

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ ЧАСТИЦ В ДУО ФЕРРИТОМАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЯХ

*В.Н. Воеводин, В.И. Карась, А.О. Комаров, Ю.Э. Куприянова,
Н.Н. Пилипенко мл., Б.А. Шиляев*

*Национальный научный центра «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: npilipenko@kipt.kharkov.ua

Развитие инновационных ядерно-энергетических технологий требует обширных исследований для создания материалов, способных противостоять жестким радиационным условиям (высокой температуре, интенсивным потокам быстрых нейтронов, коррозии) и обеспечить требуемый эксплуатационный ресурс (более 60 лет). Развитие и создание дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) ферритомартенситных (ФМ) сталей, получаемых методом механического сплавления (МА) порошков Fe, Cr, W, Ti и наноразмерных гранул (20 нм) тугоплавких оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 и др), позволяют надеяться на увеличение радиационного ресурса изготовленных элементов конструкций до 200 смещений на атом (сна). При исследовании микроструктуры МА/ДУО/ФМ-сталей оболочек твэлов реактора на быстрых нейтронах, облученных дозой примерно до 160 сна, обнаружено уменьшение плотности, размера, объемной доли и элементного состава оксидных дисперсионных частиц, обеспечивающих длительность инкубационного периода вакансионного распухания, размерную стабильность элементов конструкций и увеличение эксплуатационного их ресурса. В работе рассматриваются механизмы радиационного растворения оксидных частиц и изменение их элементного состава в процессе облучения. Процессы эволюции радиационной микроструктуры при высокодозном облучении рассматриваются с позиций динамической неустойчивости, самоорганизации и перестройки структуры в нелинейных радиационных процессах.

ВВЕДЕНИЕ

Образование вакансионных пор и вакансионное распухание металлов и сплавов можно считать наиболее важными явлениями в радиационном материаловедении. Это приводит к макроскопическому изменению размеров и формы элементов конструкций активных зон ядерных реакторов и снижает ресурс эксплуатации. Существует общее представление, что вакансионное распухание происходит из-за избыточной концентрации вакансий по отношению к термически равновесной их концентрации, причём в увеличении их концентрации существенную роль играют инертные газы, в основном, гелий, который стабилизирует состояние и снижает подвижность их миграции на стоки [1].

Образованные в процессах баллистических смещений атомов из узлов кристаллической решетки металлов и сплавов при облучении ядерными частицами вакансии и смещенные в межузельное пространство атомы обладают естественной тенденцией к образованию трехмерных скоплений (кластеров) еще до начала какой-либо миграции дефектов. Скорость образования таких скоплений примерно в 10 раз ниже скорости образования первично выбитых атомов (ПВА). Процесс накопления дефектов – вакансий и выбитых в межузельное пространство кристаллической решетки атомов – определяется конкуренцией между скоростью их возникновения и скоростью их миграции на насыщаемые стоки (атомы примесей, легирующие сверхразмерные атомы) и на ненасыщаемые (линии дислокаций, границы зерен). Скорость образования вакансий и выбитых атомов пропорциональна плотности потока частиц излучения (скорости набора дозы, сна/с); скорость миграции этих дефектов зависит от природы облу-

чаемого материала конструкции, его термомеханической обработки (мощности ненасыщаемых стоков), температуры облучения и пропорциональна произведению коэффициента диффузии D на мощность стоков S (т.е. $D \cdot S$).

В свою очередь, скопления точечных дефектов в процессе облучения становятся радиационно-образованными стоками для точечных дефектов, конкурирующих с ненасыщаемыми стоками (границами зерен, дислокациями), образованными при штатной обработке материала элемента конструкции активной зоны ядерного реактора.

Обширные экспериментальные данные свидетельствуют, что установившаяся скорость вакансионного распухания не зависит от состава сплавов, термообработки, содержания примесей и температуры в диапазоне рабочих температур активных зон реакторов на быстрых нейтронах. В противоположность этому длительность переходного периода низкого уровня распухания, предшествующего установившемуся режиму высокой скорости вакансионного распухания, сильно зависит от вышеперечисленных материальных и радиационных параметров. Особого внимания заслуживает область перехода от инкубационного периода вакансионного распухания к линейному режиму высокой скорости распухания ($\Delta V/V$ /сна, которая связана с формированием радиационной микроструктуры – радиационных стоков, образуемых точечными дефектами и конкурирующих с ненасыщаемыми стоками.

Эволюция радиационной микроструктуры определяет время облучения (или дозу, сна) инкубационного периода до начала линейного режима вакансионного распухания, связанных с установлением паритета между мощностью ненасыщаемых и радиационных стоков точечных дефектов и формиро-

ванием равновесной концентрации вакансионных кластеров.

Увеличение инкубационного периода вакансионного распухания достигалось диспергированием в сплавы сверхразмерных атомов (Ti, Nb, Al), которые формируют дисперсно-распределенные насыщаемые стоки вакансий, препятствующие образованию зародышей вакансионных пор и уменьшающие скорость их развития. Это позволило увеличить длительность инкубационного периода до интегральной дозы ≤ 125 сна [2].

Дальнейшее увеличение инкубационного периода вакансионного распухания, связано с использованием неупрочнённых феррито-мартенситных сталей, обнаруживших более высокое сопротивление вакансионному распуханию, связанному с геометрией и свойствами кристаллической ОЦК-матрицы и зависящему от основных параметров матричных радиационных дефектов [3]. «Рыхлая» ОЦК кристаллическая решетка ферритомартенситных сталей (координационное число – количество ближайших соседей – $K = 8$) более устойчива, обладает высокой энтропией S по сравнению с ГЦК-структурой аустенитных сталей ($K=12$), имеющей низкую энтальпию H и более высокий термодинамический потенциал G при данной температуре T (энтальпия системы характеризует изменение ее внутренней энергии при изменении агрегатного состояния под внешним воздействием). Переходные металлы с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками еще до конца не изучены. Например, ГЦК-структуру можно получить, укладывая шарики-атомы в коробку. ОЦК-структуру так получить нельзя – отношение объема частиц в ячейке к ее объему составляет 0,68, а для ГЦК – 0,74, и это определяет конфигурацию матричных радиационных дефектов. В связи с этим можно полагать, что различие кристаллических структур материалов с ОЦК- и ГЦК-решетками приводит к различной структуре каскадной зоны смещенных атомов, разделенной на субкаскады [4].

Уровень распухания неупрочненных ферритомартенситных сталей при облучении нейтронами дозой 125 сна ($-0,36\% \leq \Delta V/V \leq 0,56\%$ при $t_{обл} = 425$ °C и $0,29\% \leq \Delta V/V \leq 1,76\%$ при $t_{обл} = 540$ °C) значительно ниже, чем у аустенитных нержавеющей сталей ($12,36\% \leq \Delta V/V \leq 49,79\%$ при $t_{обл} = 425$ °C и $2,0\% \leq \Delta V/V \leq 17,9\%$ при $t_{обл} = 540$ °C) [5]; для использования их в качестве материалов структур активных зон будущих реакторов деления, синтеза и подкритических управляемых ускорителями систем (ADS) необходимо сохранить этот уровень вакансионного распухания при дозе облучения примерно 200 сна.

Для уменьшения уровня распухания ферритомартенситных сталей было предложено использовать радиационно-стойкие оксидные соединения Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 в виде гранул размером 10...20 нм с плотностью порядка 10^{22} м^{-3} в качестве стоков точечных дефектов, дисперсно-распределённых в материале зёрен. Примером является MA/ODS/FM сталь EUROFER 97, полученная методом механического сплавления (МА) порошков Fe, Cr и гранул Y_2O_3 и TiO_2 с добавками W и Nb [6].

К настоящему времени известны результаты облучения дозой 200 сна упрочнённых оксидами иттрия и титана ферритомартенситных сталей MA956 и MA957 быстрыми нейтронами (реактор FFTF, $E_n > 0,1$ МэВ, скорость набора дозы $4 \cdot 10^{-6}$ сна/с, $\Delta V/V < 2\%$) [7] и ионами Ni с энергией 4 МэВ (скорость набора дозы $2 \cdot 10^{-3}$ сна/с, $\Delta V/V < 0,1\%$ при дозе 150 сна) [8].

Низкий уровень вакансионного распухания MA/ODS/FM сталей приписывают высокой плотности оксидных частиц, являющихся местами захвата и аннигиляции точечных дефектов.

Стабильность оксидных частиц имеет особое значение при использовании дисперсно-упрочнённых ферритомартенситных сталей для элементов конструкций активных зон ядерно-энергетических установок. Однако при облучении упрочнённых оксидами иттрия и титана ферритной стали ДУ ($Fe-13Cr-1,5Mo+1TiO_2+0,5Y_2O_3$) быстрыми нейтронами в активной зоне реактора Феникс дозой 81 сна обнаружено растворение оксидных частиц: мелкие оксидные частицы размером < 20 нм исчезают, а крупные частицы от 50 нм до 1 мкм уменьшаются, и вокруг них образуется гало из продуктов их растворения. Изучение микроструктуры показало, что радиационная эволюция оксидных частиц состоит из четырёх этапов [9]:

- 1 - границы раздела оксидных частиц и матрицы стали становятся неоднородными;
- 2 - однородное распределение мельчайших оксидных частиц (< 20 нм) исчезает при облучении дозой > 60 сна;
- 3 - вокруг крупных оксидных частиц возникает гало из мелких оксидных частиц, ширина которого возрастает с увеличением дозы облучения;
- 4 химический состав оксидов изменяется.

Возникшее в результате радиационной эволюции микроструктуры гетерогенное распределение оксидных частиц с разрушенными границами их раздела с матрицей может привести к охрупчиванию стали. Этому способствует и потеря пластичности, которая возникает в результате образования периодических флуктуаций концентрации хрома (т.е. α -фазы), ушедшего из матрицы стали в результате развития каскадов смещений, и пространственной нестабильности концентрации точечных дефектов.

Чтобы понять механизмы радиационного растворения оксидных частиц, были подвергнуты облучению быстрыми нейтронами деления (реактор Феникс), ионами гелия (1 кэВ и 1 МэВ), электронами (1,0 и 1,2 МэВ) и тяжёлыми ионами Ag (300 кэВ) и Xe (92 МэВ) стали ДУ, EM10 ($Fe-9Cr-1Mo+Y_2O_3$) и EM10 ($Fe-9Cr-1Mo+MgO$). Реакция оксидных частиц на облучение частицами различной природы и энергии была различной. Облучение электронами привело к наиболее значительному уменьшению радиуса ДУО-частиц, пропорциональному увеличению дозы облучения. Авторы не смогли объяснить причину изменения химического состава ДУО-частиц при низкодозовом облучении и такую разную их реакцию. Разупорядочение структуры ДУО-частиц и интенсивность их растворения электронами значительно превосходят по интенсивности ана-

логичные процессы под воздействием нейтронов и тяжёлых ионов.

Основными параметрами при расчетах радиационного растворения ДУО-частиц в баллистическом процессе смещения атомов энергетическими частицами излучений различной природы и энергии являются энергетические спектры ПВА и пороговая энергия смещений E_d атомов облучаемого материала (табл. 1).

Электроны с энергией 1 МэВ (релятивистский параметр $\beta = v/c = 0,94108$) генерируют в баллистическом процессе смещений энергетический спектр ПВА

$$\sigma_{op}(E_e) = 4\pi(Ze^2/2m_e v^2)^2(1-\beta^2)T_{max}/T,$$

с максимальной энергией (см. табл. 1)

$$T_{max} \approx E_e(E_e + 2m_e c^2)/Mc^2,$$

где $\sigma_{др}(E_e)$ – релятивистское сечение передачи энергии электроном атомному ядру с массой M . Каскадная функция Кинчина-Пиза $\nu(T) = T/E_d$ определяет среднее количество атомов облучаемой среды, смещённых ПВА с энергией T без потерь их энергии на

торможение. Образованные электронами ПВА с энергией T_{max} могут привести к единичным смещениям (не более 4), что свидетельствует об образовании отдельных точечных дефектов, а не каскадной зоны смещений.

