

Оценка ядерных трансмутаций при облучении ванадиевых сплавов нейтронами термоядерного реактора различного флюенса и их влияние на фазовую устойчивость материалов

М. В. Аленина, В. П. Колотов, Ю. М. Платов, Ф. А. Хасанов

Оценено влияние флюенса нейтронов термоядерного реактора на степень фазовых изменений в ванадиевых сплавах за счет ядерных трансмутаций при их облучении. Показано, что при увеличении нейтронного флюенса (от $1 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{25}$ см⁻²) заметно возрастает как выгорание основных элементов сплавов, так и наработка других химических элементов. Расчётное пороговое значение флюенса нейтронов, при котором сплавы критически деградируют, составляет $1 \cdot 10^{25}$ см⁻².

Введение

Сплавы на основе ванадия — перспективные малоактивируемые конструкционные материалы для термоядерного реактора. Ванадиевые сплавы отличаются хорошей технологичностью, совместимостью с жидкими металлами, высокой сопротивляемостью радиационным повреждениям, работоспособностью при повышенных температурах. Как известно, при нейтронном облучении в материалах протекает множество процессов, в том числе и взаимопревращения химических элементов за счет различных ядерных реакций. При этом выгорание и/или наработка основных элементов сплавов может привести к фазовым изменениям, которые, в свою очередь, сказываются на свойствах металлических материалов. Ранее нами [1] было показано, что облучение ферритных сталей (DIN1.4914 и Fe–9% Cr–2% W–V–Mn) в нейтронном спектре корпуса теплового водородного реактора (WALL) может дополнительно увеличивать их фазовую нестабильность за счет стимулирования образования и роста охрупчивающих фаз в зернах, субзернах и на границах раздела различного типа в результате интенсивной наработки V и Mn.

В этой работе внимание сфокусировано на оценке влияния флюенса нейтронов термоядерного реактора на степень возможных фазовых изменений, вызванных ядерными трансмутациями при облучении ванадиевых сплавов. В частности, одной из задач было определение порогового значения флюенса нейтронов, при котором эти сплавы критически деградируют.

Условия расчёта

Все расчёты изменения химического состава ванадиевых сплавов (V–4 Ga, V–Ga–Si и V–4 Cr–4 Ti) в результате их облучения нейтронами термоядерного реактора (спектр DEMO, рисунок) выполнены с помощью программы АСТИВА [2] (использована система запросов к реляционной базе данных — атласу активации, компилируемому заранее). Расчёты проводили для флюенсов нейтронов, изменяющихся с шагом в один порядок в интервале от $1 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{25}$ см⁻². Продолжительность облучения фиксирована и составляла 10 лет, программа учитывала ядерные реакции до шестого порядка. Масса образца составляла 1000 г. Результаты химического анализа реальных образцов, выплавленных в ИМЕТ

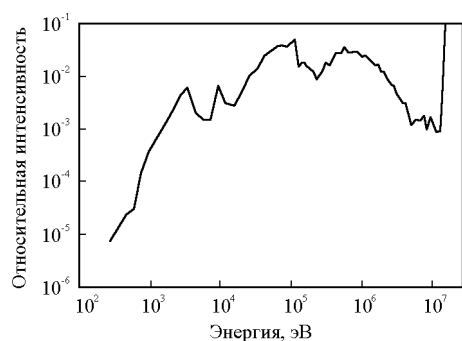


Рисунок. Спектр нейтронов для термоядерного реактора DEMO (интенсивность спектра нормирована к 1).

Таблица 1

Состав сплавов по данным химического анализа, вес.%

	V – Ti – Cr	V – Ga – Si	V – Ga
V	91,5423	94,66	94,631
Ga	—	4,9	4,7
Ti	4	—	—
Si	0,097	0,44	0,2
Cr	4	—	—
C	0,1	0,21	0,21
O	0,02	0,25	0,25
N	0,01	0,009	0,009
Al	0,092	—	—
Fe	0,062	—	—
Zr	0,092	—	—
P	0,028	—	—
Mo	0,018	—	—
Ta	0,018	—	—
S	0,0033	—	—
Nb	0,0031	—	—
Zn	0,0012	—	—

РАН, приведены в табл. 1 (основные и легирующие элементы).

