

О.Ю. Попов

Вплив поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, пр. акад. Глушкова, 4,
03680, Київ, Україна alexey.popov1861@gmail.com

Розроблено теоретичну модель, що дозволяє оцінити кінетику деградації міцності поруватих керамічних матеріалів на основі боридів внаслідок гелійового розпухання під час опромінення нейтронами. Основною причиною радіаційностимульованого руйнування боридної кераміки вважалося накопичення трансмутаційного гелію в двовимірних тріщиноподібних дефектах. Показано, що уловлювання атомів гелію округлими нанопорожнинками сприяє розвантаженню мікротріщин та сповільнює деградацію матеріалу в умовах опромінення.

Ключові слова: бориди, радіаційна стійкість, міцність, розпухання.

Стаття постуила до редакції 17.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Борвмісні керамічні матеріали, такі як карбід бору та бориди перехідних металів, використовують як поглиначі нейтронів в ядерних реакторах [1]. Ці матеріали, завдяки своїй стійкості до агресивних середовищ, можуть бути також використані для створення контейнерів під відпрацьоване ядерне паливо [2]. Високі значення коефіцієнтів поглинання боридів пов'язані із великими перерізами захвату нейтронів ізотопом В₁₀. Атоми гелію, розмір яких дозволяє їм легко дифундувати в будь яких ґратках, мають схильність накопичуватись в порожнинах, створюючи, таким чином, області концентрації напружень, пов'язані із тиском газу, які, на думку авторів [3], є основною причиною руйнування боридів під дією нейтронного опромінення.

Для керамічних матеріалів є характерним крихкий характер руйнування, отже найбільшу небезпеку з точки зору зниження міцності являють тріщиноподібні дефекти, наявність яких в області міжзеренних границь обумовлена самим процесом виготовлення кераміки. Внаслідок майже повної відсутності пластичності, концентрація напружень біля таких дефектів може досягати небезпечного рівня навіть при незначних зовнішніх навантаженнях. Очевидно, що накопичення гелію саме в таких неоднорідностях найбільш імовірно призведе до руйнування матеріалу.

В роботі [3] показано, що наявність пор призводить до часткової релаксації

гелійових напружень в опроміненому матеріалі. З іншого боку, авторами [4] розроблено модель для оцінки впливу поруватості на механічні характеристики кераміки, згідно з якою невелика концентрація округлих нанопор може, в деяких випадках, підвищувати енергію руйнування зразка. Відповідно, в даній роботі зроблено спробу кількісно оцінити вплив пор на деградацію механічних характеристик борвмісних керамік внаслідок гелійового розпухання.

I. Моделювання

Нехай матеріал, молярну концентрацію ізотопу В₁₀ в якому позначимо С_В, опромінено тепловими нейтронами із флюенсом Ф. Тоді концентрація гелію в матеріалі може бути оцінена за формулою [3]:

$$C_{He} = C_B(1 - \exp(-\sigma\Phi)), \quad (1)$$

де σ – переріз відповідної реакції.

Виходячи з експериментальних даних, наведених авторами [5] про те, що при тиску газу в порожнинах на рівні 10 ГПа рівноважна концентрація гелію в матриці нікелю 10⁻⁸%, будемо вважати, що весь гелій, що виділяється, буде або накопичуватись в порах або затримуватись на границях зерен.

Припустимо далі, що в матеріалі існують однорідно розподілені сферичні порожнини радіусу r . В цьому випадку середня відстань між сусідніми порами може бути оцінена як:

$$h = \sqrt[3]{\frac{4\pi r^3}{3\eta}}, \quad (2)$$

де η – поруватість.

В цьому випадку, об'єм бориду, трансмутації в якому будуть призводити до підвищення тиску гелію в порі, оцінимо як:

$$V = \xi^3, \quad (3)$$

де $\xi = \min\{h; d\}$, d – розмір зерна матеріалу. В (3) враховане припущення про те, що гелій може накопичуватись не тільки в порах, але й на міжзеренних границях.

