КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ – ВЫЗОВ 21 ВЕКА

В.Н. Воеводин

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина; E-mail: voyev@kipt.kharkov.ua

Рассмотрены механизмы радиационного повреждения конструкционных материалов ядерной энергетики и проблемы разработки радиационно-стойких материалов для эксплуатируемых и перспективных ядерных реакторов новых поколений. Анализ состояния и перспектива решения проблемы показывают, что, несмотря на значительные усилия исследователей во всех странах мира, экономически необходимые уровни эксплуатации существующих ядерных реакторов до сих пор не достигнуты. Это в значительной степени определяется недостаточной радиационной стойкостью основных конструкционных материалов существующих ядерных установок – нержавеющих сталей различных классов и циркониевых сплавов. Ключевой проблемой в материаловедческом обеспечении современной ядерной энергетики и энергетики будущего является изучение микроструктурной эволюции и ее влияния на деградацию исходных физико-механических характеристик.

введение

В соответствии с оценками Международного энергетического агентства потребление энергии в мире в последние десятилетия росло со скоростью 3% в год. Примерно такой же рост ожидается и в 21 веке.

Определяющими факторами в использовании различных источников энергии выступают запасы энергоресурсов, экономические показатели и экологические последствия их использования.

Ядерная энергетика является важной составной частью производства электроэнергии, в настоящее время переживающей так называемый ядерный ренессанс. В 21 столетии во многих странах мира прогнозируется значительный рост мощностей ядерных энергоблоков (табл. 1) [1]. Сегодняшняя ядерная энергетика в мире – лучшее, что имеет человечество для целей производства и поставки дешевой электрической и тепловой энергии на необозримую перспективу с обеспечением ядерной, физической, экологической и технической безопасности в объемах, соответствующих нуждам общества.

Таблица 1

Страна	Производство электроэнер-	Доля АЭС в общем произ-	Дополнительные
Страна	гии на АЭС, млрд. кВт·ч	водстве электроэнергии, %	мощности, ГВт
США	2 037, 5	29,9	177
Китай	844,9	19,7	118
Индия	391, 3	20,8	53
Россия	433, 1	27,4	43
Бразилия	206,7	21,6	29
Франция	599, 2	78,2	26
Япония	464, 1	29,8	20
Украина	?	5263	?

Прогноз развития атомной энергетики на 2030 г. – интенсивный вариант

Развитие ядерной энергетики происходило и происходит в жесткой конкурентной борьбе как с традиционными технологиями производства электроэнергии, так и с альтернативными (восстанавливаемыми) источниками.

Ключевыми вопросами такой конкуренции в 21 веке являются безопасность и экономичность (цена за производимую электроэнергию). Именно поведение конструкционных материалов эксплуатируемых и проектируемых ядерных реакторов и определяет в значительной степени безопасную и экономичную работу атомных станций.

Роль конструкционных материалов состоит не только в обеспечении стабильности на весь период эксплуатации геометрии активной зоны и, в первую

очередь, тепловыделяющих сборок (ТВС) и тепловыделяющих элементов (твэлов), но и в удержании внутри твэла продуктов деления топлива, сохранении работоспособности органов системы управления и защиты (СУЗ) и обеспечении минимальных последствий возможных аварийных ситуаций, т.е. по существу в решении ключевых вопросов безопасности реакторной установки.

Достижение высоких выгораний топлива ограничивается радиационной стойкостью материалов оболочек и чехлов тепловыделяющих сборок ТВС, а срок эксплуатации реакторов на тепловых нейтронах ограничивается ресурсом материалов корпусов и внутрикорпусных устройств. Разработка конструкционных материалов эксплуатируемых и перспективных ядерных установок представляет собой сложнейшую научнотехническую проблему.

1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ

Облучение конструкционных материалов при температурах эксплуатации реакторов создает беспрецедентную возможность изменения микроструктуры, механических свойств и даже внешних размеров вследствие явлений распухания, роста, ползучести. Эти изменения обусловлены радиационноиндуцированной эволюцией микроструктуры и микрокомпозиционного состава [2].

Именно радиационно-индуцированные явления определяют экономичность и безопасный срок эксплуатации каждого типа реакторов.

Основными механизмами деградации и размерной нестабильности материалов в процессе облучения являются смещения атомов в решётке; их последующая миграция и кластеризация; участие в процессах сегрегации и трансмутационные эффекты.

1.1. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Смещение атомов из положений равновесия происходит в процессах упругого и неупругого рассеяния частиц излучений на атомах облучаемого материала и в ядерных реакциях при образовании ядер отдачи в случае передачи атому налетающей частицей энергии, превышающей ~ $2,5E_d \sim 100$ эВ ($E_d = 40$ эВ, энергия связи атома в структурной решетке).

Если бомбардирующая частица передает атому более высокую энергию, то этот первично-выбитый атом (ПВА) будет инициировать множественные смещения других атомов структуры с образованием каскада смещенных атомов матрицы. Уровень радиационного повреждения N в единицах *сна* вычисляется по формуле:

$$N_{cha} = \sigma_{\varPi} \cdot \Phi \cdot t , \qquad (1)$$

где Φ – плотность потока частиц излучения; *t* – время облучения; σ_{π} – поперечное сечение смещения.

Среди существующих моделей подсчета ПВА наиболее известна сравнительно простая модель Кинчина-Пиза, в которой количество смещенных атомов N_d(P) определяется следующим образом [3]:

ſ

$$N_{d}(P) = \begin{cases} = 0 \\ = 1 \\ = \frac{0.8E_{d}(P)}{(2E_{d})} \end{cases} \begin{cases} 0 < P < E_{d} \\ E_{d} < P < 2.5E_{d} \\ 2.5E_{d} < P < P_{\max} \end{cases}$$
(2)

где E_d – пороговая энергия смещений; P – энергия первично-выбитого атома; P_{max} – максимальная энергия, которая может быть передана налетающей частицей с энергией Е и массой m₁; $E_d(P)$ – энергия повреждения, т.е. энергия, диссипируемая в ядерных столкновениях.

Поведение точечных дефектов – вакансий и межузлий, их геометрические и энергетические характеристики являются определяющими как на стадии зарождения, так и на стадиях роста кластеров [4].