Для образования структурных повреждений в твёрдых телах в баллистическом процессе смещения электрона необходимо иметь энергию $E_e \geq m_e c^2 = 0,511$ МэВ, поскольку электроны обладают малой массой ($m_e = 5,486 \cdot 10^{-4}$ а.е.м.). Такая высокая энергия позволяет электрону проникнуть через электронные оболочки атомов, а в расчетах – пренебречь экранированием атомного ядра атомными электронами. В процессе проникновения через атомные электронные оболочки бомбардирующий электрон взаимодействует с электронами оболочки атома, что приводит к разрыву валентных связей и нарушению структуры соединения. Поэтому баллистический процесс столкновений частиц разной природы с атомами ДУО-частиц не может быть ответственным за обнаруженные различия в реакции оксидных частиц.

Таблица 1

Пороговые энергии смещений E_d атомов ДУО-частиц и максимальные энергии ПВА при облучении нейтронами, ионами (He и Ar), и электронами

Материал	Атом	E_d , эВ	Максимальная энергия ПВА, кэВ			
			Нейтроны $E_n=1$ МэВ	Ионы He $E_\alpha=1$ МэВ	Ионы Ar $E=300$ кэВ	Электроны $E_e=1$ МэВ
MgO	Mg	55	152	485	282	0,179
	O	55	221	640	245	0,271
Al ₂ O ₃	Al	20	138	450	289	0,161
	O	50	221	640	245	0,271
TiO ₂	Ti	30	80	285	298	0,091
	O	40	221	-	245	0,271
Y ₂ O ₃	Y	57	44	165	257	0,049
	O	57	221	640	245	0,271

МЕХАНИЗМЫ РАСТВОРЕНИЯ ДУО-ЧАСТИЦ

Облучение сталей и сплавов частицами различной природы и энергии является эффективным инструментом изучения их радиационной стойкости и сопротивления внешнему радиационному воздействию. Мера уровня радиационного воздействия излучения – это количество смещённых атомов в расчёте на один атом облучаемой стали или сплава. Физическая основа этой меры – ядерные и кулоновские взаимодействия бомбардирующей частицы с ядрами атомов облучаемого вещества.

В отличие от металлов и сплавов, оксидные частицы представляют собой неметаллические сложные соединения атомов различной природы, связанных ковалентно. В ковалентных соединениях отсутствуют свободные несвязанные электроны; этим они отличаются от металлов. Химическая связь атомов в молекуле ковалентного соединения образуется в результате перегруппиров-

ки электронов, составляющих молекулу атомов, с передачей одного или более электронов от одного атома к другому и смещения электронов к одному из атомов с образованием общей для них электронной пары. Способность атомов, находящихся в составе устойчивой молекулы, к присоединению или отдаче электронов характеризуется величиной электроотрицательности [10]. В зависимости от соотношения величин электроотрицательности атомов электронная пара может находиться полностью у одного из атомов (ионная связь) или принадлежать им обоим в одинаковой степени (неполярная связь). Различная электроотрицательность атомов в молекуле приводит к примеси ионной связи. Ионная связь в чистом виде может образоваться только между атомами элементов, сильно различающихся по своей электроотрицательности [11].

Строение молекул изображается структурной валентной схемой (черта – единица валентности) (рис. 1).

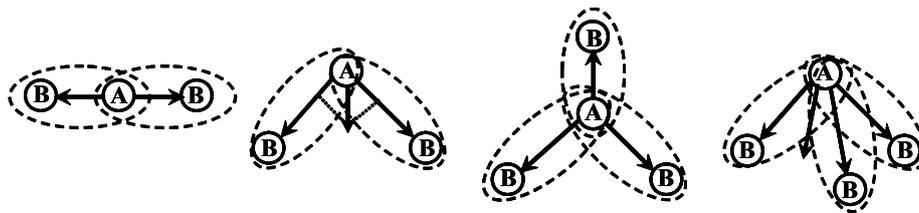


Рис. 1. Структурные схемы молекул с ковалентной связью

Процесс воздействия излучений на ковалентные соединения состоит из нескольких этапов (рис. 2).

1. Ударная ионизация атомов материала вдоль трека облучающей частицы с выбиванием первичных электронов.

2. Вторичная ионизация атомов материала первичными электронами с образованием вторичных электронов (δ -электронов). Количество случаев вторичной ионизации намного больше случаев первичной ионизации, но величина кинетической энергии вторичных электронов меньше (рис. 3). Основная часть электронов обладает энергией ≤ 6 эВ. Таким образом, одна ионизирующая частица может обра-

зывать от 10^4 до 10^5 вторичных электронов. Такое явление называется «кулоновским взрывом».

3. Возбуждение вторичными электронами высоких электронных и вибрационных состояний молекул (рис. 4).

4. Распад возбужденных состояний молекул на молекулярные фрагменты, ионы и радикалы с определенной кинетической энергией (период полураспада $\approx 10^{-8}$ с).

Трек бомбардирующей частицы растворяется за время 10^{-17} с, и продукты радиолиты диффундируют в окружающее вещество. Химическое равновесие достигается в пределах 10^{-6} с.

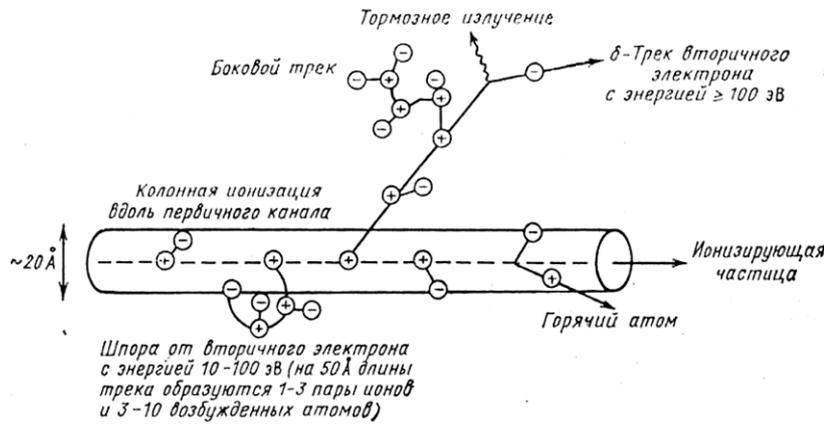


Рис. 2. Трек, образованный ионизирующей частицей в конденсированном веществе. Расстояние между ионными парами, образованными вдоль трека, равно около 10^4 Å для γ -квантов, $(1...5) \cdot 10^3$ Å для быстрых электронов и около 10 Å для медленных электронов (~ 10 эВ) и α -частиц. На каждую пару ионов образуется также несколько возбужденных атомов

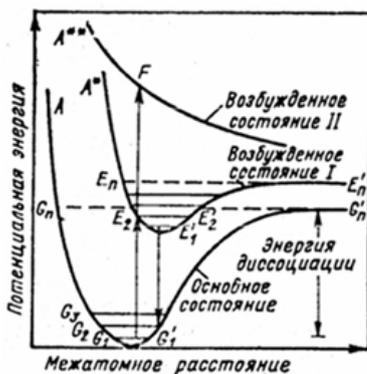


Рис. 3. Распределение вторичных электронов по энергии (энергия первичного электрона 1 МэВ)

Все заряженные частицы при движении в веществе теряют энергию, передавая ее атомам и молекулам облучаемого вещества в различных процессах:

- ионизации и возбуждения электронных оболочек атомов среды;



Рис. 4. Диаграмма потенциальной энергии двухатомной молекулы для различных возбужденных состояний

- ядерного торможения (при столкновениях) и перезарядке;
 - радиационного торможения с образованием тормозного излучения;
 - поляризации атомов вблизи траектории движения частицы в веществе.

Первые два процесса – основные при облучении веществ тяжелыми ядерными частицами.

Нейтроны и γ -кванты, не имеющие заряда являются косвенно ионизирующими частицами: ионизация происходит продуктами их взаимодействия с веществом.

Удельная ионизация бомбардирующих частиц возрастает с увеличением заряда бомбардирующего иона и уменьшается с увеличением энергии иона (рис. 5).

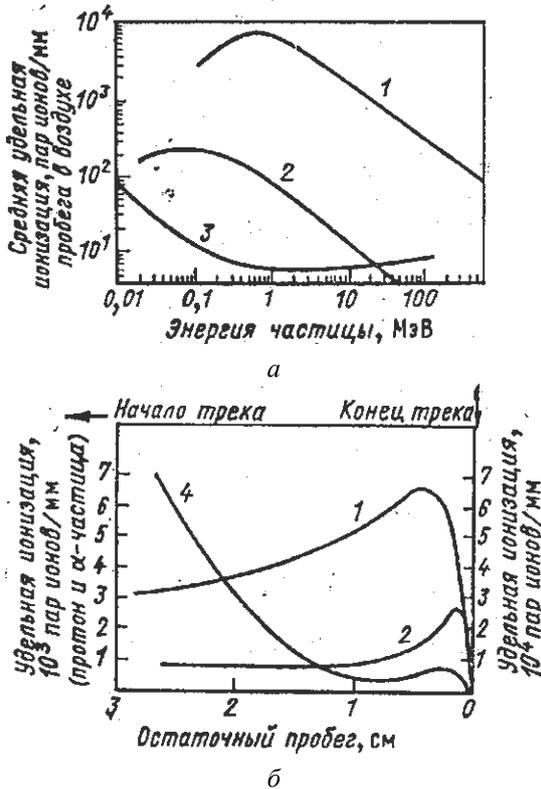


Рис. 5. Зависимости средней удельной ионизации от максимальной энергии частицы (а) и удельной ионизации от остаточной энергии частицы (б) при стандартных температуре и давлении:

1 – α -частица; 2 – протон; 3 – электрон; 4 – типичный осколок деления

Бомбардирующие частицы в зависимости от заряда, массы и энергии создают различную плотность ионизированных атомов и молекул при движении в треке в облучаемом материале, образуя свободные электроны различной энергии.

Полная линейная передача энергии бомбардирующими электронами определяется линейной передачей энергии на возбуждение L_{ex} и линейной передачей энергии на ионизацию L_i атомов и молекул (рис. 6):

$$L = L_{ex} + L_i$$

Вклад передачи энергии на возбуждение становится определяющим при энергии электронов $E_e < 1 \text{ кэВ}$ (~80...90 %).

