

## РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ С САМООРГАНИЗАЦИЕЙ СТРУКТУРЫ

*Брык В.В.*

*(ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г.Харьков, Украина)*

Досліджена можливість підвищення радіаційної стійкості матеріалів завдяки самоорганізації їх структури в процесі опромінення.

Исследована возможность повышения радиационной стойкости материалов за счет самоорганизации их структуры в процессе облучения.

The possibility to increase the materials radiation resistance due to structure self-organization under irradiation is investigated.

Радиационная стойкость материалов во многом определяет надежность и безопасность ядерных реакторов. За полувековой период использования атомной энергии проведен большой объем исследований с целью выяснения механизмов радиационной стойкости материалов. Достигнуты определенные успехи в вопросе создания новых материалов, обладающих повышенной стабильностью под облучением.

Первопричина деградации свойств материалов связана с образованием при облучении большого числа разноименных точечных дефектов (ТД) и уходом их на дислокации и другие стоки, обладающие преференсом – предпочтением взаимодействия с межузельными атомами по сравнению с вакансиями. В результате этого возникают направленные потоки ТД, приводящие к дестабилизации твердого раствора и, в конечном итоге, к появлению новых фаз, обеднению твердого раствора, образованию пор. Уменьшить эти процессы можно за счет усиления взаимной рекомбинации ТД радиационного происхождения и уменьшения величины преференса самих дислокаций. Подробно вопрос эволюции центров рекомбинации ТД при облучении нами рассмотрен в работе [1], где описаны известные на настоящий момент механизмы рекомбинации ТД, а именно:

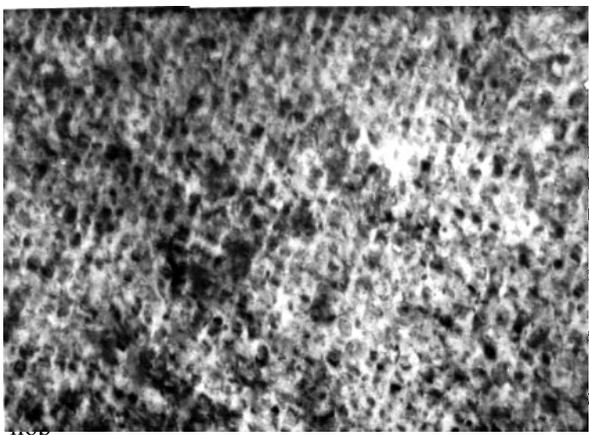
- захват ТД атомами примеси, вызывающими значительную дилатацию кристаллической решетки, что приводит к замедлению диффузии ТД, повышению рекомбинации ТД на комплексах "ТД - атом примеси", появлению стоков "переменной полярности";
- захват ТД поверхностями раздела;
- отравление преференциальных стоков атомами примеси (например, образование атмосфер Коттрела) или их декорирование и закрепление мелкодисперсными радиационно-индуцированными выделениями;
- устранение дисбаланса между концентрациями разноименных радиационных ТД из-за равного поглощения их дислокациями при

наличии высокой начальной плотности дислокаций (эффект ХД);

- рекомбинация разноименных ТД в полях сильных структурных напряжений распадающихся твердых растворов - явление "аномальной рекомбинации разноименных ТД";
- рекомбинация в местах структурных особенностей внутри выделений радиационно-индуцированных фаз определенного вида;
- усиление рекомбинации ТД в матрице за счет уменьшения преференса дислокационной структуры при самоорганизации дислокационных петель в упорядоченные ряды.

Проанализировав эволюцию перечисленных механизмов по мере увеличения дозы облучения, нами сделан вывод, что основная их часть будет играть непрерывно уменьшающуюся роль в процессе облучения. Это происходит по причине выноса легирующих элементов из твердого раствора и протекающих рекристаллизационных процессов. Только три последних механизма, связанных со структурными особенностями материала способны в некоторой степени восполнять выбывающие центры рекомбинации. Несмотря на отличия в действии этих механизмов их объединяет одно общее свойство - возникновение отрицательной обратной связи, которая проявляется в усилении рекомбинационной способности сплавов и сталей за счет появления новых центров рекомбинации ТД в результате воздействия облучения, то есть облучение рождает центры, компенсирующие его негативное воздействие. Анализируя накопленный опыт [2-3], можно заключить, что в материалах с квазистационарной упорядоченной структурой возможно проявление такой обратной связи, которая приводит к повышению их радиационной стойкости до больших доз облучения.