В процессе облучения наблюдаются реакции между различными типами дефектов, образованными в процессе облучения. Аннигиляция межузлий и вакансий определяется деформациями противоположных знаков, связанными с напряжениями, возникающими при образовании дефектов. Напряжения, вносимые в решетку межузельным атомом, по абсолютной величине в несколько раз превышают такие же, вносимые вакансиями. Это приводит к тому, что при прочих равных условиях межузельные атомы сильнее, чем вакансии поглощаются дислокациями.

Классическим примером реакций между дефектами является реакция между подвижными и неподвижными дефектами-стоками (поры, дислокации, границы зерен, внешние поверхности). Они обычно характеризуются феноменологическим радиусом реакции r_s , на котором концентрация подвижных дефектов спадает до нуля [5] (рис. 1).



Рис. 1. Схема концентрационного профиля мобильного дефекта у сферического стока

Для представляющего практический интерес случая многочисленных стоков и первоначальной гомогенной концентрации дефектов концентрационный профиль последних вокруг стока С (*r*, *t*) определяется в соответствии с уравнением [5]:

$$C(r,t) \approx C_0 g(r) \exp(-R_S t) , \qquad (3)$$

где r – расстояние от стока; t – время; C_0 – первоначальная гомогенная концентрация дефектов; g(r) – стационарная форма концентрационного профиля; R_S – постоянная скорости процесса.

Основными реакциями точечных дефектов в металлах, определяющими среднюю концентрацию межузлий и вакансий, являются:

$$v + i \rightarrow 0$$
 (рекомбинация); (4)

$$(v, i)+s \rightarrow s$$
 (аннигиляция на стоках), (5)

где v, i, s – вакансия, межузельный атом и сток соответственно.

Условия баланса, описывающие изменения концентрации свободных межузельных атомов и вакансий в процессе облучения, в скоростной теории представляются следующим образом:

$$K_{I}^{2} + K_{I} - K_{I}^{2}D_{I}C_{I} - \alpha C_{I}C_{V} = \frac{\partial C_{I}}{\partial t};$$

$$K_{V}^{2} + K_{V} - K_{V}^{2}D_{V}C_{V} - \alpha C_{I}C_{V} = \frac{\partial C_{V}}{\partial t}.$$
(6)

Здесь К_I – скорость создания нескоррелированных межузельных атомов; К_V – скорость создания нескоррелированных вакансий; С_v, С_i – концентрации вакансий и межузлий соответственно; α – коэффициент рекомбинации:

$$\alpha = 4\pi r_{V,I} (D_I + D_V) / \Omega;$$

$$D_{I,V} = D_{I,V} \exp(-E_{I,V}^m) kT,$$
(7)

где $D_{i,v} - \kappa оэффициенты диффузии межузельных атомов и вакансий; <math>E_{i,v}^{m}$ – энергии миграции межузельных атомов и вакансий; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; K_v^2 , K_i^2 – мощности фиксированных стоков для вакансий и межузлий; Ω_j – объем точечного дефекта типа j, M^3 ; $r_{i,v}$ – радиус рекомбинации, который в общем случае равен параметру решетки a.

1.2. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Облучение модифицирует структурно-фазовое состояние сталей и сплавов за счет ускорения диффузионных процессов и в связи с реализацией таких структурно-фазовых превращений, которые принципиально невозможны в термически равновесных условиях [6].

В результате непрерывного образования в процессе облучения точечных дефектов (пар Френкеля) и их взаимодействия с атомами твердого раствора, в материале устанавливаются квазистационарные потоки подвижных точечных дефектов и их комплексов на различные типы стоков. К последним относятся как существовавшие перед облучением выделения вторых фаз, границы зерен, исходная дислокационная структура, так и возникшие в процессе облучения компоненты радиационноиндуцированной микроструктуры. Вблизи стоков точечных дефектов имеется перераспределение (обогащение или обеднение) атомов - элементов твердого раствора, что является причиной радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) и распада твердого раствора.

Существует два доминирующих механизма РИС: вакансионный и межузельный. В первом определяющим является движение быстро мигрирующих примесей замещения против вакансионного потока (этот эффект назван обратным эффектом Киркендалла); во втором – формирование комплексов подразмерных растворенных атомов с мигрирующими межузельными дефектами. Обратный эффект Киркендалла по вакансионному механизму предполагает, что предпочтительная миграция атомов возникает из-за различий в скорости обмена атомов и вакансий. Относительная частота перескоков каждой разновидности элементов твердого раствора может быть определена из термических коэффициентов самодиффузии. Очевидно, что потоки атомов движутся в направлении, противоположном вакансионному потоку, таким образом, что сток точечных дефектов обогащается медленно диффундирующим и обедняется быстро диффундирующим элементами (рис.2). *Обратный эффект Киркендалла* по межузельному механизму аналогичен вакансионному, однако в этом случае поток атомов движется в том же самом направлении, что и поток дефектов. Обратный эффект Киркендалла вблизи стока дефектов в двойном сплаве с компонентами A и B описывается следующими уравнениями:

$$\frac{I_A^i}{I_B^i} = \frac{D_A^i C_A}{D_B^i C_B};\tag{8}$$

$$\frac{I_A^V}{I_B^V} = \frac{D_A^V C_A}{D_B^V C_R},\tag{9}$$

где I_A^{ν} , I_B^{ν} – потоки атомов по вакансионному механизму; $I_{A,}^{i}$, I_B^{i} – потоки атомов по межузельному механизму; D_A^{ν} , D_B^{ν} , D_B^{ν} , D_B^{i} – парциальные коэффициенты диффузии компонентов A и B по вакансионному и межузельному механизмам; $C_A C_B$ – атомные концентрации компонентов A и B [7].



Рис. 2. Схема обратного эффекта Киркендалла вблизи стока дефектов

Радиационно-индуцированная сегрегация ответственна за потерю однородности первоначального твердого раствора нержавеющих сталей и формирование выделений в результате обогащения стоков точечных дефектов никелем, кремнием и фосфором и обеднения этими элементами твердого раствора.

