловедению (8–12 сентября 2003 г., Димитровград), Димитровград: НИИАР. Т. 2, часть 1. С. 170–177.

18. Белозерова А. Р., Пименов В. В., Тихончев М. Ю., Шиманский Г. А., Сравнение нейтронно-физических условий облучения в ячейке Д-23 реактора БОР-60 и в реакторе СМ. Сб. трудов ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР». Димитровград, 2003. Вып. 3. С. 69–78.

19. Greenwood L. R., Oliver B. M., Ohnuki S. et. al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1438–1442.

20. Баландин Ю. Ф. и др. Конструкционные материалы АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1984
21. Амаев А. Д., Королев Ю. Н., Красиков Е. А., Штромбах Я. И. Контроль механических свойств материалов корпусов водо-водяных реакторов АЭС для обеспечения их безопасной эксплуатации. Заводск. лабор. Диагн. матер. Т. 66, № 7, 2000. С. 43–51.
22. Krasikov E. Hydrogen-Irradiated Steel Interaction during Alternating Hydrogenation and Annealing, *Journal of Nuclear Materials*, 283–287 (2000), Part 1. P. 846–848.
23. Амаев А. Д. и др. Исследование влияния облучения и наводороживания на свойства стали 15Х2МФА, ВАНТ, сер. «Атомное материаловедение», вып. 2(22), 1985. С. 8–12.
24. Анализ поверхности методами Оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса, Москва, «Мир», 1987. С. 285.
25. Турсунов И. Е., Николаев В. А., Красиков Е. А. и др. Влияние зернограницных сегрегаций фосфора на водородное охрупчивание стали. Препринт ИАЭ-4319/11, 1986.
26. Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors. NUREG/CR-4667, ANL-95/41, vol. 20, 1995; NUREG/CR-4667, ANL-98-18, vol. 25, 1998.
27. Corvin W. R. Fracture Behavior of a Neutron-Irradiated Stainless Steel Submerged Arc Weld Cladding Overlay, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 89 (1985) 199–221.
28. Haggag F. M., Corvin W. R. Effects of Irradiation on the Properties of Stainless Steel Weld Overlay Cladding. SMIRT Power Conference, Monterey, California, August 21–22, 1989.
29. Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels During Thermal Aging in LWR Systems. NUREG/CR-4513, ANL-93/22, Rev. 1. Argonne National Laboratory, 1994.
30. Gillemot F. et. al. Synergistic Effects of Irradiation and Thermal Embrittlement. Proceedings of the IAEA Specialists Meeting on «Irradiation Effects and Mitigation» held in Vladimir, Russian Federation, 15–17 September 1997. P. 223–229.
31. Kondo T et. al. Metallographic Investigation on the Cladding Failure in the Pressure Vessel of BWR. *Nuclear Engineering and Design* 16 (1971) 205–222.
32. ANRE Develops New Policy for Reactor Aging. *Atoms in Japan*, vol. 41 (4) 1997, p. 30; Japanese Plant Life Extension: Now Reaching out Beyond 60 Toward 120 Years?, *Nuclear Europe Worldscan* 11–12/2000, p. 22.
33. Nuclear Plant Aging Research (NPAR) Program Plan. NUREG-1144, Rev. 1, 1987.
34. Harries D. R., Broomfield G. H. Hydrogen Embrittlement of Steel Pressure Vessels in Pressurized Water Reactor Systems, AERE – R 4194, 1962.
35. Brinkman C. R., Beeston J. M. The Effects of Hydrogen on the Ductile Properties of Irradiated Pressure Vessel Steels, IN-1359, Idaho Nuclear Corp., National Reactor Testing Station, Idaho Falls, Idaho, Feb.1970, also ASTM STP 484, 1970. P. 42–73.

36. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления / Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д.; Отв. ред. Васильченко И. И.; АН УССР. Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко. Киев: Наук. думка, 1991. 272 с.

37. Красиков Е. А. Исследование радиационно-водородного охрупчивания и диффузии водорода в облученной стали 48ТС-3. Канд. дисс. МЭИ, Москва, 1974.

38. Garner F. A. Retention of Helium and Hydrogen in Neutron-Irradiated Pure Metals and Stainless Steels Possessing Cavity-Dominated Microstructures. IV Междун. семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» 25 февраля – 3 марта 2001 г. Снежинск, тезисы докл., с. 73.

39. Черноротов Е. С. Доклад на II симпозиум СЭВ «Водные режимы водо-водяных реакторов», ГДР, 1972.

40. Garner, F. A., Greenwood and Harrod D.L. Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors // The Minerals, Metals and Materials Society. 1993. P. 783–790.

41. Neustroev V. S., Shamardin V. K., Ostrovsky Z. E., Pecherin A. M., Garner F. A. // Proc. Fourth Intern. Symp. on «Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors» Fontevraud, France 1998. Vol. 1. p. 1–69.

