

ЭВОЛЮЦИЯ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИЙ РЕАКТОРА ВВЭР-1000

А.Г. Руденко, Б.А. Шиляев, В.Н. Воеводин, Л.С. Ожигов
 ИФТТМТ Национального научного центра
 «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

В режиме реального времени исследованы зависимости концентраций вакансионных кластеров в материалах конструкций реактора ВВЭР-1000 для различных радиационных условий (плотности потока нейтронов и времени жизни кластеров, которое зависит от температуры среды). Зависимость плотности стоков вакансионных кластеров от времени их жизни и плотности потока нейтронов деления позволяет при известной плотности фиксированных стоков выбрать безопасные радиационные условия эксплуатации материала до помещения его в активную зону реактора.

Радиационная стойкость материалов конструкций реакторов ВВЭР определяется эффектом накопления радиационных дефектов, которые возникают в материале под действием нейтронов, источником которых является активная зона, что приводит к изменению механических характеристик материала. Такое изменение свойств зависит от типа, количества, формы и распределения возникающих радиационных дефектов. Также причиной микроструктурной эволюции является миграция точечных дефектов на стоки в процессе радиационно-индуцированной диффузии.

Потоки свободно-мигрирующих дефектов распределяются между фиксированными стоками (предварительная штатная термомеханическая обработка) и создаваемыми в процессе облучения радиационно-индуцированными стоками, такими как кластеры вакансий и дислокационные петли. Конкуренция фиксированных стоков и радиационных стоков, созданных в результате развития каскадов смещений, определяет процесс радиационно-стимулированной диффузии, что, в свою очередь, приводит к образованию выделений.

Теоретически и экспериментально установлено, что под действием нейтронов образуются не только вакансии и межузельные атомы, но и кластеры точечных дефектов, которые создаются мгновенно и локально в процессе развития каскадов смещений. При этом вакансии внутри каскадной зоны коллапсируют в вакансионные кластеры (CVC). Причиной и движущей силой этого процесса является их взаимодействие, когда концентрация вакансий в зависимости от энергии первично-выбитого атома (ПВА), образующего каскад, в локальной области достигает $\geq 7\%$ [1].

Кластеризация вакансий зависит от типа кристаллической решетки, температуры и энергетического спектра ПВА [2]. Выметенные из каскадной зоны собственные интерстиции образуют кластеры (CIC) в виде дислокационных петель в непосредственной близости от каскадной зоны [2, 3]. Кластеризация интерстиций происходит на более позднем

этапе развития каскада смещений, чем кластеризация вакансий. Часть ПВА, которые не участвуют в образовании каскадных зон, могут аннигилировать.

Каскадные вакансионные кластеры (CVC) являются стоками точечных монодефектов, которые образовались в результате упругого рассеяния нейтронов и ядер отдачи при вылете γ -кванта в реакции радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов и выжили при спонтанной рекомбинации в процессе их создания. Присутствие каскадных вакансионных кластеров эффективно понижает концентрацию точечных дефектов в области температур, где они имеют большое время жизни (рис. 1) [3]. Так, при достижении концентрации вакансионных каскадных кластеров более 10^{14} м^{-2} концентрация точечных дефектов уменьшается на порядок [3].

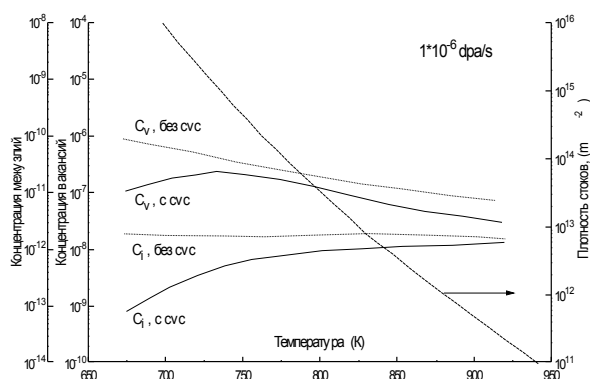


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации свободно мигрирующих дефектов с/без формирования каскадного вакансионного кластера. Показана плотность стоков каскадных вакансионных кластеров

