Чжи Зин У

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ГЕЛИЯ В СОВРЕМЕННЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЯХ

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Автор:

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «Московский инженерно-физический институт»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор физико-математических наук,

профессор Чернов И.И., НИЯУ МИФИ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: Доктор физико-математических наук,

Шулов В.А., профессор, МАИ

(Национальный исследовательский

университет)

Кандидат физико-математических наук,

Приходько К.Е., начальник лаборатории

НИЦ «Курчатовский институт»

Topust

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ГНЦ РФ – ФЭИ им. А.И. Лейпунского

Защита состоится « 20 » февраля 2013 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «<u>17</u>» января 2013 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета д.ф.-м.н., профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время основная доля вырабатываемой на АЭС электроэнергии приходится на реакторы на тепловых нейтронах, отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) которых содержит ценнейшие материалы: почти весь загруженный в активную зону не распавшийся изотоп ²³⁵U, ²³⁸U, ценные для народного хозяйства и медицины изотопы и продукты деления (ПД). В условиях нехватки мощностей по переработке ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах это топливо после очистки от ПД с высоким сечением захвата нейтронов можно было бы «досжигать» в реакторах на быстрых нейтронах, получая энергию и нарабатывая вторичное ядерное топливо ²³⁹Pu на изотопе ²³⁸U. Однако в настоящее время в мире существует единственный опытно-промышленный реактор на быстрых нейтронах БН-600 в России.

Энергетическая программа Правительства Российской Федерации (и некоторых других стран — Китая, Индии и др.) предусматривает строительство в XXI веке реакторов нового поколения на быстрых нейтронах (в России это БН-800, БНК и др.), для экономичности которых следует добиваться глубоких выгораний ядерного топлива. Однако основная проблема в достижении таких выгораний заключается в отсутствии жаропрочных и радиационностойких конструкционных материалов для активной зоны реакторов.

На сегодняшний день разработано большое количество различных марок реакторных конструкционных сталей, многие из которых содержат, кроме Cr и Ni, до трех и более легирующих элементов. До последнего времени разработка конструкционных материалов для активной зоны реакторов на быстрых нейтронах велась в направлении создания или улучшения сталей аустенитного класса. В советском/российском реакторостроении последовательность использования сталей в качестве материала оболочек твэлов следующая:

$$X18H9T \rightarrow X18H10T \rightarrow X16H15M3Б (ЭИ-847) \rightarrow X16H15M3БР (ЭП-172) \rightarrow X16H15M2\Gamma2T\PhiP (ЧС-68) \rightarrow 07X16H19M2\Gamma2БТФПР (ЭК-164).$$

Как видно, разработки велись в направлении увеличения содержания никеля в сталях и усложнения их состава с целью повышения жаропрочности и радиационной стойкости. Поскольку при достигнутой в настоящее время глубине выгорания ядерного топлива чуть более 12 % т.а. основная оболочечная сталь ЧС-68 уже не удовлетворяет требованиям по радиационной стойкости (в первую очередь – стойкости против радиационного распухания), в России ведутся исследования по возможности использования в строящемся реакторе БН-800 новой аустенитной стали ЭК-164 с повышенным содержанием никеля и более сложного состава, чем сталь ЧС-68.

Кроме того, в последние десятилетия в мире и России ведутся интенсивные разработки и исследования в другом направлении — создании сталей на хромистой основе с ОЦК кристаллической решеткой, поскольку распухание таких сталей значительно меньше, чем ГЦК сталей аустенитного класса. Основной недостаток хромистых сталей — низкая жаропрочность по сравнению с аустенитными сталями при условиях, характерных для активных зон реакторов на быстрых нейтронах. В связи с этим все большее внимание привлекают к себе

дисперсно-упрочняемые мартенситные и ферритно-мартенситные стали: зарубежные *ODS* (*oxide dispersion strengthened*) и отечественные ДУО (*дисперсно-упрочненные оксидами*) стали как перспективные материалы для оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах и, возможно, для узлов первой стенки термоядерных реакторов (ТЯР) будущего.

В конструкционных материалах активной зоны реакторов на быстрых нейтронах при глубоком выгорании ядерного топлива (15–20% и более т.а.) и, особенно, первой стенки и других узлов разрядной камеры ТЯР наряду с высокой степенью радиационного повреждения структуры будет происходить накопление значительных количеств гелия и водорода, которые оказывают существенное влияние на радиационную повреждаемость и могут быть причиной сокращения срока службы конструктивных элементов реакторов. Однако поведение новых сталей при высоких уровнях радиационного повреждения структуры, накоплении больших концентраций газовых примесей, характерных для глубокого выгорания топлива в ядерных реакторах на быстрых нейтронах и ТЯР, изучено недостаточно.

В этой связи выявление закономерностей поведения гелия, водорода, развития микроструктуры и газовой пористости в зависимости от вида и структурно-фазового состояния новых реакторных сталей является актуальным направлением исследований.

<u>Цель работы</u>. Целью работы явилось выявление закономерностей поведения гелия и водорода и газового распухания в современных аустенитных и ферритно-мартенситных реакторных сталях.

Для достижения цели решены следующие задачи.

- Изучены исходные структурно-фазовое состояния (СФС) аустенитных сталей ЧС-68 и ЭК-164 в закаленном и холоднодеформированном состояниях.
- Изучены исходные СФС и механические свойства (микротвердость) ферритномартенситных сталей ЭП-450, ЭП-450-ДУО, *Eurofer*-97 и *Eurofer*-97-*ODS* в состоянии штатной термообработки (нормализация + отпуск).
- Обоснованы условия облучения образцов ионами гелия и водорода, включая энергию ионов, температуру мишеней, и проведен цикл ионного облучения.
- Методами просвечивающей электронной микроскопии и термодесорбционной спектрометрии изучены основные закономерности развития газовой пористости, захвата, удержания и выделения гелия в зависимости от вида кристаллической решетки материалов (ОЦК и ГЦК) и их СФС в различных условиях ионного облучения.
- Выявлена роль частиц вторых фаз и дисперсных упрочняющих частиц в механизмах захвата и выделения внедренного гелия.
- Изучены закономерности захвата и удержания водорода в зависимости от условий ионного облучения и класса стали (аустенитная или ферритно-мартенситная).
- Разработана физическая модель, способная пояснить появление при облучении ионами He^+ дополнительных пиков выделения гелия в высокотемпературной области в гетерогенных материалах, в ключая ДУО стали.

Научная новизна и практическая значимость работы.

- 1. Впервые показано, что в материалах, содержащих в структуре вторые фазы, и в упрочненной дисперсными оксидами Y_2O_3 ферритно-мартенситных сталях, в высокотемпературной области появляются дополнительные пики выделения гелия. Предложена физическая модель, заключающаяся в том, что значительное количество гелия удерживается в пузырьках, сформировавшихся на границах раздела «частица—матрица», с высокой энергией связи пузырька с частицей.
- 2. Впервые обнаружено, что при ТДС исследованиях газовыделение из дисперсноупрочненных сталей происходит в более широком температурном интервале, чем из матричных сталей.
- 3. Показано, что по сравнению с внедрением при 20 °C, высокотемпературная имплантация гелия (650 °C) увеличивает температурный интервал газовыделения, причем в отличие от ферритно-мартенситных сталей ЭП-450, ЭП-450-ДУО, *Eurofer*-97 и *Eurofer*-97-*ODS* у гомогенных аустенитных сталей ЧС-68 и ЭК-164 высокотемпературная стадия выделения гелия отсутствует.
- 4. Впервые установлено, что по сравнению с имплантацией гелия при комнатной температуре, при высокотемпературном его внедрении температуры пиков ТДС существенно снижаются за счет сформировавшейся пористости. При этом в одинаковых условиях внедрения гелия температуры пиков газовыделения из ГЦК материалов значительно выше, чем материалов с ОЦК структурой.
- 5. Показано, что при облучении ионами H⁺ и последовательно He⁺ + H⁺ количество удерживаемого водорода в ферритно-мартенситных сталях возрастает незначительно, а в аустенитной стали предварительное облучение ионами He⁺ существенно увеличивает количество удерживаемого водорода, особенно при создании гелиевой пористости высокотемпературным облучением.
- 6. Обнаружено, что спектр ТДС холоднодеформированной стали состоит из многоэтапного выделения гелия, температуры пиков газовыделения и энергия активации газовыделения меньше, чем у стали в закаленном состоянии, обусловленные существованием облегченных путей миграции пузырьков в деформированной стали.
- 7. Впервые обнаружено, что дисперсно-упрочненные стали ЭП-450-ДУО и *Eurofer*-97-*ODS* меньше подвержены гелиевому распуханию, чем соответствующие матричные стали ЭП-450 и *Eurofer*-97. Предложено объяснение обнаруженному эффекту, заключающееся в захвате дисперсными частицами атомов гелия и снижении их подвижности в материале.
- 8. Показано, что при облучении при 650 °C, когда диффузионная подвижность точечных дефектов в ОЦК решетке превышает подвижность их в ГЦК решетке, и в условиях внедрения высоких концентраций гелия, газовое распухание ферритно-мартенситных сталей ЭП-450, ЭП-450-ДУО, *Eurofer-97*, *Eurofer-97-ODS* существенно превышает распухание сталей аустенитного класса.