42. Porollo S. I., Vorobjev A. N., Konobeev Yu. V. et al. J. Nucl. Mater. 258–263 (1998) 1613–1617.

43. Неустроев В. С., Дворецкий В. Г., Островский З. Е. и др. Исследование микроструктуры и механических свойств стали 08X18H10T после облучения в активной зоне реактора ВВЭР-1000.

44. Водород в нержавеющей стали элементов внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000 / Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шилиев Б. А. и др. ВАНТ, Серия ФРП и РМ, 2003, № 3. С. 47–50

45. Oliver, B. M., Garner, F. A., Greenwood, L. R., Abrefah, J. A. High-Sensitivity Mass Spectrometer System for the Determination of Hydrogen in Irradiated Materials, J. of Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1006–1010.

46. Zaluzhnyi A. G., Suvorov A. L., Uspenski D. M. 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.

47. Ружицкий В. В., Карпов С. А., Неклюдов И. М. и др. Влияние состояния поверхности на термодесорбцию дейтерия из стали X18H10T. ВАНТ, Серия ФРП и РМ, 2003, № 3. С. 167–169.

48. Неклюдов И. М., Шилиев Б. А., Воеводин В. Н., Шепелев А. Г. Материаловедческие проблемы современной и будущей атомной энергетики. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений (сентябрь 2004 г, Алушта), 2004. С. 381–383.

49. Брык В. В., Воеводин В. Н., Карпов С. А. и др. Захват дейтерия в стали X18H10T в условиях радиационного воздействия. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений (6–11 сентября 2004 г, Алушта), 2004. С. 255–256.

50. Воеводин В. Н., Брык В. В., Бородин О. В. и др. Радиационная микроструктура, гелий и водород в элементах внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000. Тезисы докладов Пятого международного уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов» (23 февраля – 1 марта 2003 г.), Снежинск: 2003. С. 47–48.

51. Wilson K. L., Baskes M. I. J. Nucl. Mater. 76–77 (1978) 291–295.

52. Wilson K. L., Pontau A. E., Haggmark L. G. et. al. J. Nucl. Mater. 103–104 (1981) 493–497.

53. Брык В. В., Бородин О. В., Воеводин В. Н. и др. Исследование концентрационных и температурных зависимостей процессов накопления и десорбции водорода и гелия в нержавеющей стали 08X18H10T. Тезисы докладов Пятого международного уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов» (23 февраля – 1 марта 2003 г.), Снежинск: 2003. С. 40–42.

54. Морозов А. Н., Неклюдов И. М., Брык В. В. и др. Термодесорбция водорода из стали 08X18H10T, имплантированной ионами гелия. Тезисы докладов Пятого международного уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов» (23 февраля – 1 марта 2003 г.), Снежинск: 2003. С. 42–43.

55. Garner F. A., Oliver B. M., Greenwood L. R., Edwards D. J., Bruemmer S. M. Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Austenitic Steels Irradiated in a Variety of LWR and Test Reactor Spectral Environments, 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, 2002; submitted for publication in Journal of Nuclear Materials.

56. Вахрушева В. С., Буряк Т. Н., Лезинская Е. Я. О повышении надежности трубопроводов АЭС диаметром 325 мм их стали 08X18H10T. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений (6–11 сентября 2004 г, Алушта), 2004. С. 127–128.

57. Morisava J., Kodama M., Nishimura S. et. al. J. Nucl. Mater. 212–215 (1994) 1396–1400.

58. Greenwood L. R., Garner F. A., Oliver B. M., Grossbeck M. L., Woller W. G. Surprisingly Large Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Pure Nickel Irradiated at High Temperatures and High Neutron Exposures. In: Effects of radiation on materials: 21st International Symposium. STR1447. P. 529–539.

59. Woo C. H., Garner F. A. J. Nucl. Mater. 271–272 (1999) 75–83.

60. Бушаров Н. П., Гусев В. М., Гусева М. И. и др. Исследование эрозии поверхности хромоникелевых сплавов при бомбардировке ионами гелия и водорода. В кн.: Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1981. 115 с.

61. Захаров А. П., Шарапов В. М., Городецкий А. Е. Проникновение и накопление водорода в металлах в условиях плазменного воздействия. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. 215с. С. 120–135.

62. Скоров Д. М., Залужный А. Г., Калинин Б. А. и др. К вопросу о выборе материалов для первой стенки термоядерных установок. В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: ФРП и РМ. Харьков: ХФТИ АН УССР. 1978. Вып. 1 (6). С. 46–51.

63. Vladimirov B. G., Guseva M. I., Ionova E. S. et.al. The blistering of stainless steel under simultaneous D^+ and He^+ ions irradiation. *J. Nucl. Mater.* 93 (1980) 734–738.

64. Калинин Б. А. Имитация реакторных условий при исследовании блистеринга материалов. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. 215с. С. 143–148.

65. Гусева М. И., Иванов С. М., Калинин Б. А. и др. Радиационное повреждение поверхности конструкционных материалов термоядерного реактора. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. 215с. С. 149–158.

66. Алимов В. Х., Городецкий А. Е., Гусева М. И. и др. Накопление гелия в условиях одновременного облучения ионами гелия и водорода. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1988. 232с. С. 50–52.

