

Никитин Александр Александрович

**ВЛИЯНИЕ КАСКАДООБРАЗУЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РАСПАД
ТВЕРДОГО РАСТВОРА В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
«Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор НИЯУ МИФИ, г. Москва

Рогожкин Сергей Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Ульяновский
государственный университет»

Светухин Вячеслав Викторович

доктор технических наук, ведущий научный
сотрудник Акционерного общества
«Государственный научный центр –
научно-исследовательский институт
атомных реакторов» (АО «ГНЦ НИИАР»)

Неустроев Виктор Степанович

Ведущая организация: Акционерное общество «Высокотехнологический
научно-исследовательский институт неорганических материалов им.
академика А.А. Бочвара», г. Москва

Защита состоится «__» _____ 201__ г. в __ час. __ мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.060.01 на базе Института
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)
по адресу: 119334, Москва, Ленинский пр-т., 49, телефон: +7 (499) 135-2060

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на
официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК
<http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



В.М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В процессе эксплуатации ядерных энергетических установок конструкционные материалы, находясь в условиях высоких рабочих температур (260–600 °С), подвергаются активному воздействию потоков нейтронного излучения. Это приводит к деградации эксплуатационных свойств в результате радиационно-индуцированной эволюции микроструктуры и локальных изменений химического состава материалов.

Важным примером таких изменений является низкотемпературное радиационное охрупчивание, заключающееся в повышении предела текучести и смещении температуры вязко-хрупкого перехода в область высоких значений. Радиационное охрупчивание может быть обусловлено образованием структурных дефектов, например, дислокационных петель, либо разупрочнением границ зерен за счет формирования зернограничных сегрегаций. В тоже время ряд исследований показал, что одной из основных причин низкотемпературного радиационного охрупчивания является распад твердого раствора и образование наноразмерных предвыделений, обогащенных различными легирующими, либо примесными элементами. Состав и объемная плотность образований зависят как от химического состава материала, так и от режима эксплуатации, но в целом это явление носит достаточно общий характер.

Наиболее сильно эти эффекты выражены, когда твердый раствор пересыщен по какому либо элементу, либо находится вблизи предела растворимости, а температура облучения сталей составляет менее 400 °С. Так, например, материалы корпусов реакторов ВВЭР–440 имеют пересыщение по меди, а в корпусных материалах реакторов ВВЭР–1000 концентрация никеля в ряде случаев близка к пределу растворимости. Эксплуатация корпусов ВВЭР при температурах ~ 270–290 °С приводит к множественному образованию наноразмерных предвыделений. Охрупчивание материалов корпусов

энергетических реакторов обнаруживается при дозах облучения менее 0,1 смещения на атом (сна) при характерных температурах эксплуатации ~ 300 °С. В настоящее время разрабатываются перспективные титановые сплавы в качестве материалов корпусов атомных реакторов водо-водяного типа малой мощности для автономных энергоисточников стационарного или транспортируемого типа, температура эксплуатации которых будет ~ 260 °С. Исследования возможных причин охрупчивания этих материалов находятся на начальной стадии и механизмы их деградации практически не исследованы.

Явления распада твердого раствора также обнаруживаются в термически стабильных сплавах, но при существенно более высоких дозах нейтронного облучения. Важным примером таких материалов являются ферритно-мартенситные стали, разрабатываемые для активной зоны реакторов на быстрых нейтронах и первой стенки энергетических термоядерных реакторов. Они обладают низкой склонностью к радиационному набуханию. В тоже время проведенные обширные исследования обнаружили в области температур менее 400 °С существенное охрупчивание этих материалов при нейтронном облучении. Так, например, малоактивируемая ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 (9Cr1W0.2VTa0.1C) планируется к использованию в качестве конструкционного материала для тестовых модулей blankets в проекте международного термоядерного реактора и в будущих демонстрационных версиях реакторов синтеза. Проведенные исследования образцов Eurofer97 после облучения до различных повреждающих доз демонстрируют деградацию механических свойств под облучением: радиационное упрочнение и, как следствие, потерю пластичности материала. В результате облучения при температурах 300–335 °С до 70 сна сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода составляет более 200 °С, а наиболее высокий темп радиационного охрупчивания наблюдается в диапазоне доз до 20 сна. Несмотря на обширные исследования радиационной стойкости этого материала, в настоящее время не удалось выявить причины его охрупчивания, объясняющие наблюдаемые изменения механических свойств.

