

Растворение фаз в металлических материалах в результате трансмутационных ядерных превращений при нейтронном облучении

Ю. М. Платов

Предложен механизм растворения фаз в металлических материалах, контролируемый трансмутационными ядерными превращениями при нейтронном облучении. Приведены результаты численных расчётов кинетики растворения фазы Al_3Sc в сплаве $Al - 0,2 \text{ ат.}\% Sc$ по формулам разработанного механизма. Критический флюенс её полного растворения определён равным $8,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Показано, что влияние трансмутационных эффектов на структуру и свойства облученных металлических материалов может превышать аналогичное влияние процесса радиационного дефектообразования.

Ключевые слова: трансмутационные эффекты, нейтронное облучение.

The mechanism of A_pB_q phase dissolution in two-phase binary A-B alloy caused by burnout of B element in A_pB_q phase during neutron irradiation is presented. In the framework of the developed theory the numerical calculations of the dissolution of A_pB_q phase in $Al - 0,2 \text{ ат.}\% Sc$ alloy are conducted. Critical fluence for full dissolution of this phase is equal to $8,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. It is shown that influence transmutation effects on structure and property of irradiated metallic materials can be more than analogous influence of radiation defect production process.

Keywords: transmutation effects, neutron irradiation.

Введение

Деградация свойств металлических материалов при облучении в значительной степени определяется изменением их фазового состава. Разработанные в настоящее время механизмы фазовой нестабильности основаны, главным образом, на радиационно-стимулированных диффузионных процессах, обусловленных образованием сверхравновесных концентраций междоузельных атомов и вакансий. Весьма подробный обзор этих механизмов и соответствующих экспериментальных данных приведен, в частности, в монографии [1].

В работе [2] предложен метод оценки фазовой стабильности реакторных сталей на основе анализа изменения их исходных координат (хромо-никелевых эквивалентов) на диаграмме Шеффлера в результате выгорания и наработки химических элементов в этих материалах после нейтронного облучения. При компьютерном моделировании нейтронного облучения

сталей установлено, что при флюенсах $\sim 10^{23} \text{ см}^{-2}$ имеет место дестабилизация аустенита и мартенсита, стабилизация ферритных фаз и образование карбидов ванадия в результате интенсивной наработки ванадия по ядерной реакции $Cr^{50}(n,\gamma)Cr^{51} \rightarrow V^{51}$. Микроскопические механизмы этих процессов в настоящее время не разработаны. Актуальность их создания для радиационной физики металлов и решения практических задач радиационного материаловедения несомненна. Ряд экспериментальных данных и приближённые оценки показали, что влияние трансмутационных ядерных превращений на фазовую структуру и механические свойства реакторных сталей и сплавов, особенно при высоких эксплуатационных флюенсах, может превышать аналогичное влияние процесса радиационного дефектообразования. Очевидно, что по формулам микроскопических трансмутационных механизмов можно проводить весьма точные количественные оценки влияния параметров облучения и факторов

фазовой нестабильности и, на их основе, разрабатывать способы уменьшения отрицательного влияния трансмутационных ядерных превращений на фазовую структуру и свойства облученных металлических материалов.

Впервые трансмутационный микроскопический механизм был предложен в работе [3] для анализа процесса растворения фаз в бинарных сплавах при нейтронном облучении.

Цель данной работы — разработка более эффективного, модернизированного варианта модели трансмутационного микроскопического механизма [3], проведение численных расчётов кинетики изменения размеров фазы Al_3Sc в сплаве $Al - 0,2 \text{ ат.}\% Sc$ по формулам предложенной модели при нейтронном облучении, в сравнении с экспериментальными данными для электронного облучения.