Скорость генерации радиационных вакансионных кластеров зависит от плотности потока нейтронов спектра деления Φ и сечения первичного дефектообразования σ_d , т.е. от скорости набора дозы радиационного повреждения:

$$D = \sigma_d \Phi \text{ [сна/с]}. \quad (1)$$

Энергетический спектр ПВА определяет распределение по размерам вакансионных каскадных кластеров:

- ПВА с энергией до 1 кэВ (6,76% в спектре ПВА железа), образованные нейтронами деления [4, 5], создают свободно-мигрирующие дефекты с вероятностью выживания более 50%.
- ПВА с энергией в диапазоне 1...40 кэВ ($\approx 76,88\%$ в спектре ПВА железа) образуют каскадные зоны, а в диапазоне 1...10 кэВ – монолитную каскадную зону, в которой в процессе спонтанной рекомбинации выживают $\approx 10\%$ дефектов [6]. С увеличением энергии ПВА более 10 кэВ он получает возможность перемещения и образования каскадной зоны в любой точке своего пробега. Увеличение энергии ПВА до ≈ 40 кэВ приводит к делению монолитной каскадной зоны на пространственно-дискретные субкаскады, отделенные друг от друга отрезками каналирования.
- В диапазоне энергий ПВА 40...80 кэВ (10,57%) и с энергией выше 80 кэВ (5,78%) образуется разветвленная система субкаскадов. Для ПВА с энергией 80...200 кэВ количество субкаскадов/каскад линейно зависит от $\ln E_{ПВА}$ [7], а количество вакансий в субкаскаде стабилизируется на уровне, зависящем от природы металла и концентрации примесей и легирующих элементов [1].

Сечение образования кластеров вакансий при каскадном радиационном повреждении связано с двумя функциями:

- энергетической зависимостью деления каскадной зоны на субкаскады $\xi(T)$;
- энергетическим спектром ПВА – $d\sigma/dT$.

Свертка функции $\xi(T)$ по энергетическому спектру ПВА определяет сечение генерации субкаскадов, в которых образуются вакансионные кластеры:

$$\sigma_{CVC} = \int_{T=40 \text{ кэВ}}^{\infty} [(d\sigma/dT)(T)] \xi(T) dT. \quad (2)$$

Полученная таким образом величина сечения генерации вакансионных кластеров нейтронами спектра деления ($E_n > 0,1 \text{ МэВ}$) равна $\sigma_{CVC} = 1,17$ барн ($1,17 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) и практически совпадает с величиной, приведенной в работе Odette et al [8], равной $\sigma_{CVC} = 1,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Оценку величины сечения образования вакансионных кластеров можно провести по сечению образования точечных дефектов σ_d при облучении нейтронами спектра деления ($E_n > 0,1 \text{ МэВ}$):

$$\sigma_{CVC} = \int_{T_{пор}}^{T_{макс}} \frac{\sigma_d}{n_V} * \eta, \quad (3)$$

где \bar{n}_V – среднее число вакансий в субкаскаде; $\eta = 0,1$ – относительное количество точечных дефектов, выживших после рекомбинации в процессе развития каскада смещений. При исследовании структуры каскадных областей методом молекулярной

динамики (MD) было установлено, что начиная с энергии ПВА, равной 20...30 кэВ, число вакансий в субкаскаде стабилизируется на уровне $n_V = 35...45$. Если принять величину сечения образования первичных точечных дефектов равной $\sigma_d = 436 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ для стали 316SS [9], то получим величину $\sigma_{CVC} \approx 1,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, что согласуется со всеми вышеприведенными значениями.

Динамика образования вакансионных кластеров определяется двумя процессами:

- их генерацией потоком нейтронов деления Φ ;
- их распадом (диссоциацией), скорость которого определяется средним временем жизни кластеров τ , что зависит от температуры облучения и определяется экспериментально при изотермическом отжиге радиационного повреждения.