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования позволяют дать ряд обоснованных рекомендаций экспериментаторам и специалистам-

разработчикам конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов по выбору радиационно-стойких реакторных сталей для условий накопления в них значительных концентраций гелия и водорода, проблема особенно актуальна для материалов реакторов синтеза. Результаты работы также представляют интерес для исследователей, работающих в области физики твердого тела и фундаментальных проблем взаимодействия излучения с твердым телом.

Основные положения, выносимые на защиту.

- 1. Выявленные особенности эволюции гелиевой пористости и газового распухания в ОЦК, ГЦК материалах и упрочненных дисперсными оксидами ферритно-мартенситных сталях.
- 2. Установленные особенности удержания водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях, имплантированных последовательно ионами гелия и водорода.
- 3. Установленные закономерности захвата, удержания и выделения ионно-внедренного гелия и водорода в ОЦК и ГЦК материалах.
- 4. Физическую модель, объясняющую появление высокотемпературной стадии выделения гелия из гетерогенных материалов, заключающуюся в удержании газа в пузырьках на границах раздела «частица—матрица» с высокой энергией связи пузырька с частицей.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов и библиографии. Работа изложена на 145 страницах, содержит 57 рисунков, 30 таблиц и список цитируемой литературы из 141 наименования.

Апробация работы.

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах, совещаниях и конференциях: Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 (г. Москва, 2011 г.), Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012 (г. Москва, 2012 г.); Отраслевой научный семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (г. Обнинск, Россия, 2010, 2011 и 2012 г.г.);15th International Conference on Fusion Reactor Materials (October 16–22, 2011, Charleston, South Carolina, USA); XIX (г. Севастополь, Украина, 2009 г.), XX (г. Севастополь, Украина, 2010 г.) Международное совещание «Радиационная физика твердого тела»; IV Международная конференция и VI Международная школа молодых ученых и специалистов IHISM'10 «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (г. Воронеж, Россия, 2010 г.); XIX Международная конференция «Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение» (г. Алушта, Украина, 2010 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 13 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, совещаний и семинаров, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования закономерностей поведения гелия, водорода, развития микроструктуры и газовой пористости в зависимости от вида и структурно-фазового состояния новых реакторных сталей при ионном облучении; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных показал важную роль в радиационной стойкости конструкционных материалов гелия и водорода. Однако данных по поведению гелия и развитию газовой пористости в зависимости от концентрации и температуры его внедрения, типа кристаллической решетки, химического состава и структурно-фазового состояния материалов недостаточно.

В связи с этим, и в соответствии с целью работы и поставленными задачам, были изучены стали аустенитные ЧС-68, ЭК-164, ЭП-150, ферритно-мартенситные отечественные ЭП-450, ЭП-450-ДУО (дисперсно-упрочненная оксидами) и мартенситные европейские Eurofer-97 и Eurofer-97-ODS (oxide dispersion-strengthened), модельные сплавы X16H15 и X13, являющиеся основами Российских аустенитных и ферритно-мартенситных сталей, чистые Ni, α -Fe, V и ванадиевый сплав V-4%Ti-4%Cr, облученные ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы $5\cdot 10^{20}~{\rm M}^{-2}$ при 20 и 650 °C и дополнительно ионами ${\rm H}^+$ с энергией 25 кэВ при 20 °C до дозы $5 \cdot 10^{20}$ м⁻². Аустенитные стали были в состоянии закалки от 1050 °C, 0,5 ч в воду или холодной деформации на 20 %. Ферритно-мартенситные стали ЭП-450 и ЭП-450-ДУО исследованы в состоянии штатной обработки: нормализация при 1150 °C, 1 ч, охлаждение на воздухе + отпуск при 720 °C в течение 2 ч, охлаждение на воздухе; мартенситная сталь Eurofer-97 была в состоянии: нормализация при 980 °C в течение 30,6 мин, охлаждение на воздухе + отпуск при 760 °C в течение 90 мин, охлаждение на воздухе; сталь *Eurofer*-97-*ODS* исследована в состоянии: нормализация при 1100 °C, 30 мин, охлаждение на воздухе + отпуск при 750 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе. Методы исследования – просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), термодесорбционная спектрометрия (ТДС), измерение микротвердости, восстановительное плавление.

Исходная структура аустенитной стали ЧС-68 после закалки представляет собой однородный твердый раствор легирующих элементов в аустенитной матрице с небольшим количеством частиц второй фазы, идентифицированных как первичные карбонитриды типа M(C, N), которые при нагреве для аустенизации не растворяются в матрице. Микроструктура характеризуется плотностью дислокаций $(2.9 \pm 0.9) \cdot 10^{14} \,\mathrm{m}^{-2}$ (рис. 1, a). После многократной прокатки с промежуточными отжигами с завершающей холодной деформацией на 20% в структуре стали наблюдается высокая плотность дислокаций $-\sim 10^{15} - 10^{16} \,\mathrm{m}^{-2}$.

В холоднодеформированной стали ЭК-164 формируется ячеистая структура с высокой плотностью дислокаций, которые перераспределяются в объеме зерна и их сплетения образуют размытые стенки (границы), окружающие области (рис. 1, δ), внугри которых плотность дислокаций значительно меньше (область 1), чем в стенках (область 2). Размер ячеек

составляет от долей до нескольких микрометров, а толщина их стенок на порядок меньше. Кроме того, в исходной структуре стали 3K-164 наблюдаются: частицы округлой формы, чаще всего кубов с округленными вершинами, размерами 100-500 нм – карбонитриды типа (Nb, Ti)(C, N); мелкие выделения размерами 10-20 нм, предположительно карбиды ванадия VC; выделения прутико-образной формы, которые могут быть фазой Лавеса $Fe_2(Mo, Nb)$.

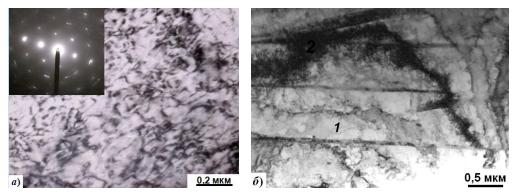


Рис. 1. Исходная структура стали ЧС-68 после аустенизации при 1050 °C, 0,5 ч и закалки в воду (a) и стали ЭК-164 после холодной деформации на 20% (δ)

Ферритно-мартенситная сталь ЭП-450 после нормализации (воздушная закалка) от 1150 °C приобретает структуру, состоящую из отдельных зерен мартенсита и феррита. Отпуск при 720 °C в течение 2 ч приводит к распаду мартенсита с образованием ферритно-карбидной смеси. В структуре присутствуют карбиды типа $M_{23}C_6$, которые преимущественно выделяются и растут по границам зерен. Наряду с линиями карбида $M_{23}C_6$ появляются линии интерметаллида типа A_2B (фаза Лавеса).

В исходной структуре ферритно-мартенситной стали ЭП-450-ДУО наблюдаются дисперсные наноразмерные упрочняющие частицы оксида иттрия Y_2O_3 и карбиды типов МС с правильной округлой формой и $M_{23}C_6$ с глобулообразной и неправильной формой с размерами более 50 нм. Средний (\overline{d}), наиболее вероятный ($d_{\text{н.в.}}$) размеры частиц Y_2O_3 составляют $\sim 8,6$ и 14 нм соответственно, а плотность (ρ) – $(5,1\pm1,3)\cdot10^{19}$ м⁻³ (рис. 2).