Теоретический анализ растворения фазы A_pB_q в сплаве $A - B$ при нейтронном облучении

Предложенный в работе [3] механизм процесса растворения фазы A_pB_q в сплаве $A - B$ при нейтронном облучении следующий: изменение концентрации элемента B в твердом растворе при его превращении в элемент C в результате ядерной реакции $B \rightarrow C$, вводит диффузионный поток атомов B из фазы в твердый раствор для поддержания предела растворимости элемента B на первоначальном уровне, что и приводит к ее растворению. В работе [3] получены формулы для распределений выделений фазы A_pB_q по размерам в процессе облучения и для критического флюенса, при котором фаза растворяется полностью.

В данной работе предложен другой механизм растворения фазы A_pB_q , основанный на выгорании элемента B непосредственно в фазе A_pB_q . Этот механизм более реален, чем предложенный в работе [3] и рассмотренный выше, поскольку вероятность и скорость выгорания атомов B в фазе значительно больше, чем в твердом растворе. Это весьма существенная корректировка теории, так как она позволяет уточнить и скорость растворения фазы и критический флюенс при котором она растворится полностью.

В данной модели, также как и в работе [3], рассмотрен твердый раствор $A - B$, в котором имеются выделения фазы A_pB_q сферической формы. Объем частиц A_pB_q равен

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \approx 4r^3,$$

где r — радиус сферы. Общее число атомов A и B в данном объеме фазы равно

$$n = \frac{V}{\Omega} = 4Nr^3, \quad (1)$$

где Ω и N — атомный объем и число атомов в единице объема, соответственно.

При нейтронном облучении атомы B в фазе превращаются в трансмутационные атомы C . При выгорании одного атома B в фазе число атомов $A + B$ в ней уменьшается в соответствии с концентрационным соотношением $S = 1 + p/q$. В таком же соотношении уменьшается и общее число атомов n в фазе с начальным объемом $V_0 = 4r_0^3$ при выгорании любого количества атомов B в фазе A_pB_q . Эта реальность аналогична эффективному процессу растворения фазы, когда атомы A , также как и атомы B , выгорают в ней с сечением σ_B .

В более наглядной форме: при выгорании Δn_B атомов B в фазе $A + B$ ($\Delta n_B = \Delta n/S$) общее число атомов в фазе уменьшается на $\Delta n = \Delta n_B \cdot S$, поскольку в соответствии с концентрационным соотношением атомы A вместе с трансмутационными атомами C уже не входят в состав фазы A_pB_q .

Для растворения фазы необходимо, чтобы трансмутационные атомы выходили из нее в твердый раствор. Вероятность этого процесса P равна отношению длины диффузии L к среднему расстоянию l , которое трансмутационные атомы должны преодолеть для выхода в твердый раствор. Для фазы сферической формы:

$$P = \frac{L}{l} = \frac{2(2Dt)^{1/2}}{r}, \quad (2)$$

где D — коэффициент радиационно-усиленной диффузии трансмутационного элемента, t — время облучения, r — радиус сферы.

Согласно формуле (1):

$$r = \left(\frac{n}{4N} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

а вероятность P равна:

$$P = \frac{2(2Dt)^{1/2}}{\left(\frac{n}{4N} \right)^{1/3}}. \quad (4)$$

С учетом всех рассмотренных выше положений, дифференциальное уравнение для скорости уменьшения общего числа атомов $A + B$ в фазе при выгорании в ней атомов B имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = -\sigma_B \Phi P n, \quad (5)$$

где Φ — интенсивность облучения.

Решение дифференциального уравнения (5) имеет вид

$$n^{1/3} = n_0^{1/3} - \frac{\sigma\varphi(2D)^{1/2}(4N)^{1/3}t^{3/2}}{3}. \quad (6)$$

Переходя в соответствии с формулой (3) и соотношением

$$t = \frac{\Phi}{\varphi} \quad (7)$$

к выражению для изменения радиуса частицы, получим

$$r = \left[r_0 - \frac{\sigma(2D)^{1/2}\Phi^{3/2}}{3\varphi^{1/2}} \right], \quad (8)$$

где Φ — нейтронный флюенс.

