

ПОВЕДЕНИЕ ГЕЛИЯ И ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ

*Б.А. Калинин, И.И. Чернов, А.Н. Калаишиков, С.Ю. Бинюкова
(Московский государственный инженерно-физический институт;
Технический университет, г. Москва)*

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и термодесорбционной спектрометрии (ТДС) проведено сравнительное исследование поведения ионно-внедренного гелия и формирования газовой пузырьковой микроструктуры в ГЦК-(никель) и ОЦК-(ванадий) металлах в зависимости от концентрации легирующих элементов замещения (алюминий в Ni и титан в V). Показано, что при послерадиационных отжигах облученных при комнатной температуре образцов легирование в обоих типах сплавов существенно снижает размеры и увеличивает плотность формирующихся пузырьков. В сплавах Ni-Al при послерадиационном равномерном нагреве пики ТДС смещаются в область высоких температур с увеличением содержания Al, а в сплавах V-Ti - в область меньших температур с увеличением концентрации Ti, хотя эффективная энергия активации газовой выделенности в обоих случаях возрастает. Полученные данные обсуждены с точки зрения влияния легирования на механизмы роста и миграции пузырьков.

ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные стали и сплавы являются основным конструкционным материалом реакторов на быстрых нейтронах. Они же, а также сплавы на основе ванадия, рассматриваются в качестве перспективных материалов и для реакторов синтеза [1]. При нейтронном облучении материалов накапливается значительное количество гелия, который оказывает существенное влияние на радиационную повреждаемость и часто может сыграть решающую роль в резком ухудшении свойств материалов и сокращении срока службы конструктивных элементов реакторов [2, 3]. В связи с этим проблемой гелия в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов посвящено огромное количество работ, организовывались специальные конференции и симпозиумы. Основное внимание уделялось механизмам захвата, удержания гелия и формированию различных комплексов; механизмам зарождения и роста пузырьков; влиянию условий облучения и послерадиационных отжига на параметры и особенности формирующихся пузырьков; механизмам газовой выделенности и т.п. (например, [3-6]). Однако ощущается недостаток данных по влиянию легирующих элементов на поведение газов в материалах.

В настоящей работе, в продолжение исследований [7, 8], проведено сравнительное изучение поведения ионно-внедренного гелия и формирования газовой пузырьковой микроструктуры в сплавах Ni-Al и V-Ti в зависимости от концентрации легирующих элементов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В работе изучены модельные сплавы систем Ni-Al (Ni+0...7,5 мас.%Al) и V-Ti (V+0...40 мас.%Ti), изготовленные на основе высокочистых компонентов. Исходная термообработка: после выдержки образцов при 1100 °С в течение 1 ч в вакуумированных кварцевых ампулах с геттером закалка в воду разбиванием ампул и быстрым перемешиванием воды.

Облучение образцов ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы 5×10²⁰ м⁻² проведено при T<100 °С. Гелиевая пузырьковая структура сформирована при послерадиационных отжигах: при 750 °С, 1 ч (сплавы Ni-Al) и

800 °С, 1 ч (сплавы V-Ti). Тонкая структура облученных материалов изучена в высокоразрешающем электронном микроскопе JEM-2000EX. Термодесорбционные исследования проведены на модифицированном гелиевом течеискателе ПТИ-10М (чувствительность - 10⁸...10¹⁰ ат. He/c). Расчет эффективной энергии активации газовой выделенности проведен по известному методу так называемого “темперинга” по сдвигу пиков ТДС в зависимости от скорости нагрева, анализ и пределы применимости которого приведены ранее [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 и 2 представлены типичные электронно-микроскопические снимки сплавов после ионного облучения и послерадиационных отжига, а в табл. 1 - параметры и характер распределения сформировавшихся пузырьков.