Эта динамика описывается системой связанных дифференциальных уравнений:

$$dN_1/dT = -\lambda_1 N_1; \quad (4)$$

$$dN_2/dT = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \quad (5)$$

где $\lambda_1 = \sigma_{CVC} * \Phi$ – постоянная скорости генерации вакансионных кластеров в матрице, содержащей N_1 мест, занимаемых атомами; $\lambda_2 = \ln 2 / \tau$ – постоянная скорости распада вакансионных кластеров. Решение системы уравнений позволяет получить временную зависимость количества каскадных вакансионных кластеров, которая в логарифмическом масштабе линейно возрастает со временем до $t \approx \tau$, а для $t > \tau$ зависимость выходит на равновесное постоянное значение, практически не зависящее от времени (рис. 2).

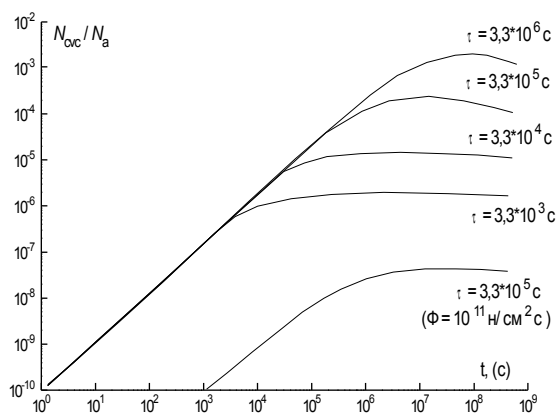


Рис. 2. Зависимость образования относительного количества вакансионных кластеров N_{CVC} от времени непрерывного облучения для различных значений времени жизни τ вакансионных кластеров. Нижняя кривая соответствует корпусу реактора

Эти уравнения справедливы только для каскадного процесса образования каскадных зон смещения и не описывают поведение монодефектов (так как рассматриваемое время не превышает ~ 40 сут, то можно не рассматривать их изменения в пределах среднего времени жизни).

В аустенитных сталях из-за низкой энергии упаковки каскадные вакансионные кластеры образуют долгоживущие пакеты дефектов в форме тетраэдров [10]. Таким образом, полученное в результате решения системы уравнений количество вакансионных кластеров $N_2(t) \equiv N_{cvc}(t)$ определяет плотность стоков вакансионных кластеров S_{cvc} :

$$S_{cvc}(t) = 4\pi r_{cvc} * N_{cvc}(t) * f, \quad (6)$$

где $4\pi r_{cvc}$ – длина граней тетраэдра вакансионного кластера; r_{cvc} – радиус кластера, равный диагонали боковой плоскости кубической решетки для стали; f – эффективность коллапсирования вакансий в зоне субкаскада. Величина f зависит от типа кристаллической решетки, концентрации межзельных примесей и легирующих элементов. Изменение концентрации примесей влияет на эффективность кластеризации вакансий f и тем самым определяет плотность стоков вакансионных кластеров S_{cvc} . В равных радиационных условиях величина f меняется от 0,1 для сталей, до 0,75 для чистых металлов [1].

Плотность стоков вакансионных кластеров линейно возрастает с увеличением плотности потока нейтронов Φ и сечения образования кластеров вакансий σ_{cvc} , что важно для реакторов синтеза. Равновесный уровень плотности стока каскадных вакансионных кластеров определяется соотношением скоростей их генерации и распада, т.е. величиной отношения $\lambda_1/(\lambda_2 - \lambda_1)$ при всех прочих равных условиях (N_1, ξ, f). Изменение температуры облучения изменяет время жизни τ вакансионных кластеров. Увеличение температуры облучения приводит к уменьшению τ , увеличивается λ_2 , следовательно, снижается равновесная плотность стоков вакансионных кластеров; понижение температуры приводит к возрастанию величины τ , уменьшению λ_2 и увеличению равновесной плотности стоков вакансионных кластеров. Кроме того, изменение величины τ приводит к изменению времени достижения равновесной плотности стоков вакансионных кластеров, и соответственно матричного упрочнения облучаемого материала (см. рис. 2).