1.3. ЭФФЕКТЫ ТРАНСМУТАЦИИ

Результатом взаимодействия высокоэнергетических частиц с атомами материалов является образование не только атомных смещений, но и чужеродных атомов в результате ядерных реакций трансмутации.

Трансмутация – это процесс, который очень чувствителен к нейтронному спектру. Образование большинства продуктов ядерных реакций трансмутации (He, H, V, Li, Mn) в нержавеющих сталях вызывают тепловые нейтроны (< 0,5 эВ). Скорость генерации ядер трансмутантов и элементов радиационной микроструктуры определяется произведе-

нием сечения реакции трансмутации на плотность потока нейтронов.

Наиболее важными продуктами ядерных реакций трансмутации являются газообразные гелий и водород. Атомы гелия и водорода, образовавшиеся в результате трансмутационных реакций, модифицируют процесс эволюции первично образованной радиационной микроструктуры, что приводит к изменению макроскопических свойств облучаемого материала (потере пластичности, охрупчиванию, вакансионному распуханию и т.д.). Концентрация атомов – продуктов реакций трансмутации измеряется в единицах аррт (atom part per million), в количестве атомов трансмутанта в расчете на один миллион атомов исходного материала [8].

В нержавеющих сталях (материалах ВКУ) основным источником гелия является ядерная реакция (n, α) на изотопе ¹⁰В, входящем в состав бора (20%) в H₃BO₃.

Обнаружено, что поступление Не в материал выгородки активной зоны реактора BBЭP-1000 составляет 240...300 аррт Не/год в слои металла толщиной $3\cdot10^{-4}$ см и зависит от концентрации H₃BO₃ в теплоносителе при регулировании мощности в процессе выгорания топлива.

Вторым источником дополнительного объемного поступления Не в сталь внутрикорпусных конструкций является двухступенчатая реакция ⁵⁸Ni $(n,\gamma)^{59}$ Ni $(n,\alpha)^{56}$ Fe под действием тепловых нейтронов.

Расчеты процессов трансмутации показали, что нейтроны деления непрерывно образуют атомы водорода в ядерных реакциях (n, p) с изотопами элементов стали без изменения изотопного и элементного ее состава, так как дочерние ядрапродукты этих реакций короткоживущие, и их βраспад приводит к материнскому изотопу. Скорость образования водорода составляет 2,310⁻⁶ арртН/с. Вклад двухступенчатой реакции ⁵⁸Ni(n, γ)⁵⁹Ni(n,p)⁵⁹Co под действием тепловых нейтронов ниже в связи с затратой времени на образование промежуточного радиоактивного изотопа ⁵⁹Ni ($T_{1/2}$ = 7,610⁴ лет), отсутствующего в природе. Этот вклад возрастает в процессе работы реактора из-за нелинейного характера генерации ⁵⁹Ni и через 30 лет непрерывного облучения становится равным $3,4^{-10^{-7}}$ appmH/c.

При сравнении расчетных и экспериментально полученных данных было показано, что основным каналом поступления водорода в стальные элементы внутрикорпусных устройств является реакция коррозии на границе сталь/вода 3Fe+4H₂O→Fe₃O₄+4H₂. Скорость поступления водорода из теплоносителя составляет ~1·10⁻⁴ арртH/с для условий активных зон реакторов деления с водой под давлением.

2. МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Целесообразность использования материалов в ядерных энергетических установках (ЯЭУ) определенного типа зависит от конструктивных особенностей ЯЭУ, используемого теплоносителя, энергетического спектра нейтронов и т.д. Как говорилось ранее, нейтронное облучение материалов приводит к следующим изменениям характеристик материалов: упрочнению; низко- (НТРО) и высокотемпературному (ВТРО) радиационному охрупчиванию; радиационной ползучести; радиационному росту и радиационному распуханию; появлению наведенной активности.

Именно эти характеристики, наряду с коррозионной стойкостью, являются приоритетными при оценке и сравнении различных конструкционных материалов. При разработке новых материалов главной задачей является достижение минимального или допустимого изменения этих характеристик с целью обеспечения требуемой надежности и долговечности элементов конструкции.

Требование малой активируемости или быстрого спада наведенной активности в настоящее время является обязательным при разработке проектов термоядерных реакторов (ТЯР) ввиду существенно большего, чем в активной зоне реактора деления, объема облучаемых конструкций.

Стали *ферритоперлитного и феррито*мартенситного классов являются основными материалами для изготовления корпусов водо-водяных реакторов.

Нержавеющие стали и сплавы на основе никеля и хрома используются в качестве оболочек поглощающих элементов, пружинных элементов твэлов и ТВС и в отдельных случаях для дистанционирующих решеток ТВС. Для быстрых реакторов, работающих при более высоких температурах и энергонапряженности, используются жаропрочные холоднодеформированные аустенитные стали, хромистые ферритомартенситные стали, никелевые сплавы. Для первой стенки термоядерного реактора с гелиевым охлаждением основным материалом являются малоактивируемые хромистые стали, при охлаждении литием – сплавы ванадия, легированные титаном и хромом. Указанные материалы используются как в отечественных. так и зарубежных реакторах. Отличия состоят в легирующих элементах и технологии получения, которые, в конечном счете, и определяют их служебные характеристики.

2.1. РЕАКТОРЫ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

2.1.1. Материалы корпусов должны обеспечивать безопасную работу в течение всего ресурса работы реактора. Для изготовления корпусов в настоящее время используются: ферритоперлитные и ферритомартенситные стали:

ВВЭР-440, 15Х2МФА (*C*-0,11-0,21; *Si*-0,17-0,37; *Mn*-0,3-0,6; *S*-0,012-0,018; *P*-0,009-0,0038; *Cr*-2,5-3,0; *Cu*-0,09-0,17; *Ni*-0,19-0,27; *Mo*-0,6-0,8; *V*-0,25-0,35);

BB3P-1000 - 15X2HMΦA, 15X2HMΦAA (*C*-0,13–0,18; *Si* – 1; *Mn* – 1; *S*< 0,035; *P*<0,01; *Cr*-1,8– 2,3; *Ni* – 1,0–1,5; *Mo* - 0, 5–0,7; *V* - 1,1–0,12);

PWR, BWR - A533-B(C < 0,25; Si - 0,15–0,30; Mn - 0,15–1,50; S- 0,040; P - 0,035; Ni - 0,40–0,70; Mo - 0,45–0,60).