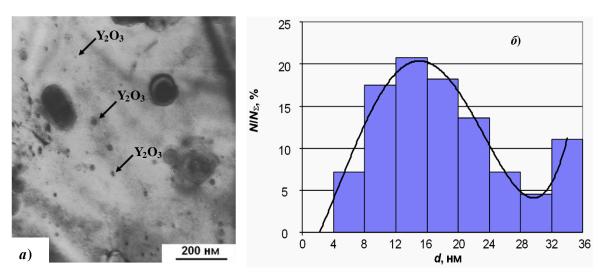


Рис. 2. Микроструктура (a) и гистограмма распределения по размерам дисперсных частиц Y_2O_3 (δ) ферритно-мартенситной стали $Э\Pi$ -450-ДУО

Микроструктура нормализованной стали Eurofer-97 содержит реечный мартенсит шириной около 0,5 мкм в пределах бывших аустенитных зерен. Последующий отпуск привел к выделению большого количества карбидов преимущественно вдоль границ реек и зерен, хотя выделения наблюдаются и в матрице. Частицы крупных выделений размерами 30-200 нм, расположенные на границах зерен и субзерен, идентифицированы как карбиды типа $M_{23}C_6$. Другими выделениями размерами 10-40 нм в зерне являются карбиды типа МС.

В исходной структуре стали Eurofer-97-ODS частицы оксида Y_2O_3 достаточно равномерно распределены в матрице, причем многие — на дислокациях.

В ванадии и, особенно, его сплавах, содержащих титан, при исследованиях в ПЭМ обнаружено большое количество мелких оксидных частиц и частиц крупных нитридов кубической или слегка вытянутой формы размерами 50–300 нм.

При измерении микротвердости (H_{μ}) ферритно-мартенситных и мартенситных сталей обнаружено, что микротвердость матричных сталей ЭП-450 и *Eurofer*-97 довольно сильно превышает микротвердость соответствующих дисперсно-упрочненных сталей (табл. 1). Это свидетельствует о более высокой пластичности матриц ДУО (*ODS*) сталей, хотя они и упрочнены оксидом иттрия. Возможно, это связано с разной технологией изготовления матричных и дисперсно-упрочненных сталей: стали ЭП-450 и *Eurofer*-97 изготовлены по обычной технологии (литье + прокатка), а стали ЭП-450-ДУО и *Eurofer*-97-*ODS* — методом порошковой металлургии (компактирование порошков + экструзия).

Таблица 1 Микротвердость образцов ферритно-мартенситных сталей

Сталь	ЭП-450	ЭП-450-ДУО	Eurofer-97	Eurofer-97-ODS
H_{μ} , M Π a	3276 ± 86	2886 ± 58	3683 ± 36	3078 ± 42

В связи обнаруженным ранее с необычайно высоким гелиевым распуханием ферритномартенситных сталей с ОЦК кристаллической решеткой по сравнению с ГЦК сталями аустенитного класса, а также для определения исходной структуры материалов до ТДС исследований, проведен цикл исследований по выявлению особенностей формирования микроструктуры и газовой пористости в ОЦК и ГЦК материалах при ионной имплантации гелия.

При изучении температурной зависимости развития газовой пористости ГЦК материалов для дозы ионов $\mathrm{He^{+}}\ 5\cdot10^{20}\ \mathrm{m^{-2}}$ установлено, что при комнатной температуре пузырьки не формируются, наблюдается лишь развитая дислокационно-петлевая структура. При данных условиях облучения большинство петель являются петлями внедренных атомов, лежащими в плоскостях плотной упаковки типа (111) в ГЦК кристаллической решетке.

При высокотемпературном внедрении гелия в облученных материалах сформировались разрешимые в ПЭМ гелиевые пузырьки. При этом, как видно на рис. 3 и в табл. 2, пузырьки максимального размера и минимальной плотности образовались в модельном никеле и малолегированной стали X18Н10Т. В закаленных высоколегированных сталях ЧС-68 и ЭК-164 сформировались пузырьки примерно одинаковых параметров; в высоконикелевой стали ЭП-150 — при тех же размерах, но высокой плотности. Крупные размеры пузырьков в Ni и стали X18Н10Т определили их более высокое гелиевое распухание по сравнению с другими

аустенитными материалами. В холоднодеформированных сталях ЧС-68 и ЭК-164 максимальный размер пузырьков несколько выше за счет формирования крупных пузырьков в узлах дислокационных сплетений, чем в закаленных сталях, а средний размер пузырьков, плотность и величина распухания ниже.

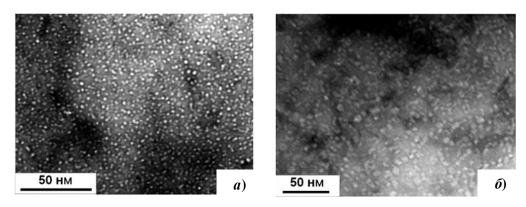


Рис. 3. Микроструктура сталей ЧС-68 (*a*) и ЭК-164 (*б*), облученных ионами He $^+$ с энергией 40 кэВ до дозы 5·10²⁰ м $^{-2}$ при 650 °C

Таблица 2 Параметры гелиевой пористости: d_{\max} \overline{d} — максимальный и средний размеры соответственно, ρ — объемная плотность, S — газовое распухание $(D=5\cdot 10^{20}~{\rm He^+/m^2},\,T_{\rm oбn}=650~{\rm °C})$

Материал*	$d_{ m max}$, нм	\overline{d} , HM	$ ho, 10^{22} \ m m^{-3}$	S, %
Ni (отж.)	~11	6,9	3,7±1,2	$0,4\pm0,1$
Х18Н10Т (зак.) [7]	~15	3,6	6,9±2,3	$0,49\pm0,15$
ЧС-68 (зак.)	~5	2,1	27±9	$0,24\pm0,05$
ЧС-68 (ХД)	~7	1,9	20±5	0,11±0,05
ЭК-164 (зак.)	~6	2,4	28±7	$0,34\pm0,10$
ЭК-164 (ХД)	~8	2,0	21±5	0,12±0,04
ЭП-150 (зак.) [7]	~7	2,2	41±13	0,3±0,1
α-Fe (отж.)	~42	15	1,1±0,3	5,1±1,7
ЭП-900 (н+о) [7]	~40	12,1	9 <u>±</u> 3	4,9±1,2
ЭП-450 (н+о)	~22	8,2	2,9±0,7	3,1±0,7
ЭП-450-ДУО (н+о)	~27	6,4	1,0±0,3	0,84±0,21
Eurofer-97 (H+0)	~26	8,3	2,4±0,6	3,2±0,8
Eurofer-97-ODS (H+0)	~22	5,9	0,9±0,3	0,7±0,2
V (отж.)	~22	16,0	1,7±0,4	4,5±1,1
V-4%Ti-4%Cr (отж.)	~2	~1	360±90	0,21±0,04

^{*} отж. – отжиг; зак. – закалка; XД – холодная деформация; н+о – нормализация + отпуск.

После облучения при 20 °C в ОЦК материалах пузырьки также не обнаружены, наблюдается лишь дефектно-петлевая структура. Как видно из табл. 2, в Fe и V при высокотемпературном облучении сформировались крупные пузырьки (преимущественно кубической формы). При легировании ванадия титаном и хромом размеры пузырьков и распухание облученного слоя резко уменьшаются, а плотность пузырьков возрастает на два порядка. В ферритно-мартенситной стали, в отличие от аустенитных сталей, пузырьки распределены крайне неравномерно как по образцу, так и по размерам в теле зерна. Так, наряду с крупными пузырьками высокой плотности в феррите (зерна 1 и 2) наблюдаются зоны с пузырьками меньшего размера очень низкой плотности (зерно 3 — мартенсит отпуска); кроме того, имеются длинные прослойки с мелкими пузырьками, расположенные между зонами с крупными порами (указаны стрелками на рис. 4, a).

