

На правах рукописи

Рогожкин Сергей Васильевич

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Автор:



Москва – 2013

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» и ФГБУ ГНЦ РФ «Институте теоретической и экспериментальной физики»

Научный консультант: Доктор физико-математических наук, профессор
Залужный Александр Георгиевич,
НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные
оппоненты: Доктор технических наук, профессор, член-
корреспондент РАН

Сагарадзе Виктор Владимирович,
ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург

Доктор физико-математических наук, профессор
Заболотный Владимир Тихонович,
ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Доктор физико-математических наук, профессор
Бондаренко Геннадий Германович,
МИЭМ НИУ ВШЭ, г. Москва

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Высоко-
технологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов» им. академика
А.А. Бочвара

Защита состоится «23» октября 2013 г. в 15:00 на заседании
диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ по адресу:
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д.31.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан: « » 2013 г.

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



Чернов И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время общепризнано, что структурно-фазовое состояние, включая наноструктуру, определяет многие функциональные свойства конструкционных материалов ядерной техники. При этом особенности наноструктуры могут формироваться как в процессе создания материалов, так и возникать в условиях эксплуатации. Так, например, образование вакансионных пор сопровождается радиационным распуханием материалов активной зоны реакторов; формирование нанокластеров, предвыделений и выделений в материале корпусов энергетических реакторов приводит к повышению температуры вязко-хрупкого перехода и т.п. Эти явления снижают эффективность ядерных энергетических установок и, в целом, ограничивают ресурс работы реакторов. В тоже время, формируемая наноструктура в ферритно-мартенситных сталях повышает жаропрочность этих материалов, что обеспечивает им конкурентное преимущество в качестве материала активной зоны разрабатываемых ядерных реакторов на быстрых нейтронах и материала первой стенки термоядерных реакторов. Отметим, что исследование влияния наноструктуры материалов на их свойства находится на начальной фазе развития, поскольку требует применения самых современных методик ультрамикроскопии. Применение этих методов расширяет понимание механизмов изменения функциональных свойств и возможность прогнозирования поведения материалов в радиационных полях. Прикладное значение этих исследований обусловлено первостепенной важностью определения ресурса радиационно нагруженных элементов конструкции как действующих, так и новых разрабатываемых типов энергетических реакторов. Несомненна фундаментальная составляющая исследований взаимодействия высокоэнергетичных частиц с веществом. Несмотря на имеющееся понимание процессов радиационного повреждения материалов, протекающих на

различных пространственно-временных масштабах, пока не удастся создать расчетные коды, стартующие с первопринципных расчетов, и описывающие поведение конструкционных материалов в условиях их эксплуатации.

Радиационно-индуцированная деградация свойств материалов, а в общем случае – модификация материалов под облучением, прежде всего, обусловлена рождением значительного числа дефектов под действием потоков высокоэнергетичных частиц. Изучение этих процессов и установление закономерностей радиационной повреждаемости – ключ к управлению свойствами материалов ядерной техники. Известно, что при облучении высокоэнергетичными нейтронами и ионами значительная доля дефектов образуется в каскадах атом-атомных соударений, и эта особенность имеет решающее влияние на механизмы деградации свойств конструкционных материалов. При определенных условиях (как правило, при достаточно большой концентрации дефектов) происходит образование скоплений дефектов, выделение фаз. Кроме того, облучение может приводить к изменению тонкой структуры конструкционных материалов. Перечисленные процессы вызывают значительный интерес, поскольку могут привести к кардинальным изменениям свойств материалов.

Одним из важных негативных последствий облучения конструкционных материалов ядерных энергетических установок, например, материалов корпусов реакторов, является упоминавшийся выше сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода. Для реакторов типа ВВЭР это явление особенно выражено в сварных швах, которые являются лимитирующим элементом конструкции корпуса, определяющим ресурс корпуса реактора в целом. В настоящее время показано, что причиной этого явления является образование значительного числа скоплений (кластеров) атомов примесей либо легирующих элементов. В тоже время остаются недостаточно изученными механизмы их формирования и роста, влияние на них скорости набора дозы, концентрации примесей и легирующих добавок и т.д.

Важным положительным примером роли наномасштабных особенностей материалов являются разрабатываемые в настоящее время материалы с дисперсным упрочнением различными включениями. Повышение жаропрочности и радиационной стойкости ферритно-мартенситных сталей в основном связывают с присутствием в матрице высокодисперсных стабильных карбидных либо оксидных включений, которые являются как местами закрепления дислокаций, так и стоками для точечных дефектов. Наиболее перспективными среди них считаются дисперсно-упрочненные оксидами стали. Эти материалы рассматриваются как перспективные материалы активной зоны ядерных реакторов на быстрых нейтронах и первой стенки термоядерных реакторов. Современный уровень разработки этого класса материалов сталкивается с проблемами идентификации наномасштабных изменений и определения механизмов их формирования.

Область нано- и, особенно, атомных масштабов является наиболее интересной, поскольку не полностью ясны многие микроскопические причины деталей перестройки структуры сплавов, в том числе конструкционных материалов. В значительной степени это было связано с отсутствием экспериментальных данных о процессах, протекающих на этих масштабах в многокомпонентных материалах. В настоящее время экспериментальные исследования начальных стадий деградации конструкционных материалов получили импульс в связи с развитием методик, позволяющих это делать на масштабах, близких к атомному. Поэтому исследование и установление закономерностей процессов наномасштабной перестройки структурно-фазового состояния конструкционных материалов ядерной техники при их создании и под воздействием эксплуатационных факторов является актуальной задачей.

Расширение базы экспериментальных данных о первичных процессах деградации материалов стимулирует развитие моделей радиационной повреждаемости материалов. Одной из наиболее важных особенностей

воздействия реакторного облучения является каскадный характер рождения повреждений, поэтому исследованию этих процессов придается столь важное значение.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением ее в рамках научного сотрудничества, научных договоров и контрактов ГНЦ РФ ИТЭФ, финансируемых Росатомом, ОАО ВНИИНМ им. Бочвара, Институтом Технологий Карсруэ КИТ (Германия), Институтом Энергии Объединенного Исследовательского Центра IE JRC (Голландия), Международного Агентства по Атомной Энергии (Австрия), в рамках государственного задания ФГБУ ГНЦ РФ ИТЭФ.

Целью диссертационной работы являлось развитие моделей радиационной повреждаемости и экспериментальное выявление закономерностей формирования и эволюции наноструктуры конструкционных материалов ядерных энергетических установок как в исходном, так и в облученном состояниях.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие научные задачи.

1. Разработаны теоретические подходы и модели влияния каскадообразующего облучения на формирование дефектной структуры в материалах:

- мезоскопическая модель для оценки повреждаемости материалов при каскадообразующем облучении (нейтроны, ионы);

- зарождение и эволюция особенностей наноструктуры материалов (нанокластеров, предвыделений, выделений вторых фаз) описаны в рамках теории фазовых переходов уравнением Онсагера с учетом каскадного характера возникновения радиационных повреждений,

- модель распыления ферромагнитных материалов в окрестности температуры Кюри, учитывающая возникновение термических пиков в

каскадах атом-атомных смещений и магнитные флуктуации спиновой подсистемы.

2. Экспериментально изучено образование и эволюция наномасштабных особенностей структуры конструкционных материалов ядерных реакторов при различных термических обработках, облучении ионами и нейтронами:

- наноструктура материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440 при реакторном облучении, последующем отжиге и вторичном облучении;

- наномасштабные особенности распределения легирующих элементов и примесей в ферритно-мартенситных сталях (стали ЭК-181 и Eurofer 97) при различных термических обработках, облучении ионами и нейтронами;

- наноструктура дисперсно-упрочненных оксидами ферритно-мартенситных сталей и ее эволюция под воздействием реакторного облучения и облучения тяжелыми ионами.

Научная новизна работы

• На основе предложенной мезоскопической модели проведены расчеты релаксации каскадной области повреждения в железе, учитывающие различные механизмы теплопроводности, получены значения эффективности каскадов, как источников точечных дефектов, при различных энергиях первично выбитого атома. Показано, что локальный разогрев в области каскадов атом-атомных соударений вблизи поверхности облучаемого материала может оказывать заметное влияние на распыление в окрестности температуры магнитных фазовых переходов.

• Проведено исследование влияния каскадных корреляций на скорость образования зародышей новой фазы и показано, что конечный радиус корреляций, обусловленный каскадным рождением дефектов, облегчает зарождение предвыделений в облучаемом материале.

- Методами томографической атомно-зондовой микроскопии получены данные о наноразмерных предвыделениях, образующихся в материале сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440 при реакторном облучении с повышенной плотностью потока нейтронов в условиях первичной эксплуатации и эксплуатации после восстановительного отжига. Для материала сварного шва с высоким содержанием фосфора, облученного до флюенса нейтронов $6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ($\sim 0,1$ смещения на атом, сна) с энергиями $> 0,5$ МэВ, отвечающего характерному ресурсу корпусов ВВЭР-440, исследован состав радиационно-индуцированных нанокластеров и распределение меди и фосфора в кластерах, получены детальные данные о составе дискообразных карбидов.

- Впервые выявлены закономерности влияния плотности потока нейтронов на состав и количество кластеров, формирующихся при первичном облучении материала сварного шва корпуса ВВЭР-440 и после восстановительного отжига. В условиях быстрого набора дозы, в 10 раз превышающего эксплуатационные условия, установлено:

- формирующиеся при первичном облучении кластеры имеют в два раза меньшее значение концентрации обогащающих элементов, чем в материале темплетов, вырезанных из корпуса реактора;

- при облучении материала после восстановительного отжига формируется новая генерация меднообогатенных кластеров, в то время как в темплетах они не были обнаружены.

- Показано, что рассчитанная на основе разработанной мезоскопической модели скорость зарождения предвыделений меди в каскадах атом-атомных соударений, возникающих при реакторном облучении, соответствует экспериментально наблюдаемой величине в материале сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440.

- Выявлены закономерности влияния термообработки на формирование наномасштабного состояния перспективного материала активной зоны

реакторов на быстрых нейтронах ферритно-мартенситной стали ЭК-181 и показано, что после традиционной термической обработки, включающей закалку и отпуск, в объеме зерен в стали ЭК-181 формируются Cr-V-N нанокластеры размерами ~ 3 нм и плотностью $\sim 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, в то время как после комбинированной термической обработки, включающей дополнительное термоциклирование, такие кластеры не наблюдались.

- Впервые показано, что в процессе облучения стали ЭК-181 ионами железа до повреждающей дозы 10 сна происходит перераспределение элементов и изменение состава, размеров и количества наноразмерных Cr-V-N кластеров, упрочняющих материал после традиционной термической обработки, причем увеличение размера кластеров под воздействием каскадообразующего облучения сопровождается снижением в них концентрации ванадия, хрома и азота.

- Показано, что реакторное облучение при 330 °С до повреждающей дозы 32 сна перспективного материала активной зоны реакторов ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 приводит к распаду твердого раствора и формированию предвыделений α' фазы, обогащенной не только Cr, но и Mn, Si. Обнаружена сильная пространственная корреляция в расположении атомов Cr и Mn, указывающая на важную роль марганца в распаде твердого раствора под облучением.