Результаты и обсуждение

Сплав V – 3,61 Ga – 0,82 Si

Выгорание основных компонентов сплава при флюенсе нейтронов $\leq 1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ незначительно (от 10^{-3} до 0,1 вес.%, табл.2).

При увеличении флюенса на порядок (до $1 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2}$) становится заметным выгорание основных элементов. Так, например, кремний выгорает от начального 0,82 до 0,78 ат.%, а ванадия становится меньше на 2,2 ат. %. Микроструктурные исследования, приведенные в работе [3], свидетельствуют о том, что граница твердого раствора кремния в сплаве V – (3,4 – 3,6) ат.% Ga лежит в пределах 0,7 – 0,75 ат.%. При повышении содержания кремния до 0,8 – 1,2 ат.% появляются выделения вторых фаз в теле зерна и в отдельных местах по границам зерен. Отсюда можно сделать предположение, что выгорание кремния при флюенсе $1 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2}$ будет способствовать уменьшению количества вторых фаз.

При флюенсе $1 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-2}$ выгорание основных компонентов сплава становится значительным: ванадия — 5%, галлия — 44% и кремния — 14% (табл. 2). В этом случае оценить фазовые изменения без дополнительных исследований затруднительно. Согласно данным работы [3], при содержании кремния в пределах 0,6 ат.% сплавы системы V – Ga – Si имеют структуру твердого раствора, выделения второй фазы отсутствуют. В этой связи можно предположить, что только выгорание кремния до 0,65 ат.% уже может привести к переходу из двухфазной области к однофазной, в результате чего сплав получит структуру твердого раствора. Установлено [3], что повышение содержания кремния от 0,62 до 0,82 ат.% в сплавах V – Ga – Si приводит к повышению их прочностных свойств (пределов текучести и прочности). В то же время при повышении температуры испытания сплавов от комнатной до 600°C происходит некоторое снижение относительного сужения (от 90 до 80%), что впрочем позволяет сохранить достаточный уровень их пластичности. Отсюда следует, что при флюенсе $1 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-2}$ и высокой рабочей температуре одно только выгорание кремния уже может привести к снижению прочностных свойств материала.

Одновременно с процессом выгорания основных компонентов сплава происходит наработка других

Таблица 2

Изменение концентрации основных компонентов ванадиевых сплавов (в вес.%) в зависимости от флюенса нейтронов

Сплав, его основные компоненты		Концентрации основных компонентов ванадиевых сплавов (в вес.%) при флюенсах, см^{-2}							
		$1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{22}$	$1 \cdot 10^{23}$	$1 \cdot 10^{24}$	$1 \cdot 10^{25}$
V – Cr – Ti	V	91,54189	91,54172	91,54079	91,53104	91,52925	91,43227	90,5438	87,02707
	Ti	3,99589	3,99588	3,99579	3,9959	4,004304	4,043723	4,380531	5,503388
	Cr	3,99598	3,99597	3,99594	3,99565	4,006255	4,062363	4,601409	6,917111
V – Ga – Si	V	94,66459	94,66459	94,66465	94,6653	94,64679	94,53004	93,48871	89,7613
	Ga	4,89569	4,89569	4,89563	4,89504	4,892939	4,834231	4,300471	2,454591
	Si	0,43972	0,43972	0,43972	0,43966	0,439861	0,438626	0,427303	0,379501
V – Ga	V	94,536	94,536	94,536	94,536	94,618	94,501	93,46041	89,7338
	Ga	4,69587	4,69586	4,69581	4,69524	4,693227	4,636916	4,124942	2,354403
	Si	0,19987	0,19987	0,19987	0,19985	0,199937	0,199375	0,194228	0,1725