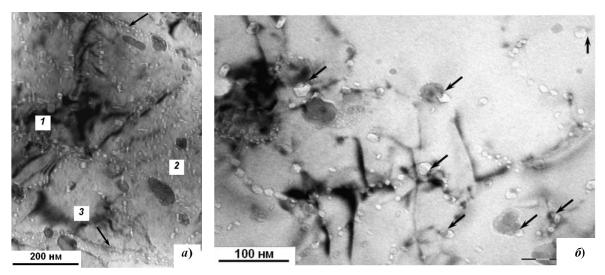


Рис. 4. Микроструктура сталей ЭП-450 (*a*) и ЭП-450-ДУО (*б*), облученных ионами He^+ с энергией 40 кэВ до дозы $5\cdot 10^{20}$ м⁻² при 650 °C

В стали ЭП-450-ДУО также наблюдается неравномерное распределенные пузырьки: есть участки с мелкими пузырьками и участки с крупными ограненными порами. При этом почти на всех границах раздела «оксид Y_2O_3 —матрица» также формируются пузырьки (показаны стрелками на рис. 4, δ). В ДУО-стали развиваются более мелкие пузырьки меньшей плотности и, соответственно, гелиевое распухание стали ЭП-450-ДУО меньше, чем стали ЭП-450 (см. табл. 2).

При высокотемпературной имплантации гелия характер формирования газовой пористости в стали Eurofer-97 принципиально ничем не отличается от микроструктуры облученной стали $Э\Pi$ -450 — наблюдаются такие же крупные ограненные пузырьки, прослойки мелких пузырьков и зоны, свободные от них (рис. 5, a). В дисперно-упрочненной стали Eurofer-97-ODS размеры, плотность пузырьков и газовое распухание меньше, чем в стали Eurofer-97 (см. табл. 2), причем на границах частиц Y_2O_3 сформировались мелкие пузырьки размерами около 3—5 нм (рис. 5, δ , вкладка). Размеры упрочняющих частиц в стали Eurofer-97-ODS не превышают 5 нм, в то время как в стали $Э\Pi$ -450-ДУО диаметр оксидных частиц составляет от 4 до 28 нм, однако в обеих ДУО-сталях при высокотемпературном внедрении гелия происходит формирование газовых пузырьков около дисперсных оксидных частиц.

При облучении ионами H^+ образцов, имплантированных He^+ при 20 °C, в стали ЭП-450 образовались мельчайшие пузырьки плотностью $\sim 10^{25}$ м⁻³ с размерами около 2 нм (рис. 6, δ). При бомбардировке ионами H^+ образцов, облученных ионами He^+ при 650 °C, в стали ЧС-68

сформировалось неравномерное распределение пузырьков как по объему, так и по размерам (рис. 7) в отличие от облучения только ионами He^+ при 650 °C (см. рис. 3, a) – появились локальные объемы с достаточно крупными пузырьками (с $d_{\text{max}} \ge 10$ нм).

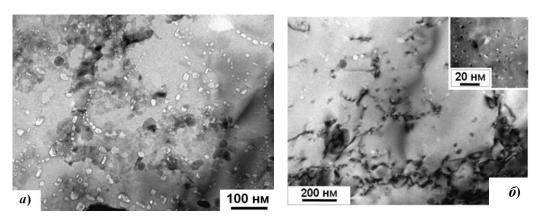


Рис. 5. Микроструктура сталей Eurofer-97 (a) и Eurofer-97-ODS (δ), облученной ионами He^+ при 650 °C

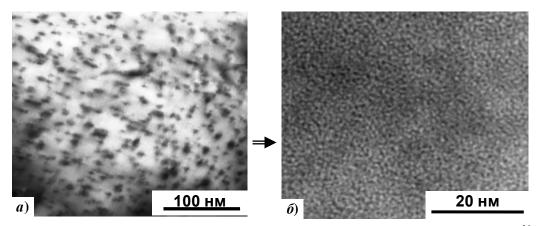


Рис. 6. Микроструктура стали ЭП-450, облученной ионами гелия при 20 °C до дозы $5\cdot10^{20}$ м⁻² (*a*) и последующем дооблучении ионами водорода при 20 °C до дозы $5\cdot10^{20}$ м⁻² (б)

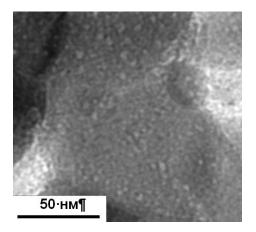


Рис. 7. Микроструктура стали ЧС-68, облученной ионами гелия при 650 °C до дозы $5\cdot10^{20}$ м $^{-2}$ и последующем облучении ионами водорода при 20 °C до дозы $5\cdot10^{20}$ м $^{-2}$

Оценка распухания в данном случае является достаточно сложной задачей, так как наблюдаются области с плотным расположением пор размерами 2–3 нм, области с мелкими пузырьками размерами менее 1 нм и области, свободные от пор. Таким образом, бомбардировка ионами H⁺ структур с равномерно распределенными гелиевыми пузырьками приводит к распаду некоторых из них и росту других в локальных объемах (см. рис. 7).

В табл. 3 приведено содержание водорода в сталях при разных условиях его введения в образцы.

Таблица 3 Содержание водорода в сталях облученных ионами ${\rm He^+}$ при 20 и 650 °C до дозы $5\cdot10^{20}~{\rm He^+/m^2}$ и дополнительно ионами ${\rm H^+}$ при 20 °C до дозы $5\cdot10^{20}~{\rm He^+/m^2}$

Сталь	Условие облучения	Массовая доля во- дорода, 10 ⁻⁴ %	d_2	$d_{ ext{hopm.}}$
	Необл.	5,9	0,2	1,5
ЭП 450	H^{+}	6,2	0,7	2,5
ЭП-450	$He^{+}(20 \text{ °C}) + H^{+}$	8,8	0,1	2,5
	$He^{+}(650 ^{\circ}\text{C}) + H^{+}$	8,9	0,3	2,5
	Необл.	7,7	0,8	2,5
2Π 450 ΠVO	H^+	9,3	0,7	2,5
ЭП-450-ДУО	He ⁺ (20 °C) + H ⁺	9,9	_	2,5
	He ⁺ (650 °C) + H ⁺	10,1	3,0	5,0
ЭК-164	Необл.	7,7	0,8	2,5
	H^{+}	9,4	0,8	2,5
	He ⁺ (20 °C) + H ⁺	22,3	_	_
	$He^{+}(650 ^{\circ}\text{C}) + H^{+}$	32,4	_	7,0

Примечание: d_2 — максимально допускаемое расхождение двух параллельных определений; $d_{\text{норм.}}$ — максимально допускаемое расхождение двух параллельных определений, нормированное по ГОСТ № 17745-90.

При облучении ионами H^+ и $(He^+ + H^+)$ лишь незначительно возрастает количество удерживаемого водорода в ферритно-мартенситных сталях. В аустенитной стали предварительное введение гелия существенно увеличивает количество удерживаемого водорода, особенно при создании предварительной гелиевой пористости облучением при 650 °C. При этом абсолютное количество захваченного водорода в стали 3K-164, облученной последовательно ионами He^+ и H^+ , значительно выше, чем в сталях $3\Pi-450$ и $3\Pi-450$ -ДУО (см. табл. 3).

В процессе высокотемпературного облучения при 650 °C в α -Fe, V, в ферритных зернах ферритно-мартенситных сталей (см. рис. 4, а) формируются крупные газовые пузырьки, распределенные относительно равномерно по телу зерна. В условиях непрерывного поступления гелия в зародившиеся пузырьки образование гелий-вакансионных комплексов при этой температуре облучения маловероятно. Однако в мартенсите с высоким содержанием углерода возможно образование комплексов типа $\text{He}_m V_n \text{C}_x$ (He – атом гелия, V – вакансия, V – атом углерода, V – количество атомов гелия, вакансий и атомов углерода в комплексе соответственно), что приводит к консервации части внедряемого гелия и вакансий в кристаллической решетке, в результате чего в мартенситных зернах образуются более мелкие пузырьки, чем в феррите.

На степень накопления дефектов оказывает влияние и природа металлов, и их кристаллическая структура. Известно, что скорость рекомбинации точечных дефектов определяется суммой коэффициентов диффузии вакансий и междоузельных атомов $D_V + D_I$. При одинаковых гомологических температурах в металлах с ОЦК решеткой энергия активации миграции вакансий E^m_V и междоузельных атомов E^m_I меньше, чем в ГЦК металлах (например, в α -Fe $E^m_{V} \approx 0.5 \div 1.3$ эВ, $E^m_{I} \approx 2.6$ эВ, а в γ -Fe $E^m_{V} \approx 1.0 \div 1.6$ эВ, $E^m_{I} \approx 3$ эВ). Это определяет более интенсивную спонтанную рекомбинацию точечных дефектов в ОЦК металлах и может являться одной из причин более низкого распухания ферритных сталей. Однако это относится к вакансионному распуханию, когда наработка гелия в материалах невелика (в случае реакторного облучения) или отсутствует (облучение тяжелыми ионами).

