

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСМУТАЦИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В СТАЛИ 15Х2НМФА

Н.В. Камышанченко, И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов,
А.Г. Руденко, Б.А. Шилаев

Одной из причин потери пластичности стали 15Х2НМФА корпуса давления реактора ВВЭР-1000 являются выделения примесных элементов (в основном, подрастворенных) на границах зерен. Возрастающее охрупчивающее действие фосфора при облучении стали в процессе его радиационно-ускоренной сегрегации на внутренних поверхностях раздела (в том числе на большеугловых границах зерен) приводит к снижению поверхностной энергии, ослаблению межзеренной когезии и облегчению зарождения и распространения трещин [1,2].

Процесс радиационной эволюции микроструктуры стали, наряду с прочими радиационными явлениями, определяется исходным составом, концентрацией примесей и их изменениями в процессах ядерных реакций трансмутации, инициируемых нейтронами. Радиационный захват тепловых и замедляющихся нейтронов является основной ядерной реакцией в активной зоне реакторов ВВЭР, приводящей к трансмутационному изменению элементного состава стали, т.к. сечения пороговых ядерных реакций быстрых нейтронов ниже более чем в 100 раз. Энергетический спектр нейтронов реактора ВВЭР-1000 в различных точках расположения внутрикорпусных конструкций различен. Эти различия относятся, в основном, к соотношению плотности потоков тепловых и замедляющихся нейтронов, определяющих жесткость энергетического спектра. Плотность потока замедляющихся нейтронов на внутренней поверхности корпуса реактора в области центральной обечайки превышает плотность потока тепловых нейтронов более чем в 5 раз [3].

Динамика выгорания исходных элементов и генерации новых, ранее отсутствовавших в исходном составе стали, в стационарном потоке тепловых и замедляющихся нейтронов описывается системой связанных дифференциальных уравнений последовательного превращения изотопов

$$dN_i/dt = \Lambda_{i-1} N_{i-1} - \Lambda_i N_i,$$

где $i = 1, 2, 3 \dots$ – порядковый номер элемента в схеме радиационных последовательных превращений, N_i – количество атомов i -го изотопа или элемента, образуемого при последовательном взаимном радиационном превращении исходного изотопа в ядерных реакциях трансмутации или при естественном радиоактивном распаде; t – время облучения. Количество образованных стабильных или радиоактивных ядер определяется из соотношения, являющегося точным решением системы дифференциальных уравнений

$$N_n(t)/N_0 = \prod \Lambda_i \sum G_i \exp(-\Lambda_i t),$$
$$G_i = \prod (\Lambda_j - \Lambda_i)^{-1}, (j \neq i).$$

В этом выражении $N_n(t)$ - количество ядер изотопа с порядковым номером $i=n$ в схеме радиационных превращений, образуемых за время облучения "t"; "No" - количество ядер исходного облучаемого элемента, входящего в состав материала; Λ_i - постоянная скорости ядерной реакции или естественного радиоактивного распада, приводящих к образованию i -го элемента схемы во всех возможных радиационных превращениях. Постоянная скорости естественного радиоактивного распада

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2}, \text{ c}^{-1},$$

где $T_{1/2}$ - период полураспада образованного радиоактивного изотопа. Постоянная скорости превращения изотопа в ядерной реакции

$$\lambda = \sigma \Phi, \text{ c}^{-1},$$

где σ - микроскопическое сечение ядерной реакции, Φ - плотность потока нейтронов, инициирующих эту реакцию. В случае образования радиоактивного изотопа скорость его исчезновения

$$\lambda = \sigma \Phi + \ln 2 / T_{1/2}$$

При облучении материала сложного состава нейтронами реактора ВВЭР-1000 учитываются все входящие в него элементы и их изотопный состав, т.к. ядерные реакции на изотопах при длительном облучении на этапах развития процесса последовательных взаимных радиационных превращений образуют различные ядра-продукты.