Таблица 3

Наработка химических элементов в сплавах V – 4,9 Ga – 0,44 Si и V – 4 Ga

Флюенс, см ⁻²	Концентрация элементов, вес.%							
	H	Ti	Zn	Cr	Ge	Mg*	Mg**	He
1·10 ¹⁸	1,7·10 ⁻⁸	1,1·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁷	7,9·10 ⁻⁹	3,6·10 ⁻⁹	1,6·10 ⁻⁸
1·10 ¹⁹	1,7·10 ⁻⁷	6,1·10 ⁻⁵	4,7·10 ⁻⁵	9·10 ⁻⁶	2,7·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁷	5,2·10 ⁻⁸	1,8·10 ⁻⁷
1·10 ²⁰	1,7·10 ⁻⁶	29,1·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁵	8,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁷	1,7·10 ⁻⁶
1·10 ²¹	1,7·10 ⁻⁵	6,6·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	8,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁻⁵
1·10 ²²	1,7·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	8,4·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁴
1·10 ²³	1,6·10 ⁻³	4,6·10 ⁻²	3,5·10 ⁻²	8,4·10 ⁻²	0,03	1·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻³
1·10 ²⁴	1,6·10 ⁻²	0,4	0,3	0,8	0,25	0,01	4,6·10 ⁻³	0,02
1·10 ²⁵	0,1	1,65	1,4	3,2	0,9	0,05	0,02	0,15

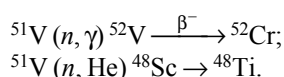
* Сплав V – 4,9 Ga – 0,44 Si

**Сплав V – 4 Ga

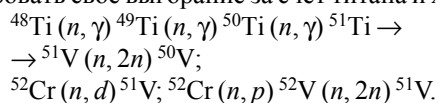
элементов. Их содержание в облученном материале с ростом флюенса нейтронов увеличивается. Так, например, при изменении флюенса от 1·10¹⁸ до 1·10²⁵ см⁻² наработка Ti, Cr и Zn меняется в интервале от 10⁻⁵ до 1 вес. % (табл. 3). Нарработка этих элементов в таких относительно небольших количествах, вероятно, не сказывается на свойствах этого материала.

Сплав V – 4 Cr – 4Ti

С точки зрения ядерных трансмутаций этот сплав интересен тем, что его основные компоненты расположены друг за другом в периодической таблице Д.И. Менделеева, что обеспечивает дополнительную устойчивость из-за взаимопревращения основных элементов в результате ядерных реакций. Например, выгорание хрома и титана частично компенсируется их наработкой за счет выгорания ванадия:



В свою очередь ванадий может немного компенсировать своё выгорание за счет титана и хрома:



Проведенные расчеты показали, что выгорание основных компонентов и наработка других химических элементов в сплаве V – 4 Cr – 4 Ti при флюенсе нейтронов до 1·10²² см⁻² пренебрежимо малы (от 0,001 до 0,01 вес. %, табл.2). Ситуация начинает меняться при флюенсе нейтронов 1·10²³ см⁻² и выше. В этих случаях происходит выгорание титана при одновременной его наработке из хрома (например, ⁵²Cr (n, He) ⁴⁹Ti (n, 2n) ⁴⁸Ti) и ванадия, что в сумме обеспечивает даже небольшую наработку титана. Имеет место заметная наработка хрома, в основном за счет выгорания ванадия (табл. 2).

Обычно, суммарная концентрация примесей внедрения (O, N, C) в исходном сплаве составляет ≥ 0,04% [4]. При облучении нейтронами с флюенсом 10²⁴ см⁻² суммарная концентрация этих примесей из-за выгорания уменьшается до 0,036 вес.%. Известно [5], что если сумма концентраций кислорода, азота и углерода в сплаве V – Cr – Ti составляет менее 0,04%, то выделение оксикарбонитридов титана Ti(O, N, C)_x может подавляться. При флюенсе 1·10²⁵ см⁻² расчетная суммарная концентрация примесей внедрения становится 0,02 вес.%, что может привести к уменьшению доли фазы Ti(O, N, C)_x и радиационному разупрочнению материала.