В табл. 2 приведены условия работы реакторов на тепловых нейтронах. Видно, что материалы кор-

пусов реакторов такого типа эксплуатируются при достаточно низких флюенсах нейтронов и сравнительно невысоких температурах. Все корпусные стали упрочняются в результате эксплуатации. Увеличение предела текучести после облучения при температурах 240...290 °С до флюенса 10²² нейтр./см² составляет 20...40% [9].

Таблица 2

Параметры реакторов на тепловых нейтронах: BBЭP, PWR, BWR (мощность 440...1200 MBr)

Средняя плотность потока тепловых нейтронов в АЗ		2,74,4·10 ⁻¹³ нейтр./(см ² ·с)
Средняя плотность быстрых нейтронов в АЗ		$1,94,0.10^{14}$
Скорость набора дозы		10 ⁻⁷ сна/с
Температура теплоносителя (корпус)	на входе	285290 °C
	на выходе	320325 °C
Плотность потока быстрых нейтронов на корпусе		1·10 ¹⁷ нейтр./(см ² ·с)
Флюенс быстрых нейтронов (Ен> 0,1 МэВ) на корпус за 40 лет эксплуа-		$\Phi t = 5 \cdot 10^{19} \dots 1 \cdot 10^{20}$ нейтр./см ²
тации		
Скорость набора дозы радиационного повреждения (сталь)		10 ⁻¹⁰ сна/с
Доза радиационного повреждения корпуса за 40 лет		0,1 сна

Радиационно-индуцированная деградация механических свойств корпусных сталей в процессе эксплуатации является результатом микроструктурных изменений наноструктурного масштаба. Анализ данных по радиационному охрупчиванию корпусных сталей (рис. 3) выявил эмпирические зависимости, связывающие радиационное охрупчивание ($\Delta T/T$ — сдвиг температуры хрупковязкого перехода) с флюенсом быстрых нейтронов и химическим составом сталей [10–12]:

$$\Delta T/T = A\Phi^n,\tag{10}$$

где A – параметр, зависящий от химического состава сталей; n – показатель степени; Φ – флюенс быстрых нейтронов.



Рис. 3. Зависимость температуры хрупковязкого перехода от флюенса нейтронов [13]

В настоящее время рассматриваются три основных микромеханизма, ответственных за изменение микроструктуры корпусных сталей при облучении:

 повреждения в матрице из-за образования радиационно-индуцированных кластеров и дислокационных петель;

 радиационно-ускоренное формирование мелкодисперсных выделений, обогащенных медью и карбонитридами;

3) РИС на границах зёрен и межфазных границах охрупчивающих элементов, таких как фосфор, сера, мышьяк. Одновременное протекание радиационноиндуцированных процессов, рассмотренных выше, является причиной сложных синергетических изменений в поведении сталей, которые не могут быть объяснены действием только одного механизма.

При прочих равных условиях размер и концентрация радиационных дефектов возрастает с увеличением дозы быстрых нейтронов. Обнаружено, что матричные повреждения эволюционируют с дозой облучения, скоростью набора дозы и температурой облучения, давая результирующее упрочнение, пропорциональное корню квадратному из набранной дозы [14].

Образование выделений, обогащенных Си и Mn–Ni, карбонитридов и карбидов разных типов, стимулирует радиационно-ускоренную кластеризацию из твердого раствора корпусных сталей выделений с наноразмерами 2...3 нм.

Большинство результатов показывает, что формирование обогащенных медью выделений является одной из основных причин радиационного упрочнения и охрупчивания корпусных сталей [15]. Даже незначительные вариации в композиции сталей и спектре нейтронов приводят к значительным различиям в морфологии и концентрации выделений [16]. В сталях ВВЭР-1000 выделения являются радиационно-стимулированными, а в ВВЭР-440 – радиационно-индуцированными [16].

Роль фосфора в процессах радиационного охрупчивания корпусных сталей связана главным образом с образованием зернограничных сегрегаций и уменьшением энергии когезии границ. С другой стороны, в облученных сталях фосфор участвует в формировании определенных упрочняющих образований в теле зерна, что приводит к уменьшению его концентрации на границах. В настоящее время вопрос о соотношении вкладов в радиационное охрупчивание различных механизмов требует дальнейших исследований при более высоких дозах облучения [16].

Особый интерес представляет исследование роли Ni в процессах охрупчивания корпусных сталей, так как по технологическим причинам в целом ряде корпусов ядерных реакторов, эксплуатируемых в Украине, содержание никеля превышает 1.5 вес. %.

2.1.2. СПЛАВЫ ЦИРКОНИЯ

Основным конструкционным материалом активных зон реакторов на тепловых нейтронах с водным теплоносителем являются *циркониевые сплавы*, обладающие низким сечением захвата нейтронов, хорошей радиационной и коррозионной стойкостью.

Базовые циркониевые сплавы западного производства (Циркалой-2 и 4) легированы оловом, железом, хромом и никелем.

Характерной особенностью циркониевых сплавов российского производства является наличие ниобия – основного легирующего элемента как для бинарных, так и для многокомпонентного сплавов. Базовым материалом действующих российских реакторов в настоящее время являются сплавы российского производства Э110, Э635. Эти сплавы используются только в состоянии, близком к рекристаллизованному, что обеспечивает их более высокую пластичность в исходном состоянии.

Одними из основных проблем, выявленных при эксплуатации циркониевых сплавов, являются радиационный рост и связанное с ним явление радиационной ползучести, возникающие из-за анизотропной природы α-циркониевых структур. С микроструктурной точки зрения сопротивление радиационному росту может быть объяснено особенностями эволюции дислокационной структуры в процессе облучения (рис. 4). В сплаве Э635, который обладает очень высоким сопротивлением радиационному росту, в отличие от других циркониевых сплавов, радиационно-индуцированные дислокационные петли <c>-типа формируются при очень больших нейтронных флюенсах (> 50 сна), практически недостижимых в коммерческих реакторах. Особенности эволюции сплава Э635 объясняются особой ролью α-твердого раствора, обогащенного железом [17].