В цьому випадку концентрація гелію в окремі порі складатиме:

$$C_{He}^p = VC_{He}/v_p, \quad (4)$$

тоді тиск газу в порожнині знайдемо, виходячи з рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{C_{He}^p v_p RT}{v_p - b C_{He}^p v_p} - \frac{a (C_{He}^p v_p)^2}{v_p^2}, \quad (5)$$

де $a = 0,0034 \text{ Па}\cdot\text{м}^2/\text{моль}^2$, $b = 2,36 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – сталі Ван-дер-Ваальса для гелію [6], T – абсолютна температура, R – універсальна газова стала, $v_p = \frac{4}{3}\pi r^3$ – об'єм окремої пори.

В роботі [4] вказано методику обчислення залежності енергії руйнування та тріщиностійкості кераміки від вмісту пор різних радіусів. Розрахунок додаткового тиску всередині пори за формулою (5) дозволяє застосувати модель [5] для оцінки впливу флюенса нейтронів на відповідні характеристики поруватих матеріалів.

Однак, найбільш цікавою характеристикою матеріалу на практиці є міцність. Втрата цілісності керамічної деталі під навантаженням відбувається шляхом швидкого росту двовимірної мікронеоднорідності, характерний розмір якої можна оцінити, виходячи з відомого співвідношення між міцністю (σ_c) та тріщиностійкістю (K_{1C}) матеріалу [7]:

$$K_{1C} = 2/\pi (\pi c)^{1/2} \sigma_c, \quad (6)$$

де c – радіус критичного плоского дефекту округлої форми.

Накопичення трансмутаційного гелію в таких дефектах призводитиме до підвищення внутрішнього тиску, вплив якого на розподіл напружень навколо двовимірної порожнини можна вважати аналогічним впливу зовнішнього навантаження.

Очевидно, що гелій, який утворюється в околі мікротріщини, буде затримуватись в ній, якщо відстань до мікротріщини буде меншою за відстань до найближчої пори. В такому випадку, об'єм бориду, трансмутації в якому будуть призводити до підвищення тиску гелію в тріщині, можна оцінити як:

$$V_{cr} = \frac{\pi}{4} (2c + h)^2 \times \xi. \quad (7)$$

Розкриття берегів плоского дефекту внаслідок дії зовнішнього навантаження призводить до формування еліптичної порожнини, висота якої, згідно із [7], залежить від навантаження та модуля Юнга матеріалу наступним чином: $l = \frac{4\sigma_c c}{E}$

Тоді об'єм порожнини можна оцінити як об'єм відповідного еліпсоїду:

$$v = \frac{2}{3} c^2 l = \frac{\pi^3}{12} \cdot \frac{K_{1C}^6}{E \sigma_c^5}. \quad (8)$$

Тиск трансмутаційного гелію в двовимірному дефекті, аналогічно (5), можна знайти шляхом наступного співвідношення:

$$P = \frac{C_{He} v_{cr} RT}{v - b C_{He} v_{cr}} - \frac{a (C_{He} v_{cr})^2}{v^2}. \quad (9)$$

Вважаючи, що тиск газу всередині тріщини впливає на розподіл напружень в околі тріщини аналогічно до зовнішнього навантаження, залежність міцності від флюенса нейтронів запишемо як:

$$\sigma(\Phi) = \frac{K_{1C}(\Phi) \sqrt{\pi}}{2\sqrt{c}} - P, \quad (10)$$

де $K_{1C}(\Phi)$ – тріщиностійкість поруватого матеріалу, розрахована за моделлю [4] з урахуванням (5).