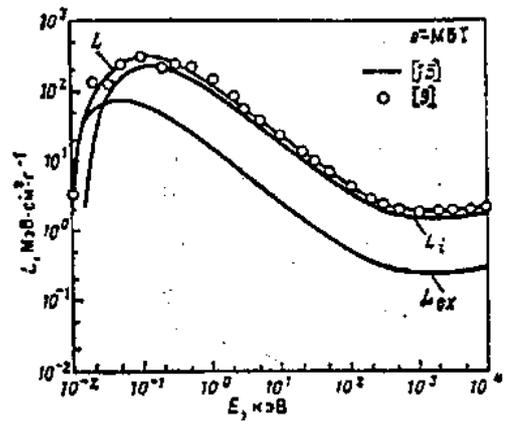
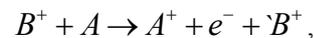


Рис. 6. Зависимость величины L и ее величины от энергии электрона для H_2O и тканезквивалентных сред

Полная величина передачи энергии L тяжелыми заряженными частицами облучаемому веществу состоит из передачи энергии L_n в упругих ядерных столкновениях атомами облучаемого вещества и передачи энергии L_e валентным электронам атомов и молекул этого вещества в процессах ионизации и возбуждения:

$$L = L_n + L_e$$

В металлах валентные электроны свободны, и потери энергии тяжелой заряженной частицей на возбуждение электронов происходят непрерывно при движении ее в веществе при любых энергиях [12]. Но энергия, передаваемая бомбардирующими заряженными частицами электронам в металлах, не приводит к изменению структуры, а превращается в тепло. В керамических материалах свободные электроны отсутствуют, и процесс ионизации и возбуждения происходит при взаимодействии заряженной частицы с орбитальными электронами атомов, осуществляющих их связи в молекулах. При этом происходит разрыв валентных связей, нарушается структура соединения, и часть энергии взаимодействия идет на изменение внутренней энергии атомов. Этот процесс называется ударной ионизацией. Наиболее вероятным процессом является однократная ударная ионизация:



где B^+ - бомбардирующая заряженная частица, передавшая часть своей энергии электрону e^- и атому

A^+ . Вклад в процессы ионизации внутренних электронных оболочек атомов облучаемого материала значительно ниже (рис. 7) [13]. Сечения процесса двукратной ионизации атомов и молекул бомбардирующей заряженной частицей значительно ниже, чем сечения однократной ионизации (рис. 8). Поэтому теоретический расчет процесса ударной ионизации и ионизационных потерь энергии бомбардирующей заряженной частицей осуществляется в рамках теории парных (бинарных) взаимодействий [14] и реализуется с помощью ЭВМ.

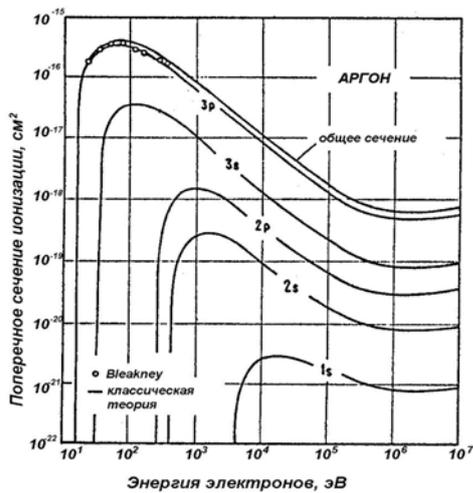


Рис. 7. Поперечные сечения ионизации различных оболочек атома Ar и полное сечение ионизации электронами в зависимости от их энергии

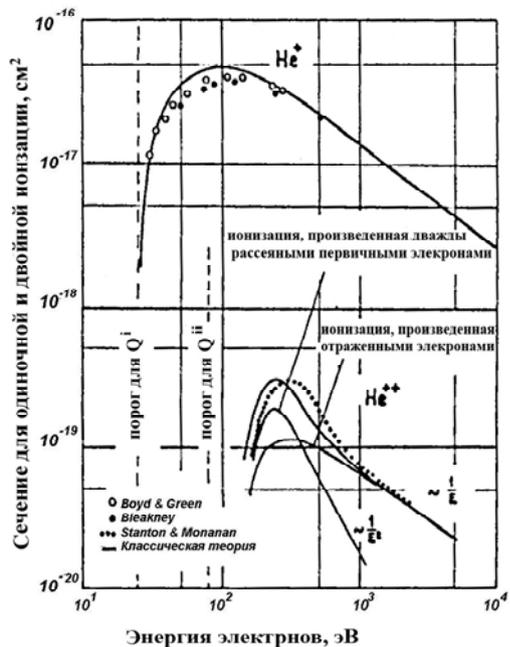


Рис. 8. Поперечные сечения однократной и двукратной ионизаций атома He электронами

Процессы ионизации и возбуждения атомов и молекул зависят от соотношения скоростей бомбардирующих заряженных частиц и электронов на оболочках атомов облучаемого материала (рис. 9). Потери энергии заряженной частицы в среде облучения при высоких энергиях (для тяжелых ионов $\approx 10^3$ МэВ) определяют процессы ионизации и возбуждения электронов атомных оболочек (скорость частицы значительно выше скорости атомных электронов), расход энергии на эти процессы в 10^3 раз выше потерь ее энергии на все другие виды взаимодействий.

При скорости иона, сравнимой со скоростью валентных электронов атомов облучаемой среды ($\approx 10^8$ см/с), в потери его энергии начинают вносить вклад упругие соударения с атомами среды облуче-

ния (это так называемые «ядерные торможения» [13]). С понижением энергии его ионизационные потери уменьшаются. Когда скорость иона в среде облучения достигает примерно скорости электрона на К-оболочке атома среды облучения ($v_e = \sqrt{e^2/m_e R} \approx 1,6 \cdot 10^8$ см/с), то ион начинает захватывать электроны (происходит перезарядка иона), становится нейтральным, теряет свою ионизирующую способность и образует область локальных смещений атомов среды, называемую термическим пиком. Зависимость сечения перезарядки от относительной скорости движущегося в среде иона (бомбардирующего иона или смещенного атома) имеет резонансный характер, максимум сечения соответствует скорости иона в диапазоне $0,7 \dots 2,0 \cdot 10^8$ см/с и зависит от периметра $a \cdot \Delta E/h\nu$ (где a – размер ионизируемой частицы; ΔE – изменение внутренней энергии; h – постоянная Планка) [15,16]. На рис. 10 приведены зависимости ионизационных потерь энергии тяжелыми бомбардирующими ионами различного атомного номера Z и их энергии и образуемые ими смещения атомов в облучаемой среде в единицах сна на различной глубине их траектории в материале сложного состава (Ti_3SiC_2 [16]).

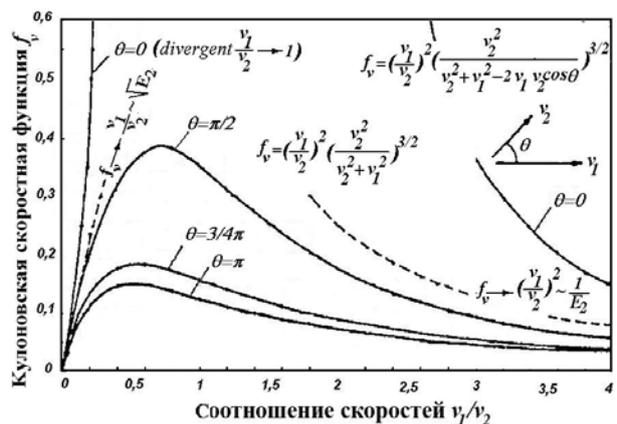


Рис. 9. Кулоновская скоростная функция f_v , определяющая базовую зависимость процессов обмена энергией двух сталкивающихся частиц от соотношения их скоростей (v_1 – скорость орбитального электрона, θ – угол между векторами скоростей сталкивающихся частиц) [14]

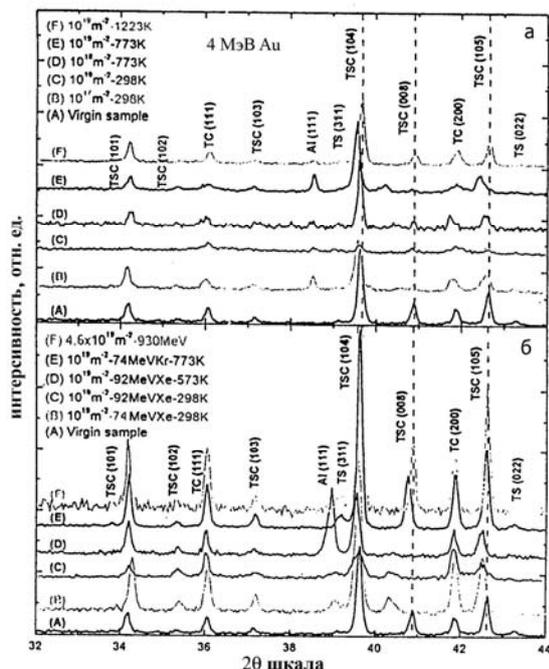
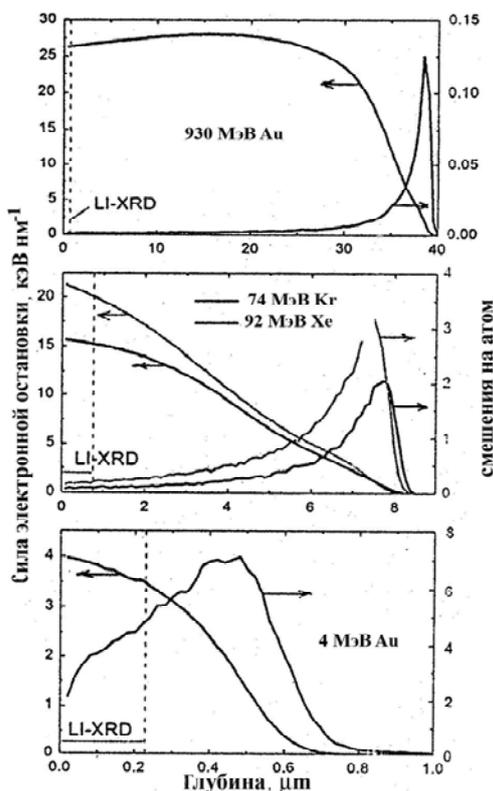
Пунктирной линией на этом рисунке обозначена толщина образцов, исследуемых методом низкоугловой дифракции рентгеновских лучей (LI-XRD), результаты которой представлены на рис.11. Сравнение дифрактограмм обнаруживает изменение структуры облученного материала, причём уровень этого повреждения уменьшается с увеличением скорости иона в последовательности $\text{Au}(4\text{МэВ}) \rightarrow \text{Xe}(92\text{МэВ}) \rightarrow \text{Kr}(74\text{МэВ})$ (табл. 2).

Облучение образцов ионами Хе с энергией 930 МэВ дозой $4,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² практически не изменило структуры материала.