Для сплавов Zr-1%Nb украинского производства, полученных по кальцийтермической технологии, представляет особый интерес исследование влияния кислорода на радиационное поведение сплавов.

2.1.3. МАТЕРИАЛЫ ВНУТРИКОРПУСНЫХ УСТРОЙСТВ (ВКУ)

Новым важным вызовом для радиационного материаловедения является обоснование радиационной стойкости материалов внутрикорпусных устройств (ВКУ) реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, которые проектировали как несменяемый элемент конструкции со сроком эксплуатации, равным сроку эксплуатации корпуса реактора [18].



Рис.4. С-компонентная дислокационная микроструктура сплавов Э110 (а); Э635 (б). Дозовая зависимость радиационного роста (в) и плотности дислокационных петель с-типа (г) (E<0,1 МэВ)

Особенностью эксплуатации элементов ВКУ и, в первую очередь, выгородки, изготовленной в реакторах российского производства из стали типа 08Х18Н10Т, в реакторах типов PWR и BWR – из стали 321, является то, что эти элементы подвержены воздействию значительного флюенса нейтронов

и имеют уровень температур, обусловленный поглощением γ-квантов и нейтронов, при котором могут происходить значительные объемные изменения материала ВКУ (рис. 5). Ранее возможность проявления радиационного распухания в таком температурном интервале отрицалась. Сравнительно недавно стало известно, что это явление может иметь место в легководных тепловых реакторах (рис. 6) [19, 20].



Рис. 5. Температурное поле в теле выгородки в сечении с максимумом нейтронного потока по высоте [20]



Рис. 6. Наблюдаемые поры во внутренних устройствах реактора ВВЭР (сталь 06X18H10T) РАЭС-3 [20]

Особенностью проявления распухания в условиях тепловых реакторов PWR является резкое сокращение инкубационного периода распухания и значительное снижение температуры порообразования.

Потенциально более опасной является эта проблема для реакторов ВВЭР-1000, выгородка которых имеет более сложную форму и большую толщину, чем в реакторах PWR. Это приводит к локальному повышению температуры вплоть до 460 °C и, таким образом, к порообразованию даже без учета эффекта температурного сдвига. При температурах облучения вблизи 335 °C и дозах свыше 75 сна распухание аустенитных сталей составляет более 10%, а их пластичность резко падает.

Главными задачами в решении проблем низкотемпературного распухания являются изучение влияния скорости создания смещений, синергетического поведения атомов гелия (результат трансмутационных реакций) и водорода.

2.2. РЕАКТОРЫ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Создание широкомасштабной ядерной энергетики немыслимо без использования ядерных энергетических реакторов на быстрых нейтронах, обеспечивающих расширенное воспроизводство вторичного ядерного горючего и использование в ядерном топливном цикле всего добываемого природного урана, а впоследствии – тория.

Быстрые реакторы с топливным циклом на принципах самообеспечения и нераспространения ядерных материалов (БН-600, БН-800, БРЕСТ и др.) во многом составят основу ядерной энергетики во второй половине нынешнего столетия. Ввод БНреакторов с 2040 г. позволит снизить потребности АЭ в уране к 2100 г. с 240 до 50 тыс.т /год, а также организовать уничтожение долгоживущих изотопов.

Высокие температуры и дозы облучения в реакторах БН (табл. 3) приводят к тому, что ключевой для таких реакторов становится проблема создания конструкционного материала оболочек твэлов, обладающего комплексом механических и технологических свойств, совместимостью с теплоносителем и топливным материалом, а также стабильностью свойств при нейтронном облучении [21].

Таблица 3 Параметры реакторов на быстрых нейтронах

Плотность потока ней-	$3 \cdot 10^{15} \dots 10^{16}$
тронов	нейтр./(см ² ·с)
Скорость генерации Не	2030 аррт/год
Скорость набора дозы	100200 сна/год
Температура	400650 °C

2.2.1. АУСТЕНИТНЫЕ НЕРЖАВЕЮЩИЕ СПЛАВЫ

Из широкого спектра материалов, предлагаемых к использованию в активных зонах эксплуатируемых и разрабатываемых ядерных реакторов, наибольший интерес представляют аустенитные нержавеющие стали (АНС).

К сожалению, радиационное распухание до настоящего времени является главным фактором, ограничивающим использование аустенитных нержавеющих сталей как конструкционных материалов для быстрых реакторов и реакторов будущих поколений.

необходимого Достижение уровня сопротивления распуханию аустенитных сталей с соответствующим легированием И термомеханической обработкой, пригодных лля коммерческого использования, может быть получено только при понимании всех явлений, вовлеченных в процессы радиационного распухания, что радиационное распухание потому в многокомпонентных АНС является результатом сложных структурно-фазовых превращений при облучении (рис. 7) [2].



Рис. 7. Основные взаимосвязи в структуре нержавеющих сталей под облучением [2]

Предполагается, что радиационная стойкость АНС может быть повышена при увеличении стабильности всех структурных компонентов (дислокационная структура, твердый раствор, система выделений вторичных фаз) при облучении.

Как говорилось ранее, радиационноиндуцированная сегрегация ответственна за потерю однородности первоначального твердого раствора и формирование выделений. Во многих странах делались попытки повышения радиационной стойкости AHC путем создания системы стабильных мелкодисперсных выделений [22].

Следует отметить, что локальное изменение состава, обусловленное РИС, приводит к формированию выделений двух типов:

≻ выделения, подавляющие распухание в результате ускоренной рекомбинации точечных дефектов на поверхности раздела выделениематрица. Это карбиды МС (в основном TiC, NbC, VC), фосфиды Fe₂P или Ni₃Ti (рис. 8, а, б);

▶ выделения, возникающие в результате распада твердого раствора (особенно из-за сегрегации Ni и Si) и приводящие к потере радиационной стабильности на последних стадиях эволюции структуры. Это M₆C- и G-фаза (см. рис. 8,в).