II. Застосування моделі

Для аналізу за допомогою запропонованої моделі було обрано компактний керамічний матеріал на основі карбиду бору із міцністю 420 МПа, тріщиностійкістю $3,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ та середнім розміром зерна 10 мкм [8]. Для розрахунку концентрації

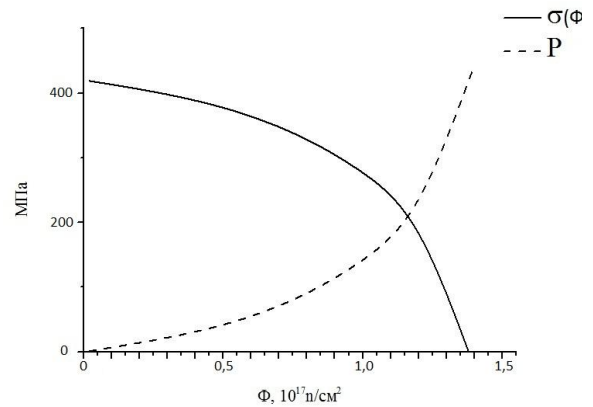


Рис. 1. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ безпоруватого карбиду бору та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів.

трансмутаційного гелію за (1) було використано значення перерізу захвату теплових нейтронів ($E < 0,5 \text{ eV}$) ізотопом B_{10} 3750 барн [9].

Залежність міцності безпоруватого карбиду бору від флюенса, надана на рисунку 1 разом із аналогічною залежністю для тиску всередині критичної тріщини вказує, що за даних умов розрахунку карбід бору втрачатиме цілісність при флюенсі 10^{17} нейтрон/см².

Введення в матеріал округлих порожнин радіусом 10 мкм не призводить до істотної зміни ситуації (рис. 2), оскільки середня відстань між достатньо крупними порами є надто великою для ефективного уловлювання атомів гелію. Розрахунки показують, що у всьому інтервалі опромінення тріщиностійкість матеріалу залишається сталою. Отже, основною причиною зниження міцності є

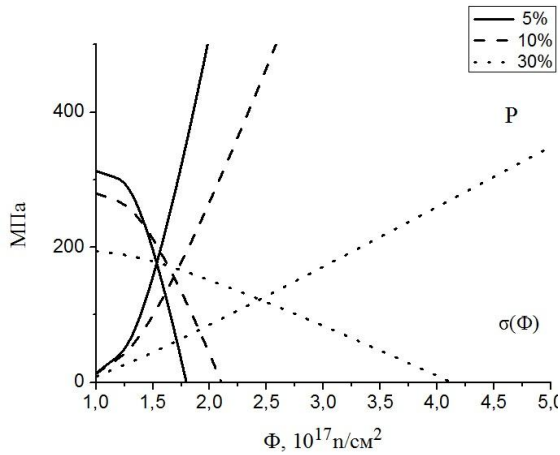


Рис. 2. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбіду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 мкм, та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

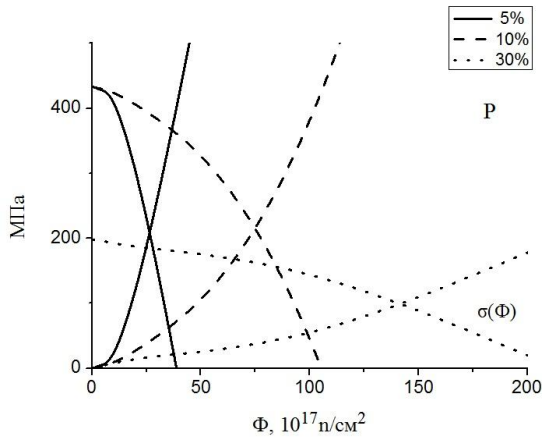


Рис. 3. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбіду бору, що містить округлі порожнини радіусом 1 мкм, та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

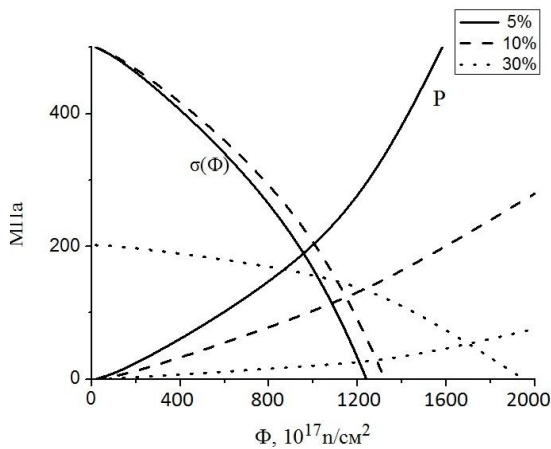


Рис. 4. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбіду бору, що містить округлі порожнини радіусом 100 нм, та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

яких і призводить до руйнування матеріалу.