67. Гусева М. И., Мартыненко Ю. В., Жиглинский А. Г. и др. Ионная эрозия: состояние и перспективы. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1988. 232с. С. 64–81.

68. Picraux S. T., Bottiger J., Rud N. J. *Nucl. Mater.* 63 (1976) 110–114.

69. Калинин Б. А., Коршунов С. Н., Хижный В. К. Влияние облучения ионами водорода на изотермическую ползучесть конструкционных материалов при температуре $0,4 T_{пл}$. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1993. 208с. С. 59–64.

70. Komissarov A. P., Bondarenko G. G., Rjstin K. A. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 1154–1159.

71. Sugiyema S., Ohkubo H., Takenaka M. et. al. *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 863–867.

72. Ohkubo H., Sugiyama S., Fukuzato K. et. al. *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 858–862.

73. Ono K., Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 1040–1044.

74. Takagi Ikuji et.al. *J. Nucl. Mater.* 212–215 (1994) 1411–1415.

75. Калинин Б. А., Писарев А. А., Чернов И. И. и др. Влияние углерода на структуру, захват и выделение дейтерия из сплавов Fe-C. *Атомная Энергия* 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 613–615.

76. Shakib J. I., Ulmaier H., Little E. A. et.al. *J. Nucl. Mater.* 212–215 (1994) 579–583.

77. Li H-X, Jones R. H., Hirth J. P., Gelles D. S. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 258–263.

78. Liu C., Klein H., Jung P. *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 77–82.

79. Beghini M., Benamati G., Bertini L., Valentini R. *J. Nucl. Mater.* 258–263 (1998) 1295–1299.

80. Lee J. S., Kimura A., Ukai S., Fujiwara M. *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 1122–1126.

81. Lee E. H., Hunn J. D., Rao G. R. et. al. *J. Nucl. Mater.* 271–272 (1999) 385–390.

82. Tanaka T., Oka K., Ohnuki S., et. al. *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 294–298.
83. Buxbaum R. E., Subramanian R., Park J. H., Smith D. L. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 510–512.
84. Komissarov A. P., Bondarenko G. G., Kostin K. A. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 1154–1159.
85. Natesan K., Soppet W. K. *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 1316–1321.
86. Aoyagi K., Torres E. P., Suda T., Ohnuki S. *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 876–879.
87. Chen Jiming, Xu Zengyu, Yang Lin. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 566–570.
88. Torres P., Aoyagi K., Suda T., et. al. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 625–629.
89. Yamauchi Y., Yamada T., Hirohata Y. et. al. *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 397–400.
90. Ohnuki S., Yasuda T., Suda T. et. al. *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 481–485.
91. Pickraux S. T., Bottiger J., Rud N. *J. Nucl. Mater.* 63 (1976) 110–114.
92. Гусева М. И., Зыкова Н. М., Ионова Е. С. и др. Блистеринг в ванадии при последовательном облучении ионами водорода и гелия. В кн.: Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1981. 183. С. 66–73.
93. Yuji Hatano, Yoshiyasu Nanjo, Ryo Hayakawa, Kuniaki Watanabe *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 868–871.
94. Sekimura N., Iwai Y., Arai Y. et. al. *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 224–228.
95. Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 776–780.
96. Poon M., Macaulay-Mewcombe R. G., Davis J. W., Haasz A. A. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 723–728.
97. Poon M., Davis J. W., Haasz A. A. *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 1062–1067.
98. Oliver B. M., Venhaus T. J., Causey R. A. et.al. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1418–1423.
99. Nagata S., Tsuchiya B., Sugawara T. et. al. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1513–1516.
100. Iwakire H., Morishita K., Yoshida N. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 135–138.
101. Matsuyama M., Nakagawa S., Enyama M. et.al, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 752–756.
102. Захаров А. П. Процессы дефектообразования и диффузии в Мо в условиях облучения низкоэнергетическими ионами водорода, дейтерия и гелия. В кн. Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1981. 183с. С. 94–97.
103. Tokunaga K., Tamura S., Yoshida N. et. al. *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 757–760.

104. Tsuchiya B., Morita K. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 898–901.
105. Chernikov V. N., Alimov V. Kh., Markin A. V. et. al. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 860–864.
106. Yoshida N., Mizusawa S., Sakamoto R., Muroga T. *J. Nucl. Mater.* 233–237 (1996) 874–879.
107. Rabaglino E., Hiernaut J. P., Ronchi C., Scaffidi-Argentina F. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1424–1429.
108. Sugiyama T., Morimoto Y., Iguch K. et. al. *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1080–1083.
109. Displacement and helium-induced enhancement of hydrogen and deuterium retention in ion-irradiated 18Cr10NiTi stainless steel / G. D. Tolstolutskaya a, V. V. Ruzhytskiy a, I. E. Kopanets a, S. A. Karpov a, V. V. Bryk a, V. N. Voyevodin a, F. A. Garner b, *Journal of Nuclear Materials* 356 (2006) 136–147