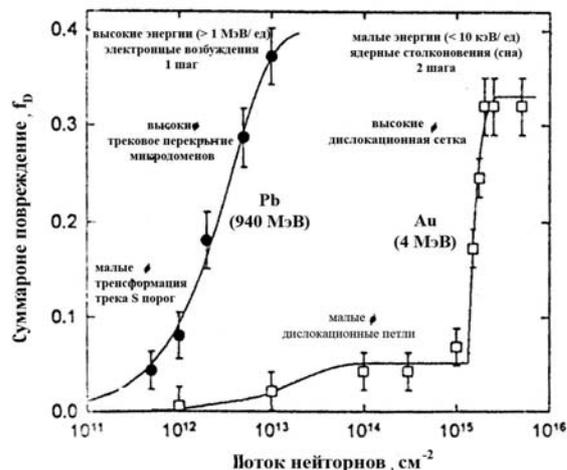
Таблица 2

Энергии бомбардирующих ионов
и их скорости движения

Ион	E, МэВ	E, кэВ/а.е.м.	Скорость иона, см/с
${}^{48}_{36}\text{Kr}$	74	880	$1,30 \cdot 10^9$
${}^{131}_{54}\text{Xe}$	92	720	$1,16 \cdot 10^9$
${}^{131}_{54}\text{Xe}$	930	7100	$3,70 \cdot 10^9$
${}^{197}_{79}\text{Au}$	4	20	$1,98 \cdot 10^8$
${}^{52}_{24}\text{Cr}$	3	58	$3,33 \cdot 10^8$
${}^{207}_{82}\text{Pb}$	940	4541	$2,1 \cdot 10^9$

Рис. 10. Рентгенограмма дифракционных пиков от образцов Ti_3SiC_2 , облученных ионами Au (4 МэВ) (а) ионами высоких энергий (б)Рис. 11. Энергетические потери бомбардирующих ионов в процессе ионизации и возбуждения атомов и молекул ZrO_2 от глубины их проникновения, кэВ/нм и создаваемые ими дозы радиоактивного повреждения в ядерных столкновениях с атомами облучаемого ZrO_2 , сна на разной глубине мишени. флюенсы ионов Au (4 МэВ), Kr (74 МэВ), Xe (92 МэВ) составляют 10^{19} см^{-2} , для Xe (930 МэВ) флюенс равен $4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Экспериментальное облучение кубического оксида циркония ZrO_2 ионами Au (4 МэВ) и Pb (940 МэВ), который является модельной системой для излучения радиационных процессов в керамических материалах, обнаружило разный характер радиационного повреждения в процессе ионизации и возбуждения атомов и молекул облучаемого материала ионами свинца высокой энергии (940 МэВ) и в процессе создаваемых каскадами столкновений атомов облучаемого материала ионами Au низкой энергии (4 МэВ) (рис. 12). В первом случае радиационное повреждение имеет равномерный характер и накопление дефектов происходит в результате перекрытия (наложения) треков. Треки, создаваемые в процессах электронного возбуждения, приводят к прямому преобразованию расплавленного объема в новую структуру в одноступенчатом процессе [18]. Перекрытие треков при высоких флюенсах ионов приводят к фрагментации монокристаллов в форму мелких, слегка дезориентированных, микрокристаллитов. Каскады смещений, создаваемые ядерными столкновениями при низкой энергии ионов, приводят к нескольким этапам формирования структуры радиационного повреждения в процессах разупорядочения и перемешивания атомов материала сложного элементного состава с ростом дозы облучения (флюенса ионов).

Рис. 12. Сравнение накопления радиационных повреждений в кристаллах ZrO_2 при облучении ионами Au (4 МэВ) и Pb (940 МэВ) в зависимости от интегрального потока ионов

Для образования радиационного повреждения без вклада процесса ионизации тяжелый ион должен обладать энергией ниже 10кэВ/а.е.м. (в нашем случае, ион Сг должен иметь энергию ниже 520 кэВ). При энергиях, превышающих этот предел в радиационном повреждении тяжелыми ионами (а также любыми ядерными частицами, создающими первично выбитые атомы с энергиями выше 10 кэВ/а.е.м.) участвуют оба процесса – ионизации и возбуждения атомов и молекул облучаемого материала, приводящих к разрыву валентных связей между атомами радикалов, и непосредственного взаимодействия иона или первично-выбитого атома с атомами облучаемого материала в процессе ядерных столкновений, которые образуют каскады смещений. Последний процесс отвечает непосредственно за перемешивание не связанных друг с другом атомов. Атомы в каскадах смещений должны «разменять» свою энергию в процессах перемешивания, которые наиболее эффективны (доминируют) при низкой энергии смещенных атомов $\approx 1...2$ эВ [19].

Для неметаллических керамических веществ (изоляторы полупроводники, сверхпроводники) величина энергии ионов E_c , разделяющая процессы передачи преобладающей энергии электронам среды облучения (ионизация и возбуждение атомов и молекул) или атомами (ядерные столкновения), определяется соотношением

$$E_c = \frac{M_1}{m} \cdot \frac{I}{8},$$

где I – потенциал возбуждения валентных электронов атомов среды, M_1 – масса тяжелого иона, m – масса электрона [20].

Структурные превращения твердых неметаллических тел, вызываемые тяжелыми ионами при промежуточной дозе облучения ($10^{13}...10^{16}$ ион/см²) и высокой дозе ($\geq 10^{17}$ ион/см²), обычно принимают форму аморфизации, кристаллизации или стехиометрических изменений (табл. 3).

Для объяснения реакции неметаллических материалов на облучение тяжелыми ионами и прогнозирования структурных изменений предложены следующие критерии:

- отношения температур кристаллизации и плавления T_c/T_m ;
- типа кристаллической структуры;
- типа валентных связей.

Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее успешным оказался критерий типа валентных связей.

Дисперсно-упрочняющие оксидные частицы: Bi_2O_3 , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , $MgAlO_4$, V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , GeO_2 , карбиды SiC , VC , TiC , нитриды Si_3N_4 , полупроводники: CdS , $CdTe$, ZnS , As_2Se_3 , $GaAs$, GaP , $InAs$, $InSb$, сверхпроводящие высокотемпературные соединения: Nb_3Sn , HfV_2 , $NbSe$, V_3Si , $MoBd_5S_4$, Nb_3Al , Nb_3Ge , MgB_2 – являются соединениями с ковалентной связью атомов.

Удельная величина поглощенной материалом энергии в расчете на 1 атом облучаемого соединения, коррелирующая со степенью ионности связи облучаемого соединения

$$Ionicity = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2],$$

является мерой его радиационной стойкости (рис. 13) [22].

Потеря атомов кислорода оксидами (атомов углерода карбидами) при облучении энергетическими частицами происходит из-за разрыва валентных связей орбитальных электронов атомов металла с атомами кислорода в процессах: ионизации молекул облучаемого материала, потери структурной идентичности в стадии перемешивания атомов различной природы с последующей неполной релаксацией структурно-разупорядоченного состояния, результатом которой является изменение стехиометрии облучаемых соединений и кристаллического строения материала.

Таблица 3

Реакция неметаллических твердых тел на облучение тяжелыми ионами [21]

Исходная структура	Структура при промежуточных дозах $10^{13}...10^{16}$ ион/см ²	Структура при высоких дозах (больше 10^{17} ион/см ²)	Примеры
Кристаллическая или аморфная	Кристаллическая	Кристаллическая	AlN , $\gamma-Al_2O_3$, BaF_2 , BeO , CaF_2 , CdS , $CdTe$, CoO , Cu_2O , Fe_3O_4 , HfO_2 , KBr , KCl , KI , LiF , ^{70}MgO , MnO , MoO_2 , $NaCl$, NbO , PbO , ^{112}PuO , SnO , ThO_2 , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , UO_2 , VO , V_2O_3 , $W_{18}O_{49}$, ^{77}ZnO , ZnS , Zn , Se , ZrO_2
Кристаллическая или аморфная	Аморфная	Аморфная	$AlAs$, AlP , $\alpha-Al_2O_3$, As_2Se_3 , Bi_2O_3 , Bi_2Te_3 , C , Cr_2O_3 , $GaAs$, GaP , $GaSd$, Ge , GeO_2 , $InAs$, $InSb$, Si , SiC , Si_3N_4 , SiO_2 , SnO_2 , TeO_2
Кристаллическая или аморфная	Аморфная	Низшие оксиды	Ag_2O , CuO , Fe_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , PdO , Ta_2O_5 , TiO_2 , U_3O_8 , V_2O_5 , WO_3
Кристаллическая или аморфная	Неизвестная	Металлическая	$AgBr$, CdI_2 , MoS_2 , PbI_2

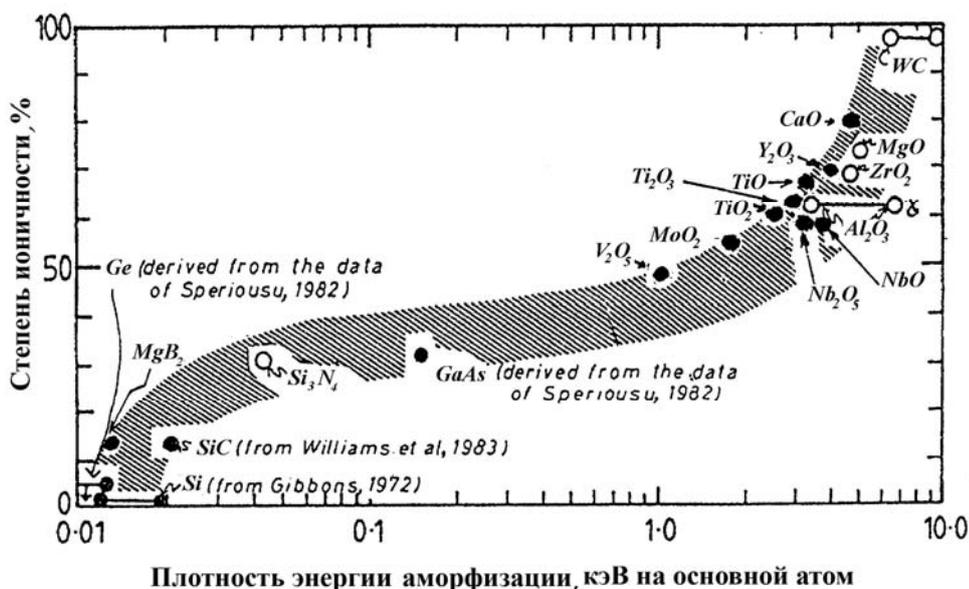
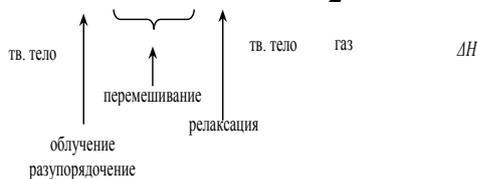
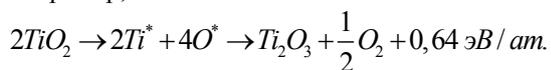


Рис. 13. Соотношение между плотностью поглощенной энергии облучения, приводящей к аморфизации различных веществ, и характеристикой их валентных связей. Видно, что более высокий уровень ионной связи соединения требует значительно большей плотности энергии радиационного повреждения, вносимой бомбардирующими частицами

Разупорядочение в баллистическом процессе смещения атомов протекает до момента, когда кинетическая энергия всех выбитых атомов снижается до величины ниже пороговой энергии смещения E_d , процесс переходит в стадию перемешивания «горячих» атомов различной природы, для которой справедливо термодинамическое рассмотрение.

Релаксация из состояния перемешивания коррелирует с величиной энергии образования новой структуры соединения. Энергии для процесса перехода из начального в конечное состояние системы вносятся облучением в количестве, равном изменению внутренней энергии этих состояний $\Delta H = H_2 - H_1$ (энтальпия H для изобарно-изотермических процессов), и коррелируют с композиционными изменениями облучаемых оксидов. Например,



При имитации прохождения тяжелых ионов через оксид титана TiO_2 методом Монте Карло с использованием программы моделирования процесса смещений атомов для ЭВМ TRIM обнаружено значительная генерация ионов кислорода и кислородных вакансий воль трека ионов Fe с энергией 50 кэВ [23]. Также было обнаружено превращение TiO_2 с высоким удельным сопротивлением (ширина запрещенной зоны 3,2 кэВ) в Ti_2O_3 с низким удельным сопротивлением (ширина запрещенной зоны 1 кэВ)

При больших дозах облучения после стадии разупорядочения (аморфизации материала) происхо-

дит кристаллизация в оксиды, которые содержат меньше атомов кислорода. Экспериментальное подтверждение такому превращению Nb_2O_5 в NbO под действием ионов Ag с энергией 35 кэВ ($Nb_2O_5 \rightarrow 0,4Nb_2O_5 + 0,29NbO_2 + 0,31NbO$) показано на рис. 14.