После воздействия нейтронов с флюенсом 10²³, 10²⁴ и 10²⁵ см⁻² в сплаве значительно возрастает концентрация водорода и гелия, до 10⁻³, 10⁻² и 10⁻¹ вес. % каждого (табл. 4). В работе [6] показана склонность ванадиевых сплавов к гелиевому высокотемпературному охрупчиванию при температуре ≥ 650°C. Сильное охрупчивание сплавов ванадия может иметь место и при введении в сплавы водорода [7]. Температура эксплуатации сплавов также влияет на срок службы материалов. Так например, если при комнатной температуре концентрация водорода в V – 4 Cr – 4 Ti сплаве составляет менее 0,04 вес.%, что не приводит к значительному охрупчиванию материала, то при 325°C было замечено быстрое охрупчивание этого сплава [7], когда содержание водорода в нем приближается к 0,05 вес.%. Было выдвинуто предположение, что это происходит из-за образования гидридной фазы при охлаждении материала. Можно предположить, что при комнатной температуре и нейтронных флюенсах 10²³ – 10²⁴ см⁻² наработка водорода скорее всего не будет приводить к значительному охрупчиванию V – 4 Cr – 4 Ti. В то же время наработанное при флюенсе ~ 10²⁴ см⁻² количество водорода может быть уже достаточным для значительного охрупчивания сплава при более высоких температурах эксплуатации (≥ 325°C).

Таблица 4

Изменение содержания химических элементов в сплаве V – 4 Cr – 4 Ti (в вес.%) в зависимости от флюенса нейтронов

Флюенс, см ⁻²	Концентрация химических элементов, вес.%														
	H	O	N	C	He	Fe	Sc	Ca	Al	Si	Mg	P	Ta	Mo	
1·10 ¹⁸	1,75·10 ⁻⁸	0,01999	0,01	0,01	1,92·10 ⁻⁸	0,06193	5,22·10 ⁻⁹	1,01·10 ⁻⁸	0,09194	0,09694	5,41·10 ⁻⁹	0,02798	0,01799	0,01799	
1·10 ¹⁹	1,83·10 ⁻⁷	0,01999	0,01	0,01	3·10 ⁻⁷	0,06193	—	5,53·10 ⁻⁷	0,09194	0,09694	7,15·10 ⁻⁸	—	—	—	
1·10 ²⁰	1,84·10 ⁻⁶	0,01999	0,01	0,01	3,13·10 ⁻⁶	0,06193	—	8,17·10 ⁻⁷	0,09194	0,09694	7,05·10 ⁻⁷	—	—	—	
1·10 ²¹	1,8·10 ⁻⁵	0,01999	0,01	0,01	2,51·10 ⁻⁵	0,06193	—	1,01·10 ⁻⁵	0,09192	0,09693	7,04·10 ⁻⁶	—	—	—	
1·10 ²²	1,8·10 ⁻⁴	0,01998	0,00998	0,00996	2,48·10 ⁻⁴	0,06188	—	0,000111	0,0918	0,09681	7,03·10 ⁻⁵	—	—	—	
1·10 ²³	1,78·10 ⁻³	0,01981	0,00983	0,00952	2,42·10 ⁻³	0,06138	3,78·10 ⁻⁴	0,0011	0,09059	0,09569	0,000697	0,02781	0,01665	0,01768	
1·10 ²⁴	0,02	0,01821	0,00838	0,009525	2,25·10 ⁻²	0,06	—	0,01054	0,07945	0,08516	0,00638	—	—	—	
1·10 ²⁵	0,1	0,00787	0,00172	0,006055	0,15	0,02	8,58·10 ⁻³	0,05447	0,02582	0,02709	0,02754	0,01533	8,24·10 ⁻⁶	0,00287	