Как видно из табл. 1 и было показано ранее [7], с увеличением содержания Al в Ni непрерывно (плавно) возрастает плотность и снижается размер пузырьков. При этой температуре отжига (около 0,6 T_{пл}) во всех сплавах они распределены хаотически. В отличие от сплавов Ni-Al при добавлении в V титана происходит резкое снижение размеров пузырьков (см. табл. 1), причем в чистом ванадии наряду с мелкими наблюдаются крупные пузырьки, распределенные хаотически и относительно равномерно. Максимальный диаметр их достигает ~ 80 нм. Исследования в ПЭМ путем снятия стереопар показали, что они представляют собой плоские дискообразные “пузырьки”, лежащие в плоскости плотной упаковки. Аналогичные плоские объекты наблюдали и в высококочистом алюминии, облученном ионами He⁺ с энергией 20 кэВ до дозы 2×10²⁰ м⁻² при температуре 200 °С [9]. Во всех остальных исследованных сплавах образовались мельчайшие пузырьки размерами 1-3 нм. Другое отличие - в сплавах V-Ti параметры пузырьков не зависят от содержания титана в ванадии. При этом в локальных объемах сплавов наблюдается частично упорядоченное распределение их с расстоянием между пузырьками 4-6 нм (см. рис. 2, б, в), как и в металлах и сплавах, облученных ионами He⁺ до высоких доз (>10²¹ He⁺/м²) при относительно невысоких температурах [10]. Т.е.,

образование пузырьков в сплавах V-Ti при послерадиационном отжиге в данных условиях (около $0,5 T_{пл}$) осуществляется через этап формирования их.

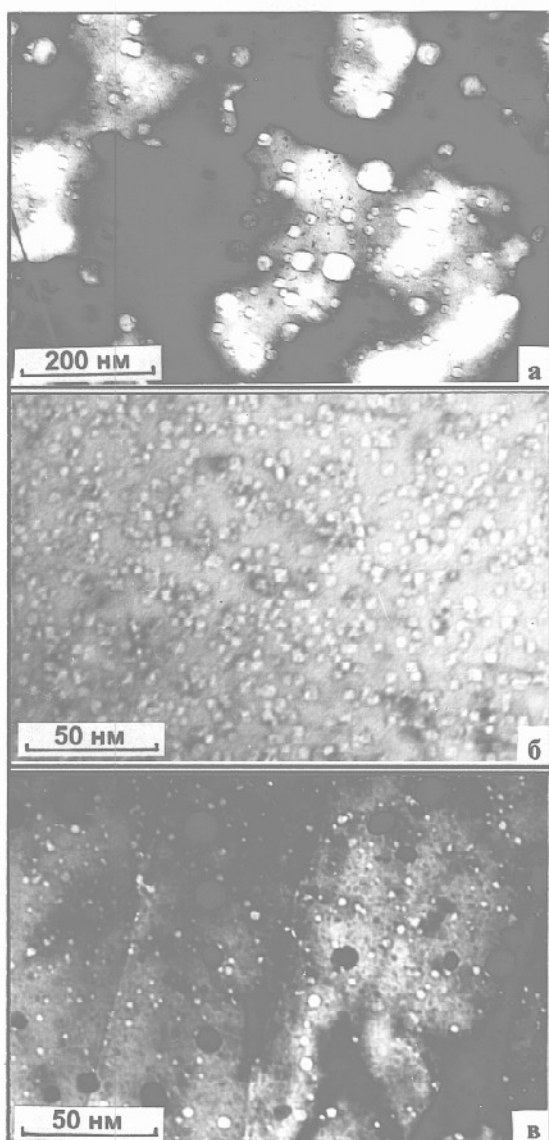


Рис. 1. Типичные ПЭМ-снимки микроструктуры Ni (а), сплавов Ni-4,6Al (б) и Ni-7,5Al (в) после облучения ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы $5 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$ при $T < 100^\circ \text{ C}$ и послерадиационного отжига при 750° C , 1 ч

упорядоченной структуры. В табл. 2 приведены температуры пиков ТДС (T_m), эффективные энергии активации газовой выделенной (Е) и коэффициенты объемной диффузии (D_v) никеля [11, 12] и ванадия [12-18] в зависимости от концентрации легирующего элемента; на рис. 3 представлена взаимосвязь эффективной энергии активации и температур пиков газовой выделенной. Как видно из табл. 2, в сплавах Ni-Al T_m возрастает, а в сплавах V-Ti - уменьшается с увеличением содержания легирующего элемента; это коррелирует с изменением коэффициента самодиффузии атомов основы сплавов при легировании. С увеличением концентрации алюминия Е в сплавах Ni-Al возрастает существенно. При легировании ванадия титаном энергия Е также

немного увеличивается, однако изменение содержания Ti от 10 до 40 % не приводит к дальнейшему ее заметному изменению, т.е., как и в случае влияния Ti на параметры пузырьков (см. табл. 1), важно не столько количество титана, а сам факт его присутствия в ванадии. Для твердорастворных сплавов зависимость Е от T_m линейная (см. рис. 3).