Зменшення радіуса пор до 1 мкм, що обумовлює

відповідне зменшення середньої відстані між ними, дозволяє збільшити критичне значення флюенса до 10^{19} нейтрон/см² (див. рис. 3). Тріщиностійкість, так само, як і в попередньому випадку, не змінюється аж до повної втрати міцності.

При радіусі порожнин 100 нм (рис. 4) втрата міцності відбувається при флюенсі близько 10^{20} нейтрон/см². Рисунок 5 показує, що за даного розміру пор на міцність матеріалу починає впливати деградація його тріщиностійкості, яка пов'язана із накопиченням газу в оточених порожнинах і виникненням в матриці напружень розтягу, спричинених тиском газу. Таким чином, дрібні пори суттєво розвантажують тріщиноподібні дефекти, уловлюючи значну долю трансмутаційного гелію.

Слід зазначити, що подальше зменшення радіуса пор до 10 нм не призводить до суттєвого підвищення

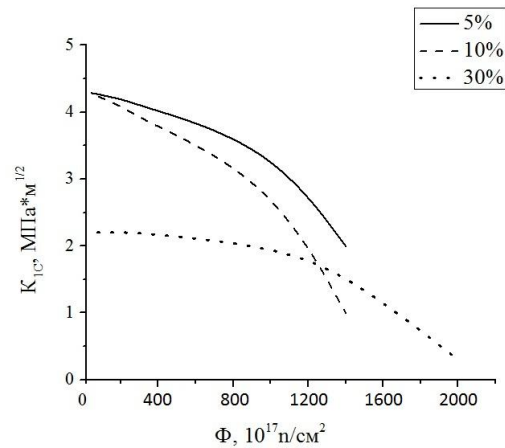


Рис. 5. Залежність тріщиностійкості K_{1C} карбіду бору, що містить округлі порожнини радіусом 100 нм, від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

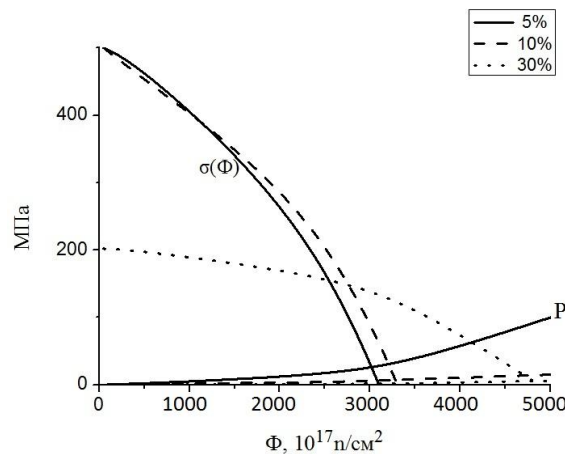


Рис. 6. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбіду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 нм, та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

накопичення газу в тріщиноподібних дефектах, ріст

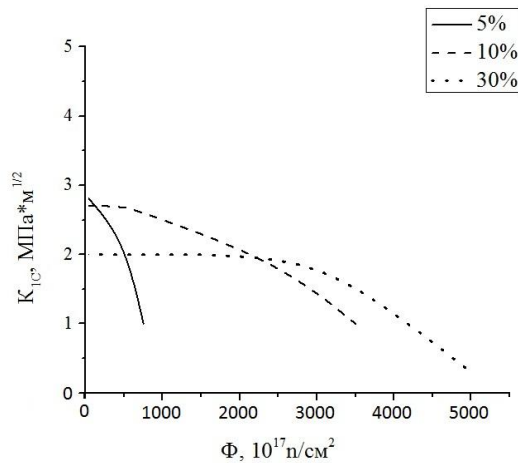


Рис.7. Залежність тріщиностійкості K_{IC} карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 нм, від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5 %, 10 % та 30 %.