Полученные в настоящей работе результаты по развитию гелиевой пористости при высокотемпературном облучении ионами He^+ показали, что α -Fe, V и ферритно-мартенситные стали, наоборот, менее стойки к газовому распуханию, чем Ni и аустенитные стали (см. табл. 2).

В условиях образования больших концентраций гелия при одновременном радиационном повреждении структуры интенсивность рекомбинации вакансий и междоузельных атомов снижается, т.к. уже на начальном этапе облучения будет происходить захват атомов гелия вакансиями. Более высокая энергия связи гелий-вакансионных комплексов и подвижность атомов Не и вакансий в ОЦК металлах, чем в ГЦК кристалли ческой решетке способствует быстрому росту пузырьков в ферритных фазах сталей. Кроме того, ускоренный рост пузырьков в феррите возможен и вследствие их коалесценции, поскольку меньшая, чем в аустените, энергия активации самодиффузии способствует большей скорости миграции пузырьков. При повышенной температуре диаметра пузырьков d_b увеличивается и их подвижность снижается, причем диффузионная подвижность крупных ($d_b > 10$ нм) ограненных пузырьков незначительна, т.е. в ОЦК решетке быстрый рост пузырьков за счет коалесценции наиболее вероятен на начальных этапах зарождения и роста пузырьков, когда скорость миграции мелких пузырьков высока.

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что внедрение гелия при комнатной температуре и дополнительная имплантация ионов H^+ при 20 °C сопровождается превращением комплексов He_mV_n в газонаполненные пузырьки (см. рис. 6). При температуре имплантации He^+ 650 °C, когда сформировались гелиевые пузырьки, дооблучение ионами H^+ при 20 °C способствует коалесценции имевшихся гелиевых пузырьков (см. рис. 3, a и 7).

ТДС образцов, облученных при 20 °C. Как показано выше, после облучения ионами Не⁺ при комнатной температуре в структуре сплавов пузырьки не сформировались, а гелий может находиться в виде различных комплексов разной термической стабильности. На рис. 8 и 9 приведены типичные спектры выделения гелия из ОЦК модельного сплава X13, ванадиевого сплава V–4%Ti–4%Cr, ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и ЭП-450-ДУО и европейских *Eurofer*-97 и *Eurofer*-97-*ODS*, облученных при 20 °C. В табл. 4. представлены температуры основных пиков в спектрах ТДС и эффективные энергии активации газовыделения, рассчитанные по формуле

где k - постоянная Больцмана; $T_{\rm m1}$ и $T_{\rm m2}$ - температуры пиков для скоростей равномерного нагрева α_1 и α_2 соответственно.

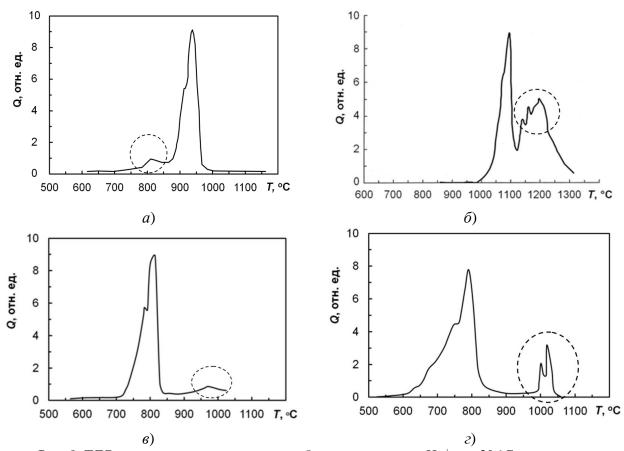


Рис. 8. ТДС спектры выделения гелия из облученных ионами He $^+$ при 20 °C модельного сплава X13 (a), ванадиевого сплава V-4% Ti-4% Cr (δ), стали ЭП-450 (a) при $\alpha_1 = 1,2$ K/c и дисперсно-упрочненной стали ЭП-450-ДУО для $\alpha_2 = 3$ K/c (ϵ)

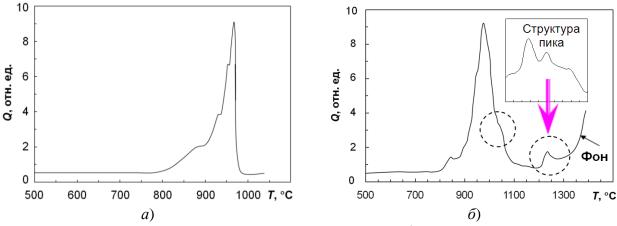


Рис. 9. ТДС спектры газовыделения из облученных ионами He^+ при 20 °C сталей Eurofer-97 (a) и Eurofer-97-ODS (δ) для $\alpha_2 = 3$ K/c

Особенностями параметров термодесорбции (температура пиков, энергия активации газовыделения) ферритно-мартенситных сталей являются:

- спектры ТДС стали ЭП-450 и модельного сплава X13, облученных ионами He⁺ при комнатной температуре, похожи, но у сплава X13 присутствует низкотемпературная стадия

выделения гелия, а у стали $Э\Pi$ -450 небольшая часть гелия выделяется при температурах выше температуры основного максимума (см. рис. 8, a, θ);

- рассчитанная эффективная энергия активации газовыделения в основном пике ТДС для сплава X13 составила 2,4 эВ (см. табл. 4), ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и ЭП-450-ДУО около 3 эВ;
- температуры пиков ТДС и энергии активации газовыделения из сталей на основе *Eurofer*-97, облученных в идентичных условиях, существенно выше, чем сталей на основе ЭП-450 (см. табл. 4).

Таблица 4 Температура основных максимумов $T_{\mathbf{m1}}$ и $T_{\mathbf{m2}}$ для скоростей равномерного нагрева $\alpha_1=1,2$ и $\alpha_2=3$ К/с и эффективные энергии активации газовыделения из модельных образцов ОЦК материалов и ферритно-мартенситных сталей, облученных при 20 °C

Материал	$T_{\rm m1}$, °C	T _{m2} , °C	E , ∂B
Fe	949	989	$1,6 \pm 0,2$
V	1061	1141	$1,6 \pm 0,2$
Fe-13Cr	935	981	$2,4 \pm 0,2$
ЭП-450	834	844	$3,1 \pm 0,3$
ЭП-450-ДУО	797	807	$3,0 \pm 0,3$
Eurofer-97	934	965	$3,6 \pm 0,3$
Eurofer-97-ODS	957	974	$4,3 \pm 0,4$
V–4%Ti–4%Cr	1108	1161	$2,7 \pm 0,3$

Примечание: точность измерения температуры $\Delta T = \pm 10$ °C; в таблице приведены средние значения $T_{\rm ml}$ и $T_{\rm m2}$, полученные из нескольких экспериментов.

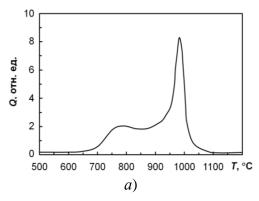
По сравнению со спектрами ТДС сплава X13 и стали ЭП-450, спектры ДУО сталей имеют свои особенности. Во-первых, гелий выделяется в более широком температурном интервале; во-вторых, кроме основного пика выделения гелия, при температурах выше температуры основного максимума наблюдаются дополнительные достаточно интенсивные пики, в которых выделяется значительное количество гелия (см. рис. 8, ε , и 9, δ).

У более тугоплавкого ванадия температуры максимумов выше, чем у Fe и сплава X13. При этом эффективные энергии активации термодесорбции гелия из железа и ванадия совпадают, а при легировании железа хромом значительно возрастает (см. табл. 4). В ванадиевом сплаве V–4%Ti–4%Cr (см. рис. 8, δ), как и чистом ванадии, значительное количество гелия выделяется при температурах выше температуры основного максимума спектра TДC.

На рис. 10 приведены типичные спектры выделения гелия из ГЦК модельного сплава X16H15 и стали ЧС-68. Температуры основных пиков в спектрах ТДС и эффективные энергии активации газовыделения представлены в табл. 5.