Известно, что на образование наноразмерных предвыделений в облучаемых материалах существенное влияние оказывает каскадный характер радиационных повреждений при реакторном облучении. При сопоставимых дозах радиационной нагрузки каскадообразующее облучение приводит к значительно большему числу образующихся предвыделений, либо способствует распаду твердого раствора при значительно меньших дозах радиационных повреждений. При исследовании радиационной стойкости материалов это необходимо учитывать. Необходимо отметить, что каскадные эффекты, связанные с образованием дефектов при реакторном облучении, можно экспериментально моделировать с помощью пучков тяжелых ионов в имитационных экспериментах. Использование ионного облучения позволяет выявить основные механизмы радиационной деградации и обеспечить экспресс-анализ радиационной стойкости разрабатываемых в настоящее время перспективных конструкционных материалов.

Современные модели образования радиационно-индуцированных предвыделений предполагают, что центром их зарождения являются области каскада атом-атомных столкновений, либо кластеры дефектов, образовавшиеся в результате развития каскада. Вместе с тем достаточно мало детальных сопоставлений расчетных данных с экспериментальными, поскольку при таком сопоставлении необходимо сравнение с результатами начальных стадий зарождения предвыделений, которые трудны для экспериментального изучения.

Для построения физически обоснованных моделей прогнозирования ресурса реакторных конструкционных материалов необходима детальная информация о структурно-фазовых изменениях под воздействием облучения. Поскольку основной причиной, приводящей к деградации физических свойств в результате облучения, является формирование различного вида сегрегаций, перераспределение атомов различных химических элементов в твердом растворе на масштабах вплоть до нескольких нанометров, для решения такого рода задач широкое распространение в мире получила атомно-зондовая

томография. Данная методика позволяет проводить исследования химического состава локальных областей материала, предвыделений фаз, наноразмерных кластеров и других элементов микроструктуры с атомарным разрешением.

Все вышеуказанное определяет актуальность представленной работы и описанных в ней исследований.

Цель диссертационной работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось выявление начальных стадий распада твердого раствора и формирования особенностей наноструктуры в различных конструкционных материалах ядерных реакторов под воздействием каскадообразующего облучения.

Для этого решались следующие задачи:

1. Исследование методами атомно-зондовой томографии процессов распада твердого раствора и формирования наноразмерных предвыделений в материале сварного шва реактора ВВЭР-440, сплаве Ti-5Al-4V-2Zr, ферритно-мартенситной стали 9Cr1W0.2VTa0.1C в условиях реакторного облучения и под воздействием потоков тяжелых ионов.

2. Определение свойств радиационно-индуцированных предвыделений (размеров, объемной плотности и состава) методами кластерного и статистического анализа распределения атомов различных химических элементов в исследуемых облученных материалах.

3. Построение теоретической модели для оценки размера зародышей предвыделений и расчета скорости их образования в твердых растворах под воздействием каскадообразующего облучения.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в том, что с использованием метода атомно-зондовой томографии впервые выявлены основные закономерности формирования наноразмерных предвыделений на начальной стадии их зарождения при распаде твердого раствора в сплавах на основе железа (ферритно-мартенситная сталь и материал сварного шва реактора ВВЭР-440) и

титана (сплав Ti-5Al-4V-2Zr) в процессе каскадообразующего облучения. Они заключаются в следующем:

- показано влияние химического состава материала и скорости набора дозы на состав радиационно-индуцированных предвыделений в материале сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440 после реакторного облучения;

- методами томографического атомно-зондового анализа установлено влияние облучения тяжелыми ионами на тонкую структуру сплава Ti-5Al-4V-2Zr, а также происходящий в результате указанного облучения распад твердого раствора α фазы с образованием кластеров, обогащенных ванадием;

- получены атомно-зондовые данные для процесса распада твердого раствора ферритно-мартенситной стали 9Cr1W0.2VTa0.1C (Eurofer97) с образованием Cr-Mn-Si кластеров в результате реакторного облучения.

- обнаружен распад твердого раствора хрома при облучении ионами Fe образцов стали 9Cr1W0.2VTa0.1C (Eurofer97);

- установлено, что объемная плотность радиационно-индуцированных кластеров на начальных стадиях облучения материалов с пересыщенными твердыми растворами пропорциональна числу каскадов атом-атомных смещений.

Научная и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные данные и выявленные закономерности могут быть использованы для прогнозирования упрочнения и потери пластичности конструкционных материалов ядерных реакторов, что позволяет расширить базу экспериментальных данных для разработки рекомендаций по повышению радиационной стойкости, оптимизации и выбору перспективных конструкционных материалов ядерных энергетических установок нового поколения с повышенными ресурсом, эффективностью и безопасностью.

Полученные в работе результаты по изменению наномасштабного состояния сварных швов реакторов ВВЭР-440, титанового сплава Ti-5Al-4V-2Zr и ферритно-мартенситной стали Eurofer97 под облучением представляют интерес для разработчиков новых конструкционных материалов ядерной и

термоядерной техники, а также для исследователей, работающих в области радиационного материаловедения и исследования общих проблем взаимодействия излучений с твердым телом. Результаты могут быть использованы в АО ВНИИНМ им. Бочвара, НИЦ «Курчатовский институт», ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Институте физики металлов им. М.Н. Михеева ФАНО РАН, НИЯУ МИФИ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований методами атомно-зондовой томографии тонкой структуры материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440 после реакторного облучения при 270 °С до доз 0,011, 0,025 и 0,06 сна.