Фаза A_pB_q полностью растворится, когда $n^{1/3}$ в выражении (6) и r в формуле (8) станут равны нулю.

Критический флюенс Φ_c , при котором это произойдет, в соответствии с формулой (8) равен:

$$\Phi_c = \left[\frac{3r_0\varphi^{1/2}}{\sigma(2D)^{1/2}} \right]^{2/3}. \quad (9)$$

Анализ полученных результатов показывает, что фазовая нестабильность сплавов, наряду с параметрами облучения, зависит от величин сечений выгорания химического элемента В в фазе σ_B , её исходного размера и формы, а также от диффузионных параметров изотопов, которые возникли в исходной фазе в процессе нейтронного облучения. Скорость растворения фазы при этом возрастает с увеличением сечения σ_B и коэффициента диффузии трансмутационного элемента D_C и уменьшением исходного размера фазы. Она максимальна для плоских фаз и минимальна для фаз сферической формы при их одинаковых объемах, что определяется расстоянием, которое необходимо преодолеть трансмутационному элементу для выхода на поверхность раздела фаза — твердый раствор. В отличие от соответствующего процессу изменения фазовой стабильности материалов при нейтронном облучении — процессу их активации, фазовая нестабильность сплавов увеличивается с повышением температуры облучения.

Результаты численных расчётов кинетики изменения размеров фазы Al_3Sc при нейтронном облучении и их обсуждение

С использованием полученных формул, рассмотрим изменение фазовой стабильности сплава

$Al - 0,2$ ат.% Sc при нейтронном облучении в результате растворения в нем фазы Al_3Sc по сравнению с экспериментальными данными по исследованию фазовой стабильности этого сплава при его облучении электронами с энергией 1 МэВ [4], где нет трансмутационных ядерных превращений.

В оценках выгорания Sc в Al по ядерным реакциям $(n, 2n)$ и (n, α) используем суммарное сечение σ , равное 290 мбарн [5]. При расчетах изменения радиуса фазы Al_3Sc при нейтронном облучении и критического флюенса используем формулы (8) и (9). Интенсивность облучения φ принята равной $5 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹, что соответствует интенсивности облучения материалов в реакторах деления тепловыми нейтронами. Для коэффициента радиационно-усиленной диффузии D трансмутационных элементов в фазе Al_3Sc (это Ca и K) в соответствии с результатами оценок коэффициентов радиационно-усиленной диффузии в разбавленных сплавах на основе Al [1], принята величина $D = 4 \cdot 10^{-15}$ см²с⁻¹.

На рис.1 приведены экспериментальные данные по изменению размеров фазы Al_3Sc сферической формы в сплаве Al – 0,2 ат. % Sc методом просвечивающей электронной микроскопии в процессе его облучения при температуре 180°С электронами с энергией 1 МэВ в высоковольтном микроскопе JEOL – 1000 [4] и результаты расчетов изменения размеров этой же фазы по формуле (8) при нейтронном облучении.

При электронном облучении исходный размер фазы Al_3Sc , равный 200 нм, не изменяется, что как показано в работе [4], обусловлено высокой эффективностью Sc в усилении процесса взаимной рекомбинации междоузельных атомов и вакансий в матрице и на границе раздела фаза – матрица.

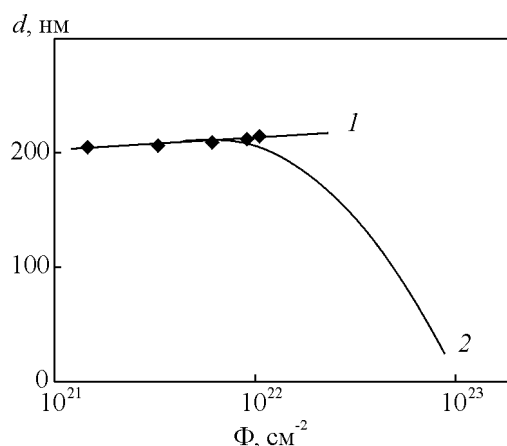


Рис. 1. Изменение размеров фазы Al_3Sc при электронном (1) и нейтронном (2) облучении, при температуре 180°С: 1 – облучение электронами с энергией 1 МэВ [4], 2 – расчеты по формуле (8).