Однако в работе [8] отмечено, что увеличение концентрации водорода в сплаве V – 4 Cr – 4 Ti вплоть до 0,04 вес.% не приводит к значительному охрупчиванию материала, если концентрация кислорода в процессе облучения не увеличивается. Если же концентрация кислорода увеличивается, то уже при содержании водорода 0,0035 – 0,013 вес.% наступает значительное охрупчивание материала. Несмотря на теоретическую возможность дополнительного образования кислорода из примесного азота (например, по реакциям (n, γ)), расчеты показывают только выгорание кислорода. Даже при больших нейтронных флюенсах ($\sim 10^{25}$ см⁻²), когда азота выгорает до 80%, в основном происходит наработка C, H и He. Но при флюенсе нейтронов $\sim 10^{25}$ см⁻² содержание водорода в сплаве становится столь большим (0,1 вес.%), что это может вызывать охрупчивание сплава и без участия кислорода.

Сплав V – 3,49 Ga – 0,36 Si

Содержание кремния (0,36 ат.%) в этом сплаве соответствует его содержанию в исходном ванадии, взятом для выплавки сплава. Рабочая температура для этих сплавов предположительно не превышает 600°C [3]. Расчеты показали, что выгорание основных компонентов сплава при флюенсе нейтронов $\leq 1 \cdot 10^{23}$ см⁻² незначительно (от 0,01 до 0,1 вес.%, табл. 2). На диаграмме состояния системы галлий – ванадий [9] этот случай соответствует области стабильного твердого раствора ванадия. Отсутствие серьезных последствий подтверждается и экспериментальными данными, представленными в работе [10], где было отмечено незначительное распухание и небольшое изменение упругих свойств V – Ga сплава, облученного при температуре 400°C в реакторе БР-10 (флюенс нейтронов $5,15 \cdot 10^{21}$ см⁻²).

При флюенсе нейтронов $1 \cdot 10^{24}$ см⁻² и выше (табл. 2) выгорание основных элементов в исследуемом материале становится заметным. Фазовые изменения в этом случае будут зависеть от температуры эксплуатации сплава. Если рабочая температура материала >400°C, то сплав имеет структуру твердого раствора. Если же рабочая температура материала будет ниже 400°C, то возможно появление новой фазы GaV₃.

При флюенсе нейтронов $1 \cdot 10^{25}$ см⁻² ситуация заметно усложняется. С одной стороны, для температуры 600°C и ниже выгорание ванадия до 85,3 ат.% ведет к преобразованию однофазной системы (до облучения) в двухфазную (твердый раствор с выделением фазы GaV₃). Но с другой стороны, выгорание галлия до концентрации 1,62 ат.% явно недостаточно для образования фазы GaV₃.

Экспериментально определено [11], что с ростом содержания галлия от 1 до 8 ат.% в V – Ga сплавах увеличивается предел прочности σ_B при комнатной температуре. Поэтому в случае выгорания галлия (с 3,48 до 1,62 ат.%) можно предположить уменьшение σ_B .

С ростом флюенса (от $1 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{25}$ см⁻²) в сплаве увеличивается концентрация водорода и гелия (от 10^{-8} до 0,1 вес.%, табл. 3). Как известно [12], наличие гелия в двойных сплавах на основе ванадия делает сплав при температуре 800°C хрупким. Поэтому можно сделать предположение, что увеличение флюенса нейтронов может привести к охрупчиванию сплава даже при более низких температурах. Кроме того, при высоком флюенсе ($1 \cdot 10^{25}$ см⁻²) происходит заметная наработка хрома (3 ат.%) и титана (1,7 ат.%).

Заключение

Проведенные исследования позволили констатировать, что с ростом нейтронного флюенса происходит увеличение выгорания основных компонентов рассмотренных сплавов и наработка иных химических элементов, что оказывает влияние на фазовую стабильность ванадиевых сплавов.

Если флюенс нейтронов не превышает $1 \cdot 10^{23}$ см⁻², то выгорание и/или наработка химических элементов в сплавах незначительны и не приводят к фазовым изменениям в материалах.

