

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛАХ

В.В.Брык, И.М.Неклюдов

ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина, e-mail: bryk@kipt.kharkov.ua

Робота присвячена аналізу особливостей формування дислокаційних структур, що самоорганізуються, у ГЩС-матеріалах, способу їхнього застосування для створення радіаційно-стійких матеріалів

Работа посвящена анализу особенностей формирования самоорганизующихся дислокационных структур в ГПУ-материалах, способу их применения для создания радиационно-стойких материалов

The article is dedicated to the analysis of features of formation of self-organizing dislocation frames in HCP structures, way of their application for creation of radiation-hardened materials.

ВВЕДЕНИЕ

Важность вопроса о закономерностях эволюции дислокационной структуры связана с той ролью, которую играют дислокации в процессах деградации свойств материалов при облучении. За 40 лет интенсивного изучения этого вопроса накоплен большой объем знаний, касающихся образования дислокационных петель, их эволюции и влияния исходных дислокаций на эволюцию развивающейся дислокационной структуры под облучением. В целом существует понимание процессов, приводящих к изменению дислокационной структуры в чистых металлах, сплавах и сталях. Установлены этапы эволюции дислокационной структуры, определены типы и векторы Бюргерса радиационно-индуцированных дислокационных петель, протекающие дислокационные реакции и т.п. Однако еще есть много вопросов и разночтений в поведении материалов со сложной кристаллической решеткой. Среди этих материалов основное место занимают материалы с гексагональной решеткой. Интерес к ним лежит не только в области фундаментальных знаний, но имеет и большое практическое значение, так как в число этих материалов входят цирконий и его сплавы – основные конструкционные материалы оболочек твэлов ядерных реакторов. В наиболее перспективных сплавах циркония нового поколения, обладающих пониженным радиационным ростом и ползучестью, наблюдаются аномалии в эволюции дислокационной структуры [1-4]. Кроме того, появляются новые радиационно-стойкие материалы, в которых при облучении происходит самопроизвольное образование структур, вызывающих повышение их рекомбинационной способности. Среди таких самоорганизующихся материалов можно выделить два типа. Первый – материалы с самоорганизующейся дислокационной структурой, второй – с самоорганизацией выделений вторичных радиационно-индуцированных фаз [5-6]. Ясно, что в таких материалах эволюция дислокационной структуры должна иметь свои особенности. Анализу таких особенностей и способу их примене-

ния для создания радиационно-стойких сплавов посвящена настоящая работа.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

Проанализируем имеющиеся сведения о поведении циркониевого сплава Э-635, легированного оловом, ниобием и железом. Одной из структурных особенностей, наблюдаемых в отожженном сплаве Э-635 при облучении, является одномерное упорядочение дислокационных петель с выстраиванием их в ряды вдоль кристаллографического направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Главными факторами, влияющими на упорядочение дислокационных петель в этом сплаве, являются концентрация в сплаве железа и плотность исходных дислокаций.

Примечательно, что выстраивание петель в ряды наблюдается уже при дозах 1...2 с.н.а., и чем выше концентрация железа, тем выраженнее степень упорядочения петель, в то время как в холоднодеформированном на 40 % сплаве Э-635 выстраивания дислокационных петель в ряды не наблюдалось даже до доз 40 с.н.а. [4].

Другой отличительной особенностью, характерной для данного сплава, является монотонное обеднение интерметаллидных выделений $(Zr,Nb)_3Fe$ по железу. При дозе 2...4 с.н.а. концентрация железа в выделениях составляла 25 ат.%, после 20 с.н.а. – 8 ат.%. При этом происходила трансформация интерметаллида $(Zr,Nb)_3Fe$ в $\beta-Nb$ -фазу. По нашему мнению, оба эти явления можно объяснить с единой точки зрения, учитывая 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 [7]. Эти условия можно выявить с помощью диаграммы состояния под облуче-