- Обнаружена высокая плотность ($\sim 5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) наноразмерных (2–4 нм) кластеров в исходном состоянии перспективного материала активной зоны реакторов дисперсно-упрочненной оксидами Y_2O_3 стали ODS Eurofer. Впервые исследован состав этих кластеров и показано, что они состоят из атомов иттрия, кислорода, ванадия и азота.

- Впервые исследовано изменение наноструктуры стали ODS Eurofer при реакторном облучении при 330 °С до повреждающей дозы 32 сна и показано, что после реакторного облучения в стали ODS Eurofer имеются кластеры, существенно отличающиеся по составу от кластеров в исходном состоянии, в

то время как размер и плотность близки к соответствующим значениям в исходном состоянии. Обнаруженное изменение состава твердого раствора указывает на частичное растворение включений оксидов иттрия, упрочняющих материал.

- При облучении образцов стали ODS Eurofer тяжелыми ионами выявлены две составляющие процесса деградации наноструктуры дисперсно-упрочненной оксидами стали: выход ванадия и азота из состава кластеров под воздействием каскадообразующего облучения и приход иттрия и кислорода из твердого раствора в кластеры.

Практическая значимость работы

- Разработанная модель для расчета эффективности каскадного рождения дефектов может быть использована для уточнения расчетов доз радиационного повреждения конструкционных материалов, что крайне важно при анализе влияния различных видов облучения на свойства материалов. Она позволяет учитывать вклад каскадного рождения дефектов в кинетику эволюции дефектной структуры облучаемых материалов: рост радиационно-индуцированных предвыделений, развитие дислокационной структуры и другие процессы.

- Данные о наноструктуре сварных швов корпуса реактора ВВЭР-440 могут быть использованы для обоснования баз данных по сварным швам, облученным в условиях повышенной скорости набора дозы, для задач оценки ресурса корпусов реакторов ВВЭР-440, прошедших восстановительный отжиг, а также для определения структурных критериев восстановления материала корпусов при восстановительном отжиге.

- Полученные данные о наномасштабном состоянии структуры ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термических обработок и облучения ионами Fe могут быть использованы для прогнозирования

поведения этой стали в условиях эксплуатации и для дальнейшей оптимизации завершающей термической обработки.

- Результаты исследования начальных стадий распада твердого раствора ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 после реакторного облучения до дозы 32 сна могут быть использованы для прогнозирования поведения этой стали в условиях эксплуатации.

- Полученные данные о наноструктуре стали ODS Eurofer в исходном состоянии и после облучения могут быть использованы для оценки ресурса этой стали и для разработки дисперсно-упрочненных сталей нового поколения.

- Отработанная методика облучения тяжелыми ионами образцов-игл с последующим исследованием методами атомно-зондовой томографии может быть использована для моделирования влияния реакторного облучения на наноструктуру материалов и задач экспрессного анализа радиационной стойкости перспективных материалов активной зоны реакторов.

- Полученные результаты имеют большое научное значение для оценки степени радиационного повреждения материалов в условиях воздействия потоков высокоэнергетичных частиц. Данные о наноструктуре сварных швов ВВЭР-440 могут быть использованы Институтом реакторных материалов и технологий НИЦ КИ, концерном «Росэнергоатом» для обоснования прогноза ресурса корпусов ВВЭР-440, прошедших восстановительный отжиг; данные о наноструктуре ферритно-мартенситных сталей, в том числе в условиях облучения, могут быть использованы разработчиками этих сталей – ОАО ВНИИНМ, Институтом технологий Карлсруэ и др. для создания реакторных конструкционных материалов нового поколения.

Основанные положения, выносимые на защиту

1. Разработанная мезоскопическая модель каскадов атом-атомных смещений для анализа кинетики накопления точечных дефектов в металлах, формирования предвыделений фаз при облучении пересыщенных твердых

растворов, расчета коэффициента распыления ферромагнитных материалов в окрестности температуры Кюри. Результаты расчетов влияния механизма выноса энергии из области каскада на каскадную эффективность рождения дефектов.

2. Механизм аномального увеличения коэффициента распыления ферромагнитных материалов в окрестности температуры Кюри.

3. Результаты расчетов эффективных источников рождения дефектов, учитывающие аннигиляцию вакансий и междоузельных атомов, их уход на дислокации на временах между каскадами.

4. Результаты учета влияния каскадных корреляций плотности дефектов на кинетику релаксации ансамбля предвыделений новой фазы на основе уравнения для поля параметра порядка.

5. Выявленные закономерности формирования наноструктуры в материале сварного шва ВВЭР-440 в результате облучения, отжига и вторичного облучения при использовании реакторного облучения с повышенной плотностью потока нейтронов по сравнению с условиями эксплуатации.

6. Экспериментальные результаты по формированию наномасштабного состояния стали ЭК-181 при различных термических обработках: закалке, отпуске, термоциклировании.

7. Результаты исследования наноструктуры стали ODS Eurofer в исходном состоянии, данные о составе и объемной плотности наноразмерных кластеров, содержащихся в этой стали.

8. Экспериментальные данные о наноструктуре сталей ODS Eurofer и Eurofer 97, облученных в реакторе БОР-60 до дозы 32 сна при 330 °С.

9. Развитый метод облучения тяжелыми ионами образцов-игл с последующим исследованием облученных образцов методами атомно-зондовой томографии и применение этого метода для изучения влияния каскадов атом-атомных смещений на эволюцию наноструктуры перспективных реакторных материалов.

10. Установленные закономерности эволюции наноструктуры сталей ODS Eurofer и ЭК-181 в условиях облучения тяжелыми ионами.

Достоверность полученных результатов и выводов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием современных методик ультрамикроскопии, позволяющих получать прямые данные о составе и распределении различных химических элементов на атомных масштабах; применением теоретических подходов и моделей, основанных на наиболее общих физических принципах; непротиворечивостью результатов известным закономерностям радиационной физики твердого тела, а также результатам работ других исследователей по тематике данной работы.

Личный вклад автора

Основу диссертации составили результаты исследований, проведенных под научным руководством и при непосредственном участии автора. Вклад автора состоит в постановке задач исследований, участии в проведении экспериментов и расчетов, обработке и анализе их результатов. Автором лично проводились расчеты каскадных эффективностей и разработка теоретических моделей формирования предвыделений в условиях каскадообразующего облучения, распыления ферромагнитных материалов в окрестности температуры Кюри.

Апробация работы

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, были доложены на следующих конференциях и семинарах: XII, XV, XVII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (г. Звенигород, 1997, 2001, 2005 гг.); Всероссийская научная конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ) (г. Агой, 2002, 2005, 2006, 2007,

2010 гг.); Научная сессия МИФИ (г. Москва, 2002 – 2005 гг.), Научная сессия НИЯУ МИФИ (г. Москва, 2009 – 2013 гг.); V, VI, VII, VIII, IX и X Международный Уральский семинар «Физика радиационных повреждений металлов и сплавов (г. Кыштым, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013 гг.); Научно-практическая конференция материаловедческих обществ России «Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование» (г. Москва, 2004 г.); Отраслевой научный семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (г. Обнинск, 2008-2013 гг.); Отраслевой научный семинар «Конструкционные материалы активных зон быстрых и термоядерных реакторов» (г. Москва, 2009, 2011 гг.); Сессия научного совета РАН по проблеме «Радиационная физика твердого тела» (г. Екатеринбург 2008 г.; г. Димитровград 2009 г.; г. Санкт Петербург 2010 г.; г. Томск 2011 г.); ASME Pressure vessels and piping division conference (г. Прага, Чешская Республика, 2009 г.); Join EC-IAEA Topical Meeting on Application of nuclear techniques in the development of new structural materials for advanced fission and fusion reactor systems (г. Барселона, Испания, 2009 г.); XI Международная конференция «Проблемы материаловедения при проектировании изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС» (г. Петербург, 2010 г.); PRIMAVERA International workshop organized by POS and MATTINO Actions, Joint Research Centre, Institute for Energy (г. Петтен, Нидерланды, 2011 г.); IAEA Research coordination meetings on «Benchmarking of structural materials pre selected for advanced pre-selected for advanced nuclear reactors» (г. Вена, Австрия, 2011 г.; г. Рим, Италия, 2012 г.); 2nd Joint IAEA-EC Topical Meeting «Development of new structural materials for advanced fission and fusion reactor systems» (г. Испра, Италия, 2012 г.), VI Всероссийская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2011 г.); Всероссийский семинар «Нanomатериалы для атомной техники» (г. Москва, 2011 г.).

Решением Научного Совета РАН по проблеме «Радиационная физика твердого тела» работы, вошедшие в диссертацию, признаны важнейшим результатом за 2009, 2010 и 2011 гг. в области радиационной физики твердого тела.

Публикации

По теме работы опубликовано 42 работы, включая 37 статей в журналах, включенных в перечень ВАК РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, приложения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 235 страницах, содержит 65 рисунков, 18 таблиц и список цитируемой литературы из 238 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность работы; приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена анализу роли температурных эффектов при релаксации каскадов атом-атомных соударений, расчету каскадной эффективности рождения дефектов. Поскольку основным механизмом рождения дефектов при реакторном облучении являются каскады атом-атомных соударений, необходимым является рассмотрение этих процессов и изучение их роли в радиационно-стимулированных и индуцированных изменениях, формировании различных предвыделений, фазовых превращениях в облучаемых материалах. Рассмотрены основные процессы первичных радиационных повреждений в материалах, протекающие под воздействием нейтронного облучения. В начале главы приведены

основные представления о развитии каскадов атом-атомных соударений, основных проблемах описания этих процессов в облучаемых материалах.

Рассмотрение каскадных процессов в настоящей работе проведено в рамках мезоскопической модели. Эта модель использует известные макроскопические механизмы протекающих в каскаде процессов. Коэффициенты и параметры этих механизмов определяются для рассматриваемых мезоскопических масштабов.

Первая фаза развития каскада начинается с момента создания первично-выбитого атома (ПВА), энергия которого уходит на выбивание атомов из узлов решетки. Количество выбитых атомов N_k в каскаде, вызванном первичной частицей с энергией E_0 , оценивается по модели Кинчина-Пиза, либо по NRT-стандарту (Norgett M., Robinson M., Torrens I., Nuclear engineering and design, 1975): $N_k = k E_0 / 2E_d$, где E_d – пороговая энергия смещения атома из узла решетки, величина k учитывает электронные потери ($k \approx 0,8$). Предполагая, что сечение взаимодействия атомов велико и столкновения в дальнейшем идут с каждым атомом, можно оценить объем каскада: $\Omega_k \approx a^3 N_k$, где a – постоянная решетки. Время развития первой фазы каскада соударений τ_k можно оценить по скорости движения ПВА: для Fe $\tau_k \approx (0,7 - 1,1) \cdot 10^{-14}$ с.