Равновесный уровень плотности стоков вакансионных кластеров представляет собой избыточную концентрацию вакансий, соответствующую балансу между их генерацией и аннигиляцией, и входит в выражение для коэффициента радиационно-стимулированной диффузии D^* [8]:

$$D^* = \kappa \cdot \Phi, \quad (7)$$

где $\kappa = \eta \sigma_d / (S_d + S_{cvc})$. Коэффициент радиационно-стимулированной диффузии D^* в неявном виде является функцией плотности потока нейтронов деления Φ , температуры облучения и зависит от природы облучаемого металла. В последнем выражении величина S_d представляет собой плотность фиксированных стоков, созданных штатной обработкой металла в процессе изготовления из него элементов внутрикорпусных конструкций реактора.

В сталях эффективность развития каскадов и уровень образования дефектных кластеров значительно ниже, чем в чистых металлах. При этом примеси ухудшают разделение вакансий и интерстиций, увеличивают рекомбинацию и снижают эффект фокусирующих соударений замещения, что уменьшает выживание вакансий в процессе развития каскада смещений, уменьшая плотность стоков вакансионных кластеров за счет уменьшения их геометрического размера. После предварительной термомеханической обработки податливые атомы примесей в процессе облучения «выпадают» из твердого раствора и образуют соединения, тем самым оказывая влияние на развитие каскада, снижая размер субкаскадных зон и эффективность образования вакансионных кластеров, практически, не изменяя их концентрации. Так, например, выведение из твердого раствора податливых атомов примеси углерода C и связывание их в соединения типа $M_{23}C_6$ в нержавеющих сталях приводит к увеличению каскадной эффективности коллапсирования вакансий f [11].

Таким образом, уменьшение количества примесей в сталях приводит к тому, что в материале в таких радиационных условиях уменьшается степень макроскопического радиационного повреждения, в которых большую роль играет каскадное радиационное повреждение. Следовательно, в сталях снижение более чем в 5 раз концентрации податливых примесей, таких как C, S, Si, B , приводит к положительному эффекту [12].

В активной зоне реактора ВВЭР-1000 (средняя плотность потока нейтронов деления в активной зоне $\Phi \approx 10^{14}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) при температуре 300 °C в стали X18N10T ($\tau = 3,3 \cdot 10^5$ с) за время непрерывного облучения в течение 10-100 сут. плотность стока вакансионных кластеров достигает равновесной величины $S_{cvc} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$, что в 75 раз превышает плотность стоков $S_d = 2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, полученных в результате термомеханической обработки металла.

В образцах-свидетелях, расположенных выше активной зоны, равновесная плотность радиационных стоков вакансионных кластеров составляет $S_{cvc} = 5,1 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, что в 25 раз превышает плотность фиксированных стоков. Таким образом, происходит уменьшение коэффициента радиационно-стимулированной диффузии D^* и значительно замедляется процесс образования выделений. Более высокая температура вблизи активной зоны понизит среднее время жизни τ вакансионных кластеров, что несколько приблизит величину плотности стоков каскадных вакансионных кластеров к плотности стоков S_d .

В области корпуса реактора (плотность потока нейтронов деления $\Phi = 10^{11}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) плотность стоков вакансионных кластеров $S_{cvc} = 5 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$, что в 40 раз ниже величины дислокационной плотности стоков S_d (рис. 3). Это приводит к увеличению коэффициента радиационно-стимулированной диффузии, а процесс образования выделений определяется уровнем генерации атомов, выбитых из узлов кристаллической решетки, участвующих в этом процес-

се. Отсутствие радиационных стоков приводит к перемешиванию свободно-мигрирующих атомов, образованных при радиационном захвате тепловых и резонансных нейтронов, и атомов, выживших в процессе развития каскадов смещений. Все это создает условия для эффективного образования выделений типа CuMnNi. Образование выделений приводит к упрочению материала и потере пластичности.

На рис. 4 показаны результаты, которые следуют из приведенных выше расчетов, т.е. когда зависимость плотности радиационных стоков вакансионных кластеров $S_{CVС}$ от среднего времени их жизни τ ($t, ^\circ\text{C}$) (зависящего, в свою очередь, от температуры облучения) для конкретного значения плотности потока нейтронов деления Φ во внутрикорпусном пространстве реактора пересечет горизонтальную прямую, соответствующую фиксированной плотности стоков S_d . При этом величина $\tau(t, ^\circ\text{C})$ является характеристикой материала, а величина S_d – характеристикой, полученной материалом в результате термомеханической обработки в процессе изготовления изделия.