2. Экспериментальные данные, описывающие радиационно-индуцированные изменения в материале титанового сплава Ti-5Al-4V-2Zr после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ при 260 °С до повреждающей дозы 1 сна.

3. Результаты томографического атомно-зондового анализа однородности твердого раствора в ферритно-мартенситной стали 9Cr1W0.2VTa0.1C (Eurofer97) после облучения в реакторе БОР-60 при 332 °С до дозы 32 сна, а также после облучения ионами Fe с энергией 150 кэВ при комнатной температуре и при 300 °С до дозы 24 сна.

4. Расчеты количества радиационно-индуцированных предвыделений при различных повреждающих дозах нейтронного и ионного облучения в твердых растворах типа Fe-Cu, Ti-V, Fe-Cr, а также размеров эффективной области, участвующей в формировании зародыша предвыделения в твердом растворе материала при прохождении и релаксации каскада атом-атомных смещений.

5. Модель для расчета скорости генерации первичных радиационно-индуцированных кластеров в пересыщенных твердых растворах под воздействием каскадообразующего облучения.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5-ти глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 12 таблиц и 131 наименование в списке литературы.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на международных и общероссийских конференциях: 8-ой, 9-ый, 10-ый и 12-й международный Уральский семинар «Физика радиационных повреждений металлов и сплавов, Россия 2009, 2011, 2013, 2017; Научные сессии МИФИ 2009-2013; Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы материаловедения», Пицунда, Абхазия, 2009; VI Курчатовская молодежная научная школа, 2008; 9-я Российская конференция по реакторному материаловедению, ОАО ГНЦ-НИИАР, г. Димитровград, 2009; Отраслевой научный семинар «Конструкционные материалы активных зон быстрых и термоядерных реакторов», Москва (Россия), ВНИИНМ, 2011; Отраслевой семинар "Физика радиационных повреждений материалов атомной техники", Обнинск, 2010–2016; Одиннадцатая Международная конференция «проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», Санкт-Петербург (Пушкин), 2010; ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, Prague, Czech Republic, 2009; XXVI Международная конференция «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 2016; 13-я Международная школа-конференция «Новые материалы – Жизненный цикл материалов: старение и деградация материалов в процессе эксплуатации ЯЭУ», Москва, 2016; Junior Euromat Lausanne, Switzerland, 2010; NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, Montpellier, France, 2016.

Публикации

Материалы диссертации изложены в 12 печатных работах, из них 9 - статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и научные задачи, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена обзору работ по изучению процессов распада твердого раствора в сталях и сплавах систем Fe–Cu, Fe–Cr, Ti–V, аналогичных исследуемым в представленной работе. Описана специфика распада твердого раствора при каскадообразующем облучении с образованием наноразмерных предвыделений. Отмечено, что химический состав, размеры и объемная плотность предвыделений в значительной степени зависят как от состава материала, так и от температуры и других условий радиационного воздействия. В случае многокомпонентных сплавов и сталей легирующие добавки в значительной степени оказывают влияние на скорость распада твердого раствора под облучением и процессы формирования сегрегаций и предвыделений. В случае облучения процесс распада, как правило, ускоряется, а области каскадного повреждения выступают в роли центров зарождения кластеров дефектов и скоплений примесей и легирующих добавок.

Во второй главе представлено описание исследуемых материалов, методик исследования и облучения образцов. В работе выбраны три типа актуальных конструкционных материалов, используемых в эксплуатируемых и проектируемых ядерных установках. К ним относятся: металл сварных швов, изготовленный по стандартной технологии сварки стали 15X2МФА, корпусов реакторов ВВЭР-440 первого поколения; титановый сплав Ti–5Al–4V–2Zr, разрабатываемый для нового вида энергетических реакторов малой мощности; малоактивируемая ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 (9Cr1W0.2VTa0.1C), разрабатываемая в качестве конструкционного материала проектируемого термоядерного реактора DEMO. Приведено краткое описание метода томографической атомно-зондовой микроскопии, а также особенность его применения для анализа информации при исследовании неоднородных твердых растворов.