Вторая фаза развития поврежденной области представляет собой процесс снижения температуры термического пика до температуры плавления T_m материала образца, после чего в этой области происходит рекристаллизация вещества, восстанавливается ближний порядок, и образуются устойчивые вакансии и междоузельные атомы. Предполагая, что граница рекристаллизованной и неповрежденной областей резкая, оценку объема области рекристаллизации Ω_m можно получить из закона сохранения энергии: $\Omega_m \approx E_0 / \rho_0 k_m T_m$, где ρ_0 – плотность материала образца, k_m – теплоемкость материала образца при $T = T_m$. Время образования рекристаллизованной

области τ_r может быть оценено из рассмотрения основного процесса, вызывающего резкое снижение температуры термического пика – ударной волны: $\tau_r \leq 3 \cdot 10^{-12}$ с.

На третьей стадии развития каскада происходит диффузия дефектов из поврежденной области и их отжиг с дальнейшим уменьшением температуры. Поскольку в процессе торможения ПВА энергия преимущественно передается в атомную подсистему, необходимо учитывать различие температуры электронной T_e и фононной T_{ph} подсистем. В результате система уравнений, учитывающая релаксацию температуры и движение точечных дефектов в каскадной области, принимает вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_{ph}}{\partial t} &= \frac{1}{\rho_0 \kappa_{ph}} \nabla (\lambda_{ph}(T_{ph}) \nabla T_{ph}) - \frac{T_{ph} - T_e}{\tau_{ph \rightarrow e}}, \\ \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{1}{\rho_{el} \kappa_e} \nabla (\lambda_e(T_e) \nabla T_e) + \frac{\rho_0 \kappa_{ph} T_{ph} - T_e}{\rho_{el} \kappa_e \tau_{ph \rightarrow e}}, \\ \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \nabla (D_i(T_{ph}) \nabla c_i) - K_{iv} c_i (c_v - c_v^{(0)}), \\ \frac{\partial c_v}{\partial t} &= \nabla (D_v(T_{ph}) \nabla c_v) - K_{iv} c_i (c_v - c_v^{(0)}),\end{aligned}$$

где $c_{v(i)}$ – концентрация вакансий (междоузельных атомов), $c_v^{(0)}$ – равновесная концентрация вакансий, $\kappa_{ph(e)}$ – удельная теплоемкость фононной и электронной подсистем, $\lambda_{ph(e)}$ – коэффициент теплопроводности фононной и электронной подсистем, $D_{v(i)}$ – коэффициент диффузии вакансий (междоузельных атомов), ρ_{el} – плотность валентных электронов, $\tau_{ph \rightarrow e}$ – характерное время передачи энергии от фононной подсистемы к электронной, K_{iv} – коэффициент взаимной рекомбинации вакансий и междоузельных

атомов, равный $K_{iv} = 4\pi r_{\text{eff}} (D_i + D_v)$, где r_{eff} – эффективный радиус рекомбинации.

Проведены расчеты кинетики отжига дефектов, образовавшихся в каскаде атом-атомных смещений. Показано, что характерное время передачи энергии

от фононов к электронам $\tau_{ph-e} = \frac{2(2\pi)^3 \rho_0^2 u_0^4 \hbar^7 c}{m^2 (e^2 a^2 \rho_{el})^2 (k_B \Theta_D)^4 k_B}$, где u_0 – скорость

звука, Θ_D – температура Дебая, m , e – масса и заряд электрона, k_B – постоянная Больцмана. Величина τ_{ph-e} порядка времен, на которых происходит отжиг дефектов (для Fe $\tau_{ph-e} \approx 1,8 \cdot 10^{-11}$ с). Таким образом, для передачи энергии от одной подсистемы к другой требуется время, за которое успевают возникнуть диффузионные токи в каскадной области, приводящие к уменьшению числа точечных дефектов вследствие их рекомбинации. В результате, ключевым элементом отжига дефектов на начальных этапах релаксации каскада является механизм теплопроводности. Исследовано влияние механизма теплопроводности на релаксацию каскадов атом-атомных смещений в металлах. Проведены расчеты каскадной эффективности k_{eff} : числа образовавшихся в каскаде дефектов по сравнению с числом, определяемым моделью Кинчина-Пиза. Показано, что при релаксации каскада, вызванного нейтронным облучением, на величину каскадной эффективности существенным образом влияет превышение температуры решетки над температурой электронов по окончании динамической стадии каскада. Электрон-фононное взаимодействие ускоряет вынос энергии из области каскада и тем самым замедляет отжиг образовавшихся точечных дефектов, внося заметный вклад в каскадную эффективность рождения дефектов (рисунок 1).

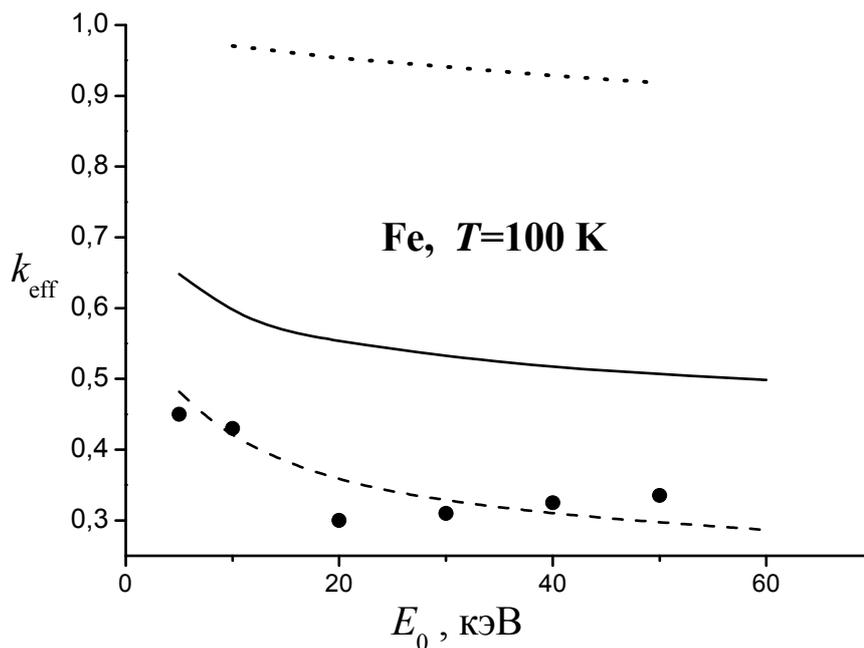


Рисунок 1 – Зависимость каскадной эффективности k_{eff} от энергии ПВА

(штриховая линия – фононная теплопроводность; пунктирная линия – электронная теплопроводность; сплошная линия – учет электрон-фононного взаимодействия, точки – результаты моделирования (English C., Foreman A., Phythian W., Bacon D., Jenkins M., Materials Science Forum, 1992))

Рассчитана каскадная эффективность генерации дефектов в каскадах в интервале энергий ПВА 5–60 кэВ для монокристаллов Fe, Cu, Mo и Ni. Для сравнения полученных результатов с результатами метода молекулярной динамики (ММД) величина каскадной эффективности была определена в момент времени 10^{-10} с от момента начала образования каскада, поскольку именно это время ограничивает расчеты в ММД. Отметим, что для этих времен мезоскопическая модель и ММД дают близкие результаты (см. рисунок 1). Однако процессы рекомбинации радиационных дефектов при средней и повышенной температурах окружающей среды ($T > 400$ К) продолжаются до времен $\sim 10^{-6}$ с, которые недоступны моделированию

методом молекулярной динамики. Показано, что этот дополнительный отжиг существенно уменьшает значение коэффициента каскадной эффективности.

Показано, что проведенные расчеты в рамках мезоскопической модели устойчивы к вариации параметров, определяющих динамическую стадию релаксации каскада. Так, например, 50%-ная вариация начального числа смещенных атомов за счет неопределенности пороговой энергии смещения E_d приводит к неопределенности $\sim 17\%$ для числа атомов, «выживших» ко времени $\sim 10^{-10}$ с. Вариация времени передачи энергии от фононной подсистемы к электронной τ_{ph-e} в пределах двух порядков меняет каскадную эффективность не более чем в 1,5 раза при $T \geq 100$ К.

Развитый подход позволяет определять число «выживших» дефектов на любой стадии релаксации каскада. Поэтому он может быть применен для расчета кинетики накопления точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов, дающих вклад в изменение макроскопических свойств конструкционных материалов. Развитый подход может быть использован для анализа механизмов деградации многокомпонентных материалов (сплавов, сталей).

Мезоскопическая модель позволяет также учесть вклад термических пиков в процесс распыления материалов, что имеет непосредственное отношение к условиям работы материалов первой стенки термоядерных реакторов. В диссертации исследовано влияние термических пиков на распыление ферромагнитных материалов в окрестности температуры Кюри T_C , где коэффициент распыления имеет аномально высокое значение. В работе показано, что распыление в этом случае обусловлено не только линейными каскадами столкновений, но и неравновесным испарением атомов в области термических пиков. Ранее этот механизм распыления учитывался только при высоких температурах – близких к плавлению материала (Roosendaal H., *Sputtering by Particle Bombardment*, 1981). В работе температурные поля в каскадах атом-атомных смещений рассчитывались в рамках рассмотренной

выше мезоскопической модели. Механизм выбивания атомов в каскадах практически не зависит от температуры, поэтому основное изменение коэффициента распыления в окрестности T_C обусловлено испарением атомов за время прохождения каскада атом-атомных соударений. Полное число атомов, испаренных за время релаксации каскада, создающего температурный профиль $T_{ph}(\vec{r}, t)$ на поверхности материала, определяется выражением:

$$Y_S = \frac{\omega_b}{a^2} \iint \exp(-\varepsilon_b/T_{ph}(\vec{r}, t)) \, dsdt,$$

где $\omega_b \approx \omega_D$ – частота колебаний поверхностных атомов (ω_D – частота Дебая), ε_b – энергия связи атомов на поверхности, а интеграл берется по облучаемой поверхности и времени.

При расчете коэффициента распыления необходимо учитывать, что энергия связи ε_b атомов, испаренных с поверхности, не равна энергии сублимации ε_s . Процесс распыления изменяет рельеф поверхности и приводит к появлению различных дефектов на поверхности, имеющих меньшую энергию связи. Кроме того, энергия связи ε_b в выражении для коэффициента распыления флуктуирует в области магнитного фазового перехода, поэтому необходимо провести усреднение коэффициента распыления по флуктуациям величины ε_b : $Y_S = \sum_{\varepsilon_b} W(\varepsilon_b) Y_S(\varepsilon_b)$, где $W(\varepsilon_b)$ – вероятность различных

флуктуаций энергии. Расчет вклада магнитного упорядочения и флуктуационная составляющая магнитного вклада в энергию связи атомов выполнены в рамках модели Гайзенберга. В приложении 1 проведена верификация этой модели на примере сублимации кобальта с учетом получения количественно правильного соотношения между температурой Кюри и обменным расщеплением. Показано, что используемая модель позволяет учесть конечную скорость изменения температуры в экспериментах

по сублимации Со и объясняет основные сдвиги экспериментальных сублимационных кривых при различных скоростях нагрева.