Подразмерные атомы примесей Mg, Al, Si, P, S составляют единую схему последовательных и взаимных радиационных превращений в условиях облучения нейтронами энергетического спектра реактора ВВЭР-1000 (рис.1). Анализ этой схемы позволяет сделать заключение о последовательном превращении Mg в Al, Al в Si, Si в P, P в S, S в хлор и аргон. Наиболее интересен уровень равновесной концентрации атомов примеси с учетом их генерации и выгорания. Эта равновесная концентрация будет зависеть от соотношения скоростей реакций трансмутации – генерации и выгорания – и зависит от величины их сечений, а также от исходной концентрации материнского элемента, являющегося источником возникновения элемента-трансмутанта. Например, в цепи превращений Si в P концентрация материнского элемента составляет 0,17... 0,37 вес. % в стали 15X2НМФА, в то время как концентрация фосфора ограничена пределом 0,025 вес. %. В результате расчетов обнаружено, что генерация фосфора из кремния превышает в 100 раз выгорание исходного фосфора и концентрация фосфора в стали 15X2НМФА в процессе эксплуатации реактора возрастает со скоростью 0,20... 0,90 аргм/год. Выгорающий фосфор в реакции (n, γ) и последующем естественном β - распаде его изотопа ^{32}P ($T_{1/2} = 14,29$ сут) преобразуется в серу со скоростью $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ аргм/год, которая в ≈ 30 раз выше скорости выгорания исходной серы, что приводит к медленному возрастанию концентрации серы в стали. Трансмутационное превращение изотопов серы в реакциях (n, γ) приводит к образованию хлора ($4 \cdot 10^{-6}$ аргм/год) и аргона.

Пороговые ядерные реакции (n, p) и (n, α), инициируемые быстрыми нейтронами, практически не вносят изменений в элементный состав облучаемых материалов. Реакция (n, p) является непрерывным генератором

Рис. 1. Схема радиационных превращений элементов и изотопов примесей, входящих в состав сталей, в ядерных реакциях трансмутации в потоке нейтронов реактора ВВЭР – 1000.