нием, отражающей только значения объемной (химической) свободной энергии (к сожалению, такие диаграммы, как правило, отсутствуют). 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. Принимая во внимание появление большого числа мелкодисперсных когерентных выделений при облучении материалов, спинодальный характер их зарождения вполне вероятен. Рассмотрим особенности 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 спинодальный, т.е. периодический характер, то и концентрация дефектов вследствие миграции будет иметь периодические пространственные колебания. Эти потоки будут самосогласованными, но для вакансий и междоузлий противоположно направленными. 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 по амплитуде концентрационная волна атомов олова. Этот процесс должен сопровождаться направленными в зоны увеличения концентрации олова потоками вакансий, так как вакансии являются не только носителями атомов, но и играют роль "третьего" элемента [8]. Очевидно, на встречу вакансионному потоку возникнет поток собственных атомов, состоящий, главным образом, из атомов железа - элемента наиболее быстро диффундирующего в растворе Zr-Nb-Fe. Возникнут обогащенные железом области. Железо же как под размерная примесь будет быстро вытесняться из гантельной конфигурации в междоузельное положение собственными атомами. Поэтому наряду с модулированными периодическими химическими неоднородностями будут самосогласованно возникать области, пересыщенные по междоузлиям и вакансиям, также 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 формироваться упорядоченная структура чередующихся вакансионных и междоузельных супердислокаций. В работе [9], где изучалась природа петель, образующих

"вельветов" контраст, было установлено, что ряды петель состоят преимущественно из вакансионных петель, между которыми расположены междоузельные петли. Как видим, предложенный механизм должен приводить именно к такого рода структурам. 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.

Нельзя забывать о диффузии различных комплексов дефектов, в том числе и *дефект-атом примеси*, образующихся при облучении, поэтому точная схема процесса будет выглядеть несколько сложнее, однако суть его от этого не изменится.

В рамках этой же модели может быть объяснена и причина отсутствия радиационного упорядочения дислокационных петель при наличии высокой плотности исходных дислокаций (ХД) и механизм обеднения выделений $(Zr,Nb)_3Fe$ по железу в процессе облучения. При наличии высокой плотности исходных дислокаций расстояние между ними будет меньше длины свободного пробега вакансии. Следовательно, на начальных стадиях облучения не будет возникать вакансионное пересыщение и не будет движущей силы для реализации спинодального распада. В дальнейшем в результате рекристаллизационных процессов будут возникать локальные места с более низкой плотностью дислокаций, в которых будут зарождаться дислокационные петли радиационного характера. Однако никакого упорядочения петель в этом случае ожидать не приходится. Очевидным становится и факт образования $\langle c \rangle$ -дислокаций при более низкой дозе в ХД материале по сравнению с отожденным.

Обеднение интерметаллидов $(Zr,Nb)_3Fe$ по железу с ростом дозы облучения, вероятно, связано с каскадным характером облучения. Если каскад образуется в приповерхностной области выделения, то вероятность конденсации быстро диффундирующих атомов Fe в прежнее положение значительно ниже, чем у медленно диффундирующих атомов, таких как Zr и Nb. Удаленные из выделений атомы Fe, в свою очередь, вступают в процесс расслоения твердого раствора, не имея возможности войти в химическую реакцию на границе другого выделения, так как характерные размеры межфазового пространства значительно больше длины спинодали. Очевидно, что уменьшение концентрации железа в выделениях $(Zr,Nb)_3Fe$ будет прогрессировать с увеличением дозы облучения. Это в конечном итоге и приводит к полиморфному превращению $(Zr,Nb)_3Fe \rightarrow \beta-Nb$.