При низкотемпературном облучении ТДС спектры стали ЧС-68 и модельного сплава X16H15 похожи: имеется низкотемпературная стадия выделения гелия в интервале 700-950 °С и основной максимум, после которого выделение гелия практически отсутствует (см. рис. 10). Основное отличие заключается в параметрах газовыделения: температуры основных максимумов $T_{\rm m}$ и, особенно, эффективная энергия активации E выделения гелия у стали ЧС-68 выше, чем у ее основы — сплава X16H15 (см. табл. 5). Очень похожий спектр

газовыделения с практически с такими же, как у стали ЧС-68, параметрами термодесорбции наблюдается у стали ЭК-164, облученной ионами He⁺ при 20 °C (см. табл. 5). В целом, как видно из табл. 4 и 5, температуры пиков ТДС аустенитных сталей выше, чем у ферритномартенситных.



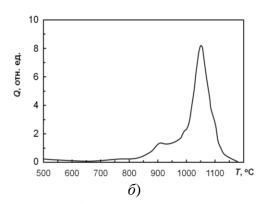


Рис. 10. ТДС спектры газовыделения из облученных ионами He^+ при 20 °C модельного сплава X16H15 для α_1 = 1,2 K/c (a) и стали ЧС-68 для α_2 = 3 K/c (δ)

Таблица 5 Температура основных максимумов $T_{\mathbf{m1}}$ и $T_{\mathbf{m2}}$ для скоростей равномерного нагрева $\alpha_1=1,2$ и $\alpha_2=3$ К/с и эффективные энергии активации газовыделения из модельных образцов ГЦК материалов и аустенитных сталей, облученных при 20 °C

Материал	$T_{\mathbf{m1}}$, °C $(\alpha_1 = 1.2 \text{ K/c})$	T_{m2} , °C $(\alpha_2 = 3 \text{ K/c})$	Е, эВ
Ni	957	999	$1,9 \pm 0,2$
X16H15	1000	1041	$2,9 \pm 0,3$
ЧС-68 (зак.)	1021	1054	$3,9 \pm 0,4$
ЭК-164 (зак.)	1024	1055	4.0 ± 0.4

Появление низкотемпературных пиков в спектрах ТДС чистых Fe, V, сплава X13 (см. рис. 8, a), Ni, сплава X16H15 (см. рис. 10, a) и сталей (см. рис. 8, b и c, рис. 9, рис. 10, b), облученных ионами He⁺ при 20 °C, можно объяснить, если в соответствии с вышеприведенными представлениями о поведении имплантированного в металлы гелия предположить, что они вызваны диссоциацией при нагреве различных комплексов типа He $_mV_n$ малой термической стабильности (наиболее стабильны кластеры с примерно одинаковым содержанием атомов гелия m и вакансий n). На термически более стойких комплексах при нагреве образуются пузырьки и в основном пике ТДС выделение гелия осуществляется миграцией, ко алесценцией в процессе миграции и пересечением растущими пузырьками поверхности образца с образованием так называемой «pin-hole» (булавочный укол) структуры на поверхности (рис. 11).

Энергия активации поверхностной самодиффузии (в α -Fe составляет 0,65 эВ, в γ -Fe и Ni - 0,68 эВ) значительно ниже энергии активации объемной самодиффузии (в α -Fe - 2,5 эВ, в γ -Fe и Ni - 2,6÷2,9 эВ). Таким образом, приведенные в табл. 4 и 5 величины энергии активации газовыделения из сталей и сплавов ($E \ge 3$ эВ) свидетельствуют о том, что миграция пузырьков осуществляется по механизму объемной диффузии. Для чистых металлов E зна-

чительно меньше: 1,6 эВ для Fe и V (см. табл. 4) и 1,9 эВ для Ni (см. табл. 5), что свидетельствует о значительном вкладе поверхностной диффузии в миграцию пузырьков.

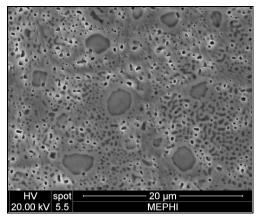


Рис. 11. Типич ная структура поверхности образцов, облученных ионами He⁺, после проведения ТДС исследований (РЭМ *Quanta-600 FEG*)

Следует заметить, что в некоторых материалах, содержащих в структуре частицы вторых фаз (в ванадии и его сплаве оксиды и крупные нитриды, стали ЭП-450 карбиды и фаза Лавеса) в спектре ТДС присутствуют высокотемпературные пики при температуре выше $T_{\rm m}$ (см. рис. $8, \delta$ и θ) в отличие от гомогенных материалов (см. рис. 8, a). Появление таких пиков в гетерогенных материалах можно приписать формированием в процессе нагрева при ТДС исследованиях гелиевых пузырьков на границах «выделение-матрица» с достаточно высокой энергией связи пузырьков с частицами вторых фаз.

ТДС образцов, облученных при 650 °C. На рис. 12 приведены спектры газовыделения из ферритно-мартенситных сталей, имплантированных гелием при 650 °C. Параметры термодесорбции представлены в табл. 6.

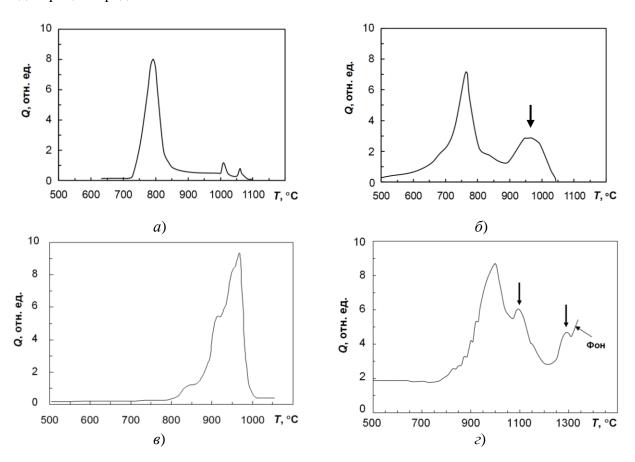


Рис. 12. ТДС спектры газовыделения из облученных ионами He^+ при 650 °C сталей ЭП-450 (a), ЭП-450-ДУО (δ), Eurofer-97 (ϵ) и Eurofer-97-ODS (ϵ) при $\alpha_1 = 1.2$ K/c

Таблица 6

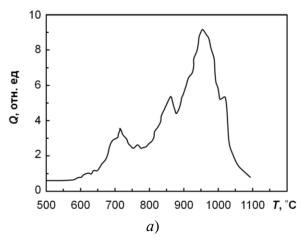
Температура основных максимумов T_{m1} и T_{m2} для скоростей равномерного нагрева $\alpha_1=1,2$ и $\alpha_2=3$ К/с и эффективные энергии активации газовыделения из ферритно-мартенситных сталей, облученных при 650 °C

Сталь	T _{m1} ,°C	T _{m2} , °C	<i>E</i> , 3B
ЭП-450	797	814	$3,0 \pm 0,2$
ЭП-450-ДУО	782	799	$3,0 \pm 0,2$
Eurofer-97	910	938	$3,9 \pm 0,4$
Eurofer-97-ODS	930	963	4.9 ± 0.5

В исходной структуре ферритно-мартенситных сталей, имплантированных гелием при 650 °C, до ТДС исследований наблюдаются крупные ограненные гелиевые пузырьки (см. рис. 4 и 5). Из данных, приведенных в табл. 4 и 6, видно, что температуры максимумов термодесорбции гелия при высокотемпературном внедрении гелия, в целом, ниже, чем при имплантации гелия при комнатной температуре, а энергии активации выделения гелия для сталей одинаковой основы (X13 или X9) практически совпадают. При этом, как и в случае облучения ионами He⁺ при 20 °C, у сталей *Eurofer*-97 и *Eurofer*-97-*ODS* значения *E* выше, чем у сталей ЭП-450 и ЭП-450-ДУО (см. табл. 6).

Из ДУО сталей, облученных при 650 °C, гелий выделяется в еще более широком температурном интервале, чем после его имплантации при комнатной температуре, причем при температурах выше температуры главного максимума наблюдаются дополнительные весьма интенсивные пики (показаны стрелками), в которых выделяется большое количество гелия, особенно при его имплантировании при 650 °C (см. рис. $8, \varepsilon$; $9, \delta$; $12, \delta$ и ε).