Рис. 8. Выделения вторых фаз в облученных АНС: $a - \phi$ осфиды Fe_2P ; 6 - карбиды TiC; b - G-фаза ((Ti, V, Nb, Mn)₆(Ni, Co)₁₆ Si_7)

Роль выделений как доминирующего фактора подавления распухания сильно зависит от окружающей матрицы и может изменяться в течение облучения. Ключевые моменты, определяющие неустойчивость мелкодисперсных выделений МС или Fe₂P, – это механизмы процессов сегрегации на поверхности выделений. После облучения до высоких доз в сталях наблюдаются только такие выделения, которые имеют когерентные границы или границы с низкой степенью когерентности. Высокая стабильность когерентных выделений может быть связана с отсутствием дефектных мест на когерентных границах и с минимизацией сегрегации [23]. Изменение в фазовом составе с увеличением дозы объясняется инфильтрацией Ni и Si и переходом MX→G-фаза (рис. 9, а, б, в, г). Наблюдаемая модификация выделений (изменение формы выделений в облученной стали ЭИ-847 от сферической до глобулярной и пластинчатой) означает потерю когерентности МС-выделением, что способствует в дальнейшем преобразованию в Gфазу. Возможная замена мелкодисперсных фосфидов G и M₆C-фазами при более высоких дозах повреждений в PNC 316 может быть подобна превращению MC-карбидов в G-фазу в сталях с низким содержанием фосфора [24]. Этот процесс эволюции сопровождается очень сильным обеднением Ni и Si в матрице.



Рис. 9. Стадии трансформации выделений типа МХ (М – металл, Х: С, N) в процессе облучения [23]

Полученные результаты показывают [25]:

 достижение приемлемого уровня распухания напрямую связано с созданием более стабильной микроструктуры при облучении;

➢ влияние легирования и обработки заключается в:

 формировании более стабильной дислокационной структуры (сохранение малоподвижных петель Франка) и повышении уровня рекомбинации ТД. Это может быть достигнуто благодаря холодной деформации или процессов сегрегации легирующих элементов на дислокационных компонентах, что приводит к снижению подвижности дислокаций;

 сохранении мелких карбидных выделений (TiC) и фосфидов (Fe₂P). Продление срока их жизни служит основным фактором подавления распухания в аустенитных нержавеющих сталях и сдвигает дозный интервал формирования G-фаз и η-карбидов в область более высоких доз.

Задержка формирования G-фазы и η-карбидов должна сохранить в твердом растворе достаточное количество таких элементов, как Ni, Si и P, которые в основном влияют на зарождение и рост пор.

2.2.2. ФЕРРИТОМАРТЕНСИТНЫЕ СПЛАВЫ

Ферритомартенситные стали являются приоритетными кандидатными материалами для оболочек и чехлов быстрых реакторов и первой стенки термоядерных реакторов. Эти материалы характеризуются малой наведенной активностью, низким по сравнению с аустенитными сталями вакансионным распуханием (рис. 10, 11), низкой ползучестью, высокой степенью устойчивости к высокотемпературному И гелиевому охрупчиванию. Существуют различные международные программы, направленные на разработку перспективных реакторов нового 4 поколения и термоядерных реакторов. Каждая из этих программ предусматривает обязательное использование ферритомартенситных сталей, которые должны работать при дозах не менее чем ~100...200 сна, температурах 650...750 °С и при очень высоких уровнях гелия и водорода.



Рис. 10. Температурная зависимость распухания в материалах на основе Fe: 1 – α-Fe (D=100 сна); 2 – ЭП-450 (D=150 сна); 3 – Fe-12%Cr (D=100 сна); 4 – 01X13M4, Cr³⁺ (D=100 сна); 5 – 01X13M4, Ar³⁺ (D=100 сна)



Рис. 11. Температурная зависимость распухания в аустенитных сталях (ЭП-172, ЭК-64) (Cr³⁺, D=140 сна)

Однако результаты исследований, выполненных в последнее время, поставили под сомнение пригодность ферритомартенситных сталей для использования их при высоких температурах и больших скоростях генерации газов. По этой причине для лучшего понимания не только природы низкого распухания (см. рис. 10), но и причин радиационного охрупчивания необходимы дальнейшие исследования и анализ эволюции микроструктуры модификации И состава ферритомартенситных сталей.

2.3. МАТЕРИАЛЫ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Энергия реакции, составляющая 17,6 МэВ, распределяется в виде кинетической энергии между α-частицей (~3,5 МэВ) и нейтроном (14,1 МэВ).



Рис. 12. Схематическое изображение термоядерной реакции

Тепмояленице	negutonLI	итер	DFMO)	
гермоядерные	реакторы	ин <i>с</i> г,	DEMO)	

Таблица 4

Плотность потока нейтронов	7·10 ¹⁴ нейтр./(см ² ·с)
Скорость генерации Н	780 аррт / год
Скорость генерации Не	200 аррт / год
Скорость набора дозы	20 сна/ год

Термолизованная (E~1 кэВ) И высокоэнергетическая (Е~1 МэВ) компоненты гелиевого потока из термоядерной плазмы на первую стенку ТЯР играют значительную роль в деградации эксплуатационных характеристик материалов. При концентрациях, близких к насыщению системы гелий-металл, начинаются процессы интенсивной эрозии приповерхностного слоя, находящегося под прямым воздействием термоядерной плазмы. К наиболее вредным явлениям, обусловливающим поступление в плазму большого количества примесей, в 80-е годы относили блистеринг - «пузырение», флекинг -«шелушение». На основании прямых наблюдений были расшифрованы механизмы возникновения низковысокотемпературного блистеринга, И пористости открытой и так называемых



Рис. 13. Развитие блистеринга, флекинга и дырчатой структуры в зависимости от температуры облучения высокоэнергетичной компонентой гелия

Экспериментально было доказано, что в связи с особенностями энергетического спектра частиц в термоядерной плазме блистеринг в термоядерном реакторе будет подавлен [26].

воздействии мощных плазменных При импульсов (1...10 МВт/(см²·имп)), имитирующих срывы плазмы, наблюдается эффект резкого (в 2-3 снижения пластичности аустенитных раза) сталей. Выявленный нержавеющих эффект обусловлен образованием аморфных зон на границах зерен, а также образованием ячеистой структуры (рис. 14) [27].