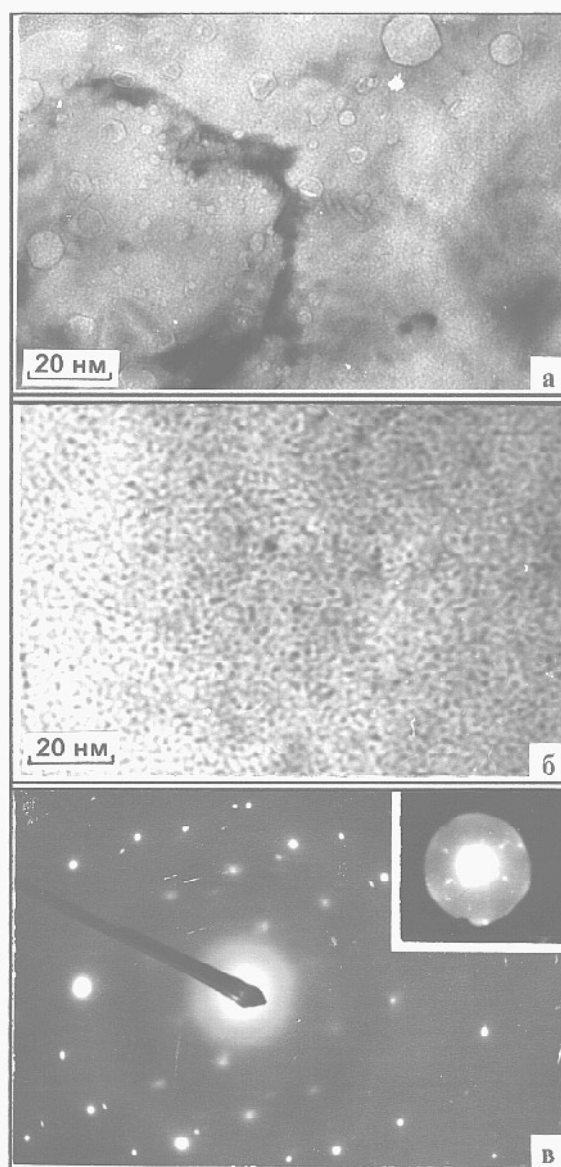


Рис. 2. Типичные микроструктуры V (а) и сплава V-30Ti (б), облученных ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы $5 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$ при $T < 100^\circ \text{ C}$ и отожженных при 800° C , 1 ч; на (в) - микродифракционная картина с участка (б)

Однако в пересыщенном твердом растворе (сплав Ni-7,5Al), а также в сплаве V-40Ti, где концентрация титана находится близко к двухфазной ($\alpha+\beta$)-области (или в двухфазной области [19]), линейная зависимость нарушается.

ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных показывает [3, 6,], что укрупнение пузырьков по механизму Оствальда (ОС - растворение и перезахват) реально на первой стадии их роста, а на более поздних стадиях включа-

ется механизм миграции и коалесценции (МК). Экспериментально миграцию и коалесценцию пузырьков при повышенных температурах наблюдали, например, в [20-22]. Для роста пузырьков по механизму ОС требуется перенос атомов гелия и вакансий, освобождающихся при развале комплексов в процессе послерадиационного отжига. Изменение размера \bar{r} и плотности, ρ , пузырьков в зависимости от времени отжига происходит как [6]

$$\bar{r} \sim (D_{\text{He}})^{1/n}, \quad (1)$$

$$\rho \sim 1/D_{\text{He}}. \quad (2)$$

При росте пузырьков по механизму МК

$$\bar{r} \sim (D_b)^{1/n}, \quad (3)$$

$$\rho \sim (D_s)^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь D_{He} - диффузионная подвижность гелия в матрице; D_b - коэффициент диффузии пузырька как полости, который зависит от основного механизма диффузии, из числа таких, как поверхностная или объемная диффузия; D_s - коэффициент самодиффузии; n - показатель степени, зависящий от механизма роста пузырьков ($n = 2-6$ [7]).