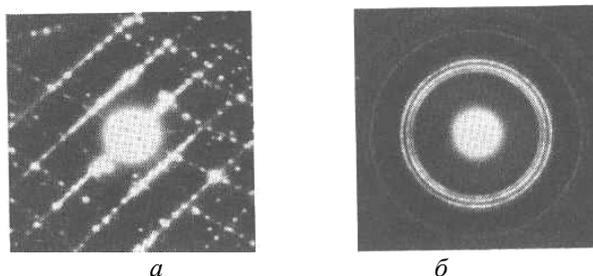
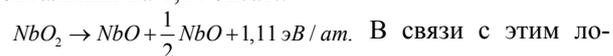


Рис. 14. Дифракция электронов, прошедших тонкую фольгу Nb_2O_5 : а – до облучения (монокристаллическая решетка); б – после облучения дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² (поликристаллическая решетка, соответствующая NbO)

Превращение NbO_2 в NbO требует увеличения энтальпии на 1,11 эВ/ат.:



В связи с этим логично полагать, что процесс преобразования оксидов протекает последовательно, через образование промежуточного соединения (NbO_2), которое по мере накопления подвергается облучению, превращаясь в следующее соединение (NbO), подобно последовательной цепочке радиоактивных распадов. Этим объясняется присутствие в процессе превращения Nb_2O_5 одновременно продуктов первого и второго поколений. Присутствие продуктов превращений после облучения установлено экспериментальными методами ED, XPS и AES. Уравнения, приведенные выше для TiO_2 и Nb_2O_5 , справедливы в

случае кратковременного разрыва связей (например, в каскаде смещений) с последующей релаксацией новых и образованием определенных соединений (рис. 15) [24]. Эта перестройка структуры соединений имеет баллистическую компоненту, которая перемешивает атомы и приводит систему в хаотический раствор. В течение этого баллистического перемешивания происходит множество обменов позициями атомов. Частота обменов будет пропорциональна скорости образований смещений (сна/с) и зависеть от расстояния между позициями атомов, участвующих в процессах пересадки. Возникает конкуренция между термически управляемым процессом, старающимся привести систему в термодинамическое равновесие, и внешне навязанным атермальным обменом частицами [25].

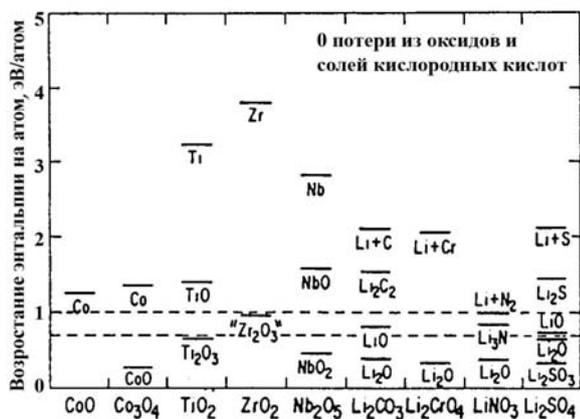


Рис. 15. Диаграмма возрастания энthalпии при превращении различных оксидов и кислородосодержащих соединений (исходное состояние внизу) в другие фазы, указанные внутри диаграммы. Пунктирные линии разделяют на уровне 0,7 и 1 эВ/ат. экспериментальные результаты от полученных в расчетах в предположении указанных фаз плюс кислород (O₂). Преобразование кислородосодержащих соединений рассчитано в предположении указанных фаз плюс CO₂ и CO для LiCO₃, Cr₂O₃ для Li₂CrO₃, N₂O₅ для LiNO₃, SO₃ для Li₂SO₄; также для LiCO₃ и Li₂SO₄ предполагается отделение LiO [24]

Процесс образования новой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки сосуществует с транспортными процессами (диффузией, которая осуществляет связь между соседними локальными элементами объема). Если в локальных элементах объема протекают процессы химического типа, то они будут стремиться отклонить систему от пространственной однородности. Процессы диффузии напротив, – максимально ее повысить. Процессы диффузии и химического взаимодействия нелинейны по своей природе и обуславливают нелинейное поведение системы в целом. При значительном отклонении от равновесия характерные времена протекания этих процессов $\tau_{\text{диф}}$ и $\tau_{\text{реак}}$ могут быть близкими, частота возникновения химических флуктуаций $1/\tau_{\text{реак}}$ и вероятность их передачи соседним элементам объема $1/\tau_{\text{диф}}$ (т.е. их релаксации в дан-

ном элементе объема) будут велики. Таким образом, в сложных по составу и по структуре системах возникает «критическое состояние», при коротком кооперативное взаимодействие элементов (атомов и молекул) приводит к возможности согласованного поведения и случайного выбора конкретного пути своего развития [26].

Все эти неравновесные обстоятельства приводят к появлению дальней когерентности. Этим неравновесные ситуации отличаются от равновесных, в которых радиус действия корреляций органичен короткодействующими межмолекулярными силами. В результате ситуации, которые не могут быть реализованы в равновесном состоянии, становятся возможными в неравновесных системах, что используется в материаловедении. Оказалось, что в неравновесных ситуациях можно получать новые материалы, несмотря на ограничения, налагаемые правилом фаз [27].

Диаграмма на рис. 15 иллюстрирует идею, что разупорядоченная система в стадии перемешивания имеет выбор различных состояний, каждое из которых требует определенного увеличения энthalпии, необходимой для релаксации. Увеличение энthalпии имеет смысл, если справедливо термодинамическое рассмотрение, и система в стадии перемешивания имеет большее число возможных конечных состояний. Это возможно при высоких дозах облучения, когда атомы материала подвергаются смещениям множество раз (сна >> 1).

САМООРГАНИЗАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ОБЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сложность в понимании физических процессов, возникающих при высоких дозах облучения различных материалов (100...200 сна) связана с тем, что существующие теории для описания эволюции радиационного повреждения были развиты для малых доз облучения. Возникают трудности в модификации идей, заложенных в основы представления радиационных процессов при малых флюенсах облучающих материалов, высоких дозах и высокой концентрации радиационных дефектов.

Облучение материалов высокоэнергетическими частицами при высоком уровне поглощенной энергии приводит систему частиц облучаемого материала в неравновесное состояние, энтропия системы возрастает со скоростью $d_i S / dt$, зависящей от скорости набора дозы излучения (сна/с). Эта величина называется производством энтропии: $d_i S / dt = P$, характеризует эволюцию в открытых системах.

Взаимодействие открытой неравновесной системы с окружающей средой порождает поток энтропии $d_e S / dt$ из системы. При условии $d_e S / dt > P$ суммарная энтропия системы уменьшается:

$$ds / dt = d_e s / dt + d_i s / dt < 0$$

и достигает критического значения в результате превышения потока энтропии из неравновесной системы в окружающую среду над скоростью ее производства в системе. При достижении критиче-

ского состояния, называемого точкой бифуркации, хаотическое движение атомов становится коррелируемым и возникают условия для образования новых структур из элементов исходной структуры материала (так называемых «диссипативных структур»).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что при приближении системы к критической точке наблюдается резкое возрастание флуктуаций плотности точечных дефектов (т. е. их концентрации), что связано с суперпозицией каскадных областей смещенных атомов при ядерных столкновениях (низкие энергии тяжелых ядерных частиц) или ионизационных треков бомбардирующих заряженных частиц высокой энергии, γ -квантов и электронов. При достижении критического состояния – точки бифуркации – облучаемая система весьма чувствительна к малейшим изменениям дозы облучения. Экспериментальные и теоретические исследования критических явлений позволили сделать вывод о том, что в малой окрестности критической точки (критической дозы облучения) поведение параметров, характеризующих термодинамические свойства облучаемого вещества, описываются зависимостью

$$f(x) \sim [x]^\lambda,$$

где x – малая величина, описывающая близость дозы облучения D к критическому ее значению $D_{кр}$:

$$x = \frac{D - D_{кр}}{D_{кр}},$$

λ – критический параметр [28]. Бифуркации появляются в особых точках радиационной эволюции (радиационного изменения) системы, в которых траектория ее развития делится на ветви, представляющие возможные пути эволюции радиационной микроструктуры в дальнейшем при пролонгированном облучении. За выбор ветви развития отвечают флуктуации на микроскопическом уровне, они определяют дальнейший процесс эволюции системы разупорядоченных атомов и молекул после точки бифуркации.

Пересечение точки бифуркации приводит к тому, что система изменяется качественно – изменяется число возможных устойчивых состояний равновесия. Бифуркации являются показателем неустойчивости и одновременно выживаемости какой-либо из возможных структур.

Чтобы наглядно представить себе, почему облучаемая система стремится к отклонению от однородного равновесного состояния, рассмотрим радиационный процесс в теле (объеме) зерна стали в категориях концентрации точечных дефектов C и мощности стоков S в рамках модели Кришан, которая учитывает связь между микроструктурой облучаемой стали и дефектами, образующимися при облучении. Модель описывается динамическими уравнениями [29]. С ростом дозы облучения концентрация радиационных дефектов стремится к насыщению из-за их нетермического образования и зависимости от скорости набора и дозы облучения [30]. На рис. 16,а эта зависимость представляет однородную концентрацию дефектов в теле зерна. В

какой-то момент времени (связанный с дозой облучения) возникает малая неоднородность концентрации дефектов $c + \delta c$ (см. рис. 16,б). Поскольку неоднородность пространственная, то отклонение концентрации от ее среднего значения будет функцией координаты x и времени t (или дозы), т. е. $\delta c = f(x, t)$. Величина отклонения будет развиваться со временем и дозой при облучении. Однородно распределенные в теле зерна стали стоки не влияют на отклонение концентрации $\delta c(x, t)$ радиационных дефектов, но являются механизмом их поглощения.

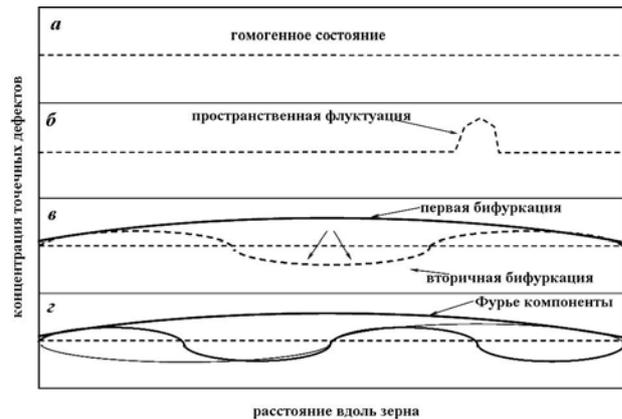


Рис. 16. Схематическое представление поведения концентрации точечных дефектов облучаемого материала в объеме зерна в состоянии неустойчивости: а – однородное стационарное состояние; б – пространственная флуктуация концентрации дефектов; в – первая бифуркация, стрелками показано, как она может дальше раздваиваться; г – разложение в ряд Фурье пространственной флуктуации концентрации на различные моды

Дальнейшая эволюция будет зависеть от локальных величин мощности стоков. В зависимости от физической природы связи между дефектами и типами стоков концентрация дефектов может привести к увеличению локальной величины в точке x в теле зерна либо исчезнуть. При малых отклонениях от равновесного состояния поведение этой облучаемой системы складывается из множества локальных и независимых событий. Если охарактеризовать параметром y отклонение от однородного равновесного состояния, то для достаточно большой системы отклонения от среднестатистического значения y_0 будут малы (в соответствии с законом больших чисел), и система подчинится закону нормального распределения $P(y)$ флуктуаций. В этом случае поведение системы детерминировано, и она будет находиться на термодинамической ветви развития (рис. 17).

При дальнейшем облучении с ростом дозы любые возможности флуктуации концентрации радиационных дефектов различного типа занимают все больший объем зерна, и расстояния между ними уменьшаются. Распределения этих флуктуаций сливаются из-за суперпозиции и представляют широкий максимум, имеющий нулевое значение на границах зерна из-за ненасыщенности стока границ.