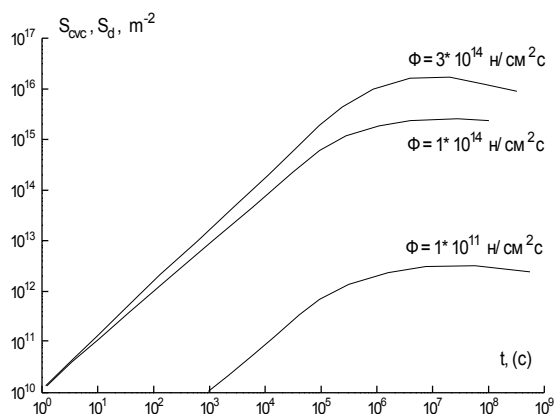


Рис. 3. Зависимость плотности стоков вакансионных кластеров $S_{CVС}$ от времени облучения для различных значений плотности потока нейтронов Φ ($\tau=3,3 \cdot 10^5$ с)

Таким образом, в соответствии с известными радиационными условиями эксплуатации материала (плотностью потока нейтронов деления, тепловых и резонансных нейтронов, температурой) и изменением режимов и параметров предварительной обработки металла появляется возможность заранее выбрать область, соответствующую заблокированным радиационно-стимулированным процессам.

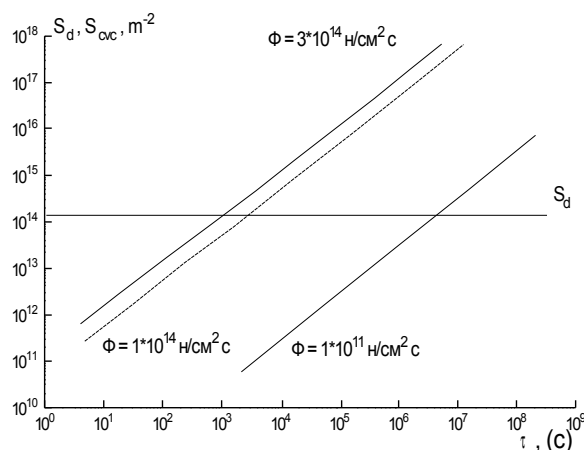


Рис. 4. Зависимость плотности стоков вакансионных кластеров $S_{CVС}$ от времени их жизни (равновесное значение) для различных значений плотности потоков нейтронов

ВЫВОДЫ

После предварительной термомеханической обработки податливые атомы в процессе облучения «выпадают» из твердого раствора и образуют соединения, тем самым оказывая влияние на развитие каскадов, размер субкаскадных зон и эффективность образования вакансионных кластеров, практически, не изменяя их концентрации. Следовательно, уменьшение количества податливых атомов (примесей) в сталях приводит к тому, что в материале в таких радиационных условиях уменьшается степень макроскопического радиационного повреждения, в которых большую роль играет каскадное радиационное повреждение, что и приводит к положительному эффекту.

В реакторе ВВЭР-1000 при температуре 300°C в стали за время непрерывного облучения в течение 10-100 сут плотность стока вакансионных кластеров достигает равновесной величины $1,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$, что в 75 раз превышает плотность фиксированных стоков $2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, полученных в результате термомеханической обработки металла. В образцах-свидетелях, расположенных на шахте активной зоны, равновесная плотность радиационных стоков вакансионных кластеров составляет $5,1 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, что в 25 раз превышает плотность фиксированных стоков. Таким образом, происходит уменьшение коэффициента радиационно-стимулированной диффузии и значительно замедляется процесс образования выделений. Более высокая температура вблизи активной зоны понизит среднее время жизни вакансионных кластеров, что несколько приблизит величину плотности стоков каскадных вакансионных кластеров к плотности фиксированных стоков. В области корпуса реактора плотность стоков вакансионных кластеров достигает $5 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$, что в 40 раз ниже величины дислокационной плотности стоков. Это приводит к увеличению коэффициента радиационно-стимулированной диффузии. Отсутствие стоков приводит к перемешиванию свободно-мигрирующих атомов.