При флюенсе нейтронов $1 \cdot 10^{24}$ см⁻² выгорание основных компонентов становится заметным, при этом для случая V – Ga – Si это может способствовать уменьшению количества вторых фаз в теле зерна и по его границам. Для сплава V – 4 Cr – 4 Ti возникает тенденция к уменьшению суммарной концентрации примесей внедрения (O, N, C), что может привести к сокращению исходного количества фазы Ti(O, N, C)_x и к радиационному разупрочнению материала. Для сплава V – 4 Ga возможно появление новой фазы GaV₃, если рабочая температура сплава будет ниже 400°C.

При флюенсе нейтронов $1 \cdot 10^{25}$ см⁻² во всех ванадиевых сплавах трансмутационные превращения элементов приводят к критическим фазовым изменениям.

Водород и гелий в сплавах на основе ванадия стимулируют охрупчивание всех рассматриваемых сплавов, поэтому растущая наработка этих элементов в сплавах при увеличении нейтронного флюенса

заметно вносит свои ограничения на температуру эксплуатации материала.

Литература

1. Аленина М.В., Иванов Л.И., Колотов В.П., Платов Ю.М. Влияние трансмутационных превращений при нейтронном облучении на фазовую стабильность аустенитных и ферритных сталей. Перспективные материалы, 2000, № 3, с. 54 – 58.
2. Иванов В.В., Колотов В.П., Атрашкевич В.В., Платов Ю.М. Программное обеспечение для расчета активации материалов при нейтронном облучении и некоторые аспекты его применения. Препринт ГЕОХИ № 134, Москва, 1991, 33 с.
3. Иванов Л.И., Платов Ю.М., Дедюрин А.И., Боровицкая И.В., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Колотов В.П. Исследование малоактивируемых сплавов для ядерной энергетики на основе диаграммы состояния V – Ga – Si. Перспективные материалы, 2005, № 1, с. 31 – 37.
4. Lyakishev N.P., Dyomina E.V., Ivanov L.I., Kolotov V.P., Kashin V.I., Platov Yu. M., Savvateev N.N. and Vinogradova N.A. Prospect of development and manufacturing of low activation metallic materials for fusion reactor. J.Nucl.Mater., 1996, v. 233 – 237, part 2, p. 1516 – 1522.
5. Иванов Л.И., Платов Ю.М. Радиационная физика металлов и её приложения. М.: Интерконтакт Наука, 2002, 300 с.
6. Bloom E. The challenge of developing structural materials for fusion power systems. J.Nucl.Mater., 1998, v.258 – 263, p.7 – 17.
7. Rohring H.D., DiStefano J.R., Chitwood L.D. Effect of hydrogen and oxygen on the tensile properties of V – 4 Cr – 4 Ti. J.Nucl.Mater., 1998, v.258 – 263, part 2, p. 1356 – 1360.
8. DiStefano J.R., De Van J.H., Rohrig D.H., Chitwood L.D. Reactions of hydrogen with V – Cr – Ti alloys. J.Nucl.Mater., 1999, v. 273, issue 1, p. 102 – 110.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под общей редакцией Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, т. 2, 1024 с.
10. Dediurin A.I., Platov Yu.M., Zakharova M.I., Borovitskaja I.V., Artemov N.A. Effect of neutron irradiation on swelling, elastic modulus and thermal conductivity of V – Ga alloys. J.Nucl.Mater., 1998, v. 258 – 263, p. 1409 – 1413.
11. Иванов Л.И., Дедюрин А.И., Савватеев Н.Н., Боровицкая И.В. Перспективы применения сплавов системы ванадий – галлий в термоядерной энергетике. Перспективные материалы, 1995, № 5, с. 37 – 40.
12. Matsui H., Tanaka M., Yamamoto M. and Tada M. Embrittlement of vanadium alloys doped with helium. J.Nucl.Mater., 1992, v. 191 – 194, p. 919 – 923.

Аленина Маргарита Валерьевна — Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела и радиационного материаловедения.

Колотов Владимир Пантелеймонович — Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области аналитической химии и радиохимии.

Платов Юрия Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела и радиационного материаловедения.

Хасанов Фархат Асгатович — Московский государственный индустриальный университет, аспирант.