Рис. 17. Схематическая диаграмма перехода облучаемого материала в разупорядоченное состояние через точку неустойчивости (бифуркации) в новое упорядоченное состояние, когда контрольный параметр достигает критической величины. Показаны области однородного состояния, неустойчивости, роста новой фазы благодаря флуктуациям концентрации дефектов

Разложение в ряд Фурье этой флуктуации с коэффициентом a_m :

$$\delta C = \sum_m a_m \exp(\omega_m t) \sin \frac{m\pi t}{d},$$

где d – размер зерна стали; $\omega_m = 1/\tau_m$, τ_m – характерное время жизни радиационных дефектов [31] обнаруживает структуру (см. рис. 16,г), состоящую из различных мод m (типов колебаний концентрации дефектов в теле зерна). Мода, соответствующая $m = 1$, возникает первой и является первой бифуркацией [28]. Параметр ω_m – собственная частота, связанная со специфической выбранной модой m твердого тела и зависит от констант скорости взаимодействия дефектов со стоками (т.е. от концентрации и мощности последних). Поэтому этот параметр является не только функцией времени (дозы), но и функцией средней мощности стоков, которая может возрастать при облучении в результате появления дефектов радиационно-образованных стоков. Связанный с дозой облучения параметр ω_m относится к так называемому «контрольному параметру» в теории синергетики [32], в то время как доза облучения является движущей силой процесса и управляющим параметром. Как только величина контролируемого параметра связи приближается к критической точке в процессе непрерывного набора дозы облучения (при наличии дефектов с параметрами микроструктуры облучаемого материала) одна из собственных частот ω_m становится равной нулю. Это означает, что время жизни $\tau_m = 1/\omega_m$ моды равно бесконечности, и она становится доминирующей, захватывает достаточно большой объем, чтобы проявить себя макроскопически. Для этого достаточно лишь малого увеличения движущей силы (дозы облучения), чтобы произошел окончательный выбор системой новой термодинамической ветви ее развития из нескольких альтернативных. Выбор может быть вы-

зван локальными нелинейными процессами, химической реакцией в малом объеме или образованием новой кристаллической структуры. Это является аналогом структурным фазовым переходам, в которых одна из вибрационных частот становится равной нулю при критической температуре, и система подвергается структурному изменению фазы [33,34].

Структура, реализованная первой модой бифуркации, при дальнейшем облучении может оказаться в неустойчивом состоянии и достичь второй точки бифуркации (см. рис. 16, в).

В процессе длительного высокодозного облучения материалов всегда возникает критическая точка в эволюции микроструктуры, после которой развитие радиационной микроструктуры происходит по другой траектории. Об этом свидетельствуют экспериментальные исследования радиационного растворения оксидов дисперсно-упрочненных ферритоматричных сталей, используемых для оболочек твэлов реактора на быстрых нейтронах Феникс [35]. Приведенный в [35] результат (рис. 18, а) мы представим в другом виде (см. рис. 18, б).

Точка излома на дозовой зависимости радиационного растворения оксидных частиц соответствует резкому увеличению дозы (от $6,35 \cdot 10^{-4}\%$ /сна до дозы облучения 63 сна до $3,08 \cdot 10^{-3}\%$ /сна после этой дозы облучения).

Другим примером является вакансионное распухание аустенитных нержавеющей сталей. Инкубационный период вакансионного распухания соответствует линии термодинамического развития радиационной микроструктуры сталей и постепенного роста концентрации вакансий и вакансионных кластеров в процессе облучения до точки насыщения, соответствующей установлению паритета между технологически образованными и радиационно-созданными стоками. Этот процесс зависит от элементного состава стали (мощности насыщаемых стоков – сверхразмерных атомов и технологических ненасыщаемых стоков – дислокаций и границ зерен). Введение в сталь дисперсно-распределенных стоков сверхразмерных атомов (Ti, Nb, Hf и т.д.) приводит к смещению (сдвигу) в область более высоких доз облучения точки перехода в линейный режим высокой скорости распухания, который уже не зависит от состава, но определяется случайными процессами образования вакансионных пор. Процесс образования диссипативных структур может происходить самопроизвольно в связи с возрастанием отрицательной энтропии – негэнтропии системы. Когда величина негэнтропии превышает некоторое критическое значение, то в облучаемой системе возможно образование новых структур, названных И. Пригожиным диссипативными, поглощающими в процессе своего образования вводимую излучением энергию. Диссипативные системы являются следствием кооперативных взаимодействий микроэлементов в неравновесной системе [26]. Это – статистический механизм, создающий порядок из беспорядка. Последовательное образование оксидов более высокой степени окисления создает порядок следующего уровня.

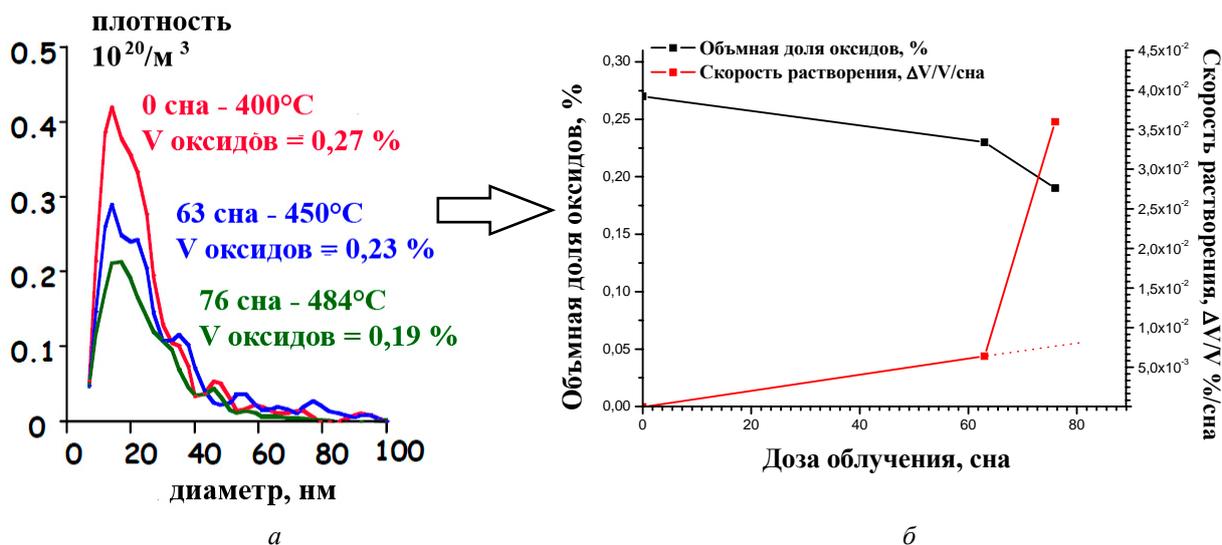


Рис. 18. Зависимость размера оксидов от их плотности при разных дозах облучения, полученная в [35] (а) и та же зависимость в другом виде (б)

Последовательность превращения оксидов заканчивается образованием продуктов их деградации – атомов металла и атомов кислорода. Если облучение продолжается, то в системе образуются газовые пузырьки и коллоиды металла.

Способность системы к реконструкции характеризуется максимальной работой-эксэргией, которую система может затратить на пути к достижению равновесия, часто промежуточному. Эксэргия, характеризует запас работоспособности системы, по мере совершения работы или протекания других необратимых процессов, всегда уменьшается [36]. Потеря эксэргии из-за необратимости протекающих в системе процессов равна произведению температуры окружающей среды на сумму приращений энтропии всех тел, участвующих в этих процессах (закон Гюи-Стодолы).

Процессу реконструкции структур дисперсно-упрочняющих частиц способствует разность масс атомов и природа их валентной связи. Стабильность

модификаций структур при облучении при определенных температуре и давлении определяется значением свободной энергией Гиббса

$$G = H - ST$$

и наиболее стабильная отвечает минимальной величине G , что достигается либо за счет малой энтальпии H образования структуры, либо – большой энтропии S .

Оксиды дисперсно-упрочняющих частиц: TiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 и т.д., являются соединениями с гибридной связью, доли ковалентной и ионной связей зависят от различий величин электроотрицательности атомов, входящих в состав соединения. С ростом доли ионной связи увеличивается радиационная стойкость соединения (возрастает величина энергии его аморфизации). Пример такой перестройки структуры в потоке ядерных частиц представлен на схеме табл. 4.

Таблица 4

Схема последовательных превращений диоксида титана в потоке высокоэнергетических частиц с изменением кристаллической структуры, с ростом энтальпии образования и доли ионной связи

Ионичность	0,59	0,63	0,67	-
Излучение	$\longrightarrow \text{TiO}_2$	$\longrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$	$\longrightarrow \text{TiO}$	$\longrightarrow \text{Ti}$
Энтальпия, эВ/ат.	6,4	6,4+0,64	6,4+1,94	6,4+3,02
Структура	тетрагональная	гексагональная	кубическая	ГПУ

При пролонгированном облучении до высоких доз реализуется последовательность бифуркаций, характеризующих изменение состояние системы «устойчивость–неустойчивость–устойчивость» [37].

В данном случае реализуется упорядоченная самоорганизация, – система обладает свойствами самоуправления, – она представлена на рис. 19 в виде бифуркационной диаграммы.

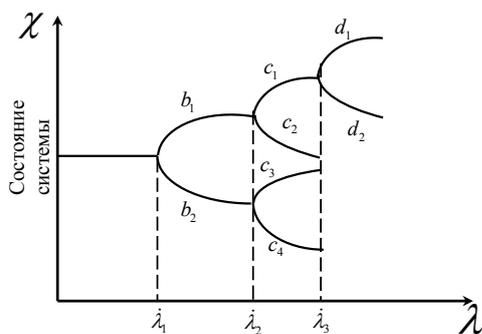


Рис. 19. Бифуркационная диаграмма, связывающая состояние облучаемой системы с параметром λ_i , зависящим от величины поглощенной системой энергии: λ_i – точки бифуркации, $b_1, b_2, c_1, c_2, \dots$ – термодинамические ветви развития системы [38]

Энтропийная концентрация связывает эволюцию системы с достижением максимума энтропии (максимального хаоса). В число дополнительных условий (с точки зрения максимума энтропии) входят функции, играющие роль порядка при неравновесных фазовых переходах [39]. Синергетика позволяет анализировать самоорганизацию открытых систем в нелинейных условиях с акцентом на состояниях динамической неустойчивости и перестройки структуры. Точки неустойчивости структур контролируются набором взаимосвязанных термодинамических параметров (так называемых критических индексов), являющихся константами наномира. Это позволяет описывать поведение сложных систем универсальными алгоритмами самоуправяемого синтеза структур на наноуровне с переходами на микро-, мезо- и макроуровни [40,41].

В системах, далеких от теплового равновесия, вблизи точек неравновесного фазового перехода

возникают корреляции, приводящие к упорядоченности системы (параметры порядка). Облучаемая система получает способность приспосабливаться к изменению внешних условий, проявляя свойства отбора наиболее устойчивых структур. Развитие системы – переход из хаоса к самоорганизации наноразмерных зародышей новых структур – определяют квантово-механические свойства наномира [42].

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДУО-ЧАСТИЦ ФЕРРИТОМАРТЕН- СИТНЫХ СТАЛЕЙ

Результаты радиационных исследований оксидов (см. рис. 13) позволяют выбрать для ДУО-частиц ферритомартенситных сталей наиболее стойкие соединения, требующие для амортизации своей структуры высоких доз облучения. К таким соединениям относятся: TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO и т. п.