Рис. 14. Влияние мощных плазменных потоков

Проблемы материалов ТЯР – объемные и поверхностные повреждения: распухание; радиационно-ускоренная ползучесть; структурнофазовые изменения; повышенная концентрация атомов газа (Не и Н) (табл. 4), усиливающих влияние радиационных эффектов (зарождение и стабилизация пор, изменение коэффициентов диффузии, охрупчивание и т.д.); радиационная эрозия—утонение стенки— загрязнение плазмы.

2.4. ЭЛЕКТРОЯДЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

В энергетических ядерных технологиях следующего поколения (Generation IV) в электроядерных системах для генерации нейтронов предполагается использование ускорителей заряженных частиц (электронов или протонов) с энергией от 100 до 1000 МэВ (рис. 15).



Рис. 15. Процессы "spallation"-ADS (2009-2012)

Энергетический спектр эмитируемых нейтронов простирается до 100 и более мегаэлектронвольт. Сечения ядерных реакций трансмутации (n, 2n), (n, p) и (n, α) возрастают, в связи с чем возрастает скорость трансмутационного изменения элементного состава сталей и образования газообразных трансмутантов (табл. 5).

Представленные в табл. 5 результаты показывают, что для этого типа установок поведение конструкционных материалов будет определяться большими дозами облучения, наработкой больших количеств гелия и водорода.

	Таблица :	5
Параметры электроядерных систем	(JRE)	

Энергия протонов	350 МэВ3 ГэВ
Ток протонов	15 мА
Скорость генерации Н	35004400аррт / год
Скорость генерации Не	9503500 аррт / год
Скорость набора дозы	4,640 сна/ год

В настоящее время исследование физических явлений, ответственных за деградацию материалов при «spallation»-облучении, сфокусировано на следующих явлениях:

1-триггерное распухание;

2-эволюция выделений;

3-потеря пластичности, охрупчивание, разрушение;

4 – влияние кластеров дефектов на прочность и упрочнение;

5 – влияние газов (H, He, He + H).



Рис. 16. Фазовые превращения при "spallation"облучении в сплаве Al 5052 (Al-3%Mg): а – необлученный; б – облученный LASREF (D=0,35 сна, T_{обл}=55 ⁰C)

Наработка газовых и твердых продуктов трансмутации приводит к потере пластичности. На рис. 16 приведен пример формирования при облучении в *LASREF* до доз, составляющих всего 0,35 сна выделений вторых фаз в результате трансмутационных реакций ²⁷Al $(n, \gamma) \rightarrow$ ²⁸Al,

$$Al \rightarrow^{28}Si + \beta$$
, $2Mg + Si \rightarrow Mg_2Si$

Сравнительный анализ поведения конструкционных материалов в процессе облучения показал, что по сопротивлению радиационным эффектам аустенитные стали имеют преимущество при низких температурах, а ферритомартенситные – при высоких температурах облучения (рис. 17) [29].





ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительные усилия исследователей во всех странах, развивающих атомную энергетику, экономически необходимые уровни эксплуатации существующих ядерных реакторов до сих пор не достигнуты.

В значительной степени это определяется недостаточной радиационной стойкостью основных конструкционных материалов существующих ядерных установок – нержавеющих сталей различных классов и циркониевых сплавов.

Вызов 21 века для радиационного материаловедения – обеспечение проблем безопасности и экономичности ЯЭУ.

Главными задачами являются:

1. Обоснование продления ресурса эксплуатируемых реакторов на тепловых нейтронах, т.е. изучение влияния дозы, скорости набора дозы, процессов сегрегации, особенностей материала (состав, термообработка, структура) на микроструктурные изменения материалов конструкций за период работы реактора.

2. Разработка радиационно-стойких материалов для реакторов новых поколений. При этом особенно важным является изучение влияния на физикомеханические свойства материалов скорости создания повреждений, напряжений, процессов сегрегации (быстрые реакторы); влияние дозы, концентрации газов (Не, Н), газовых и твердых трансмутантов (термоядерные реакторы, электроядерные системы ("spallation").

3. Решение экологических проблем ядерной энергетики (создание малоактивируемых материа-

лов, решение проблем отработавшего ядерного топлива (ОЯТ)).

Поставленные цели могут быть достигнуты только на базе современных научных представлений о роли микроструктурных процессов, отвечающих за эволюцию структурного состояния в процессе облучения и деградацию первоначальных физикомеханических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.М. Сараев. Актуальность развития инновационных технологий замкнутого топливного цикла в атомной энергетике России //*Международная конференция 24-25.11.05, г. Москва.*

2. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. Киев: «Наукова думка», 2006, с. 378.

3. G.H. Kinchin, R.S. Pease. The displacements of atoms in solids by irradiation *//Rep. Prog. Phys.* 1955, v. 18, p. 1–51.

4. А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. Энергии точечных дефектов в металлах. М.: «Энергоатомиздат», 1983, 80 с.

5. V. Naundorf. Diffusion in metals and alloys under irradiation *//International Journal of Modern Physics*. B. 1992, v. 6, N 18, p. 2925–2986.

6. I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin. Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels //*JNM*. 1994, v. 212-215, p. 39–44.

7. Л.Е. Рен, П.Р. Окамото. Неравновесная сегрегация в облученных сплавах //Фазовые превращения под облучением /Под. ред. Ф. Нолфи. Челябинск: «Металлургия», 1990, 468 с.

8. Б.А. Шиляев, И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов и др. Моделирование процессов ядерной трансмутации конструкционных материалов при облучении протонами с энергией до 100 МэВ //ВАНТ. Серия ФРП и РМ. 1990, в. 2 (53), с. 15–21.

9. C. English, J. Hyde and S. Ortner. Microstructural development in RPV steels //*Fracture, Plastic Flow and Structural Integrity.* 2000, p. 103–127.

10. De La Rubia, T. Diaz and M.W. Guinan. Defect production and atomic mixing in high energy collision cascades: a molecular dynamics study *//Fusion Materials Annual Progress Report*. DOE/ER-0310/10, 31 March 1991.