В третьей главе представлены результаты томографического атомно-зондового анализа распада твердого раствора Fe–Cu под действием нейтронного облучения на примере материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР–440. В исходном состоянии твердый раствор в данной перлитной стали содержит 0,14 ат.% меди, что значительно превышает предел растворимости меди в α -железе, который оценивается в диапазоне 0,03–0,05 ат.% при температуре 300 °С. Исследованные образцы облучались на Ровенской АЭС при 270 °С до флюенса $6 \cdot 10^{23}$ н/м² (что соответствует повреждающей дозе ~ 0,06 сна). В рамках анализа поведения твердого раствора с концентрацией меди 0,11 ат.%, исследованы образцы после восстановительного отжига при температуре 475 °С и повторного облучения до флюенсов 1,2 и $2,6 \cdot 10^{23}$ н/м² (~ 0,011 и ~ 0,025 сна, соответственно).

Анализ неоднородности материала проводился с помощью парных корреляционных функций, описывающих взаимное расположение атомов меди и фосфора в твердом растворе, G_{Cu-Cu} , G_{Cu-P} , G_{P-P} . Сравнение проводилось с модельной системой, в качестве которой выступал однородный твердый раствор Fe–0,14 ат.% Cu. Сопоставление показало, что необлученный материал представляет собой однородный твердый раствор.

В облученных материалах наиболее сильная корреляция наблюдается в распределении атомов меди. При этом размеры первичных медных предвыделений ~ 2 нм. В качестве примера поведение функции приведено на Рисунке 1.

Для всех облученных материалов также наблюдается заметная корреляция между атомами меди и фосфора, указывающая на участие фосфора в формировании неоднородностей раствора в виде предвыделений. С увеличением нейтронного флюенса амплитуда всех типов корреляционных функций возрастает. Кластерный анализ томографических атомно-зондовых данных облученных образцов показал наличие высокой плотности наноразмерных кластеров, обогащенных не только медью и фосфором, но и Mn и Si (Рисунок 2).

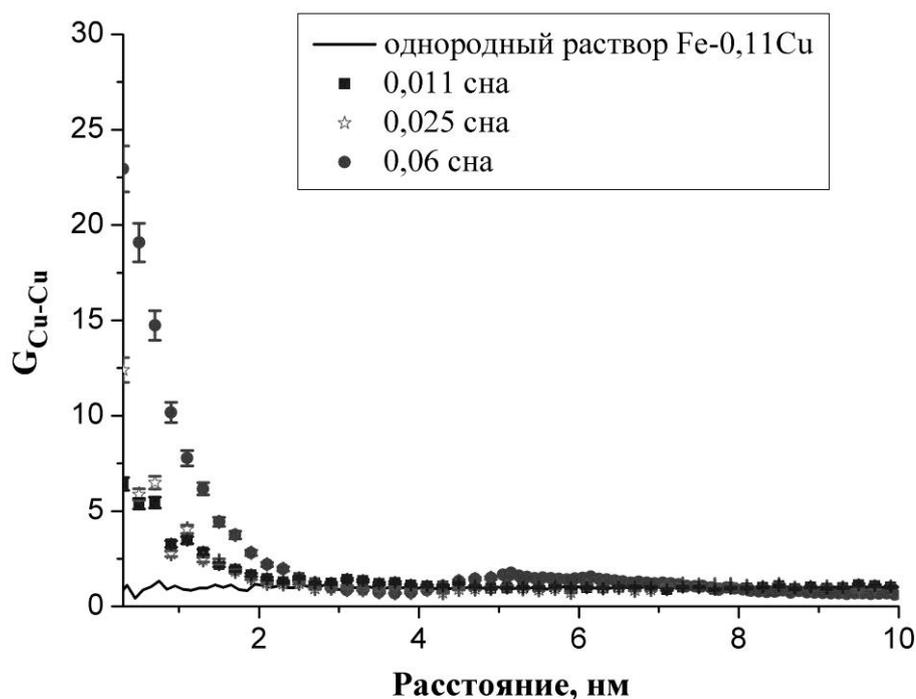


Рисунок 1 – Парная корреляционная функция атомов меди G_{Cu-Cu} в материале сварного шва корпуса ВВЭР–440 для различных повреждающих доз

Анализ изменения объемной плотности кластеров с увеличением флюенса нейтронов показал, что общее количество кластеров возрастает пропорционально повреждающей дозе. При этом доля кластеров с преимущественным содержанием меди увеличивается, а доля фосфорных кластеров падает.