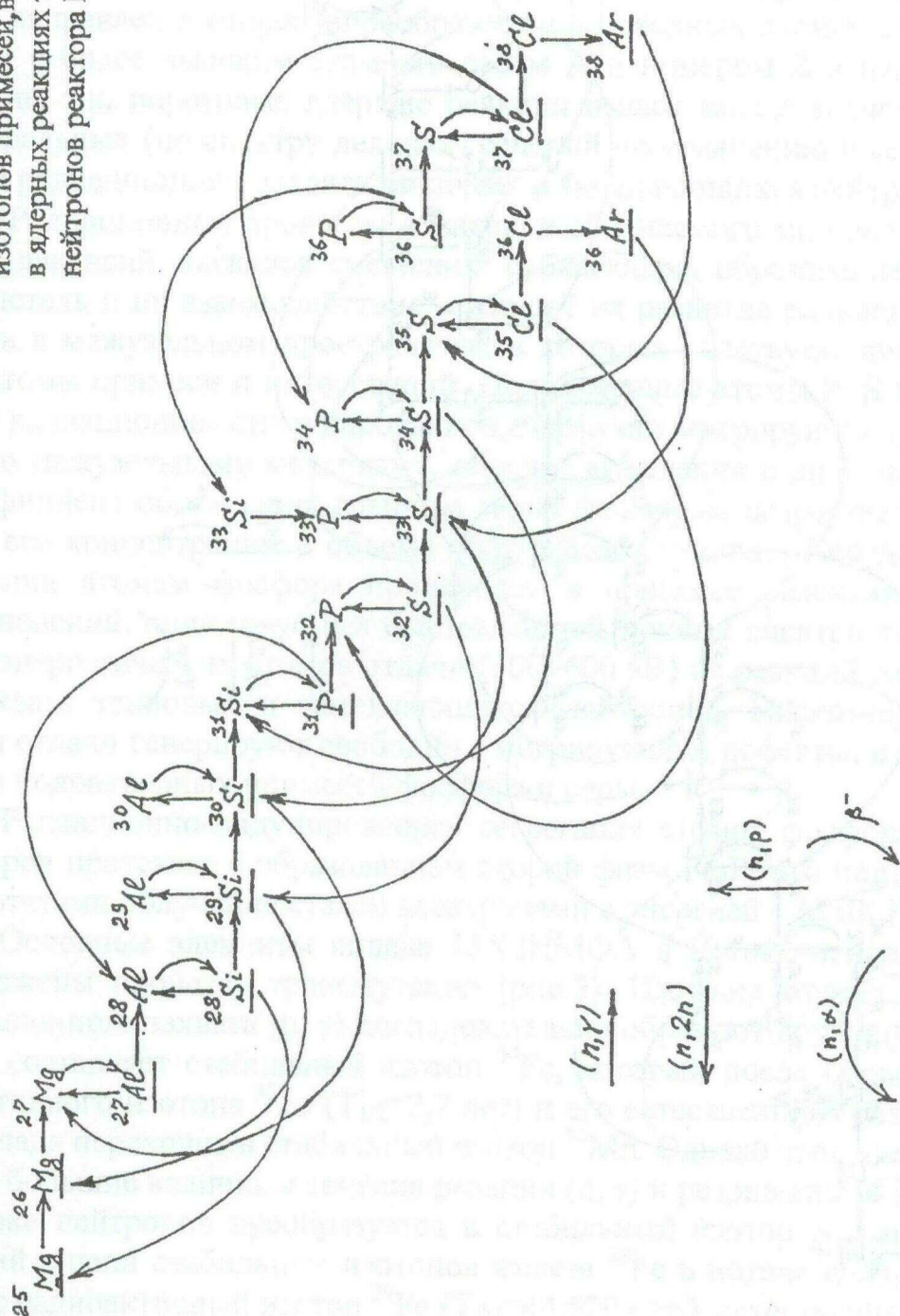
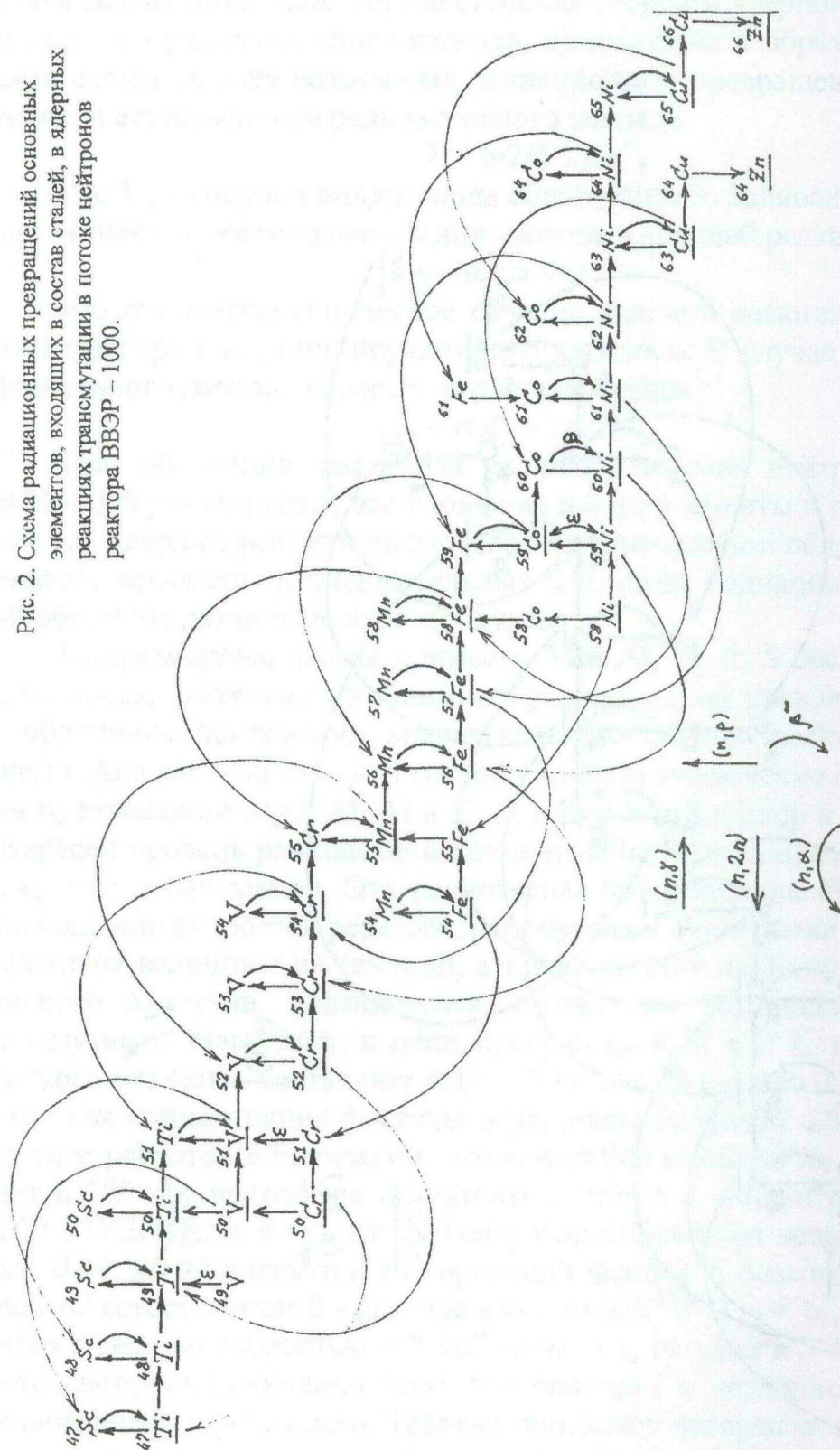