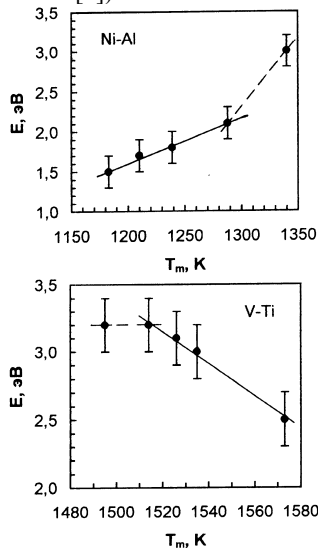


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации от температуры пика газовыделения

Анализ выражений (1-4) показывает, что при росте пузырьков по ОС чем меньше D_{He} , тем мельче пузырьки и выше их плотность. При работе механизма МК мелкие пузырьки образуются при подавлении подвижности пузырьков.

Известно [23], что в ГЦК-металлах зарождение пузырьков происходит значительно раньше, чем в ОЦК-

металлах даже при идентичных условиях облучения и отжига (сравнивали Ni и Fe, стали 0X16H15M3B и 1X13M2BФР). На основе полученных экспериментальных результатов авторы делают вывод, что задержка развития гелиевой пористости в ОЦК-металлах связана с тем, что энергия связи междоузельных атомов с дислокационными петлями, образовавшимися при облучении ионами гелия, достаточно мала и петли легко растворяются, на что требуется приток вакансий. Поэтому полагаем, что после зарождения рост пузырьков при температуре $0,6T_{\text{пл}}$ в сплавах Ni-Al в основном происходит по механизму МК. Но, поскольку Al существенно подавляет диффузионную подвижность атомов никеля (см. табл. 2), следовательно, снижает D_b , то с увеличением концентрации Al в Ni должны снижаться размеры и возрастать плотности пузырьков, что и видно из табл. 1.

Для сплавов V-Ti температура послерадиационного отжига составляет $0,5 T_{\text{пл}}$. Кроме того, как отмечено выше, в ОЦК-металлах зарождение пузырьков сильно заторможено. Поэтому полагаем, что при ПЭМ-исследованиях развития пузырьков в сплавах V-Ti мы зафиксировали самый ранний этап их роста (размер пузырьков около нм), когда превалирующим механизмом является ОС, где важное значение имеет диффузионная подвижность гелия в матрице. По-видимому, атомы Ti в V существенно снижают D_{He} , поэтому в соответствии с зависимостями (1 и 2) в сплавах сформировались мельчайшие пузырьки высокой плотности (см. табл. 1).

Многие авторы полагают [24-26], что выделение гелия при термодесорбционных исследованиях (для достаточно высоких концентраций внедренного газа) происходит миграцией и коалесценцией и выходом пузырьков сначала на границы зерен, а затем и из тела зерна с образованием так называемой "дырчатой" структуры на поверхности. Движущей силой миграции пузырьков считают или поверхностную [6], или объемную диффузию [26], хотя, как показано [7], в чистом металле превалирует поверхностная диффузия, а в твердых растворах замещения возрастает роль объемной диффузии. Очевидно, что снижение коэффициента самодиффузии атомов матрицы в сплавах Ni-Al при легировании должно снижать скорость миграции пузырьков, т.е. сдвигать температуру пика ТДС в высокотемпературную область, а возрастание D_s в сплавах V-Ti соответственно должно увеличивать скорость миграции пузырьков и сдвигать пик ТДС в низкотемпературную область, что и видно из табл.2

Возрастание эффективной энергии активации газовыделения в сплавах обеих систем (см. табл. 2) связано с изменением механизма миграции пузырьков от преимущественно поверхностной диффузии (в чистых металлах) к возрастанию роли объемной диффузии (при добавлении легирующего элемента).