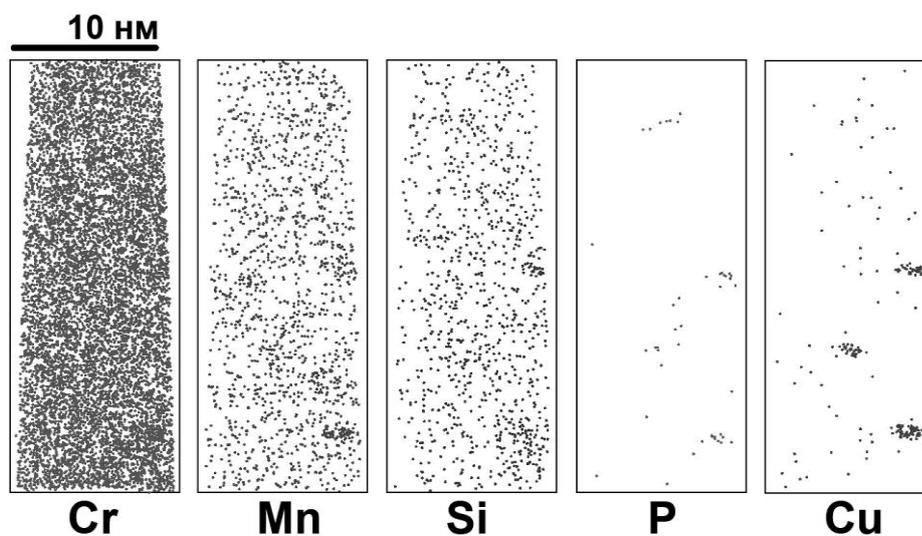


Рисунок 2 – Атомные карты облученного до дозы 0,06 сна материала сварного шва корпуса ВВЭР-440

Предложена модель для оценки размера зародышей предвыделений меди (первичных кластеров) и скорости их зарождения. В данной модели в каскаде, созданном первично выбитым атомом (ПВА) с энергией T , количество атомов твердого раствора, которые могут собраться в предвыделение, пропорционально числу смещенных из узлов решетки атомов $\nu(T)$ и концентрации атомов в твердом растворе \bar{C}_{Cu} :

$$N_{Cu}(T) = \varepsilon \nu(T) \bar{C}_{Cu}.$$

Число смещенных атомов в каскаде обычно оценивается в рамках модели Кинчина-Пиза, либо NRT стандарта: $\nu(T) = 0,8E_D(T)/E_d$, где E_d – энергия необходимая для смещения атома из узла решетки, $E_D(T)$ – энергия повреждения (или энергия, расходуемая на упругие соударения). Коэффициент пропорциональности ε определяет размер эффективной области пространства вокруг кластера, из которой приходят атомы, формирующие начальный зародыш предвыделения. Поскольку формирование зародыша предвыделения происходит после динамической стадии каскада, то можно ожидать, что размер области, определяющей число атомов, вовлеченных в зародыш предвыделения, превышает размер каскада смещений на динамической стадии и, соответственно, $\varepsilon \geq 1$. На основании информации об энергетическом спектре нейтронов и, как следствие, формируемых ими ПВА, можно вычислить скорость рождения кластеров S (Рисунок 3), содержащих N атомов, в каскадах атом-атомных соударений:

$$S(N, t) = \frac{\varphi_{ПВА}(T)}{dN_{Cu}/dT},$$

где $\varphi_{ПВА}(T)$ – спектр ПВА.

Проведенные расчеты для различных значений доз нейтронного облучения и концентраций меди в твердом растворе показали хорошее согласие с полученными экспериментальными данными и данными из ряда литературных источников по аналогичным экспериментам. Для наблюдаемой экспериментально скорости генерации предвыделений размер эффективной

области, участвующей в процессе формирования предвыделения, превышает область каскада на динамической стадии в ε раз ($\varepsilon \approx 1-4$).