Рис. 2. Схема радиационных превращений основных элементов, входящих в состав сталей, в ядерных реакциях трансмутации в потоке нейтронов реактора ВВЭР – 1000.



трансмутационного водорода в стали и приводит к образованию короткоживущих элементов, естественный радиоактивный состав которых приводит к материнскому элементу. Реакция (n, α) представляет интерес как генератор трансмутационного гелия в эксплуатируемом материале. Генерация гелия из примесей Si, P и S составляет $\approx 7\%$ его количества, генерированного всеми элементами стали, причем $\approx 75\%$ этой величины образует примесь серы.

Несмотря на существование пороговых ядерных реакций (n, p) , (n, α) и $(n, 2n)$, которые приводят к образованию более легких элементов с порядковым номером $(z-1)$ и $(z-2)$, процесс радиационного превращения необратимо направлен в сторону преобразования исходных элементов примеси в атомы с более высоким атомным весом A и номером Z в периодической системе, т.к. пороговые ядерные реакции имеют малые значения величин интегральных (по спектру деления) сечений по сравнению с сечениями реакций радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов.

Радиационные процессы в матрице облучаемого материала – образование вакансий, каскадов смещений, субкаскадов, образование вакансионных петель и их взаимодействие – влияют на развитие радиационных процессов в межузельном пространстве, в которых участвуют дислоцированные атомы примеси и интерстиций. Подразмерные атомы P, S и т.п. в процессе радиационно-стимулированной диффузии мигрируют к границам зерен по межузельному механизму, образуя выделения в виде монослоя [4]. Коэффициент обогащения границы зерна фосфором возрастает с увеличением его концентрации в объеме облучаемого металла. Передача энергии миграции атомам фосфора происходит в процессе развития каскадных столкновений, инициируемых быстрыми нейтронами спектра деления, и от низкоэнергетических атомов отдачи ($300\div 600$ эВ) из реакций радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов. Низкоэнергетические атомы отдачи генерируют свободно-мигрирующие дефекты, в том числе и атомы подразмерных примесей фосфора и серы.