11. E. Mader, G.E. Lucas and G.R. Odette. The effects of metallurgical and irradiation variables on the post irradiation annealing kinetics of pressure vessel steels *//Effects of Radiation on Materials : 15th Internationa Symposium. STP 1125, ASTM.* Philadelphia. PA, USA. 1992, p. 151.

12. G.R. Odette, E.V. Mader, G.E. Lucas, W.J. Phythian and C.A. English. The effect of flux on irradiation hardening of pressure vessel steels. Effects of Radiation on Materials //16th International. Symposium. ASTM STP 1175. ASTM Philadelphia. PA. USA, 1994, p. 373.

13. L. Debarberis, B. Acosta, F. Sevini et al. Role of nickel in semi-mechanistic analytical model for radiation embrittlement of model alloys *//JNM*. 2005, v. 336, p. 210–216.

14. B.L.Eyre, D.M. Maher, R.C. Perrin //Phys J. F: Metal Phys. 1999, v. 7, N77, p. 1371.

15. A. Ulbricht, J. Bohmert, H.-W. Viehrig. Microstructural and mechanical characterization of radiation effects in model reactor pressure vessel steels *//Journal of ASTM International.* November/December 2005, v. 2-10, p. 151–164.

16. E.A. Kuleshova, B.A. Gurovich, Ya.I. Shtrombakh et al. Comparision of microstructural features of radiation embrittlement of VVER – 440 and VVER – 1000 reactor pressure vessel steels //*JNM*. 2002, v. 300, p. 127–140.

17. A.V. Nikulina, V.A. Markelov, V.N. Voyevodin. Irradiation induced microstructural changes in Zr-Sn-Nb-Fe alloy //*JNM*. 1996, v. 238.

18. В.С. Неустроев, В.Н. Голованов, В.К. Шамардин и др. Радиационные явления в стали X18H10T, облученной в различных реакторах при условиях близких, к условиям эксплуатации ВКУ ВВЭР //Сб. докладов VI Российской конференции по реакторному материаловедению (Димитровград, сентябрь, 2000). Димитровград, 2001, т. 3, ч. 1, с. 3–23.

19. V.S. Neustroev, V.K. Shamardin. Russian viewpoint on swelling in VVERs //1st International Workshop on Voids in In-Core Structural Materials in LWR. December 2003, Kyoto, Japan – issued in CD format, no page numbers.

20. F.A. Garner. Void swelling of austenitic internal components of PWRs and VVERS, and its possible impact on plant life extension *//5st International Conference on Nuclear and Radiation Physics*. September 2005, Almaty, Kazakhstan – issued in CD format, no page numbers.

21. С. Вотинов, И. Головнин, В. Колотушкин. Проблемы разработки перспективных материалов для оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах //Бюллетень по атомной энергии. 2006, №8, с. 23–31.

22. F.A. Garner. Irradiation Performance of Cladding and Structural Steels in the Liquid Metal Reactors, in Material Science and Technology /Eds: R.W. Cahn, P. Haasen and E. J.Kramer (VCH Weinheim) //Nuclear Materials. 1994, v. 10A, p. 12–14.

23. V. Voyevodin. *Research work report* /Japan Nuclear Cycle Development Institute - TN 9400, O-arai, 2001.

24. S. Ukai, N. Akasaka, K. Hattori. The effects of phase stability on void swelling in P, Ti-modified 316 stainless steels during neutron irradiation *//ASTM STP*. 1325. 1999, p. 808–821.

25. O.V. Borodin, V.V. Bryk, V.N. Voyevodin et al. Evolution of second phase precipitates during irradiation with neutrons and charged particles *//Materials Science Forum*. 1992, v. 97-99, p. 298–306.

26. I.M. Neklyudov, V.F. Rybalko, G.D. Tolstolutskaya. The influence of helium implantation profile shapes on blister formation in metals //Journal of Nuclear Materials. 1983, v. 115, p. 134–136. 27. И.М. Неклюдов, В.Н. Воеводин, В.Ф. Рыбалко и др. Влияние импульсных потоков заряжен-

ных частиц на структуру и механические свойства металлов //Физ.-хим. механика материалов. 2000, №5, с. 77–82.

28. P. Vladimirov, A. Moslang. Irradiation conditions of ADS beam window *//Seven International Workshop on Spallation Materials Technology*, May 29 - June 3, 2005, Thun, Switzerland – issued in CD format, no page numbers.

29. P. Yung. Radiation effects in structural materials of spallation targets //*JNM*. 2002, v. 301, p. 15–22.

КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ – ВИКЛИК 21 СТОРІЧЧЯ

В.М. Воєводін

Розглянуті механізми радіаційного пошкодження конструкційних матеріалів ядерної енергетики та проблеми розробки радіаційно-стійких матеріалів для нових поколінь перспективних ядерних реакторів та реакторів, що експлуатуються. Аналіз стану та перспектив розв'язання проблеми показує, що незважаючи на значні зусилля дослідників в усіх країнах світу, економічно необхідні рівні експлуатації існуючих ядерних реакторів досі не досягнуті. В значній мірі це визначається недостатньою радіаційною стійкістю основних конструкційних матеріалів існуючих ядерних установок - нержавіючих сталей різних класів та цирконієвих сплавів. Ключовою проблемою у матеріалознавчому забезпеченні сучасної ядерної енергетики та енергетики майбутнього є вивчення мікроструктурної еволюції та її впливу на деградацію початкових фізикомеханічних характеристик.

STRUCTURAL MATERIALS OF NUCLEAR POWER - CHALLENGE TO 21 CENTURY

V.N. Voyevodin

Mechanisms of radiation damage of structural materials for nuclear power and problems of radiation-resistant materials development for operating and prospective reactors of new generations are examined. Analysis of state and of prospective of this problem solution shows that despite the considerable efforts of scientists round the world economically necessary levels of operation of existing nuclear reactors are not attained. This is defined to a considerable extent by insufficient radiation resistance of the main structural materials of operating nuclear plants – of different classes stainless steels and of zirconium alloys. The key problem for material science security of modern nuclear power and of future power engineering is the study of micro structure evolution and of its influence on degradation of initial physical-mechanical characteristics of materials.