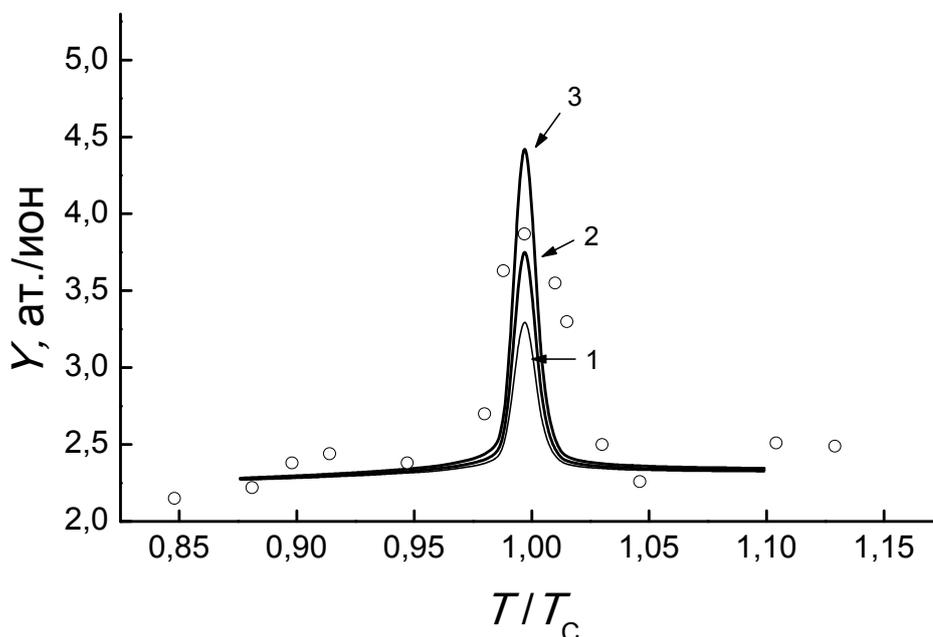


Рисунок 2 – Температурная зависимость коэффициента распыления поверхности (001) Ni ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ. Сплошные кривые – результаты расчета с энергией связи поверхностных атомов: 1,5 эВ (кривая 1), 1,45 эВ (кривая 2), и 1,4 эВ (кривая 3). Точки – результаты эксперимента (Yurasova V.E., Vacuum, 1983)

В диссертации показано, что механизм испарения становится доминирующим в диапазоне рассматриваемых температур за счет одновременного влияния несколько факторов. Взаимодействие ионов с поверхностью твердого тела приводит (за счет модификации поверхности) к возникновению атомов с низкими энергиями связи, а также локальному увеличению температуры (термическим пикам), что увеличивает вероятность отрыва частиц от поверхности. Кроме того, в окрестности фазового перехода появляются долгоживущие ($\leq 10^{-9}$ с) флуктуации магнитной подсистемы, которые приводят к флуктуациям энергии связи поверхностных атомов.

Одновременное действие указанных факторов существенно увеличивает вклад испарения в коэффициент распыления (рисунок 2).

Расчеты показали, что обнаруженные экспериментально аномалии распыления никеля вблизи точки Кюри можно объяснить вкладом магнитных флуктуаций в испарение атомов с низкой энергией связи при расширении термического пика, возникшего от налетающего иона, если энергии связи атомов на поверхности составляет 0,8–1,5 эВ.

Во второй главе диссертации проведен анализ корреляционных эффектов при каскадном рождении дефектов. В начале главы рассмотрены основные подходы к кинетике роста кластеров в облучаемых материалах. Отмечено, что наиболее сложной проблемой является учет каскадного рождения дефектов. В рамках мезоскопического подхода описана последовательная процедура расчета накопления радиационных повреждений в металле при нейтронном облучении, учитывающая усреднение локальных полей точечных дефектов $c_{v,i}(\vec{r}, t)$ по пространственным и временным масштабам отдельных каскадов:

$$\bar{c}_{v,i} = \frac{1}{V_{cas} \tau_{cas}} \int_{V_{cas}} d\vec{r} \int_0^{\tau_{cas}} dt c_{v,i}(\vec{r}, t).$$

Здесь τ_{cas} – время между каскадами, проходящими в области пространства V_{cas} , приходящейся на один каскад. Проведен расчет эффективных источников точечных дефектов $Q_{v,i}^{eff}$, определяющих средние концентрации дефектов, и входящих в уравнения для концентраций дефектов $\bar{c}_{v,i}$. Показано, что при высоких значениях плотности стоков, несмотря на то, что средняя концентрация вакансий снижается, эффективный источник рождения вакансий является возрастающей функцией плотности стоков.

Из полученных результатов следует, что величина Q_v^{eff} значительно меньше приводимых в литературе значений источников дефектов для

реакторного облучения. В главе 1 было показано, что NRT стандарт по расчету повреждаемости дает завышенную оценку более чем на 30% на момент времени 10^{-10} с развития каскада. Из расчетов, выполненных в настоящей главе, следует, что на диффузионных стадиях релаксации каскада на временах, превышающих 10^{-10} с, так же происходит значительный отжиг дефектов. Это в свою очередь дополнительно уменьшает эффективное рождение точечных дефектов.

В рамках наиболее общего подхода к фазовым превращениям, использующего понятие поля параметра порядка, рассмотрена релаксация ансамбля предвыделений (кластеров) при каскадообразующем облучении материала. В этом подходе релаксация макроскопической системы в окрестности точки фазового перехода описывается уравнением Онсагера:

$$\dot{\xi}(\vec{r}, t) = -\hat{\Gamma} \frac{\delta\Omega}{\delta\xi(\vec{r}, t)} + f(\vec{r}, t).$$

Здесь $\hat{\Gamma}$ – кинетический оператор (в длинноволновом приближении он имеет вид $\hat{\Gamma} = \Gamma_n - \Gamma_c \Delta$, где Γ_n и Γ_c – кинетические коэффициенты, отвечающие процессам с несохранением и сохранением параметра порядка); $f(\vec{r}, t)$ – «случайная сила», описывающая флуктуации в системе. Обобщенный термодинамический потенциал Ω , описывающий поведение неравновесной системы точечных дефектов, в окрестности точки фазового перехода имеет вид разложения Ландау. В случае фазовых переходов первого рода уравнение для параметра порядка описывает образование зародышей (предвыделений, кластеров) новой фазы. Особенностью рассматриваемых в работе систем (материалов в условиях каскадообразующего облучения) является наличие существенно неравновесных флуктуаций, имеющих большую амплитуду (концентрация дефектов в каскаде на порядки превышает их равновесное значение) и конечный радиус корреляций, определяемый радиусом области каскадного повреждения. Показано, что уравнение для функции

распределения кластеров $W(\rho, t)$ по размерам ρ в условиях каскадообразующего облучения определяется случайными силами $f(\vec{r}, t)$ и имеет вид уравнения Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial W(\rho, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \rho} \left((A_0(\rho) + V)W - K(\rho) \frac{\partial W}{\partial \rho} \right).$$

Здесь $A_0(\rho)$ – средняя скорость роста кластера в отсутствие флуктуаций; V – вклад среднего значения поля отклика флуктуаций; $K(\rho)$ – парно-корреляционная функция поля отклика параметра порядка на случайную силу $f(\vec{r}, t)$.

Каскадное рождение дефектов, приводящее к появлению конечного радиуса корреляций плотности точечных дефектов, приводит к изменению кинетики релаксации распределения $W(\rho, t)$ кластеров по размерам. Проявление этого эффекта обусловлено перенормировкой критического радиуса кластеров. Анализ поведения функции распределения зародышей по размерам показывает, что в облучаемом материале кластеры, размер которых первоначально был меньше критического, начинают увеличиваться. В области растущих зародышей учет конечности радиуса корреляции приводит к изменению формы их распределения по размерам. Таким образом, в рамках теории фазовых переходов нашел подтверждение экспериментальный факт образования в материалах радиационно-индуцированных выделений в условиях, когда равновесные флуктуации не приводят к зарождению новой фазы.

В настоящее время для исследования наномасштабных особенностей материалов получила широкое распространение атомно-зондовая томография – уникальная методика, позволяющая восстанавливать трехмерную структуру исследуемого объема с атомарным разрешением и одновременным определением химической природы каждого детектируемого атома.

Томографические атомно-зондовые исследования позволяют выявить наличие наноразмерных предвыделений, содержащих всего несколько атомов, установить химическую природу каждого из них. Анализируя структуру и состав образцов, подвергнутых различным термическим и радиационным воздействиям, послерадиационному отжигу, с помощью атомного зонда удается проследить динамику роста или растворения предвыделений, изменение их состава и распределения элементов, эволюцию локального химического состава, кластерной структуры и т.п. Результаты подобных исследований представлены в третьей, четвертой и пятой главах диссертации.

Третья глава диссертации посвящена исследованию формирования наноразмерных предвыделений в материале сварного шва корпуса ВВЭР-440. Известно, что наноразмерные предвыделения, формирующиеся в процессе эксплуатации корпусов водо-водяных энергетических реакторов под воздействием нейтронных потоков, являются одной из причин охрупчивания. Проанализированы данные о радиационно-индуцированных изменениях в материале сварного шва корпуса ВВЭР-440 (основного конструкционного элемента корпуса реактора, ограничивающего срок его службы) и их влиянии на эксплуатационный ресурс реактора. В сварных швах и материале корпуса реакторов ВВЭР-440 по технологическим причинам содержится такой нежелательный элемент как медь, что приводит к образованию медно-обогащенных предвыделений (кластеров), приводя к охрупчиванию материала. Для материалов сварных швов, помимо меди, другой «критической» примесью является фосфор.

Приведены результаты выполненных в работе томографических атомно-зондовых исследований наноструктурного состояния материала сварного шва с высоким содержанием фосфора, облученного в каналах образцов свидетелей Ровенской АЭС в условиях повышенной скорости набора дозы радиационных повреждений по сравнению с условиями эксплуатации

корпуса реактора за счет увеличения плотности потока нейтронов в ~ 10 раз. Исследования проведены для материала после первичного облучения, после восстановительного отжига (применяющегося для продления срока службы корпусов реакторов) и после повторного облучения материала сварного шва корпуса ВВЭР-440. Исследованы состав и распределение химических элементов в кластерах при первичном и повторном (после восстановительного отжига) облучении.

В облученном до флюенса $6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ($E > 0,5 \text{ МэВ}$) материале обнаружена высокая плотность ($\sim 0,9 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) кластеров, обогащенных медью и фосфором (Cu-P кластеров). Атомные карты (рисунок 3) представляют собой трехмерные распределения атомов в исследованном объеме (каждая точка соответствует зарегистрированному атому, различные химические элементы изображены отдельно).