Экспериментальные исследования изменений исходной микроструктуры оксидных (Al_2O_3 и Y_2O_3) материалов под воздействием быстрых нейтронов ($E_n > 0,1 \text{ МэВ}$) в активной зоне реактора ERB-II (плотность потока нейтронов – 10^{15} нейтр./ см^2 , скорость набора дозы – $5 \cdot 10^7$ сна/с) обнаружили разное их сопротивление радиационному повреждению при дозе примерно 3 сна в области температур 377...752 °C [43].

В табл. 5 и на рис. 20 и 21 приведены результаты исследований радиационной микроструктуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). В Al_2O_3 при этой дозе облучения были обнаружены поры (см. рис. 20), однако, природа этих пор трудно определяется.

Таблица 5

Макроскопическое распухание образцов Al_2O_3 и Y_2O_3 , облученных быстрыми нейтронами

Материал	Температура облучения, °C	Флюенс нейтронов, нейтр./ см^2 ($E_n > 0,1 \text{ МэВ}$)	Макроскопическое распухание, $\Delta V/V$, %
Al_2O_3 (sapphire)	377	$5,6 \cdot 10^{21}$	2,2
	602	$4,3 \cdot 10^{21}$	2,0
	752	$4,4 \cdot 10^{21}$	2,1
Al_2O_3 (Lucalox)	377	$4,1 \cdot 10^{21}$	1,5
	602	$3,7 \cdot 10^{21}$	2,3
	752	$3,2 \cdot 10^{21}$	1,4
Al_2O_3 (AD-999x)	377	$4,8 \cdot 10^{21}$	1,7
	602	$4,0 \cdot 10^{21}$	2,1
	752	$4,1 \cdot 10^{21}$	2,4
Y_2O_3	377(Moly. Corp.)	$6,0 \cdot 10^{21}$	0,2
	602(Moly. Corp.)	$5,1 \cdot 10^{21}$	-0,1
	752 (Lindsey)	$5,4 \cdot 10^{21}$	-0,3
$Y_2O_3 - 10\% ZrO_2$ (Yttralox)	602	$3,3 \cdot 10^{21}$	0,0
	752	$3,9 \cdot 10^{21}$	0,1

В керамических материалах (диэлектриках, полупроводниках, сверхпроводниках) процесс образо-

вания вакансионных пор отличается от аналогичного процесса в металлах: – должны возникнуть кла-

стеры анионных вакансий нестехиометрического соотношения. В оксидных материалах сложной структуры (рис. 22) могут возникать объемные дефекты, подобные вакансионным порам, – коллоиды металла-катиона и газовые пузыри высокого давления из анионов [44,45]. При анализе с помощью



Рис. 20. Объемные дефекты (возможно, поры) в Al_2O_3 (AD-999x) после облучения нейтронами ($E_n > 0,1$ МэВ) дозой $4,1 \cdot 10^{21}$ нейтр./ m^2 при температуре 752 °С, ув. 200000

В изучаемом диапазоне температур при облучении материал Y_2O_3 с примесью 30 ppm Mg имеет уровень вакансионного распухания в 7...11 ниже (0,2%), чем в поликристаллическом Al_2O_3 , более высокое содержание примесей в Y_2O_3 (500

электронного микроскопа природы радиационных образований трудно различить между собой вакансионные поры, коллоиды и газовые пузырьки высокого давления, т.к. характеристики их отображения в электронном микроскопе одинаковы.

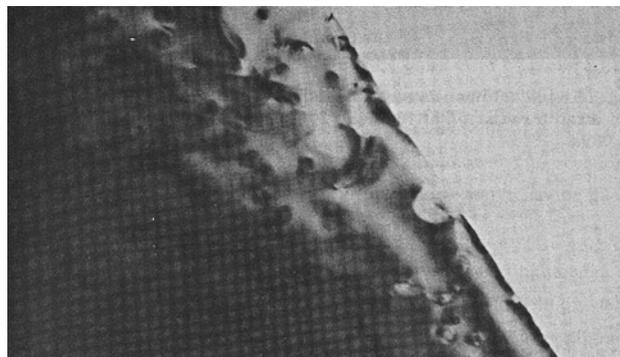


Рис. 21. Петли дислокаций в Y_2O_3 после облучения нейтронами ($E_n > 0,1$ МэВ) дозой $5,4 \cdot 10^{21}$ нейтр./ m^2 при температуре 752 °С, ув. 100000

ppm Yb, 300 ppm Er, 300 ppm Dy) с объемным размерным фактором на 26...35% выше, чем у Mg обнаруживает усадку материала после облучения (см. табл. 5).

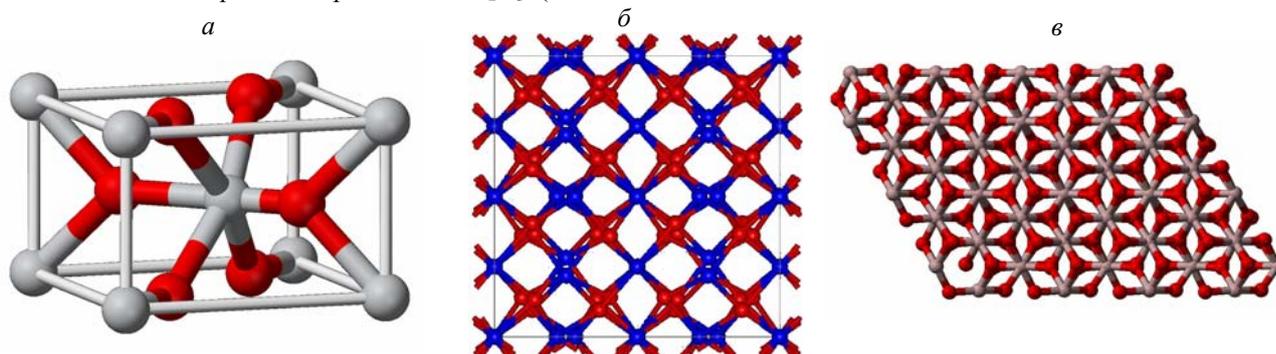


Рис. 22. Элементы структуры кристаллической решетки оксидных материалов: а – TiO_2 (рутил); б – Y_2O_3 ; в – Al_2O_3 . Серые сферы – Ti, синие – Y, коричневые – Al, красные – O

Такой результат можно объяснить малой плотностью материала Y_2O_3 (93 % от теоретической плотности по сравнению с образцом, содержащим примесь Mg (97,5 %)), либо влиянием примесей, атомы которых могут быть нейтральными стоками для вакансий и выбитых (смещенных) атомов, на которых происходит их аннигиляция, либо особенностью строения кристаллической кубической решетки Y_2O_3 , в которой шесть из восьми углов в каждом структурном элементе занимают атомы кислорода [44]. Такая структура имеет повышенную рекомбинацию вакансий и интерстиций и не образует избыточных вакансий, так как не происходит оттока интерстиций из решетки.

В керамических материалах в силу взаимодействия между точечными дефектами и элементами микроструктуры вносит вклад электростатическая составляющая, возникающая в результате образования зарядов при ионизации атомов и молекул. Заряды

образуют электрическое поле, которое вызывает поляризацию диэлектрика – сдвиг ионов относительно друг друга (ионная поляризация) или деформацию электронных оболочек отдельных ионов. В кристаллах с ковалентной связью поляризация обусловлена смещением электронов, осуществляющих химическую связь. Поляризация диэлектрика при возникновении электрического поля происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени τ (времени релаксации):

$$\tau = \varepsilon / 4\pi\sigma,$$

зависящего от диэлектрической проницаемости ε и электропроводности σ [32]. Для керамических материалов $\tau \approx 10^3$ с, для хорошего проводящего металла $\tau \approx 10^{-17}$ с, для плохого проводящего металла $\tau \approx 10^{12}$ с. Диэлектрическая проницаемость ε показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух свободных зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Ве-

личина ε зависит от структуры и химического состава материала. Приближенное выражение для диэлектрической проницаемости в рамках микроскопической теории имеет вид:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\sum_i n_i \alpha_i}{\sum_i n_i \alpha_i \beta_i},$$

где n_i – концентрация i -го элемента; α_i – их поляризуемость; β_i – фактор, обусловленный особенностями кристаллического строения. Для большинства диэлектриков $\varepsilon = 2 \dots 8$, $\beta = 1/3$. Высокие значения ε для оксидов обусловлены особенностями их структуры, приводящими к большим значениям величин β и уменьшению знаменателя в выражении для ε , так как при $\sum_i n_i \alpha_i \beta_i \rightarrow 1$, $\varepsilon \rightarrow \infty$ (например, для

TiO₂ величина $\varepsilon = 80 \dots 170$, для SnO₂ $\varepsilon = 24$, для CaTiO₃ $\varepsilon = 130$) [46].

В связи с вышеизложенным, силы взаимодействия вакансий со стоками возрастают, и можно полагать, что взаимодействие вакансий и интерстиций с существующими в облучаемом материале стоками точечных дефектов (например, дислокациями) будет одинаковым (в металлах такие взаимодействия контролируются исключительно полями напряжений, и интерстиции сильнее привлекаются к стокам, чем вакансии).

Добавление 10 мас.% ZrO₂ в Y₂O₃ приводит к значительному изменению его радиационной микроструктуры после облучения нейтронами равными дозами (см. табл. 5). Это связано с поведением радиационно-индуцируемых дефектов в облучаемых материалах, поскольку размер скоплений дефектов в Y₂O₃+10% ZrO₂ значительно отличается от наблюдаемых в чистом Y₂O₃ (см. рис. 21 и 23).

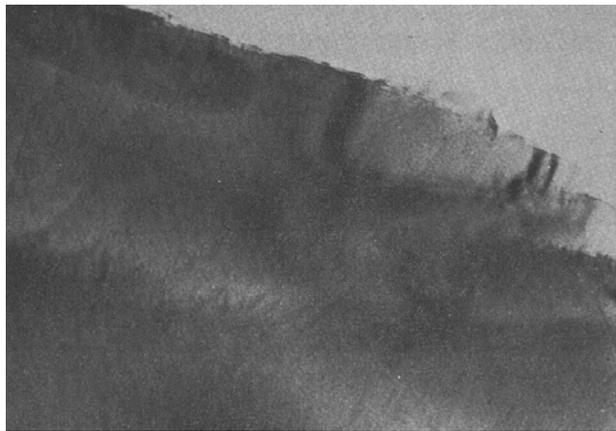


Рис. 23. Неразрешаемая радиационная микроструктура и малые объемные дефекты (возможно, поры) в Y₂O₃+10% ZrO₂ после облучения нейтронами ($E_n > 0,1$ МэВ) дозой $3,9 \cdot 10^{21}$ нейтр./м² при температуре 752°C, ув. 150000

Отсутствие объемных изменений образцов после облучения нейтронами можно объяснить возрастанием концентрации внутренних дефектов из-за образования стехиометрических дефектов при добавлении в керамику Y₂O₃ со стехиометрическим соотношением металл/кислород 2/3 керамики ZrO₂ со стехиометрическим соотношением металл/кислород

1/2. Это приводит к выводу, что керамика может проявить присущее ей высокое сопротивление радиационному воздействию. В связи с этим можно утверждать, что в качестве материалов для ДУО-частиц, способных увеличить инкубационный период вакансионного распухания, необходимо использовать твердые растворы оксидов, подобных Y₂O₃+10% ZrO₂ и имеющих лучшие характеристики, чем смешиваемые компоненты.