Среди радиационно-стойких материалов, в которых при облучении происходит



### САМООРГАНИЗАЦИЯ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ.

Представителем этого класса материалов является циркониевый сплав Э-635, легирован оловом, ниобием и железом.

При нейтронном облучении в сплаве наблюдается одномерное упорядочение дислокационных петель с выстраиванием их в ряды вдоль кристаллографического направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (Рис1.).

Можно выделить следующие факторы, влияющие на степень упорядочения дислокационных петель в этом сплаве:

- концентрация в сплаве железа;
- плотность исходных дислокаций.

Выстраивание петель в ряды наблюдается уже при дозах 1-2 сна. Чем выше концентрация железа, тем выраженнее степень упорядочения петель.

В ХД на 40 % сплаве Э-635 выстраивания дислокационных петель в ряды не наблюдалось даже до доз 40 сна.

Другой отличительной особенностью, характерной для данного сплава, является монотонное обеднение интерметаллидных выделений  $(Zr,Nb)_2Fe$  по железу.

При дозе 2-4 сна концентрация железа в выделениях составляла 25 ат.%, после 20 сна – 8 ат.%. При этом происходила трансформация  $(Zr,Nb)_2Fe \rightarrow \beta-Nb$ .

Рис. 1. Одномерное упорядочение петель в сплаве Э-635, облученном в реакторе BOR-60.

По мнению автора, зарождение подобных структур можно объяснить рассматривая некоторые особенности распада пересыщенного твердого раствора при облучении.

Известно, что при определенных температурно-концентрационных условиях состояние пересыщенного твердого раствора оказывается абсолютно нестабильным (лабильным), тем более если при этом материал облучается. Это оправданно, так как при анализе образования зон или когерентных выделений можно пренебречь поверхностной энергией и рассматривать процесс распада с образованием "сегрегатов" флуктуацией состава. Особое значение при зонном распаде имеет большая концентрация вакансий. При облучении это условие всегда обеспечено. Рассмотрим особен-

ности такого процесса и следствия, к которым это может привести.

Процесс расслоения твердого раствора на стабильные фазы будет сопровождаться соответствующими потоками атомов легирующих элементов. Очевидно, что эти потоки должны приводить к согласованной миграции дефектов - вакансий и междоузлий. Причем, если расслоение твердого раствора будет носить спиновальный, т.е. периодический характер, то и концентрация дефектов вследствие миграции будет иметь периодические пространственные колебания. Рассматривая циркониевый сплав Э-635 разумно предположить, что конечным итогом распада будет образование выделений  $Zr_4Sn$ . Поэтому, по мере распада твердого раствора будет возникать нарастающая концентрационная волна атомов олова. Этот процесс должен сопровождаться направленным в зоны увеличения концентрации олова потоками вакансий, так как вакансии являются не только носителями атомов, но и играют роль "третьего" элемента. Очевидно навстречу вакансионному потоку возникнет поток собственных атомов, состоящий, главным образом, из атомов железа - элемента наиболее быстро диффундирующего в растворе  $Zr-Nb$ . Возникнут обогащенные железом области. Железо же, как подрамерная примесь, будет быстро вытесняться из гангельской конфигурации в междоузельное положение собственными атомами. Поэтому, наряду с модулированными периодическими химическими неоднородностями будут самосогласованно возникать области пересыщенные по междоузлиям и вакансиям так же периодически расположенные в объеме материала. Очевидно, что в областях с вакансионным пересыщением будут зарождаться вакансионные дислокационные петли (подобно их зарождению в каскадах) и предвыделения  $Zr_4Sn$ , а в областях с междоузельным пересыщением междоузельные петли с сегрегированным на них железом или выделения с высокой концентрацией железа, например,  $(Zr,Nb)_2Fe$  или  $(Zr,Nb)_3Fe$ . Понятно, что эти петли будут упорядочены в определенных кристаллографических направлениях. Таким образом, должна образоваться упорядоченная структура чередующихся вакансионных и междоузельных супердислокаций. Как видим, предложенный механизм должен приводить именно к структурам такого рода. Более того, в зависимости от того, какие химические элементы принимают участие в расслоении твердого раствора можно предположить образование нескольких видов возникающих упорядоченных структур:

- чередование вакансионных и междоузельных рядов дислокационных петель;
- чередование рядов вакансионных петель с рядами, состоящими из междоузельных петель и выделений;
- чередование рядов междоузельных петель с рядами, содержащими выделения и вакансионные петли;

- чередование рядов вакансионных петель и зон с повышенной рекомбинацией, то есть практически бездефектных полос.