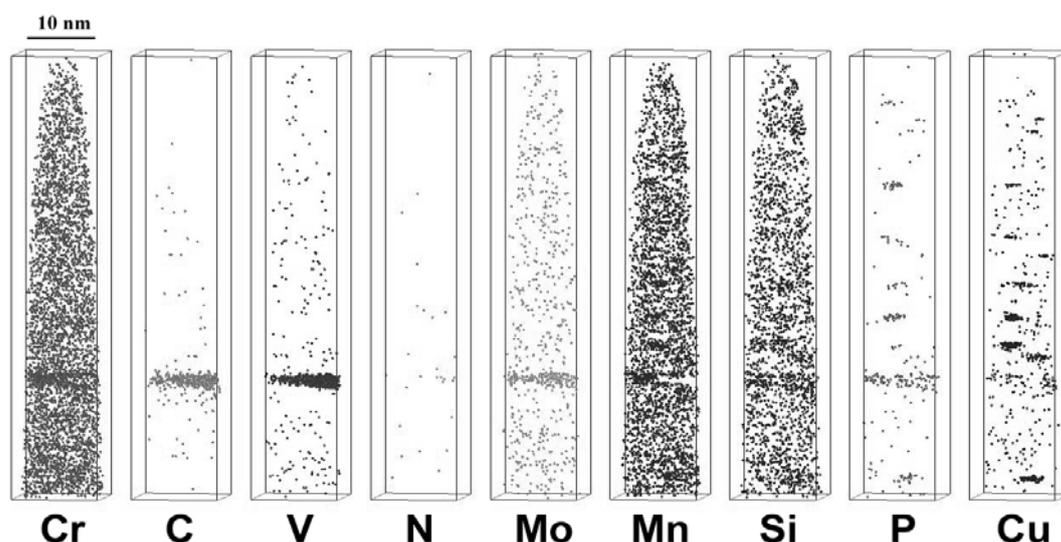


Рисунок 3 – Атомные карты облученного материала сварного шва корпуса ВВЭР-440 (флюенс $6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$)

Впервые показано, что ускоренное облучение материала сварного шва до флюенса $\sim 6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ приводит к формированию Cu-P кластеров с более

низким содержанием меди (~ 10 ат. %) (рисунок 4), чем в темплатах (~ 20 ат. %), вырезанных из корпуса реактора. Этот эффект обусловлен сокращением времени роста кластеров, образовавшихся в материале, для одинаковых доз облучения при увеличении плотности потока нейтронов.

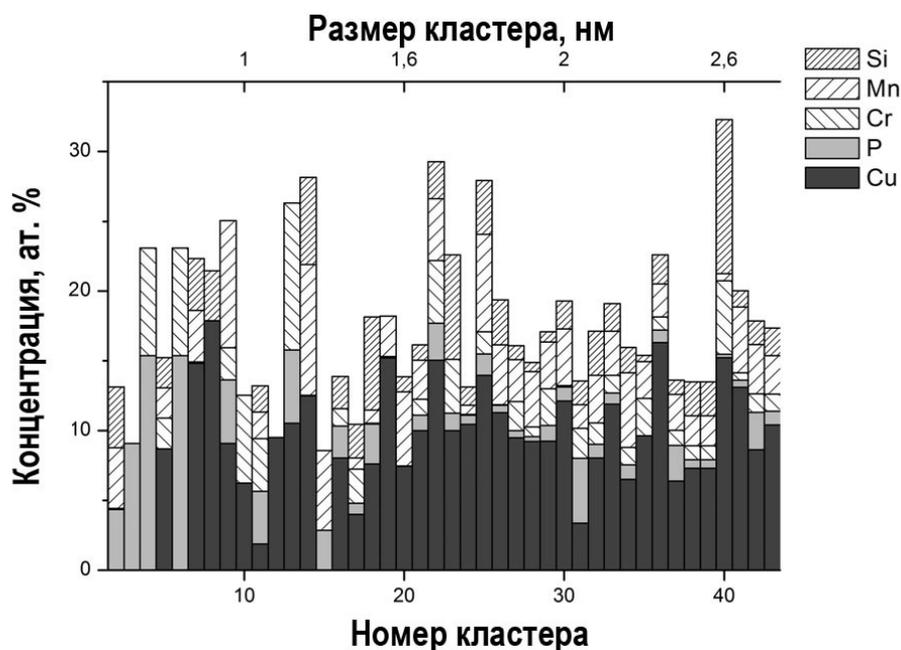


Рисунок 4 – Гистограмма концентраций основных химических элементов в составе наноразмерных кластеров в образцах сварного шва, облученных до флюенса $6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (баланс по железу, кластеры выстроены в порядке возрастания размера от меньшего к большему). По верхней оси отложен размер соответствующих кластеров

Показано, что процессы термического отжига могут приводить лишь к частичному очищению твердого раствора сварного шва от меди, что в свою очередь приводит к формированию новой генерации кластеров при повторном облучении (повторной эксплуатации корпуса). Обнаружено, что в сварном шве с высоким содержанием фосфора при повторном после восстановительного отжига облучении до флюенса $2,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ формируется новая генерация Cu-P кластеров ($\sim 0,8 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) (рисунок 5). При этом кластеры, формирующиеся при

повторном облучении, содержат меньшую концентрацию меди (рисунок 6), чем при первичном облучении. Этот эффект является следствием частичного обеднения матрицы материала по меди при восстановительном отжиге.

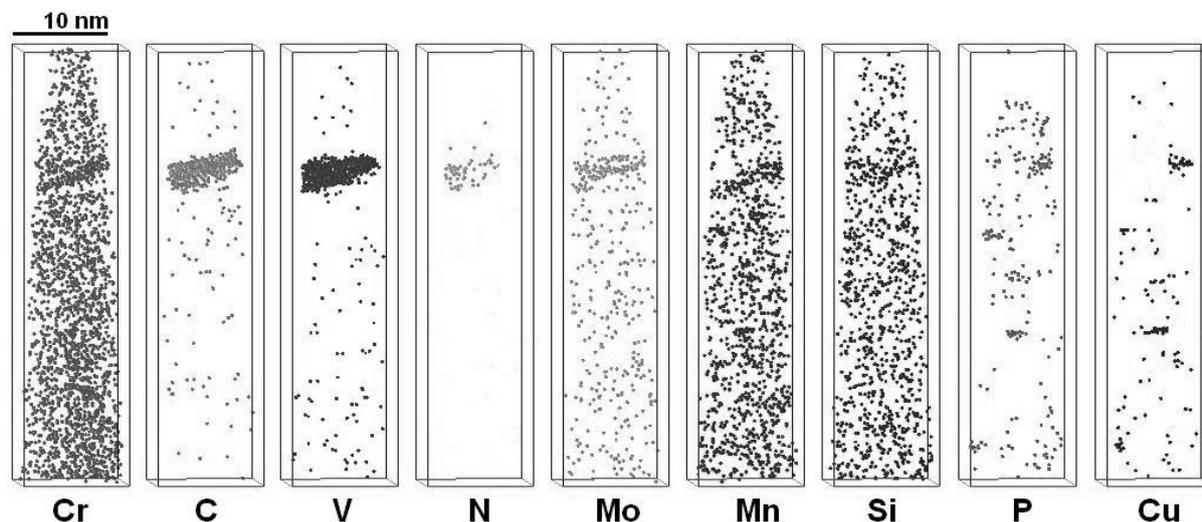


Рисунок 5 – Атомные карты облученного после восстановительного отжига материала сварного шва корпуса ВВЭР-440 (флюенс повторного облучения $2,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$)

Наличие данных наноразмерных образований в матрице материала является одной из причин деградации механических свойств исследуемого материала сварного шва.

Таким образом, важным фактором восстановления свойств материалов корпуса ВВЭР-440 при отжиге является степень очищения матрицы материала от меди, что может обеспечить повышенный эксплуатационный ресурс восстановленного корпуса реактора.

В настоящей главе в рамках мезоскопической модели каскадного рождения дефектов проведен расчет скорости каскадного зарождения меднообогащенных кластеров в материале сварных швов корпусов ВВЭР-440. Использовано предположение о том, что в пересыщенном твердом растворе меди в железе каждый каскад рождает меднообогащенный кластер, размер которого пропорционален объему, охваченному каскадом.

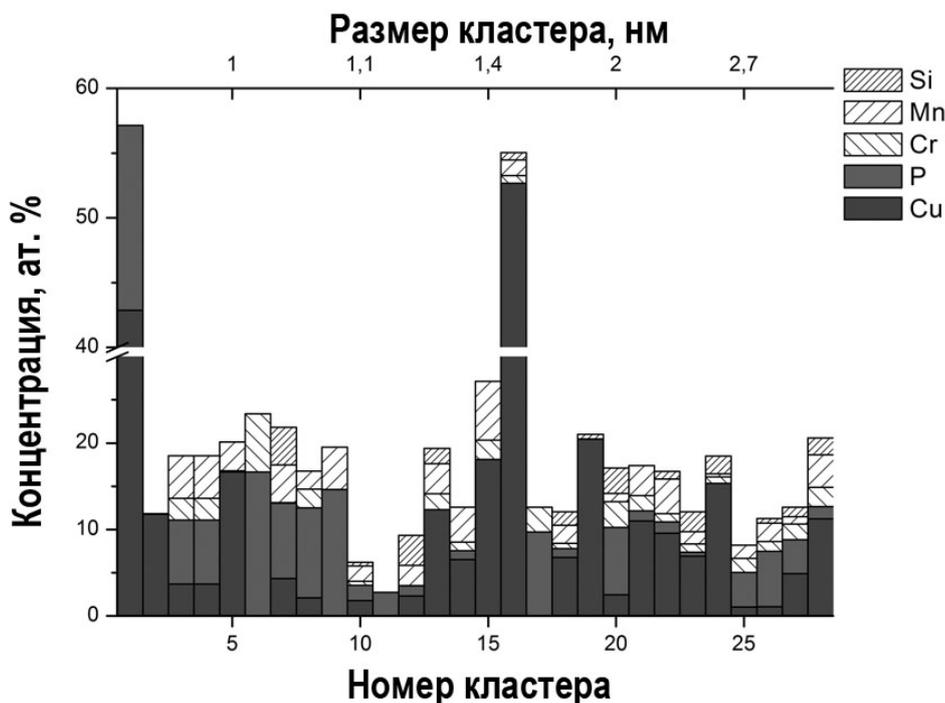


Рисунок 6 – Гистограмма концентраций основных химических элементов в составе Cu-P кластеров в образцах сварного шва, повторно облученных до флюенса $2,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (баланс по железу, кластеры выстроены в порядке возрастания размера от меньшего к большему). По верхней оси отложен размер соответствующих кластеров

Описана кинетика зарождения и роста меднообогащенных кластеров, учитывающая диффузию меди в кластеры. Расчеты кинетики роста кластеров показали соответствие предложенного подхода экспериментально наблюдаемым значениям плотности распределения кластеров в объеме как при первичном облучении, так и при облучении после восстановительного отжига. Таким образом, предложенная модель, учитывающая зарождение кластеров меди в области каскада, количественно описывает скорость зарождения меднообогащенных предвыделений в сварных швах ВВЭР-440.