На рис. 13 приведены типичные кривые газовыделения из аустенитной сталей ЧС-68 (зак.) и ЭК-164 (x/д), имплантированных гелием при 650 °C, энергии активации газовыделения представлены в табл. 7.



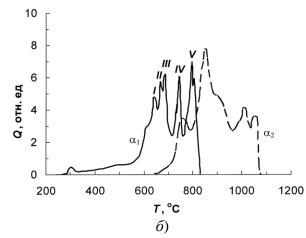


Рис. 13. ТДС спектры газовыделения из облученных ионами He^+ при 650 °C сталей ЧС-68 (зак.) для $\alpha_1 = 1.2$ К/с (α) и ЭК-164 (х/д) для $\alpha_1 = 1.2$ К/с и $\alpha_2 = 3$ К/с (α)

При высокотемпературном внедрении гелия, как и у ферритно-мартенситных сталей, газовыделение происходит в более широком интервале температуры, но высокотемпературная стадия выделения гелия отсутствует как и при внедрении гелия при комнатной температуре (см. рис. 10 и 13). При этом температуры основных пиков газовыделения, как и в случае облучения при 20 °C, у аустенитных сталей выше, чем ферритно-мартенситных (см. табл. 6 и 7).

Таблица 7 Температура основных максимумов $T_{\mathbf{m1}}$ и $T_{\mathbf{m2}}$ для скоростей равномерного нагрева $\alpha_1=1,2$ и $\alpha_2=3$ К/с и эффективные энергии активации газовыделения из аустенитных сталей ЧС-68 и ЭК-164, облученных при 650 °C

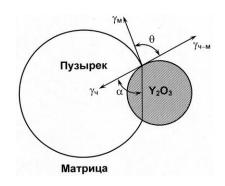
Сталь	T_{m1} , °C $(\alpha_1 = 1.2 \text{ K/c})$	T_{m2} , °C $(\alpha_2 = 3 \text{ K/c})$	E, 3B
ЧС-68 (зак.)	953	980	$4,2 \pm 0,4$
ЭК-164 (зак.)	957	987	$4,2 \pm 0,4$
ЭК-164 (ХД)	799	849	3.1 ± 0.3

Спектр ТДС холоднодеформированной аустенитной стали очень сложный и состоит из многоэтапного выделения гелия. Спектр особенно хорошо разрешается при низкой скорости пострадиационного равномерного нагрева $\alpha_1 = 1,2$ К/с (см. рис. 13, δ). Характерно то, что как температуры основных пиков, так и эффективная энергия активации газовыделения из холоднодеформированной стали существенно ниже, чем из стали, облученной ионами He⁺ в аустенизированном состоянии (см. табл. 7).

При высокотемпературном облучении ионами He⁺ исходная структура до ТДС исследований представляет собой уже сформировавшуюся газовую пористость (см. рис. 3–5) в отличие от низкотемпературного внедрения гелия. В связи с этим при имплантации гелия при 650 °С меньшие значения температур пиков (см. табл. 6 и 7), ответственных за массовый выход пузырьков из тела зерна в основном максимуме спектра ТДС, связано с тем, что из-за наличия в структуре материалов готовой пористости не требуется времени для диссоциации комплексов и формирования пузырьков.

Сложный спектр выделения гелия из стали ЭК-164 (см. рис. 13, δ), по-видимому, обусловлен ее исходной структурой — холодная деформация создала в структуре материала высокую плотность дислокаций и дислокационных клубков, привела к дроблению зерен и образованию большого количества двойников (см. рис. 1, δ), и эти структурные дефекты являются причиной появления «частокола» низкотемпературных пиков. Меньшие значения энергии активации газовыделения для пиков I (2,6 эВ), II (2,7 эВ), III (2,8 эВ) и IV (2,9 эВ), чем для пика V (3,1 эВ), ответственного за выход пузырьков из тела зерна, могут быть вызваны тем, что пузырьки мигрируют и выходят на поверхность по более облегченным путям (например, по границам зерен и двойников, вдоль дислокаций и т.п.), энергия активации миграции пузырьков по которым разная, но меньше, чем миграция по телу зерна. Предположение подтверждается тем, что у закаленных или отожженных аустенитных материалов спектры ТДС значительно проще.

По литературным данным было известно, что в стали 9Cr-ODS доля выделившегося гелия по механизму миграции пузырьков была меньше, чем в стали 9Сг. Авторы сделали вывод о том, в ODS сталях формирование пузырьков подавлено. Однако из полученных нами данных (см. рис. $8, \varepsilon; 9, \delta; 12, \delta$ и ε) видно, что в спектрах ТДС дисперсно-упрочненных сталей присугствует как минимум еще один дополнительный достаточно мощный максимум в высокотемпературной области после основного пика газовыделения. Эффект появления высокотемпературного пика ТДС больше выражен для имплантациии гелия при 650 °C. Предположительно, этот максимум связан со скоплением гелия возле оксидных частиц в процессе равномерного нагрева при ТДС исследованиях, поскольку дисперсные частицы У2О3 являются некогерентными и атомы гелия стекаются на границы раздела «частица-матрица», образуя пузырьки. Некогерентная частица может захватывать мигрирующий пузырек и непосредственно. Энергия связи («удерживающая сила» частицы, зависящая от радиуса пузырька и контактного угла θ) таких пузырьков гелия с некогерентными частицами велика, и для того, чтобы оторвать пузырьки от частицы требуется большая «отрывающая сила», т.е. нагрев до высокой температуры, что и можно наблюдать в спектрах ТДС дисперсно-упрочненных сталей (рис. 14).



5
4
ight 3
ight 2
1
700
900
1100
1300
7.°C

Рис. 14. Равновесие пузырька на жесткой сферической частице

Рис. 15. ТДС спектры газовыделения из Ni (1), твердорастворного сплава Ni–4% Al (2), стареющего сплава сплава Ni–7,5% Al (3), отожженных при 750 °C в течение 25 ч после облучения He $^+$ энергией E=40 кэВ при 20 °C до дозы $5\cdot 10^{20}$ м $^{-2}$. Скорость нагрева $\alpha=2,5$ °C/c (И.И. Чернов и др.)

Поверхностную энергию частицы $\gamma_{\rm ч}$ и энергию связи пузырька $E_{\rm cB}$ с некогерентными частицами Y_2O_3 можно посчитать по формулам:

$$\gamma_{\mathbf{H}} = \gamma_{\mathbf{H} - \mathbf{M}} + \gamma_{\mathbf{M}} \cos \theta, \tag{2}$$

где $\gamma_{\text{ч-м}}$ – граничная энергия на поверхности раздела частица—матрица; $\gamma_{\text{м}}$ – поверхностная энергия материала матрицы; θ – контактный угол

$$E_{\rm cb} = -(8/3)\pi r_2^2 \gamma_{\rm M} \ln(r_2/r_1), \tag{3}$$

где r_1 и r_2 — радиусы пузырьков одинакового объема в матрице и на частице соответственно.

При этом отношение радиусов пузырьков одинакового объема в матрице и на поверхностью частицы зависит от угла θ . Энергию связи $E_{\rm cB}$ возрастает очень быстро с увеличением угла θ и поэтому должна быть более высокой в случае большого натяжения поверхности раздела.

Предложенную модель появления высокотемпературных пиков газовыделения поддерживают данные по ТДС исследованию гелия и для других гетерогенных материалов. Так, из литературы известно, что в стареющем сплаве Ni-7.5% Al, облученном ионами He $^+$ при комнатной температуре, а затем подвергшемся длительному послерадиационному отжигу при 750 °C (температура максимальной скорости распада пересыщенного твердого раствора Al в Ni) перед ТДС исследованиями, привел к формированию некогернетных частиц γ' -Ni $_3$ Al фазы и крупных пузырьков на их границах, вызвал появление мощного пика термодесорбции при температуре выше температуры основного пика (рис. 15). В ванадиевых сплавах, содержащих большое количество оксидов и грубых нитридов, также значительное количество гелия выделяется в высокотемпературной области (см. рис. 8, δ).