При нейтронном облучении фаза начинает растворяться при флюенсах $\Phi \geq 7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Флюенс $\Phi_i = 7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ — инкубационный флюенс, величина которого достигается при времени облучения $t = r^2/8D$, когда длины диффузии $L = (2Dt)^{1/2}$ становится равной среднему расстоянию $r/2$, которое трансмутационным атомам надо преодолеть для входа в твердый раствор, где r — радиус сферы.

Фаза Al_3Sc полностью растворяется при критическом флюенсе $8,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, когда должно происходить полное разрушение и разрушение изделий из сплава $\text{Al} - \text{Sc}$.

Специально следует отметить, что величина этого критического флюенса Φ_C , рассчитанная по формуле (9), попадает в интервал эксплуатационных флюенсов при работе сплавов на основе алюминия и других сплавов и сталей используемых в качестве конструктивных материалов ядерных реакторов.

Приведенные сравнительные результаты изменения размеров фазы Al_3Sc при электронном и нейтронном облучении полностью подтверждают тот факт, что влияние трансмутационных ядерных превращений на структуру и механические свойства сталей и сплавов может превышать аналогичное влияние процесса радиационного дефектообразования.

Скорость растворения фазы Al_3Sc , оцененная в рамках данной модели, выше чем при её оценках в теории [3]. При этом критический флюенс Φ_C для полного растворения фазы Al_3Sc , в несколько раз меньше, чем по оценкам работы [3]. В работе [3] $\Phi_C = 5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$.

Если коэффициент диффузии трансмутационного элемента S очень мал и за время облучения он, практически, не выходит в твердый раствор, а остается в фазе, то в результате образуется твердый раствор $A - C$ и фаза $A_p C_q$ или тройная фаза $A_p B_q C_s$ и твердый раствор $A - B - C$.

Заключение

1. Рассмотрены физические основы трансмутационного микроскопического механизма растворения фаз в бинарных сплавах в результате преимущественного выгорания одного из элементов фазы при его превращении в трансмутационный элемент. В рамках рассмотренного механизма скорость растворения фаз зависит от интенсивности облучения, сечения трансмутационной ядерной реакции, исходного размера и формы фазы и коэффициента радиационно-усиленной диффузии трансмутационного элемента. Для фазы Al_3Sc в сплаве $\text{Al} - 0,2 \text{ ат.}\% \text{ Sc}$ критический флюенс её полного растворения равен $8,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

2. Показано, что влияние трансмутационных ядерных превращений на структуру и механические свойства реакторных сталей и сплавов может превышать аналогичное влияние процесса радиационного дефектообразования.

Литература

1. Иванов Л.И., Платов Ю.М. Радиационная физика металлов и ее приложения. М.: Интерконтакт Наука, 2002, 300 с.
2. 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.
3. Platov Yu.M., Pletnev M.N. Phase instability of alloys caused by transmutation effects during neutron irradiation. J.Nucl.Mater., 1994, v. 211, p. 95 – 100.
4. Иванов Л.И., Лазоренко В.М., Платов Ю.М., Товтин В.И. Радиационная стойкость сплавов системы алюминий-магний-скандий. Физика и химия обработки материалов, 1989, № 6, с. 9 – 11.
5. Handbook on Nuclear Activation Data. Technical Report, Series No.273 (IAEA), Vienna, 1987.

Статья поступила в редакцию 05.03.2012 г.

Платов Юрий Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области воздействия излучений на металлические материалы и радиационного металлообразования. E-mail: platov@imet.ac.ru