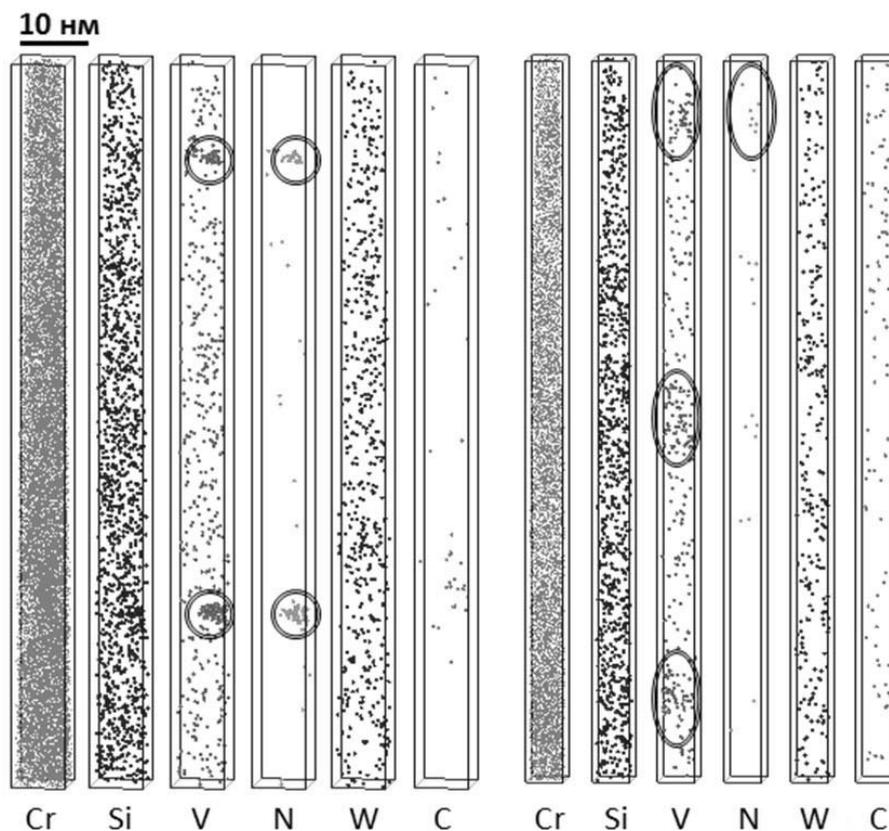
Четвертая глава диссертации посвящена исследованию формирования наноразмерных предвыделений в ферритно-мартенситных сталях. Известно, что повышение жаропрочности и радиационной стойкости ферритно-

мартенситных сталей связывают, в частности, с присутствием в матрице высокодисперсных стабильных частиц (карбидов, оксидов). Упрочнение данных материалов, прежде всего, достигается специальными термическими обработками, при которых в матрице этих сталей формируются наноразмерные включения: карбиды, карбонитриды и т.д. В начале главы анализируются известные экспериментальные данные о формировании наноструктуры ферритно-мартенситных сталей в результате термических обработок и облучения. В работе представлены результаты экспериментальных исследований наноструктуры ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 и Eurofer 97 – перспективных материалов активной зоны ядерных реакторов на быстрых нейтронах и первой стенки термоядерных реакторов.

На примере 12%-ной хромистой малоактивируемой стали ЭК-181 в диссертации исследовано влияние различных термических обработок на распределение химических элементов на наномасштабном уровне. Получены томографические атомно-зондовые данные о перераспределении химических элементов в стали ЭК-181: заводского отжига, закалки, традиционной (закалка + отпуск) и комбинированной (включающей дополнительное термоциклирование) термических обработок. Показано, что традиционная термическая обработка стали ЭК-181, обеспечивающая повышенную жаропрочность, приводит к формированию в матрице стали нанокластеров (2–4 нм), обогащенных атомами хрома (~16 ат.%), ванадия (~5 ат.%) и азота (~2 ат.%), с плотностью $\sim 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (рисунок 7, а). Установлено, что образование кластеров происходит, если концентрация ванадия в матрице стали ЭК-181 превышает значение $\sim 0,2 \text{ ат. \%}$.

Разработана методика облучения образцов-игл для томографических атомно-зондовых исследований на источнике ионов MEVVA ускорителя ТИПр (ИТЭФ) многозарядными ионами металлов с энергией ионов 60–90 кэВ на заряд (рисунок 8). Проведено исследование влияния каскадообразующего

облучения ионами железа до повреждающей дозы 10 сна при комнатной температуре на распределение элементов и тонкую структуру стали ЭК-181 с традиционной термической обработкой (рисунок 7, б).



a – исходное состояние

б – после облучения ионами до дозы 10 сна

Рисунок 7 – Атомные карты исследованных объемов стали ЭК-181

Показано, что в процессе облучения происходит перераспределение элементов и изменение состава, размеров и количества обнаруженных кластеров. Увеличение размера кластеров в процессе облучения сопровождается снижением в них концентраций ванадия, хрома и азота. Оценки показывают, что дозы, при которых обнаружено изменение распределения элементов в кластерах, отвечают воздействию каскадов атом-атомных смещений на каждый кластер в материале.

В настоящей работе впервые методами атомно-зондовой томографии проведены исследования наномасштабного состояния 9%-ой хромистой малоактивируемой ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 после облучения нейтронами до дозы 32 сна при температуре 330 °С. В облученном материале обнаружена высокая плотность ($\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$) кластеров, обогащенных атомами хрома, марганца и кремния. Причем в исходном состоянии эти кластеры отсутствуют. Размеры обнаруженных кластеров лежат в пределах 3–5 нм.



Рисунок 8 – Схема эксперимента по облучению образцов для атомно-зондовой томографии на примере облучения ионами Fe^{2+} с энергией 150 кэВ

Анализ парно-корреляционных функций атомов различных химических элементов для исходной и облученной стали Eurofer 97 показал, что в облученном материале наблюдается корреляция в пространственном расположении пар атомов хрома, что свидетельствует о наличии сегрегаций (рисунок 9).

Пространственная корреляция между атомами Cr и Mn наиболее сильная, в то время как корреляция Cr и Si не столь выражена. Это позволяет предположить, что именно взаимодействие атомов Cr и Mn, находящихся в твердом растворе в матрице железа, облегчает формирование обнаруженных предвыделений.

Полученные результаты демонстрируют начальную стадию распада твердого раствора Fe-Cr и формирование предвыделений α' фазы. Анализ перераспределения химических элементов в материале показал обеднение матрицы стали Eurofer 97 по хрому до 6 ат.%, что может привести к понижению коррозионной стойкости материала. Образование обогащенной хромом α' фазы является вкладом в этот процесс.

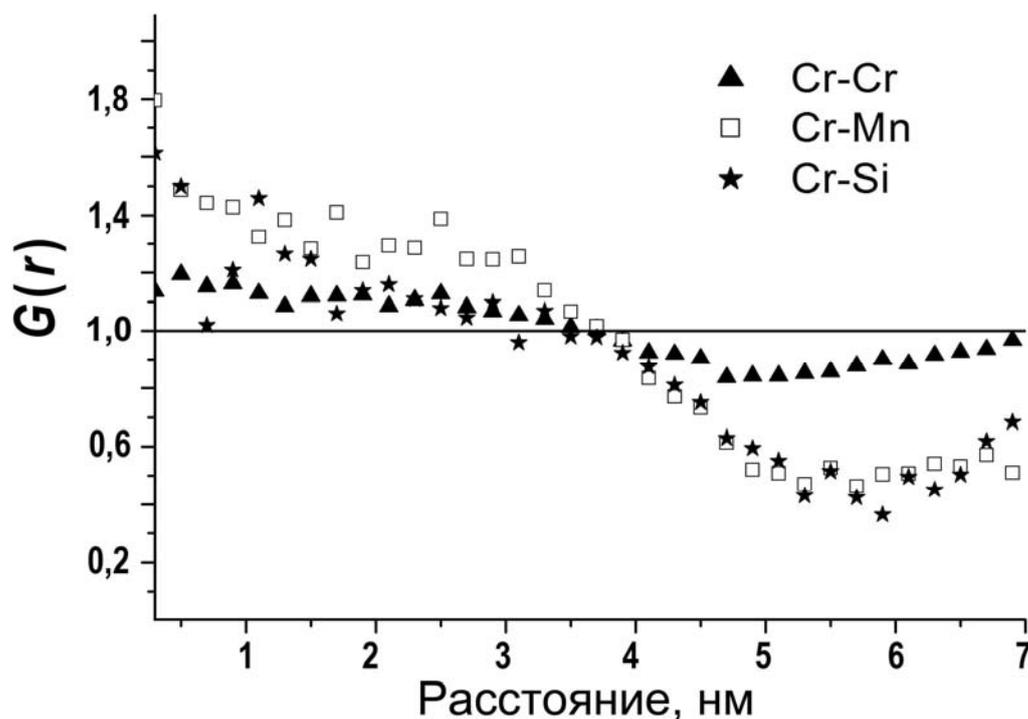


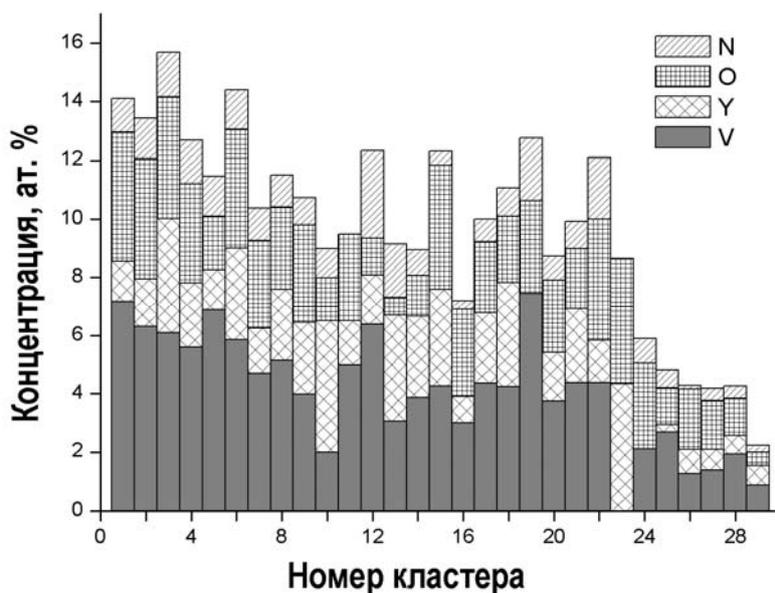
Рисунок 9 – Парно-корреляционная функция атомов химических элементов как функция расстояния между атомами в исследованных объемах стали Eurofer 97 после облучения в БОР-60 до дозы 32 сна. Горизонтальная линия отвечает случаю однородного твердого раствора

В пятой главе диссертации приведены результаты исследования наноструктуры дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) ферритно-мартенситных сталей в исходном состоянии и после нейтронного и ионного облучения. При разработке материалов активной зоны нового поколения на основе ферритно-мартенситных сталей наибольшего повышения жаропрочности и радиационной стойкости ожидают достичь для ДУО сталей. Для изготовления этих материалов в настоящее время в основном используют методы механического легирования.