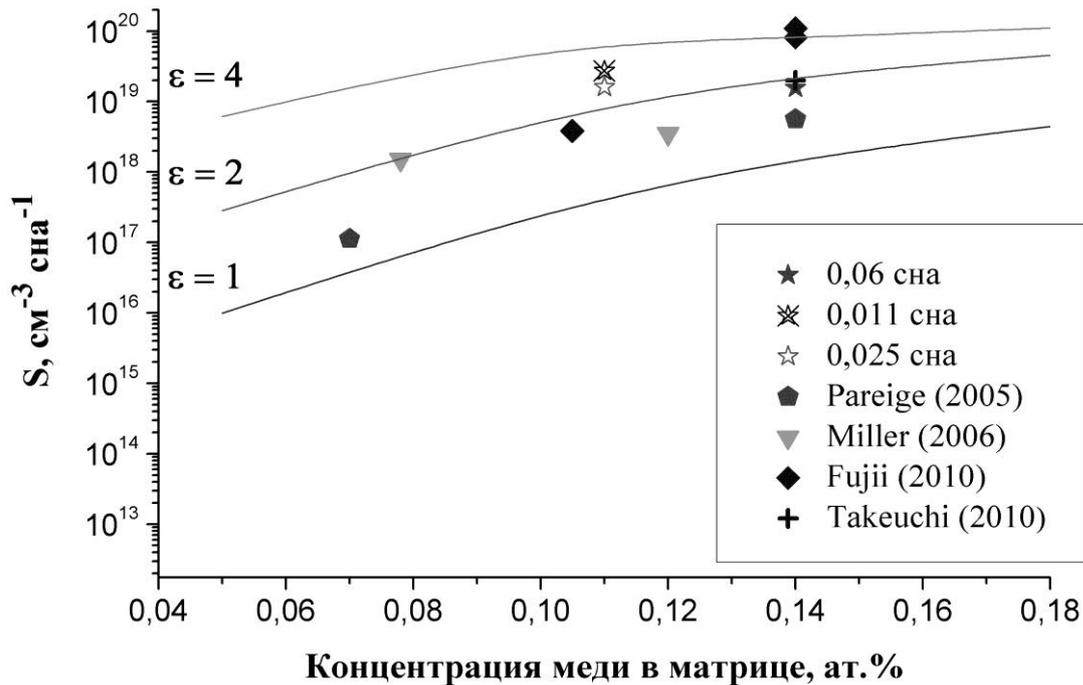


Рисунок 3 – Скорость образования меднообогащенных предвыделений S (точки – экспериментальные данные). ε – коэффициент, определяющий размер эффективной области, охваченной каскадом

В четвертой главе представлены результаты исследования распада твердого раствора в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr, под воздействием облучения ионами титана. Высокое содержание ванадия в данном материале, а также специальная технологическая обработка, обеспечивают формирование определенного микроструктурного состояния ($\alpha+\beta$) титанового сплава, обеспечивающего повышенные механические свойства.

В главе представлен анализ результатов томографической атомно-зондовой микроскопии зерен α -фазы сплава в исходном состоянии, а также после облучения тяжелыми ионами Ti^{2+} при температуре 260 °C до повреждающей дозы 1 сна. Результаты исследования показали, что в исходном состоянии зерна α -фазы представляют собой однородный твердый раствор, содержание ванадия в котором составляет ~ 2 ат.%. Оценки предела растворимости по равновесной фазовой диаграмме Ti–V показывают, что

указанное содержание ванадия превышает предел растворимости ванадия в титане.

Анализ распределения химических элементов в α -фазе облученного материала на основе корреляционных функций вида G_{V-V} , G_{Al-Al} , G_{Zr-Zr} показал, что атомы алюминия и циркония распределены равномерно и только атомы ванадия демонстрируют высокую корреляцию на малых расстояниях, указывающую на формирование предвыделений ванадия (Рисунок 4).

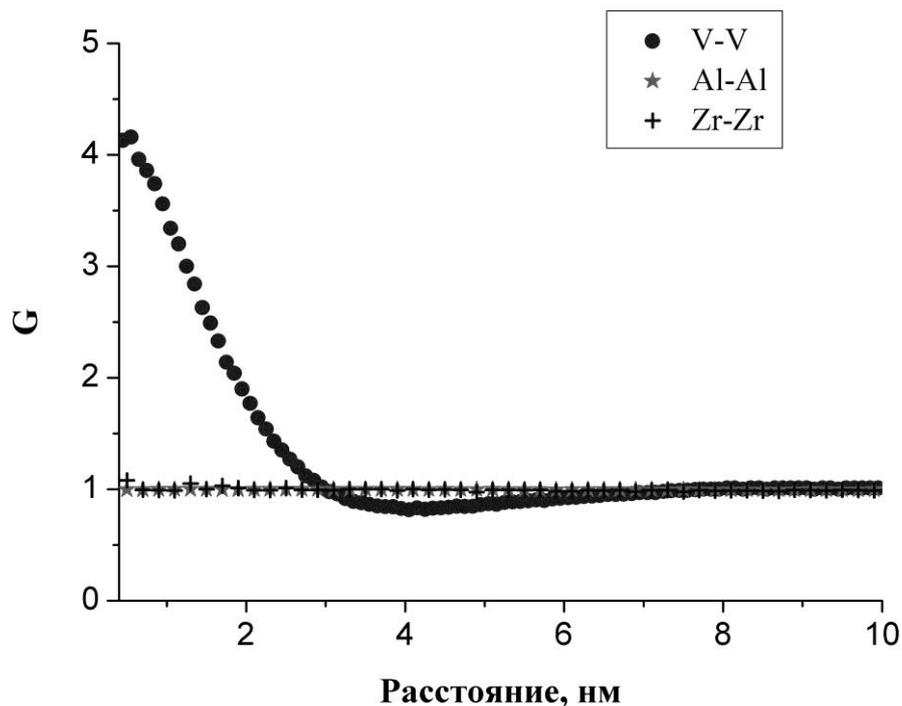


Рисунок 4 – Парные корреляционные функции G_{V-V} , G_{Al-Al} , G_{Zr-Zr} для сплава Ti-5Al-4V-2Zr после облучения ионами титана при 260 °С до дозы 1 сна

Оцененный характерный размер предвыделений составил ~ 3 нм, а обедненный слой вокруг предвыделений $\sim 7,5$ нм. Кластерный анализ показал, что в результате облучения тяжелыми ионами происходит распад раствора с образованием наноразмерных предвыделений (Рисунок 5), среднее содержание ванадия в которых составляло ~ 26 ат.%.