Радиационно-индуцированная сегрегация атомов фосфора на границах зерен протекает с образованием второй фазы Fe_2P , что подтверждается результатами облучения сталей электронами с энергией 1 МэВ [5].

Основные элементы сплава 15Х2НМФА в потоке нейтронов также подвержены процессу трансмутации (рис.2). Изотопы железа в реакциях радиационного захвата (n, γ) последовательно образуют друг друга. Исключение составляет стабильный изотоп ^{54}Fe , который после образования радиоактивного изотопа ^{55}Fe ($T_{1/2}=2,7$ лет) и его естественного радиоактивного распада переходит в стабильный изотоп ^{55}Mn . Однако этот элемент имеет самые большие величины сечения реакции (n, γ) и резонансного интеграла и в потоке нейтронов преобразуется в стабильный изотоп железа ^{56}Fe . Последний в цепи стабильных изотопов железа ^{58}Fe в потоке нейтронов генерирует радиоактивный изотоп ^{59}Fe ($T_{1/2}=44,529$ сут.), естественный β -распад которого приводит к образованию изотопов кобальта $^{59,60}Co$.

Изотопы никеля в ядерных реакциях трансмутации образуют ста-

бильные изотопы кобальта и меди. Скорость образования меди из ник (1,6÷ 2,5)·10⁻³ арум/год, примесь меди превращается в изотопы цинка скоростью 2·10⁻² арум/год. В табл. 1 и 2 приведены результаты расчета динамики выгорания исходного количества Mn и V, входящих в состав ст 15X2НМФА для различных радиационных условий. Табл 1 содержит результаты, относящиеся к внутренней поверхности корпуса реактора ВВ 1000. Результаты свидетельствуют, что убыль исходного марганца практически восполняется его генерацией из изотопа железа ⁵⁴Fe. Уровень генерации марганца из ⁵⁴Cr примерно в 100-500 раз ниже, чем из изотопа железа ⁵⁴Fe. Здесь же для сравнения приведены уровни генерации марганца моноизотопного железа и хрома.

Выгорание ванадия полностью компенсируется его генерацией изотопа хрома ⁵⁰Cr, а после 10-15 лет эксплуатации концентрация ванадия в стали будет возрастать т.к. скорость генерации ванадия будет превышать скорость его выгорания с превращением в стабильный изотоп хрома ⁵²Cr

Таблиц

Динамика изменения концентрации марганца и ванадия в стали 15X2НМФА корпуса реактора ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации (вес.%)

	Срок эксплуатации, лет		
	1	5	20
Убыль исходного Mn (0,3÷0,6) вес %	(4,9÷9,8)·10 ⁻⁵	(2,5÷4,9)·10 ⁻⁴	9,8·10 ⁻⁴ ÷ 2,0·10 ⁻³
Генерация Mn из ⁵⁴ Fe	1,03 · 10 ⁻⁵	1,9 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻³
Генерация Mn из ⁵⁴ Cr	1,8 · 10 ⁻⁷	8,7 · 10 ⁻⁷	3,1 · 10 ⁻⁶
Если железо на 100% состоит из изотопа ⁵⁴ Fe	1,81 · 10 ⁻⁴	3,3 · 10 ⁻³	2,4 · 10 ⁻²
Если хром на 100% состоит из изотопа ⁵⁴ Cr	7,0 · 10 ⁻⁶	3,5 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁴
Убыль исходного V	1,2·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁴	7,0 · 10 ⁻⁴
Генерация ванадия из ⁵⁰ Cr	1,1 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁵	1,5 · 10 ⁻⁵
Если хром на 100% состоит из изотопа ⁵⁰ Cr	2,6 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻³	4,0 · 10 ⁻²

В табл. 2 приведены аналогичные результаты для стали 15X2НМФА расположенной вблизи активной зоны в месте расположения опорной плиты активной зоны. В этих условиях на 5-й год эксплуатации ≈ 30 % исходного Mn выгорает, но уровень его генерации из изотопа ⁵⁴Fe значительно превосходит его убыль. Выгорание V полностью компенсируется его генерацией из изотопа хрома ⁵⁰Cr. Самым важным является то, что генерация Mn из железа с учетом его выгорания составляет 64-69% от того количества

ва, которое заложено в исходный состав стали (это равновесная концентрация генерированного Mn с учетом его выгорания).