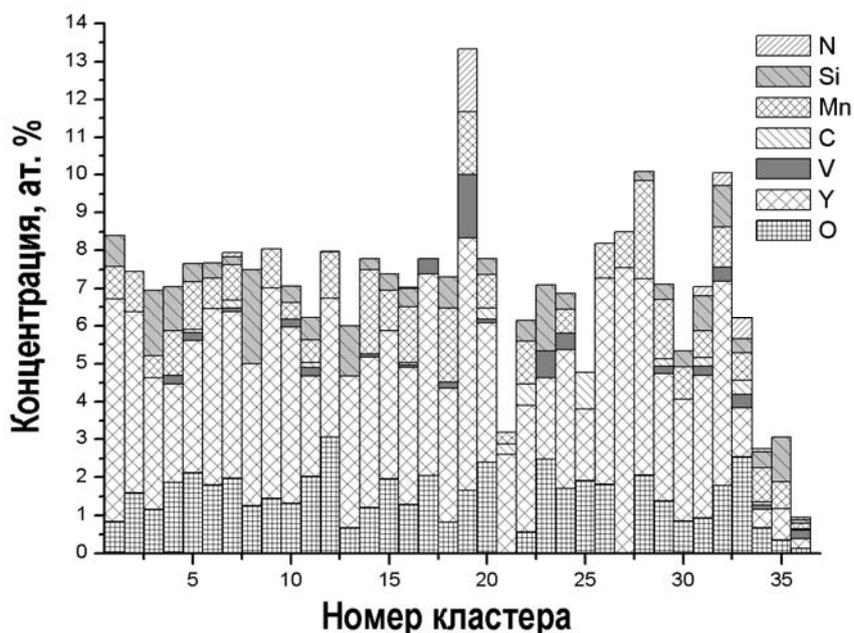
В работе представлены результаты томографических атомно-зондовых исследований стали ODS Eurofer, упрочненной оксидами иттрия. Европейские разработчики позиционируют эту сталь как материал первой стенки термоядерных реакторов. Материалы этого класса также рассматриваются в качестве перспективных для активной зоны реакторов на быстрых нейтронах. Показано, что в стали ODS Eurofer, кроме оксидов $(Y_{1,8}Mn_{0,2})O_3$, имеется высокая плотность $\sim 2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ предвыделений (кластеров) размерами 2–4 нм. Исследован состав обнаруженных кластеров, основными образующими элементами которых являются не только Y и O, но и V, N (рисунок 10, а), и получены распределения химических элементов в кластерах. Эти данные указывают на растворение оксидных частиц иттрия в матричной стали на стадии приготовления материала и на существенную роль ванадия в формировании наноразмерных включений в стали ODS Eurofer.

В настоящей работе впервые проведено исследование наноструктуры стали ODS Eurofer после облучения в реакторе БОР-60 при 330 °С до повреждающих доз ~ 32 сна.

Показано, что в условиях воздействия эксплуатационных факторов может происходить не только изменение размера и плотности, но и изменение состава нанокластеров. После реакторного облучения обнаружено большое число сверхмелких 1–3 нм в диаметре нанокластеров, существенным образом обогащенных иттрием, кислородом, марганцем и хромом (рисунок 10, б).



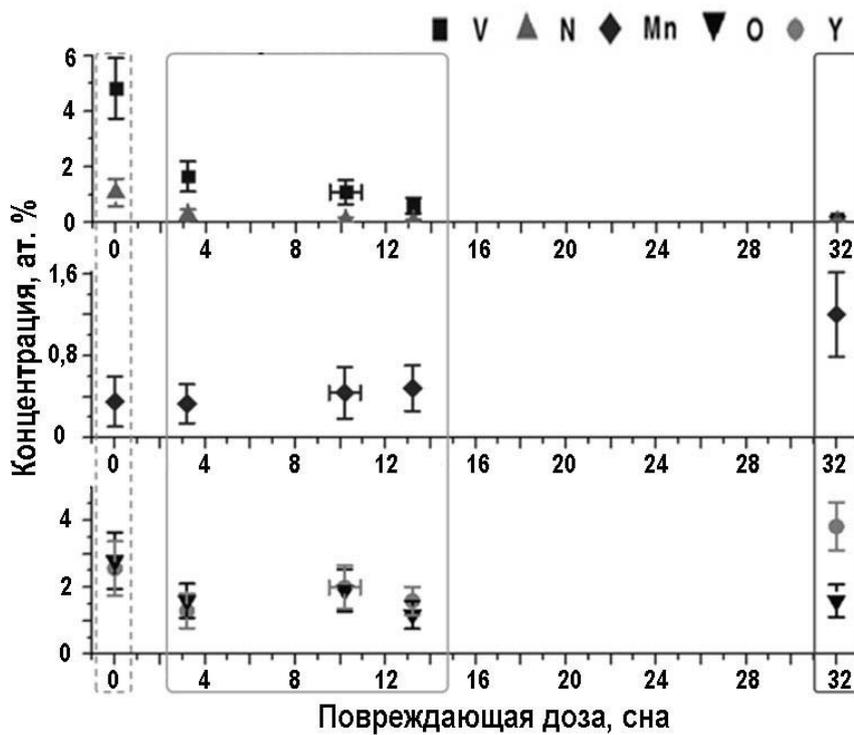
a – исходное состояние



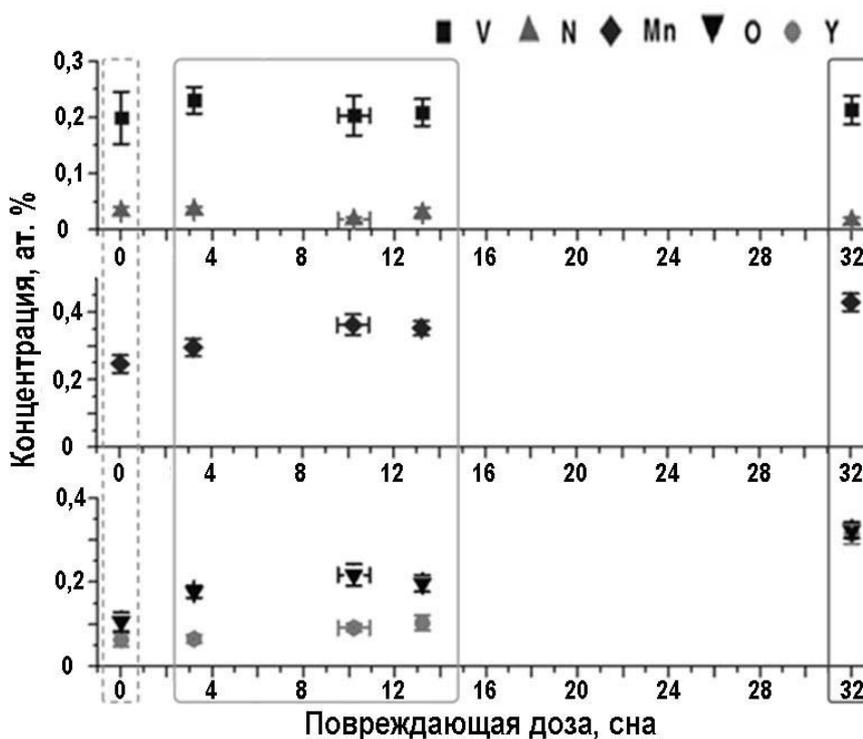
б – после облучения в реакторе БОР-60 при 330 °С до дозы 32 сна

Рисунок 10 – Гистограмма концентраций химических элементов в составе наноразмерных кластеров в образцах стали ODS Eurofer

Отмечено повышение плотности распределения кластеров в облученном материале, изменение химического состава кластеров и матрицы (рисунок 11). Облучение нейтронами приводит к выходу ванадия из кластеров в окружающую матрицу, а также увеличению средней концентрации иттрия и кислорода в исследованных объемах.



а – состав кластеров



б – состав матрицы

Рисунок 11 – Концентрации химических элементов в кластерах и матрице стали ODS Eurofer для различных состояний: необлученное, облученное ионами Fe на ускорителе ТИПр до различных доз от 3 до 13 сна и облученное в реакторе БОР-60 до дозы 32 сна

Проведено исследование наномасштабной структуры стали ODS Eurofer при облучении ионами Fe при комнатной температуре. Показано, что наблюдаемые при реакторном облучении процессы перестройки наноструктуры ДУО сталей в основном обусловлены каскадным рождением радиационных повреждений. В стали ODS Eurofer под действием каскадообразующего облучения происходит радиационное разрушение кластеров, выход ванадия и азота из их состава, а также восстановление нанокластеров за счет прихода иттрия и кислорода из твердого раствора в кластеры (см. рисунок 11). Обнаруженное увеличение концентрации Mn, O и Y в матрице при увеличении повреждающей дозы объясняется частичным растворением дисперсных включений оксидов $(Y_{1,8}Mn_{0,2})O_3$, содержащихся в материале.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развита мезоскопическая модель процессов, обусловленных каскадным рождением дефектов в облучаемых материалах, на основе которой проведены расчеты релаксации каскадной области повреждения, учитывающие различные механизмы теплопроводности; получены значения эффективности каскадов, как источников точечных дефектов, при различных энергиях первично выбитого атома. Показано, что распыление ферромагнитных материалов вблизи температуры Кюри определяется не только линейными каскадами столкновений, но и неравновесным испарением атомов из области термических пиков, возникающих в каскадах атом-атомных смещений вблизи поверхности.

2. Установлено, что характерные радиусы корреляционных функций плотности дефектов при каскадообразующем облучении определяются радиусом каскадной области повреждений, и наличие каскадных корреляций плотности приводит к перенормировке критического радиуса кластеров и

изменению характера релаксации их распределения по размерам. В рамках теории фазовых переходов показано, что в облучаемом материале зарождение новой фазы может происходить в условиях, когда равновесные флуктуации не приводят к зарождению новой фазы.

3. При исследовании методами атомно-зондовой томографии закономерностей формирования наномасштабных особенностей структуры материалов корпуса ВВЭР-440 в материале сварного шва, облученном в каналах образцов свидетелей Ровенской АЭС до флюенса $\sim 10^{23} \text{ м}^{-2}$, отвечающего характерному ресурсу, обнаружена высокая плотность ($\sim 1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) кластеров, преимущественно обогащенных медью и фосфором, которые могут оказывать существенное влияние на увеличение температуры вязко-хрупкого перехода. Показано, что ускоренное облучение приводит к формированию Cu-P кластеров с более низким содержанием меди (~ 10 ат. %), чем в темплатах (~ 20 ат. %), при первичном облучении, что необходимо учитывать при анализе результатов исследования образцов свидетелей.

4. Показано, что в материале сварного шва ВВЭР-440 с высоким содержанием фосфора при повторном после восстановительного отжига облучении формируется новая генерация Cu-P кластеров ($\sim 0,8 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$). Наличие данных наноразмерных образований может быть одной из причин деградации механических свойств материала сварного шва при повторной эксплуатации.

5. Полученные томографические атомно-зондовые данные указывают на то, что критерием восстановления эксплуатационных свойств материала сварного шва при отжиге корпуса ВВЭР-440 должно быть не только растворение основной доли радиационно-индуцированных выделений и сегрегаций, но и очищение матрицы материала от меди за счет формирования при отжиге небольшого числа крупных медных выделений.

6. В рамках мезоскопической модели проведен расчет скорости каскадного зарождения меднообогатенных кластеров в материале сварных

швов корпусов ВВЭР-440, учитывающий образование меднообогащенного кластера, размер которого пропорционален объему, охваченному каскадом. Описана кинетика зарождения и роста меднообогащенных кластеров, учитывающая диффузию атомов меди в кластеры. Показано соответствие предложенного мезоскопического подхода экспериментально наблюдаемым значениям плотности распределения кластеров в объеме как при первичном облучении, так и при облучении после восстановительного отжига.