Таким образом, причиной снижения количества выделившегося в основном пике гелия по механизму миграции пузырьков в дисперсно-упрочненых сталях является не подавление формирования пузырьков как предположено в литературе, а «перекачка» достаточно большой доли внедренного гелия в высокотемпературные (после температуры главного максимума) пики, т.е. в пузырьки, растущие на границах «упрочняющая частица-матрица». Несмотря на то, что в состаренном сплаве Ni-7,5% Al некогерентной частицей является интерметаллид γ' - Ni_3 Al, ванадиевых сплавах — нитриды, а ДУО сталях — частицы оксида Y_2O_3 , накопление гелия с образованием на границах пузырьков с высокой энергией связи с частицами происходит, по-видимому, одинаково, о чем свидетельствуют схожие спектры ТДС для сплава Ni-7,5% Al (см. рис. 15), ванадиевых сплавов (см. рис. 8, δ) и ферритно-мартенситных ДУО сталей (см. рис. 8, ϵ ; 9, δ и 12, δ и ϵ).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам полученных экспериментальных данных по поведению ионновнедренного гелия в реакторных материалах можно сделать следующие выводы.

- 1. Установлено, что при облучении при 650 °C, когда диффузионная подвижность точечных дефектов в ОЦК решетке превышает подвижность их в ГЦК решетке, и в условиях внедрения высоких концентраций гелия (≥ 10⁻² ат. %), газовое распухание ферритномартенситных сталей ЭП-450, ЭП-450-ДУО, *Eurofer*-97, *Eurofer*-97-*ODS* существенно превышает распухание сталей аустенитного класса.
- 2. Показано, что дисперсно-упрочненные стали ЭП-450-ДУО и *Eurofer*-97-*ODS* меньше подвержены гелиевому распуханию, чем соответствующие матричные стали ЭП-450 и *Eurofer*-97, по-видимому, вследствие захвата дисперсными упрочняющими частицами атомов гелия и снижения их концентрации в матрице.
- 3. Установлено, что при облучении ионами H⁺ и последовательно He⁺ + H⁺ количество удерживаемого водорода в ферритно-мартенситных сталях возрастает незначительно, а в аустенитной стали предварительное введение гелия существенно увеличивает количество удерживаемого водорода, особенно при создании газовой пористости облучением He⁺ при 650 °C, причем абсолютное количество захваченного водорода в стали ЭК-164,

облученной последовательно ионами $\mathrm{He^{+}}$ и $\mathrm{H^{+}}$, значительно выше, чем в сталях $\mathrm{Э\Pi\text{-}450}$ и $\mathrm{Э\Pi\text{-}450\text{-}ДУO}$.

- 4. Показано, что в чистых металлах Fe, V, Ni выделение гелия происходит миграцией пузырьков преимущественно по механизму поверхностной диффузии, а сплавах и сталях объемной диффузии.
- 5. Установлено, что по сравнению с имплантацией гелия при комнатной температуре, при высокотемпературном его внедрении температуры пиков ТДС существенно снижаются за счет сформировавшейся пористости. При этом в одинаковых условиях внедрения гелия температуры пиков газовыделения из ГЦК материалов значительно выше, чем материалов с ОЦК структурой.
- 6. Показано, что по сравнению со спектрами ТДС матричных сталей ЭП-450 и *Eurofer*-97 температурный интервал выделения гелия из дисперсно-упрочненных сталей ЭП-450-ДУО и *Eurofer*-97-*ODS* шире как для комнатной температуры внедрения гелия, так и, особенно, для 650 °C.
- 7. Установлено, что в материалах, содержащих в структуре вторые фазы, и в упрочненной дисперсными оксидами Y_2O_3 ферритно-мартенситных сталях значительное количество гелия удерживается в пузырьках, сформировавшихся на границах раздела «некогерентная частица—матрица», выделение которого при нагреве происходит при температурах на ~200 °C выше, чем из матрицы.
- 8. Показано, что спектры ТДС гомогенных аустенитных сталей ЧС-68 и ЭК-164, имплантированных гелием при 650 °C, также значительно шире, чем после внедрения гелия при комнатной температуре, но в отличие от ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и ЭП-450-ДУО, высокотемпературная стадия выделения гелия отсутствует.
- 9. В отличие от термообработанных сталей, спектр ТДС холоднодеформированной стали ЭК-164 состоит из многоэтапного выделения гелия, при этом температуры пиков ТДС и эффективная энергия активации газовыделения меньше, чем у стали в закаленном состоянии, что свидетельствует о существовании облегченных путей миграции пузырьков в деформированной стали.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Чернов И.И., Стальцов М.С., Бинюкова С.Ю, Калин Б.А., Чжи Зин У. Закономерности захвата и выделения гелия в материалах с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Перспективные материалы, 2009, № 4, с. 5–12.
- 2. Чернов И.И., Стальцов М.С., Бинюкова С.Ю, Калин Б.А., Чжи Зин У. Влияние температуры облучения и типа кристаллической решетки на захват и выделение гелия. В сб.: Труды XIX Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 31 августа—6 сентября 2009 г., с. 314—328.

- 3. Стальцов М.С., Чернов И.И., Калин Б.А., Мезина О.С., Чжи Зин У. Влияние легирования ванадия титаном на гелиевое распухание. В сб.: Труды XX Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 5–10 июля 2010 г., с. 54–62.
- 4. Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А., Чжи Зин У, Бинюкова С.Ю., Агеев В.С., Никитина А.А. Закономерности захвата и выделения гелия в перспективных реакторных сталях ЭК-164, ЭП-450 и ЭП-450 ДУО. В сб.: Труды XX Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 5–10 июля 2010 г., с. 344–352.
- 5. Стальцов М.С., Чернов И.И., Калин Б.А., Бинюкова С.Ю., Чжи Зин У. Влияние углерода и предварительной имплантации гелия в ОЦК и ГЦК материалы на поведение водорода. В сб.: Тез. докл. IV Междунар. конф. и VI Междунар. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», г. Воронеж, 05–10 июля 2010 г., с. 79–85.
- 6. Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А., Мезина О.С., Чжи Зин У, Чернов В.М. Закономерности формирования гелиевой пористости в ванадиевых сплавах в зависимости от химического состава. Атомная энергия, 2010, т. 109, вып. 3, с. 141–148.
- 7. Чернов И.И., Калин Б.А., Бинюкова С.Ю., Стальцов М.С., Чжи Зин У., Мезина О.С. Температурно-дозовые зависимости гелиевого распухания ОЦК и ГЦК реакторных сталей. В кн.: Труды XIX Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, г. Алушта, 6—11 сентября 2010 г., с. 273—274.
- 8. Стальцов М.С., Калин Б.А., Чернов И.И., Чжи Зин У, Мезина О.С., Милешкина О.Ю., Чернов В.М. Влияние легирования на поведение гелия и формирование газовой пористости в сплавах ванадия. В кн.: Труды XIX Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, г. Алушта, 6–11 сентября 2010 г., с. 275–276.
- 9. Чжи Зин У, Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А.,Калашников А.Н., Бинюкова С.Ю., Аунг Чжо Зо, Агеев В.С., Никитина А.А. Термодесорбция гелия из реакторной стали. Атомная энергия, 2011, т. 110, вып. 3, с. 130–137.
- 10. Чжи Зин У, Аунг Чжо Зо, Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А., Овчаренко А.М. Термодесорбции гелия из реакторных аустенитной и ферритно-мартенситных сталей. В сб.: Аннотации докладов науч. сессии НИЯУ МИФИ-2012, т. 1. Инновционные ядерные технологии, с. 147.
- 11. Аунг Чжо Зо, Чжи Зин У, Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А. Особенности термодесорбции гелия из сплавов ванадия. В сб.: Аннотации докладов науч. сессии НИЯУ МИФИ-2012, т. 1. Инновционные ядерные технологии, с. 147.
- 12. Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А., Чжи Зин У, Аунг Чжо Зо, Стаценко В.И., Корчагин О.Н., Стальцова О.С. Термодесорбционное исследование поведения гелия в сплавах ванадий-титан, облученных ионами He⁺ при комнатной температуре. Физика и химия обработки материалов, 2012, № 3, с. 22–29.
- 13. Корчагин О.Н., Чернов И.И., Стальцов М.С., Калин Б.А., Ананьин В.М., Чжи Зин У, Аунг Чжо Зо, Стаценко В.И. Модель поведения гелия в сплавах ванадий-титан, облученных

ионами He^+ при комнатной температуре. – Физика и химия обработки материалов, 2012, № 4, с. 13-17.