радіаційної стійкості. Порівняння залежностей міцності та тиску на стінки тріщини від флюенса (рис. 6), вказує на те, що тиск має надто низькі значення для істотного впливу на цілісність матриці. Отже, основною причиною руйнування матеріалу є деградація тріщиностійкості, залежність якої від флюенса нейтронів (рис. 7) можна пояснити надзвичайно ефективним уловлюванням гелію нанопорожнинами та, як наслідок, створення навколо них значного поля напружень розтягу.

Таким чином, проведені розрахунки показують,

що введення в крихкий матеріал певної кількості (до 30 %) округлих нанопорожнин дозволяє знизити імовірність руйнування внаслідок гелійового розпухання шляхом уловлювання трансмутаційного гелію порами та розвантаження небезпечних тріщиноподібних дефектів.

Висновки

Розроблено модель для оцінки кінетики деградації міцності поруватих борвмісних керамічних матеріалів внаслідок гелійового розпухання при нейтронному опроміненні.

Показано, що пори, розміри яких перевищують 1 мкм, практично не впливають на радіаційну стійкість відповідних керамік, причиною руйнування яких під впливом опромінення є зростання тиску трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах.

Введення округлих нанопорожнин в кількості від 5 до 30 % дозволяє знизити імовірність руйнування боридів шляхом уловлювання трансмутаційного гелію нанопорами та відповідного розвантаження небезпечних тріщиноподібних дефектів. Це може на порядок продовжити термін використання боридних керамік в умовах нейтронного опромінення.

Понов О.Ю. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики металів

- [1] В.М. Ма. *Materials jadernyh jenergeticheskikh ustanovok* (Moskva, Jenergoatomizdat, 1987).
- [2] *Jadernajaj energetika. Obrashhenie s otrabotannym jadernym toplivom i radioaktivnymi othodami*. Podred. I.M. Nekljudova (Kiev, NaukovaDumka, 2006).
- [3] A.G. Zaluzhnyj, Ju.N. Sokurskij, V.N. Tebus. *Gelij v reaktornyh materialah* (Moskva, Jenergoatomizdat, 1988)
- [4] A.Ju. Popov, S.V. Chornobuk, V.A. Makara, I.N. Tockij, *Deformacija i razrushenie materialov* 4, 36 (2011)
- [5] V.N. Voevodin, I.M. Nekljudov. *Jevoljucija strukturno-fazovogo sostojanija i radiacionnaja stojkost' konstrukcionnyh materialov* (Kiev, NaukovaDumka, 2006)
- [6] В.М. Javorskij, А.А. Detlaf. *Spravochnik po fizike* (Moskva, Nauka, 1985)
- [7] G.P. Cherepanov. *Mehanika hrupkogo razrushenija* (Moskva, Nauka, 1974)
- [8] Zhen Yuhua, Li Aiju, Yin Yansheng, Shi Ruixia, Liu Yingcai, *Materials Research Bulletin* 39, 1615, (2004).
- [9] V.N. Voevodin, I.M. Nekljudov, *Visnyk Harkivs'kogo universitetu* 7, 3 (2006).

O.Yu. Popov

Porosity Influence on the Kinetics of Boride Strength Degradation Due to Helium Swelling under Neutron Irradiation

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, 4, Hlushkov Ave, 03187 Kyiv, Ukraine

A theoretical model for the estimation of boride porous ceramic strength degradation due to swelling during neutron irradiation is represented. Transmutation helium accumulation in two-dimensional defects considered to be the main reason for the radiation stimulated destruction of boride ceramics. Trapping of helium atoms within spherical nanopores is shown to unload cracks and to slow material degradation under neutron irradiation.

Keywords: borides, radiation resistance, strength, swelling.