Уровень генерации ванадия с учетом его выгорания составляет ~1,4% исходного количества через 1 год эксплуатации и 6,7 % – на 5-й год эксплуатации. Это свидетельствует о возможности радиационного конструирования состава сталей в радиационных условиях эксплуатации.

Таблица 2

Динамика изменения концентрации марганца и ванадия в стали 15X2НМФА в нижней части активной зоны (вес.%)

	Срок эксплуатации, лет	
	1	5
Убыль исходного Mn (0,3 ÷ 0,6) вес %	0,02 ÷ 0,04	0,09 ÷ 0,18
Генерация Mn из ^{56}Fe	0,19	0,21
Генерация Mn из ^{53}Cr , ^{54}Cr	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Убыль исходного V (0,35 вес %)	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Генерация ванадия из ^{50}Cr	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-2}$

Выводы

- Методом математического моделирования проведен анализ динамики изменения элементного состава стали 15X2НМФА корпуса реактора ВВЭР-1000 с учетом соотношения плотности потоков тепловых и замедляющихся нейтронов в различных точках по отношению к активной зоне.

- Тепловые и замедляющиеся нейтроны энергетического спектра реактора ВВЭР - 1000 в значительной степени определяют эволюцию микроструктуры материала корпуса основных элементов внутрикорпусных устройств. Скорость генерации свободно - мигрирующих дефектов тепловыми и замедляющимися нейтронами равна или превышает аналогичную величину для быстрых нейтронов на внутренней поверхности корпуса реактора ВВЭР - 1000.

- Равновесная концентрация фосфора и серы в стали 15X2НМФА корпуса реактора ВВЭР -1000 возрастает в процессе эксплуатации, что увеличивает коэффициент обогащения этими примесями границ зерен материала.

- На уровень генерации трансмутационного гелия оказывают значительное влияние подрамерные примеси Si, P, S. Особенно велик вклад серы в полную генерацию гелия в металле.

- Основные элементы стали и элементы подрамерных примесей в потоке тепловых и замедляющихся нейтронов образуют схему последователь-

ных взаимосвязанных радиационных превращений в ядерных реакциях трансмутации и в естественных радиоактивных распадах. Процесс радиационной трансмутации направлен в сторону образования более тяжелых изотопов и элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеенко Н.Н., Амаев А.Д., Горынин Н.В. Николаев В.А., Радиационное повреждение стали корпусов водо-водяных реакторов. - М.: Энергоиздат, 1981.-132с.
2. Амаев А.Д., Астафьев А.А., Карк Г.С., Крюков А.М., Маркова С.И. и др. Атомная энергия. - Т. 60. Вып.5, 1986. - С. 321-324
3. Jinchuk D., Asta E.P., Present status of sub-critical cracks investigation applied to safety analysis in Argentina NPP. - Proc. of the Third International Atomic Energy Agency Specialists, Meeting on Subcritical Crack Growth, NHREC/CP -0112. ANL-90/92. vol.2, p. 183- 189.
4. Miller M.K., Jaram R., Russel K.F., Characterization of phosphorus segregation in neutron- irradiated Russian pressure vessel weld. — J. Nucl. Mater., 225(1995)., p. 215-224.
5. Nokata K. and Masaoka I., Solute segregation along non-migrated and migrated grain boundaries during electron in austenitic stainless steels. - J. Nucl. Mater., 150(1987), p. 186-193.