Все это создает условия для эффективного образования выделений, тем самым приводя к упрочению материала и потере пластичности. Следовательно, если известны радиационные условия эксплуатации материала (плотность потока нейтронов деления, тепловых и резонансных нейтронов, температура), то, изменяя режимы и параметры предварительной обработки металла, появляется возможность заранее выбрать область, соответствующую заблокированным радиационно-стимулированным процессам.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Trinkaus, B.N. Singh, A.J.E. Foreman. Segregation of cascade induced interstitial loops at dislocations: possible effect on initiation of plastic deformation // *J.Nucl.Mater.* 1997, v. 25 p. 1172–187.
2. S.A. English. Recoil effects in radiation damage // *Radiation Effects and Defects in Solid.* 1990, v. 113, p. 15–28.
3. Y. Katon, R.E. Stoller, A. Kohyama. Rate theory investigation of influence of cascade cluster formation and solute defect evolution // *J.Nucl.Mater.* 1994, v. 212-215, p. 179–195.
4. Б.А. Шилаев, Р.П. Слабоспицкий, В.А. Ямницкий, Г.Ф. Тимошевский. Моделирование точечных дефектов при радиационном повреждении материалов протонами, нейтронами и тяжелыми ионами // *Атомная энергия.* 1978, т. 45. в. 3, с. 193–197.
5. Б.А. Шилаев. *Имитационные спектры ПВА: Препринт ХФТИ АН УССР.* Харьков: ХФТИ, 1977.
6. K. Farrell, S.T. Mahmood, R.E. Stoler, L.K. Mansur. An evolution of low temperature embitterment mechanisms in ferritic alloys // *J.Nucl.Mater.* 1994, v. 210, p. 268–281.
7. H.L. Heinisch. Computer simulation of high energy displacement cascades // *Radiation Effects and Defects in Solids.* 1990, v. 113, p. 53–73.
8. G.R. Odette, B.D. Wirth. A computational microscopy study of nanostructural evolution in irradiated pressure vessel steels // *J.Nucl.Mater.* 1997, v. 251, p. 157–171.
9. J.F. Bates, F.A. Garner, F.M. Mann. The effect of solid transmutation product on swelling in 316 stainless steel // *J.Nucl.Mater.* 1981, v. 103-104, p. 999–1004.
10. S.J. Zinkle et al. // *Phil. Mag.* 1987, v. A55, p. 111.
11. C.A. English, B.L. Eyre, K. Shaib, T.M. Williams. Vacancy cluster damage in type 316 stainless steel irradiation with Cr⁺ ions // *J.Nucl.Mater.* 1975, v. 58, p. 220–226.
12. M. Leitnaker, E.E. Bloom, J.O. Stiegler. The effect of minor constituents on swelling in stainless steel // *J.Nucl.Mater.* 1973, v. 49, p. 57–66.

ЕВОЛЮЦІЯ РАДІАЦІЙНОГО ПОШКОДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ КОНСТРУКЦІЙ РЕАКТОРУ ВВЕР-1000

О.Г. Руденко, Б.А. Шилаев, В.М. Воєводін, Л.С. Ожигов

В режимі реального часу досліджені залежності концентрацій вакансійних кластерів в матеріалах конструкцій реактора ВВЕР-1000 для різних радіаційних умов (щільності потоку нейтронів та часу життя кластерів, який залежить від температури середовища). Залежність щільності стоків вакансійних кластерів від часу їх життя та щільності потоку нейтронів ділення дозволяє при відомій щільності фіксованих стоків вибрати безпечні радіаційні умови експлуатації матеріалу до розміщення його в активній зоні реактора.

EVOLUTION OF THE RADIATION DAMAGE MATERIALS OF THE REACTOR VVER-1000

A.G. Rudenko, B.A. Shilyaev, V.N. Voyevodin, L.S. Ozhigov

Dependences of vacancies clusters concentration in materials was investigated in real time for different radiation condition: – neutrons flux density and clusters lifetime depending on temperature of environment. Dependence of density vacancies clusters sinks on their life-time (the environment temperature) and on neutrons flux density allows to select the radiation conditions for materials: according to the define radiation it is necessary to determine the parameters of material standard treatment before its placing in the core.