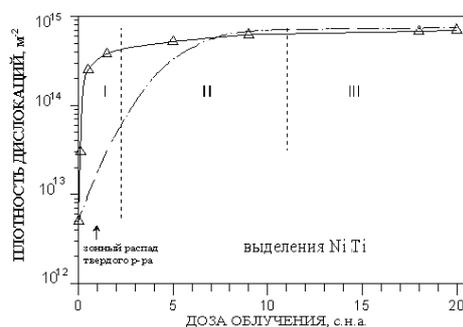
МАТЕРИАЛЫ С САМООРГАНИЗАЦИЕЙ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ

Вопрос о влиянии эволюции дислокационной структуры на распад твердого раствора и образование выделений вторых фаз, а тем более эволюции фазового состава на развитие дислокационной структуры весьма сложен и до конца не выяснен. Очевидно, что облучение как генератор вакансий и междоузлий оказывает существенное влияние как на первый элемент структуры, так и на второй. Причем каждый из этих процессов вполне ясен и имеет однозначное толкование. Так в аустенитных сталях вопросу об эволюции дислокационной структуры уделено очень большое внимание [10,11]. Установлено, что процесс эволюции дислокационной структуры с увеличением дозы облучения идет по общей схеме, характерной для всех ГЦК-материалов: кластеры межузельных атомов → дефектные петли Франка с вектором Бюргерса $a/3\langle 111 \rangle$ → совершенные петли $a/2\langle 110 \rangle$ → сегменты дислокаций + совершенные петли → дислокационная сетка. При этом суммарная плотность дислокаций в отожженном материале увеличивается по мере увеличения дозы до 10...20 с.н.а. С другой стороны, при облучении в результате радиационно-усиленной диффузии и радиационно-стимулированной сегрегации компонентов сплава увеличиваются возможности распада твердого раствора. Причем, если явление радиационно усиленной диффузии практически не изменяет равновесного состояния материала, а лишь способствует более быстрому достижению такого равновесия, то явление радиационно-стимулированной сегрегации изменяет структурно-фазовое состояние облученного материала независимо от исходного равновесного или неравновесного состояния. Эффект проявляется при любом начальном распределении примеси. Явление радиационно стимулированной сегрегации представляет собой типично кинетический процесс и проявляется при наличии в кристалле упорядоченных потоков точечных дефектов и при неодинаковом взаимодействии этих дефектов с различными компонентами сплава. Во многих случаях это вызывает сегрегацию элементов, образование или растворение выделений у стоков дефектов. Образование атмосферы из примесных атомов вокруг дислокаций как преференциальных стоков точечных дефектов, в свою очередь, может изменить их фактор предпочтения к межузлиям. Это приведет к изменению потоков точечных дефектов, а следовательно, повлияет и на радиационно-стимулированную сегрегацию. Таким образом, проявляется связь между дислокационной структурой и фазовой нестабильностью сплавов при облучении. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что могут быть и другие механизмы взаимосвязи между описываемыми эффектами. Например, образующиеся выделения сами могут эффективно влиять на величину потоков точечных дефектов к стокам, тем самым влияя в первую очередь на эволюцию дислокационной структуры.

Рассмотрим вопрос о том, как фазовый распад, приводящий к самоорганизации радиационно-индуцированных фаз, может влиять на эволюцию дислокационной структуры на примере аустенитной стали X13N13MT2, склонной к самоорганизации структуры под облучением.

Дислокационная структура. Облучение не приводит к качественным изменениям в эволюции дислокационной структуры, характерной для аустенитных нержавеющих сталей.

Основные этапы эволюции дислокационной структуры, происходящей в стали X13N13MT2 в процессе облучения высокоэнергетичными ионами хрома при температуре 635°С, представлены на рисунке.



Зависимость плотности дислокаций от дозы облучения в стали X13N13MT2 (▲) и AISI 316 (—)

Развитие дислокационной структуры в аустенитной нержавеющей стали X13N13MT2 хоть и является типичным для аустенитных нержавеющих сталей с низкой энергией дефекта упаковки, но имеет кинетическую аномалию. Однако увеличение плотности дислокаций на первых стадиях облучения происходит с более высокой скоростью, чем, например, в отожженной стали типа 316 (см. рисунок). В тоже время выход плотности дислокаций на стационарный уровень примерно соответствует по дозе для обеих сталей. Очевидно, что в этом случае можно говорить о двух стадиях выхода плотности дислокаций на стационар. Первая стадия - стадия ускоренного роста плотности дислокаций (стадия I) и вторая - стадия замедленного роста (стадия II) (см. рисунок). Длительность стадии I составляет 2...3 с.н.а., а стадия II находится в пределах от 2...3 до 15...20 с.н.а.