По-видимому, отклонение от линейной зависимости $E = f(T_m)$ (см. рис. 3) может быть связано с ролью сложных структурно-фазовых преобразований в сплавах Ni-7,5Al и V-40Ti в миграции пузырьков при послерадиационном нагреве.

Таблица 1

Параметры гелиевых пузырьков (\bar{d} - средний размер, ρ - плотность) в сплавах при послерадиационном отжиге 750°C , 1 ч (Ni-Al) и 800°C , 1 ч (V-Ti)

Сплав	\bar{d} , нм	ρ , м ⁻³	Распределение
Ni	30	$(8,0 \pm 2,4) \times 10^{20}$	Хаотическое
Ni-1Al	23	$(6,0 \pm 1,8) \times 10^{21}$	"-
Ni-2Al	21	$(6,2 \pm 1,9) \times 10^{21}$	"-
Ni-4,6Al	17	$(8,5 \pm 2,6) \times 10^{21}$	"-
Ni-7,5Al	14	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{22}$	"-
V	13*	$\sim 10^{24}$	"-
V+(10...40)Ti	~ 1	$\sim 10^{24}$	Частично упорядоченное
V+10Ti+6Cr+0,05Zr+0,1C	То же	То же	То же

* С учетом дискообразных плоских "пузырьков" с $\rho = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{21}$ м⁻³; без их учета - $\bar{d} \sim 2$ нм.

Таблица 2

Температура пиков тдс (t_m) при скоростях нагрева 2,5 к/с для сплавов ni-al и 4 к/с для сплавов v-ti, эффективная энергия активации газовой выделению (E) и коэффициенты самодиффузии (D_v) при разных температурах

Сплав	T_m , °C	E , эВ	D_v , м ² /с*				
			1173	1273	1373	1473	1573
Ni	992	$1,5 \pm 0,2$	5×10^{-17}	3×10^{-16}	7×10^{-15}	2×10^{-14}	$\sim 10^{-13}$
Ni-1Al	1035	$1,7 \pm 0,2$	-	-	-	-	-
Ni-2Al	1074	$1,8 \pm 0,2$	-	-	-	-	-
Ni-4,6Al	1126	$2,1 \pm 0,2$	-	-	-	-	-
Ni-7,5Al	1146	$3,0 \pm 0,3$	$\sim 10^{-19}$	3×10^{-19}	$\sim 10^{-18}$	6×10^{-18}	$\sim 10^{-17}$
V	1300	$2,5 \pm 0,3$	5×10^{-19}	3×10^{-18}	2×10^{-16}	6×10^{-16}	3×10^{-15}
V-10Ti	1262	$3,0 \pm 0,3$	-	-	-	$\sim 10^{-15}$	-
V-20Ti	1253	$3,1 \pm 0,3$	-	-	-	-	-
V-30Ti	1241	$3,2 \pm 0,3$	-	-	5×10^{-15}	2×10^{-14}	8×10^{-14}
V-40Ti	1222	$3,2 \pm 0,3$	-	-	$\sim 10^{-14}$	5×10^{-14}	-

* Усредненные данные из разных источников.