Особенно это относится к оксидам (Y₂O₃, MgO, ZrO₂ и т. д.), не имеющим структурных оксидных модификаций и требующим внесения энергии для своего образования (подобно TiO₂ → Ti₂O₅ → TiO → Ti). Такие оксиды после стадий разупорядочения и перемешивания образуют коллоиды металлов и газовые пузыри. Образование коллоидов металлов приводит к возможности увеличения вакансионного распухания [47].

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены механизмы радиационного растворения оксидных частиц и изменение их элементного состава в процессе облучения. Процессы эволюции радиационной микроструктуры при высокодозном облучении рассматриваются с позиции динамической неустойчивости, самоорганизации и перестройки структуры в нелинейных радиационных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.М. Неклюдов, Б.А. Шилаев, В.Н. Воеводин, А.Г. Шепелев, Материаловедческие проблемы современной и будущей атомной энергетики // *Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Харьков: "Талант-Трейдінг", 2004, с. 381-383.
2. W.G. Wolfer. Advances in void swelling and helium bubble physics // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, №122/123, p. 367-378.
3. J.W. Davis. Ferritic steel for use in nuclear energy // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, №122/123, p. 3-13.
4. T. Diaz de la Rubia. Irradiation – induced defect production in elemental metals and semiconductors: A Review of Recent Molecular Dynamics Studies // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1996, №26, p. 613-649.
5. D.S. Gelles. Swelling in several commercial alloys to very high neutron fluence // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, №122/123, p. 207-213.
6. R. Schaublin, A. Ramar, N. Baluc, et al. Microstructural development under irradiation European ODS ferritic/martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2006, №351, p. 247-260.
7. D.S. Gelles. Microstructural examination of commercial ferritic alloys on 200 dpa // *Journal of Nuclear Materials*. 1996, №233-277, p. 293-298.
8. K. Asano, Y. Kohuo, A. Kohayama, T. Suzuki, H. Kusanagi. Microstructural evolution of an oxide dispersion strengthened steels under charged particle irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. 1988, №155-157, p. 928-934.

9. I. Monnet, P. Dubuisson, Y Serruys, M.O Rault, O. Kaitasov B. Juoffrey. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2004, №335, p. 311-321.
10. И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Прякина, Р.С. Полякова. *Металлохимические свойства элементов периодической системы*. Монография-справочник. М.: «Наука», 1966, 350 с.
11. В.А. Киреев. *Краткий курс физической химии*. М.: «Химия», 1978, 624 с.
12. J. Lindrard, M. Scharff, and H.E. Schott. Range concepts and heavy ion ranges (notes on atomic collisions) // *Mat. Fys Medd Dan. Vid Selsk*. 1963, v. 33, №14, p. 1-42.
13. M. Gryzinski. Classical Theory of Atomic Collisions. Theory of Inelastic Collisions // *Phys. Rev*. 1965, №A138, p. 336-358.
14. M. Gryzinski. Two particle Collision II Coulomb Collision in the Laboratory System Coordinate // *Phys. Rev*. 1965, №A138, p. 322-335.
15. Н.В. Федоренко. Ионизация при столкновениях ионов с атомами // *УФН*. 1959, т. 68, №3, с. 67-73.
16. Г. Месси, Е. Бархоп. *Электронные и ионные столкновения*. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, 604 с.
17. J.C. Nappe, I. Monnet, Ph. Grosseau, F. Audubert, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Denbdessalam, L. Thome. Structural changes induced by heavy ion irradiation in titanium silicon carbide // *Journal of Nuclear Materials*. 2011, №409, p. 53-61.
18. L. Thomé, S. Molla, G. Sattonnay, L. Vincenta, F. Garrido, J. Jagielski. Radiation effects in cubic zirconia: A model system for ceramic oxides // *Journal of Nuclear Materials*. 2009, №389, p. 297-302.
19. L.E. Rehn, P.P. Okamoto. Recent progress in understanding ion beam mixing of metals // *Nuclear Instrumts and Methods*. 1989, №B39, p 104-113.
20. Г.Н. Кинчен, Р.С. Пиз. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения // *УФН*. 1956, №60, в. 3-4, с. 590-615.
21. Н.М. Naguib, R. Kelly. Criteria for bombardment-induced structural changes in non-metallic solids // *Radiation Effects*. 1975, №25, p. 1-12.
22. P.J. Burnet, T.F. Page. Criteria ofr mechanical property madofocain of ceramic surfaces by ion implantation // *Radiation Effects*. 1986, №97, p. 283-296.
23. N. Marjanovic, M. Vujisic, K. Stankovic, P. Osokrvic. Effects of heavy ion bombardment on TiO2 memristor operation // *Radiation effects in Solids*. 2011, v. 166, №1, p. 1-7.
24. R. Kelly, I. Bertotti, A. Miotelo. Composition changes in bombarded oxides and carbides: thr distribution between ballistic, chemically guided, and chemically random behavior // *Nucl. Instum. And Methors in Phys. Res*. 1993, №B80/81, p. 1154-1163.
25. R. A. Enrique, P. Bellon. Compositional Pattering in Systems Driven by Competing Dynamics of Different Length Scale // *Phys. Rev Lett*. 2000, №84, p. 2885-2888.
26. Ю.Д. Третьяков. Роль самоорганизации при конструировании материалов в открытых неравновесных системах // *Материаловедение*. 1997, №2, с. 2-9.
27. И.Пригожин, Д. Кондепуди. *Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур*, М.: «Мир», 2009, 641 с.
28. П. Глендсдорф, И. Пригожин. *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций*. М.: «Мир», 1973, 241 с.
29. K. Krishan Ordering of voids and gas bubbles in radiation environment // *Radiation Effects*. 1982, v. 66, p. 121-155.
30. А.Г. Руденко, Л.С. Ожигов, Б.А. Шияев, В.Н. Воеводин. Эволюция радиационного повреждения материалов конструкций реактора ВВЭР-1000 // *ВАНТ. Сер. ФПП и РМ*. 2008, №1, с. 78-82.
31. G.Nicolis and I.Prigogin. *Self-Organization in Non-equilibrium systems*. New-York. John Willes and sons, 1974.
32. H. Haken. *Synergrics*. New-York, Springer-Verlag, 1975.
33. T. Riste, Noordhoff. *Anhormonic Lattice, Structure Transition and Melting*. Lienden, Noordhoff, 1974.
34. H.E. Stanly. *Introduction of Phase Transition and critical Phenomena*. Oxford, Clarndon, 1971.
35. Ph. Dubuisson, Y de Carlan, Y. Garat, M. Blat. ODS feritic-maartensitic alloys for sodium fast reactor fuel pin cladding. *Workgroup on "Dispertion Strengthened Steels for Advanced Nuclear Application"*. Centre CNRS Paul Laugevin, Aussois, France, 4-7 April 2011.
36. Г.А. Алексеев. *Энергия и энтропия*. М.: «Знание», 1978, 192 с.
37. Г. Хакен. *Синергетика: иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся система и неустойчивостях*. М.: «Мир», 1985, 423 с.
38. В.С. Иванова. Перспективы использования синергетического подхода в решении проблем наноматериаловедения // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005, №7(601), с. 55-61.
39. Г. Хакен. *Информация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам*. М.: «КомКнига», 2005, 248 с.
40. В.С. Иванова. Приложение квантовой теории И.Пригожина к анализу частиц наномира // *Труды конференции «Прикладная синергетика»*. Уфа: УГТНУ, 2004, с. 105-117.
41. Н.Н.Моисеев. *Алгоритмы эволюции*. М.: «Наука», 1987, 295 с.
42. В.Я Шевченко. Строения наночастиц // *Труды 7-й сессии «Проблемы и достижения физ.-химии и инженерной науки в области наноматериалов»*. М.: Минпромнауки, 2002, т. 2, с. 186-205.
43. F.W. Clinard-jr., J.M. Bunch. W.A. Ranker. Neutron irradiation damage in Al₂O₃ and Y₂O₃ // *Conf. "Radiation effects and trtium thechnology ofr fusson reactors"*. 1975, v. II, №1, p. 498-516.
44. R.C. Anderson. *High Temperature oxides*. NY, Academic Press. 1970, part II, p. 1-217.

45. И.С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. М.: «Наука», 1968.
46. Ж. Барфут. Дж. Тейлор. *Полярные диэлектрики и их применения*. М.: «Наука», 1981.

47. E. Rio, J.M. Sampedro, H. Dogo, M.J. Caturba, M. Caro. Formation energy of vacancies in FeCr alloys: Dependence on Cr Concentration // *Journal of Nuclear Materials*. 2010, №408, p. 18-24.

Статья поступила в редакцию 21.10.2011 г.

ФАЗОВА СТАБІЛЬНІСТЬ ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ ОКСИДАМИ ЧАСТИНОК В ДЗО ФЕРИТОМАРТЕНСИТНИХ СТАЛЯХ

В.М. Воєводін, В.І. Карась, О.О. Комаров, Ю.Е. Купріянова, М.М. Пилипенко мол., Б.А. Шиляєв

Розвиток інноваційних ядерно-енергетичних технологій вимагає великих досліджень для створення матеріалів, здатних протистояти жорстким радіаційним умовам (високій температурі, інтенсивності потоків швидких нейтронів, корозії) і забезпечити необхідний експлуатаційний ресурс (більше 60 років). Розвиток і створення дисперсно-зміцнених оксидами (ДЗО) феритомартенситних сталей, одержувані методом механічного сплаву (МА) порошків Fe, Cr, W, Ti і нанорозмірних гранул (20 нм) тугоплавких оксидів (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 та інших) дозволяє сподіватися на збільшення радіаційного ресурсу виготовлених елементів конструкцій до 200 сну. Дослідження мікроструктури МА/ДУО/ФМ-сталей оболонки твелів реактора на швидких нейтронах, опромінених дозою до приблизно 160 сну, виявили зменшення щільності, розміру, об'ємної частки і елементного складу оксидних дисперсійних частини, що забезпечують тривалість інкубаційного періоду вакансійного розпухання, розмірну стабільність елементів конструкцій і збільшення експлуатаційного їх ресурсу. У роботі розглядаються механізми радіаційного розчинення оксидних частинок і зміна їх елементного складу в процесі опромінення. Процеси еволюції радіаційної мікроструктури при високодозової опроміненні розглядаються з позиції динамічної нестійкості, самоорганізації і перебудови структури у нелінійних радіаційних процесах.

PHASE STABILITY OF ODS PARTICLES IN FERRITIC MARTENSITIC STEELS

V.N. Voevodin, V.I. Karas, A.O. Komarov, Yu.E. Kupriyanova, M.M. Pylypenko jr., B.A. Shilayev

The development of innovative nuclear energy technologies requires extensive research to create materials that can resist tough radiation conditions (high temperature, intense flow of fast neutrons, corrosion) and provide the desired operating life (60 years). Development and creation of oxide dispersion-strengthened (ODS) ferritic-martensitic steels, obtained by mechanical alloying (MA) powders Fe, Cr, W, Ti and nano-sized grains (20 nm) of refractory oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 etc.), allows to hope to increase the radiation resource of structural elements fabricated up to 200 dpa. The study of the microstructure of MA/ODS/FM steels fuel rod cladding fast reactor irradiated by a dose of approximately to 160 dpa and found the decrease in density, size, volume fraction and the elemental composition of the oxide dispersion, providing the duration of the incubation period of vacancy swelling, dimensional stability and structural elements increase their operational resource. This paper deals with the mechanisms of radiation dissolution of oxide particles and their elemental composition change during irradiation. The processes of evolution of the microstructure under high radiation irradiation are considered from the perspective of dynamic instability, self-organization and restructuring of the nonlinear radioactive processes.