7. Получены данные о перераспределении химических элементов на наномасштабном уровне в стали ЭК-181 после различных режимов термических обработок: заводского отжига, закалки, традиционной (закалка + отпуск) и комбинированной (включающей дополнительное термоциклирование) термических обработок:

- показано, что в стали ЭК-181 при традиционной термической обработке, отвечающей наиболее высокому уровню жаропрочности, образуется высокая плотность ($\sim 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) дисперсных включений – наноразмерных кластеров, преимущественно обогащенных хромом ($\sim 16 \text{ ат.}\%$), ванадием ($\sim 5 \text{ ат.}\%$) и азотом ($\sim 2 \text{ ат.}\%$);

- показано, что ванадий играет решающую роль в формировании наноразмерных кластеров в стали ЭК-181.

8. Установлено, что в результате каскадообразующего облучения ионами Fe образцов стали ЭК-181 обнаруженные в исходном состоянии кластеры увеличиваются в размере от 2–4 нм до 5–8 нм, при этом отмечается изменение их состава (снижение концентрации обогащающих кластеры элементов – V, Cr, N), что является следствием воздействия каскадов атом-атомных смещений на нанокластеры.

9. Показано, что при облучении ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 в реакторе БОР-60 до повреждающей дозы 32 сна при $T = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит перераспределение элементов в процессе облучения с образованием наноразмерных областей, обогащенных хромом (вплоть до 20 ат.%) и

марганцем (до 4 ат.%), при одновременном обеднении матрицы по хрому до 6 ат.%, что может привести к понижению коррозионной стойкости материала.

10. В исходном состоянии дисперсно-упрочненной оксидами ферритно-мартенситной стали ODS Eurofer обнаружено большое число ($\sim 2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) сверхмелких ($\sim 2,5 \text{ нм}$ в диаметре) кластеров, обогащенных иттрием, кислородом, азотом и ванадием. Этот факт указывает на частичное растворение дисперсных оксидных частиц Y_2O_3 на стадии приготовления материала и на существенную роль ванадия в формировании наноразмерных кластеров в стали ODS Eurofer.

11. Показано, что в стали ODS Eurofer, облученной при $330 \text{ }^\circ\text{C}$ до повреждающей дозы 32 сна в реакторе БОР-60, обнаруженные нанокластеры существенным образом обогащены иттрием, кислородом, марганцем и хромом. Полученные данные о составе кластеров и матрицы материала позволяют сделать вывод о частичном растворении включений оксида иттрия при нейтронном облучении стали ODS Eurofer.

12. В экспериментах по облучению стали ODS Eurofer ионами железа до различных повреждающих доз установлено постепенное изменение состава кластеров при увеличении повреждающей дозы:

- уменьшение концентраций O, N и V в кластерах, обусловленное уходом этих элементов в матрицу под действием облучения;

- увеличение концентрации Mn, O и Y в матрице при увеличении повреждающей дозы за счет частичного растворения дисперсных включений оксидов, содержащихся в материале.

13. Отмечено соответствие изменений тонкой структуры дисперсно-упрочненных оксидами сталей, облученных ионами Fe и в условиях реакторного облучения в области доз радиационного повреждения ~ 30 сна.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Тронин В.Н. Влияние легкой примеси на фазовые переходы в облучаемых металлах // Вопросы атомной науки и техники, серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 1988. – Вып. 1(43). – С. 24–28.
2. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В. Рост и растворение зародышей новой фазы // Инженерно-физический журнал. – 1990. – Т. 58. – №1. – С. 125–130.
3. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Р.Н. Мусин, Федотов Б.А. Образование островков новой фазы на поверхности как релаксация параметра порядка // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1993. – Т. 103. – С. 285–300.
4. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Федотов Б.А. Неустойчивость аксиальной формы двумерных островков новой фазы в теории Гинзбурга-Ландау // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1993. – Т. 104. – С. 2556–2573.
5. Devyatko Yu.N., Rogozhkin S.V., Fedotov B.A. Instability of the axisymmetric shape of two dimensional nuclei as a function of the relaxation of the order parameter field // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – P. 5857–5864.
6. Devyatko Yu.N., Rogozhkin S.V., Fedotov B.A. Theory of the kinetics of nucleation in adsorbing layer: the approach based on the relaxation of order parameter field // Surface Science. – 1996. – V. 345. – P. 138–154.
7. Devyatko Yu. N., Rogozhkin S.V. Point defects at low-index surfaces of fcc metals and the anomalous behaviour of surface atoms at elevated temperatures // Vacuum. – 2000. – V. 56. – P. 279–285.

8. Devyatko Yu.N., Rogozhkin S.V., Fadeev A.V. Point defects at low-index surfaces of FCC metals: formation energies of vacancies and adatom-vacancy pairs // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – P. 193401(1–4).
9. Devyatko Y.N., Rogozhkin S.V. Theoretical aspects of sputtering of magnetic materials near the Curie point // *Vacuum* – 2002. – V. 66. – P. 123–132.
10. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В. Сублимация кобальта в окрестности точки Кюри // *Теплофизика высоких температур*. – 2004. – Т. 42. – С. 579–584.
11. Девятко Ю.Н., Чернов В.М., Плясов А.А., Рогожкин С.В. Мезоскопическая модель каскадов атом-атомных соударений // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2004. – Вып. 1(62). – С. 288–298.
12. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Плясов А.А., Чернов В.М. Корреляционные эффекты в каскадах атом-атомных соударений // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2005. – Вып. 2(65). – С. 123–137.
13. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Плясов А.А., Чернов В.М. Температурные эффекты в каскадах атом-атомных соударений // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2006. – Вып. 1(66). – С. 31–42.
14. Девятко Ю.Н., Плясов А.А., Рогожкин С.В. Эффективность генерации дефектов при каскадообразующем облучении // *Известия Российской академии наук, серия физическая*. – 2006. – Т. 70. – С. 1231–1234.
15. Девятко Ю.Н., Плясов А.А., Рогожкин С.В. Подвижность дислокаций в облучаемом металле // *Физика и химия обработки материалов*. – 2006. – № 2. – С 8–14.
16. Девятко Ю.Н., Плясов А.А., Рогожкин С.В. Механизмы радиационной ползучести // *Физика и химия обработки материалов*. – 2006. – № 4. – С. 15–21.

17. Суворов А.Л., Рогожкин С.В., Залужный А.Г., Алеев А.А., Бобков А.Ф., Зайцев С.В., Карпов А.В., Козодаев М.А., Логинов Б.А., Макеев О.Н. Атомно-масштабные исследования реакторных материалов // Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы. – 2006. – Т. 66(1) – С. 3–23.
18. Девятко Ю.Н., Плясов А.А., Рогожкин С.В., Чернов В.М. Влияние каскадных корреляций плотности точечных дефектов на распределение по размерам кластеров вакансий в облучаемых металлах // Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы. – 2008. – Вып. 2 (71). – С. 86–95.
19. Рогожкин С.В., Агеев В.С., Алеев А.А., Залужный А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитин А.А. Томографическое атомно-зондовое исследование жаропрочной 12%-ной ферритно-мартенситной хромистой стали ЭК-181 // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108. – С. 612–618.
20. Kulevoy T., Kuibeda R., Kropachev G., Kozlov A., Chalyh B., Aleev A., Fertman A., Nikitin A., Rogozhkin S. ITER MEVVA ion beam for reactor material investigation // Review of Scientific Instruments. – 2010. – V. 81. – P. 02B906 (1–3).
21. Aleev A.A., Iskandarov N.A., Klimenkov M., Lindau R., Möslang A., Nikitin A.A., Rogozhkin S.V., Vladimirov P., Zaluzhnyi A.G. Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 409. – P. 65–71
22. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Nikitin A.A., Iskandarov N.A., Vladimirov P., Lindau R., Möslang A. Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 409. – P. 94–99.
23. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Никитин А.А., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М. Исследование

- наномасштабного состояния ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термических обработок // Перспективные материалы. – 2011. – № 5. – С. 29–36.
24. Кропачев Г.Н., Шишмарев В.Б., Куйбида Р.П., Чалых Б.Б., Плотников С.В., Рогожкин С.В., Алеев А.А., Никитин А.А., Орлов Н.Н., Селезнев Д.Н., Кулевой Т.В. Подготовка имитационного эксперимента на пучке ионов железа по изучению радиационной устойчивости реакторных сталей // Ядерная физика и инжиниринг. – 2011. – Т. 2. – № 6. – С. 538–542.
25. Кропачев Г.Н., Семенников А.И., Куйбида Р.П., Стоякин И.А., Чалых Б.Б., Плотников С.В., Рогожкин С.В., Алеев А.А., Никитин А.А., Орлов Н.Н., Селезнев Д.Н., Кулевой Т.В. Исследование динамики пучка ионов железа второй зарядности в канале вывода пучка линейного ускорителя тяжелых ионов ТИПр-1 с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой // Ядерная физика и инжиниринг. – 2012. – Т. 3. – № 3. – С. 246–251.
26. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Залужный А.Г., Искандаров Н.А., Никитин А.А., Vladimirov P., Lindau R., Möslang A. Томографическое атомно-зондовое исследование наномасштабных особенностей дисперсно-упрочненной стали ODS EUROFER в исходном состоянии и после облучения нейтронами // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. – № 1. – С. 104–112.
27. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Залужный А.Г., Куйбида Р.П., Кулевой Т.В., Никитин А.А., Орлов Н.Н., Чалых Б.Б., Шишмарев В.Б. Исследование влияния тяжелоионного облучения на наноструктуру перспективных материалов ядерных энергетических установок // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. – № 2. – С. 212–224.
28. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Залужный А.Г., Куйбида Р.П., Кулевой Т.В., Никитин А.А., Орлов Н.Н., Чалых Б.Б., Шишмарев В.Б.

- Томографическое атомно-зондовое исследование эволюции наноструктуры дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием тяжелоионного облучения // Ядерная физика и инжиниринг. – 2012. – Т. 3. – № 4. – С. 373–379.
29. Рогожкин С. В., Никитин А. А., Алеев А. А., Германов А.Б., Залужный А.Г. Атомно-зондовые исследования радиационно-индуцированных сегрегаций в ферритно-мартенситной стали Eurofer97, облученной в реакторе БОР-60 // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 45–52.
30. Kryukov A., Debarberis L., Ballesteros A., Krsjak V., Burcl R., Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Grafutin V.I., Plyukhina O., Funtikov Yu V., Zeman A. Integrated analysis of WWER-440 RPV weld re-embrittlement after annealing // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 429. – P. 190–200.
31. Рогожкин С.В., Кулевой Т.В., Искандаров Н.А., Орлов Н.Н., Чалых Б.Б., Алеев А.А., Грачев Н.Ю., Куйбида Р.П., Никитин А.А., Фертман А.Д, Шишмарев В.Б. Имитационный эксперимент по изучению радиационной стойкости перспективной ферритно-мартенситной стали, упрочненной дисперсными включениями // Атомная энергия. – 2013. – Т. 114. – С. 12–16.
32. Рогожкин С.В., Никитин А.А, Алеев А.А., Залужный А.Г., Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Штромбах Я.И., Забусов О.О. Исследование тонкой структуры материала сварного шва с высоким содержанием фосфора корпуса реактора ВВЭР-440 после облучения, отжига и повторного облучения // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – С. 73–82.
33. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Куйбида Р.П., Кулевой Т.В., Чалых Б.Б., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М. Исследование влияния облучения ионами Fe на наноструктуру ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Перспективные материалы. – 2013. – № 2. – С. 36–41.