Заметим, что обе выявленные стадии в плотную связаны с происходящими изменениями в фазовом составе стали, - с распадом твердого раствора, приводящего к образованию предвыделений на стадии I, и ростом обособившихся выделений интерметаллидной фазы Ni₃Ti на стадии II. Зарождающаяся фаза является радиационно-индуцированной, т.е. образуется в условиях значительного пересыщения по вакансиям. Кроме того, зарождение фазы идет по спинодальному механизму, протекание которого невозможно без вакансионного пересыщения. Более того, вакансии влияют не только на кинетику про-

цесса через коэффициент диффузии. Может быть существенным участие вакансий в зонном распаде как "третьего" элемента, способствующего уменьшению критического размера зародышей и увеличению их стабильности, или способствовать спиноподобному механизму распада, например, приближая упругую (или реальную) спиноподобную к химической. В таких условиях выделения становятся дополнительным вакансионным стоком, что приводит к возрастанию концентрации междоузлий в матричном пространстве, устремляющихся впоследствии на дислокации. Дополнительный поток междоузлий на дислокации является причиной увеличения скорости роста их плотности, что и приводит к появлению стадии I - стадии ускоренного роста плотности дислокаций.

Замедление скорости роста плотности дислокаций свидетельствует о начале действия нового дополнительного механизма и/или об исключении действия прежнего. Учитывая, что начало обособления фазы Ni_3Ti совпадает с началом периода резкого замедления скорости роста плотности дислокаций, можно предположить, что это связано с исключением действия механизма поглощения вакансий при зонном распаде, поддерживающего восходящую диффузию и контролирующего первую стадию. Кроме того, замедление скорости роста плотности дислокаций свидетельствует об усилении рекомбинации разноименных точечных дефектов и, следовательно, уменьшении потока междоузельных атомов на дислокации. В данных условиях это можно связать с зародившимися выделениями η -фазы. Учитывая строение фазы, описанное нами ранее в работе [12], можно предположить, что имеющиеся внутри нее пустоты могут служить рекомбинационными центрами переменной полярности, попеременно захватывая то междоузлие, то вакансию. Теоретическое обоснование предложенного механизма дано в работе [13], где рассмотрен случай, в котором равновесные концентрации, коэффициенты диффузии точечных дефектов и константа скорости рекомбинации в выделении сильно отличаются от матричных. Показано, что из-за сильного отличия свойств выделения и матрицы, несмотря на малую объемную долю когерентных выделений, эффективный коэффициент рекомбинации при типичных температурах облучения может превосходить коэффициент рекомбинации в матрице. То есть концентрации точечных дефектов в сплаве, содержащем когерентные выделения, могут быть значительно ниже, чем в сплаве без выделений. Естественно, что процессы зарождения и роста комплексов дефектов будут при этом подавлены, причем наибольший эффект должен наблюдаться при отрицательном размерном несоответствии и

$$E_F^p < E_F^m,$$

где E_F^p и E_F^m - энергия образования пары Френкеля в выделении и матрице соответственно.

Таким образом, говоря о влиянии эволюции дислокационной структуры на распад твердого раствора с образованием выделений вторых фаз и эволюции фазового состава на развитие дислокаци-

онной структуры, можно заключить, что оба эти процесса взаимосвязаны и имеют сильные обратные связи. В особенности эти процессы сильно и наиболее наглядно выражены в сплавах, которым свойственен зонный распад. В таких сплавах вначале облучения плотность дислокаций растет значительно быстрее, чем в традиционных коммерческих сталях аустенитного класса. Этот период весьма короток и затрагивает только стадию расслоения твердого раствора с образованием зон Гинье-Престона. То есть сам характер распада твердого раствора влияет непосредственно на кинетику процесса эволюции дислокационной структуры, не изменяя ее качественно. Качественное же изменение эволюции дислокационной структуры зависит от свойств самого материала, и влияние на нее оказывает скорее энергия дефекта упаковки, зависящая от первоначального легирования и изменяющаяся в процессе облучения вследствие выноса легирующих элементов из твердого раствора.