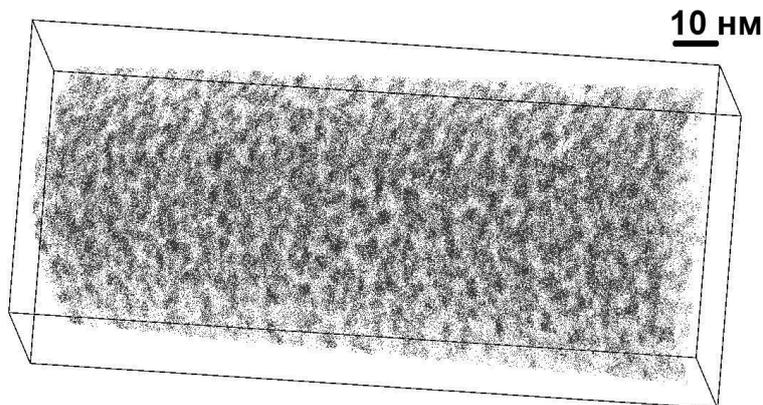


Рисунок 5 – Атомная карта распределения ванадия в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr, облученном ионами титана с энергией 4,8 МэВ при 260 °С до дозы 1 сна

Максимальная концентрация ванадия в некоторых кластерах достигала 40 ат.%. При этом концентрация алюминия и циркония находилась в пределах значений, соответствующих матрице α -фазы: 8 ± 2 ат.% Al, $0,9 \pm 0,8$ ат.% Zr. На основании кластерного анализа также были получены значения объемной плотности $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и среднего размера (~ 2 нм) обнаруженных образований. При этом наблюдались кластеры с размерами вплоть до 6 нм. Поскольку ванадий является стабилизатором β -фазы титана, можно предположить, что обнаруженные кластеры, обогащенные ванадием, являются зародышами β -фазы.

Согласно модели образования предвыделений в областях прохождения каскадов атом-атомных смещений, предложенной в главе 2, проведен расчет скорости образования предвыделений ванадия в α -фазе титанового сплава. Показано, что для наблюдаемой экспериментально генерации предвыделений, размер эффективной области, участвующей в процессе формирования предвыделения, приблизительно в два раза ($\varepsilon \sim 2$) превышает размер каскада атом-атомных смещений.

В пятой главе представлены результаты томографического атомно-зондового анализа распада твердого раствора Fe–Cr в ферритно-мартенситной стали Eurofer97 при облучении нейтронами и ионами железа. Особенностью этого материала является его высокая термическая стабильность, а содержание хрома ниже предела растворимости в железе, и ожидается высокая радиационная стойкость этого материала. Образцы стали Eurofer97 изучались в

исходном состоянии, после реакторного облучения и после облучения тяжелыми ионами, имитирующего каскадные повреждения в материале при реакторном облучении нейтронами. Повреждающая доза, набранная в реакторе БОР-60 при температуре облучения 332 °С, составила 32 сна. Облучение проводилось ионами железа с энергией 150 кэВ до дозы 1 сна при 300 °С, а также до 1,5; 3 и 24 сна без нагрева. Для исследования взаимного распределения легирующих элементов в материале проведен анализ полученных данных на основе парных корреляционных функций. Полученные функции для пар атомов хрома G_{Cr-Cr} , хрома и марганца G_{Cr-Mn} , хрома и кремния G_{Cr-Si} представлены на Рисунке 6.