В рамках предлагаемой модели может быть объяснена и причина отсутствия радиационного упорядочения дислокационных петель при наличии высокой плотности исходных дислокаций (ХД) и механизм обеднения исходных выделений  $(Zr,Nb)_2Fe$  по железу в процессе облучения, т.к. высокая плотность исходных дислокаций подавляет пересыщение по вакансиям и таким образом ликвидирует условия необходимые для спинодального распада.

Следует отметить, что подобное разделение потоков точечных дефектов при расщеплении твердого раствора сплава 33Fe-66Cr-Al наблюдалось ранее в работе [4]. В этом сплаве при дозе облучения 100 с.н.а. были обнаружены распухшие и свободные от пор области размером ~500 нм. Распухание отдельных зон достигало 25 %. Распухшие области обогащались по железу и обеднялись по хрому, а области не подверженные распуханию, соответственно, обеднялись по железу (до 18%) и обогащались по хрому (до 82%). Такая существенная структурная и химическая неоднородность облученного сплава 33Fe-66Cr-Al в работе [4] также объяснялась тенденцией сплава к спинодальному распаду и действием эффекта Киркен-далла.

Очевидно, что материал с упорядоченной дислокационной структурой должен находиться в квазистационарном состоянии с повышенной рекомбинационной способностью, что приводит к повышению его радиационной стойкости.

### МАТЕРИАЛЫ С САМООРГАНИЗАЦИЕЙ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ

Наиболее изученным материалом данного класса является сталь X13N13MT2 в которой при облучении тяжелыми ионами наблюдается образование модулированной системы радиационно-индуцированной выделений  $Ni_3Ti$  (Рис. 2). Кардинальным образом фазовое состояние стали зависит от концентрации введенного титана (Рис. 3). При малой концентрации титана (до 0,8...1 мас.%) после облучения наблюдаются преимущественно карбиды I группы со сложной кристаллической структурой:  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  и двойной силицид, после облучения наблюдаются



Рис. 2. Структура стали X13N13, облученной до дозы 100 сн.а.

преимущественно карбиды I группы со сложной кристаллической структурой:  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  и двойной силицид, именуемый G-фазой. При концентрации титана больше 1 мас.% происходит выделение мелкодисперсной пластинчатой интерметаллидной фазы  $Ni_3Ti$  с ГПУ - решеткой и мелкодисперсные карбонитриды II группы -  $Ti(C,N)$  с простой кристаллической решеткой.

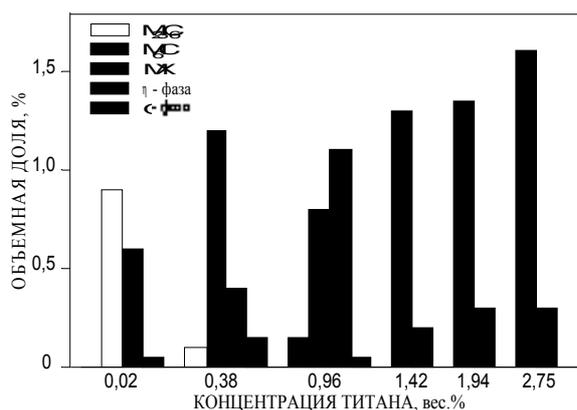


Рис. 3. Диаграмма фазового состава облученной стали X15N15M2T в зависимости от содержания Ti (ионы  $Cr^{3+}$ , 3 МэВ,  $T_{обл.} = 600^\circ C$ ,  $D_{обл.} = 150$  с.н.а.)

При дозе облучения 150 с.н.а. и температуре  $600^\circ C$  (в максимуме), распухание стали резко уменьшается по мере увеличения концентрации титана, причем оно практически становится равным нулю в стали содержащей 1,5 % мас. титана (до 0,8...1 мас.%).

По мере увеличения концентрации титана от 0.02 до 1.5 % мас. концентрация пор заметно уменьшается (~100 раз), а их размер уменьшается не столь сильно. Таким образом, уменьшение распухания при введении титана, главным образом, обусловлено снижением концентрации пор и в меньшей мере их размером. Это свидетельствует о затруднении в зарождении пор, т.е. об увеличении критического радиуса стабильной поры.

Очевидно, что наблюдаемому снижению распухания можно приписать хорошо известные механизмы:

-уменьшение фактора предпочтения посредством снижения дилатационных напряжений вблизи дислокации за счет образования "атмосфер" из-за большой энергии связи дислокация - атом титана;

-увеличение степени рекомбинации точечных дефектов обусловленное существованием сильного взаимодействия между атомом титана и вакансией ;

-снижение концентрации растворенных газов, являющихся стабилизатором зародышей пор;

-уменьшение пересыщенности по вакансиям вследствие захвата их мелкодисперсными выделениями TiX;

-стабилизация дислокационной структуры мелкодисперсными частицами вторых фаз и рядом других механизмов.