В заключение можно отметить, что в обоих рассмотренных случаях существует тесная взаимосвязь между процессами эволюции дислокационной структуры и фазового состава под облучением. Существует сильная зависимость этих процессов от состава, исходной структуры и условий облучения (температура, доза, скорость создания смещений). Выявленные закономерности в эволюции структурно-фазового состояния можно использовать при создании радиационно-стойких самоорганизующихся материалов.

Авторы выражают благодарность О.В. Бородину за помощь в обсуждении результатов и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. Механизмы структурно-фазовых превращений под облучением в сплавах с ГЦК структурой // *Тезисы докладов Международной конференции "Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов"*, Санкт-Петербург, сентябрь, 1994.
2. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов, О.В. Бородин А.С. Бакай, А.А. Туркин. Эволюция структурно-фазовых состояний циркониевых сплавов под облучением // *Труды конференции "Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике"*, 14-19 июня 1999г., г.Алушта, Крым, с. 119-120
3. В.И. Шишов, А.В. Никулина, А.В. Целищев, М.М. Перегуд, В.А. Маркелов Радиационно-индуцированный рост и изменения микроструктуры в циркониевых сплавах под действием нейтронного облучения // *Труды конференции "Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике"* 14-19 июня 1999г., г.Алушта, Крым, с.122.
4. N.V. Nikulina, V.N. Shishov, M.M. Peregud, A.V. Tselishev, V.K. Shamardin, G.P. Kobylansky. Irradiation Induced Growth and Microstructure Evolution of Zr-1.2Sn-1Nb-0.4Fe Under Neutron Irradiation to High Doses: // *18-th International Symposium, ASTM STP 1325*. 1999, p.1045-1061.
5. О.В. Бородин, В.В. Брык, В.Н. Воеводин, И.М. Не-

- клюдов. Механизмы изменения микроструктуры и фазовых превращений в сплаве Zr-1.3Sn-1Nb-Fe при реакторном облучении. // *Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 12-17 июня 2000 г., Алушта, Крым*, с. 156-158.
6. Бородин О.В., Брык В.В., Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Структурно-фазовые превращения в нержавеющей сталях при облучении. *Металлофизика и новейшие технологии*. 1999, т. 21, №6, с. 51-65.
7. А.С.Бакай, А.А.Туркин. Фазовая стабильность бинарных сплавов под облучением // *ФММ*. 1991, т.3, с.67-76.
8. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов*. М.: «Атомиздат», 1978, с. 352.
9. P.M.Kelly, R.G.Blak and A.Jonstons // *J.Nucl.Mater.* 1976, v.59, p.307.
10. В.Ф.Зеленский, И.М.Неклюдов, Т.П.Черняева *Радиационные дефекты и распухание металлов*. Киев: «Наук. Думка». 1988, 296с.
11. И.М. Неклюдов, Б.В. Матвиенко, В.Н. Воеводин, В.В. Брык // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1983, вып. 5(28), с. 12-21.
12. В.В.Брык, В.Ф.Зеленский, Н.М.Кирюхин, Б.В.Матвиенко, И.М.Неклюдов. Кинетика эволюции выделений η-фазы в аустенитной нержавеющей стали при облучении тяжелыми ионами // *Доклады АН УССР. Серия А: Физ.-мат. и техн. науки*. 1987, № 10, с.74-77.
13. А.С.Бакай, А.А. Туркин. *О влиянии выделений вторых фаз на порообразование в сплавах под облучением*: Препринт ХФТИ 92-44, Харьков, 1992, 22с.