ЛИТЕРАТУРА

- Н.М. Бескорвайный, Б.А. Калин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. *Конструкционные материалы ядерных реакторов*. М.: "Энергоатомиздат", 1995.
- В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. *Радиационные дефекты и набухание металлов*. Киев: "Наукова думка", 1988. в р
- А.Г. Залужный, Ю.Н. Сокурский, В.Н. Тебус. *Гелий в реакторных материалах*. М.: "Энергоатомиздат", 1988.
- Reed D.J. A review of recent theoretical developments in the understanding of the migration of helium in metals and its interaction with lattice defects. // *Radiat. Eff.*, 1977, v.31, p.129-147.
- Donnelly S.E. The density and pressure of helium in bubbles in implanted metals: a critical review. // *Radiat. Eff.*, 1985, v.90, p.1-47.
- Singh B.N., Trinkaus H. An analysis of the bubble formation behaviour under different experimental conditions. *J. Nucl. Mater.*, 1992, v. 186, p. 153-165.
- Б.А. Калин., И.И. Чернов., А.Н. Калашников., М.Н. Есаулов. Особенности взаимодействия имплантированного гелия с элементами внедрения и замещения в никеле и железе. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1997, вып. 1(65)- 2(66), с. 53-79.
- А.Н. Калашников., Б.А. Калин., И.И. Чернов. Влияние элементов замещения в ГЦК и ОЦК-металлах на поведение ионно-внедренного гелия. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1998, вып.3(69), 4(70), с. 26-27.
- K. Ono, M. Inoue, T. Kino et al. Formation, coalescence and stability of helium bubbles in high purity aluminium and some dilute alloys. // *J. Nucl. Mater.* 1985, v. 133&134, p. 477-481.
- Б.А. Калин, И.И. Чернов. Упорядоченные структуры пор и пузырьков в облученных металлах и сплавах. // *Атомн. техн. за рубежом*. 1986, № 10, с. 3-9.
- P. Jung, M.I. Ansari, H. Klein, D. Meertens. Diffusion and γ' -precipitation in Ni(Al) alloys under proton irradiation. // *J. Nucl. Mater.* 1987, v. 148, p. 148-156.
- Л.Н. Лариков, В.И. Исачев. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник *Диффузия в металлах и сплавах*. Киев: "Наукова думка", 1987.
- J.F. Murdock, C.J. McNargue Self-diffusion in body-centered cubic titanium-vanadium alloys. // *Acta Met.* 1968, v. 16, p 493-500.
- Р.Ф. Пириг. Самодиффузия ванадия. // *Диффузия в металлах с объемно-центрированной решеткой*. М. "Металлургия", 1969, с. 244-253.
- Г.Б. Федоров, Е.А. Смирнов. Ф.И. Жомов, Н.И.

- Иванов Самодиффузия и диффузия примесей в ванадии. // *Материалы атомной техники*. М.: "Атомиздат", 1975, № 1, с. 19-25.
16. J. Pelleg Diffusion in the vanadium system. *Phil. Mag.* 1977, v. 36, No. 3, p. 525-532.
 17. M.-P. Macht, G. Frohberg, H. Wever Selbstdiffusion von Vanadium. *Z. Metallk.* 1979, Bd. 70, H. 4, p. 209-214.
 18. D. Ablitzer, J.P. Haeussler, K.V. Sathyaraj Vanadium selfdiffusion in pure vanadium and in dilute vanadium-iron and vanadium-tantalum alloys. *Phil. Mag. A.* 1983, v. 47, No. 4, p. 515-528.
 19. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник *Кристаллическая структура металлов и сплавов*. Киев: "Наукова думка", 1986.
 20. G.K. Walker The migration of helium bubbles in a 20%Cr/25%Ni/Nb stabilised steel. *J. Nucl. Mater.* 1970, v. 37, No 2, p. 171-176.
 21. S.K.Tyler, P.J. Goodhew. Direct evidence for the Brownian motion of helium bubbles. *J. Nucl. Mater.* 1980, v. 92, No. 2&3, p. 201-206.
 22. S. Furuno, K. Hojou., K. Izui et al. Dynamic behavior of bubbles and blisters in aluminum during helium ion irradiation in an electron microscope. *J. Nucl. Mater.* 1988, v. 155-157, p. 1149-1153.
 23. Г.А. Арутюнова, Ю.Н. Сокурский, В.И. Чуев. Влияние облучения ионами гелия на структуру ферритной стали 1Х13М2БФР и железа. *Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза*. М.: "Наука", 1988, с. 120-130.
 24. В.С. Карасев, В.Г. Ковыршин. Термодесорбция имплантированного гелия из аустенитных сталей типа 16-15. *Атомная энергия*. 1983, т.55, вып.6, с.362-370.
 25. И.И. Чернов, Б.А. Калинин, М.И. Гусева. и др. Поведение имплантированного гелия в поверхностном слое конструкционных материалов. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1983, №11, с.75-83.
 26. V.F.Zelenskij, I.M.Nelkludov, V.V.Ruzhitskij et al. Thermal desorption of helium from polycrystalline Ni irradiated to fluences ranging from 1×10^{17} to $1 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$ // *J.Nucl.Mater.* 1987, v.151, p.22-26.
 - 27.
 - 28.