Однако, кроме всего перечисленного, обращает на себя внимание тот факт, что увеличение сопротивления распуханию коррелирует с происходящими при облучении фазовыми изменениями и подавляется в области существования мелкодисперсной пластинчатой фазы Ni<sub>3</sub>Ti. Подобная закономерность была установлена и в работе [6] где отмечен сам факт корреляции, но не дана его интерпретация. Нами предложен новый механизм влияния радиационно-индуцированной фазы Ni<sub>3</sub>Ti на уменьшение концентрации точечных дефектов. Структура, объем и характер сочленения с матрицей этой фазы таковы, что вызывают дополнительную рекомбинацию вакансий и межузлий [7]. Усиление рекомбинации точечных дефектов на "структурных порах" выделений Ni<sub>3</sub>Ti вызывает замедление увеличения плотности дислокаций на подстадии II и удлиняет инкубационный период распухания. Это и является причиной корреляции эволюции как дислокационной структуры так и радиационной пористости с областью существования η-фазы.

Таким образом, установлено, что сталь марки X13N13ME2 обладает повышенной радиационной стойкостью за счет усиления рекомбинационной способности разноименных точечных дефектов на структурных особенностях фазы Ni<sub>3</sub>Ti. Детально механизмы эволюции фазового состава и влияния облучения рассмотрены в работе [8].

Отметим, что подобного класса материалы можно создать на основе существующих сплавов за счет дополнительного их легирования, таким образом, что бы при облучении в них образовывались фазы имеющие определенные структурные особенности. К таким фазам можно отнести - Ni<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>5</sub>(Si, P)<sub>3</sub>, (Cr, Fe)<sub>2</sub>P, Cu<sub>3</sub>Al, Pd<sub>8</sub>W и т.п.

### **МАТЕРИАЛЫ С САМООРГАНИЗАЦИЕЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ**

Очевидно, что к рассматриваемому классу материалов следует отнести и материалы склонные к образованию решетки пор или склонные к их упорядочению. Это следует сделать по той причине, что в таких материалах наблюдается

насыщение распухания, т.е. эффективно усиливается рекомбинация разноименных точечных дефектов и таким образом, стабилизируются их радиационные свойства.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Показано, что можно выделить широкий класс материалов, в которых при облучении происходит самоорганизация структуры, приводящая к повышению их радиационной стойкости. Изучены особенности эволюции элементов структуры и фазового состава таких материалов как циркониевый сплав Э-635 и сталь X13N13MT2. Проанализированы механизмы усиления рекомбинации разноименных точечных дефектов при облучении в самоорганизующихся сплавах и указаны пути создания новых радиационно-стойких материалов с подобной структурой.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. В.В.Брык, И.М.Неклюдов. Эволюция центров рекомбинации точечных дефектов в сталях и сплавах при облучении // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 12-17 июня 2000 г., Алушта, Крым, с. 91- 92.
2. В.Ф.Зеленский, И.М.Неклюдов, Т.П.Черняева. Радиационные дефекты и распухание металлов // Киев: Наукова думка, 1988.
3. V.V.Bryk, V.N.Voyevodin, I.M.Neklyudov, A.N.Rakitskij. Microstructure investigation of Cr and Cr alloys irradiated with heavy ions // *Journal of Nuclear Materials*, 225 (1995) 146-153.
4. В.В.Брык, О.В.Бородин, В.Н.Воеводин, И.М.Неклюдов. Структурно-фазовые превращения в нержавеющей сталях при облучении // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999, т. 21, №6, с. 51-65.
5. В.В.Брык. Взаимозависимость эволюции дислокационной структуры и фазового состава при облучении аустенитной хромоникелевой стали // *Перспективные материалы*, 2000, №3.
6. D.J.Mazey, D.E.J. Bolster and W. Hanks. *British nuclear Energy Society*, V. 1, London, 1983, p. 9.
7. В.В.Брык, Б.В.Матвиенко, И.М.Неклюдов и др. Эволюция выделений η-фазы в аустенитной нержавеющей стали при облучении тяжелыми ионами. *Письма в ЖТФ*, т.11, вып.24, 1985
8. V.V.Bryk, V.N.Voyevodin, I.M.Neklyudov, O.V. Borodin. Microstructural evolution and radiation stability of steels and alloys // *Journal of Nuclear Materials*, 271&272 (1999) 290-295