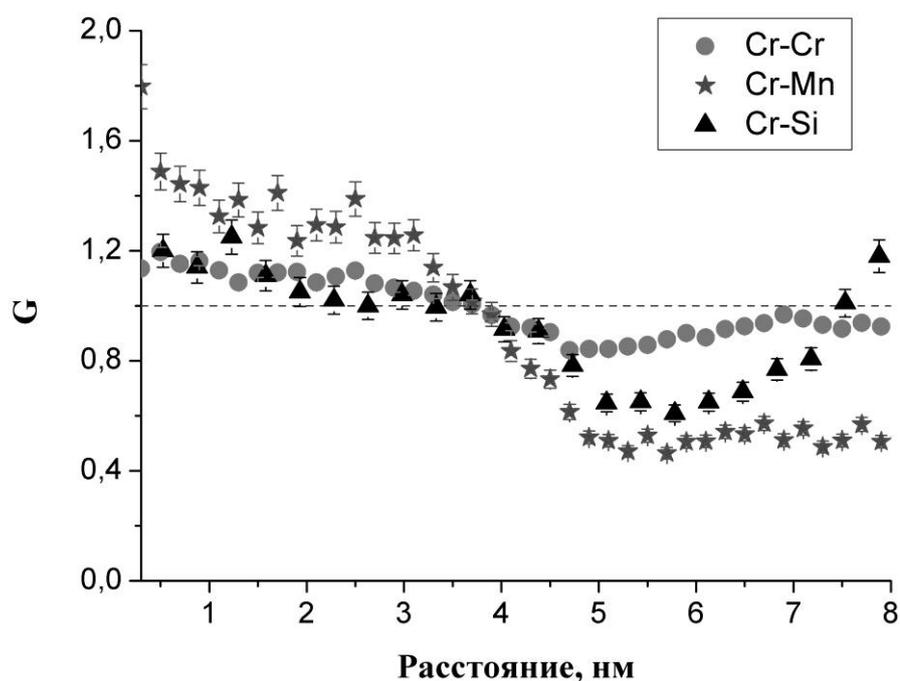


Рисунок 6 – Парные корреляционные функции G_{Cr-Cr} , G_{Cr-Mn} , G_{Cr-Si} для стали Eurofer97 после нейтронного облучения при 332 °С до дозы 32 сна. Линия $G = 1$ отвечает однородному раствору

Сравнение корреляционных функций для исходного материала Eurofer97 и модельного однородного твердого раствора показало, что атомы хрома в необлученном металле распределены равномерно. Анализ функций для облученного материала показал наличие корреляции между всеми указанными парами атомов. Зависимость в распределении атомов Cr и Mn носит наиболее выраженный характер, что позволяет предположить, что именно

взаимодействие между данными атомами облегчает формирование предвыделений в материале.

По виду корреляционных функций были определены средние размеры предвыделений атомов хрома в исследуемых материалах. Оцененный средний диаметр составил $3,7 \pm 0,4$ нм.

Результаты кластерного анализа данных для образцов после нейтронного облучения показали наличие высокой плотности ($\sim 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) наноразмерных кластеров, представляющих собой диффузные области, обогащенные атомами Cr (до 20 ат.%), Mn (до 4 ат.%), Si (до 0,4 ат.%). Диаметр данных образований, полученный на основании кластерного анализа, составил $2,6 \pm 0,8$ нм. Трехмерное атомно-зондовое изображение одного из исследованных образцов представлено на Рисунке 7.

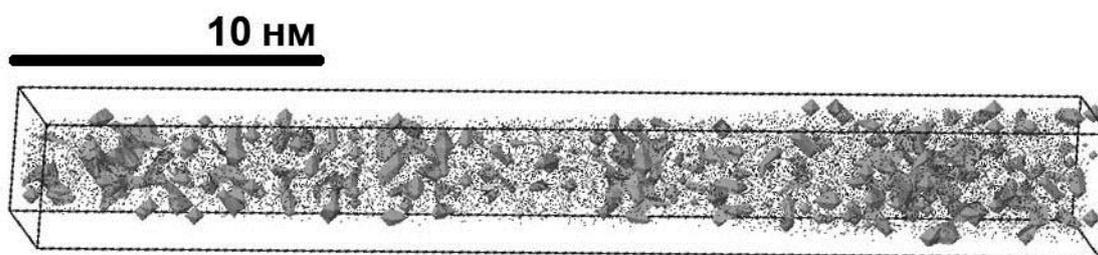


Рисунок 7 – Атомно-зондовое изображение образца Eurofer97 после нейтронного облучения при 332 °С. Выделены области, содержащие не менее 20 ат.% хрома.

Для анализа кинетики поведения материала в зависимости от условий облучения был проведен томографический атомно-зондовый анализ образцов, облученных ионами железа при различных дозах облучения. Полученные корреляционные зависимости G_{Cr-Cr} (Рисунок 8) показали, что с ростом величины повреждающей дозы увеличивается степень корреляции во взаимном расположении атомов хрома и, как следствие, степень неоднородности твердого раствора. При величине дозы ~ 24 сна на парной корреляционной функции атомов Cr наблюдается дополнительный пик, положение которого отвечает среднему расстоянию между предвыделениями. Оценка объемной плотности обнаруженных образований дает достаточно высокую величину \sim

10^{26} м^{-3} . При этом в случае облучения при температуре образца $300 \text{ }^\circ\text{C}$ до дозы 1 сна наблюдается наиболее выраженное увеличение амплитуды корреляционной функции на малых расстояниях, показывающее влияние температуры на распад рассматриваемого твердого раствора Fe–Cr. Средний размер формирующихся предвыделений в данном случае сопоставим с результатами, полученными в случае нейтронного облучения. Сравнение экспериментально полученной скорости генерации предвыделений, обогащенных хромом, показало хорошее согласие с рядом работ по исследованию сплавов Fe–Cr в диапазоне концентраций 9–18 ат.% (Рисунок 9).

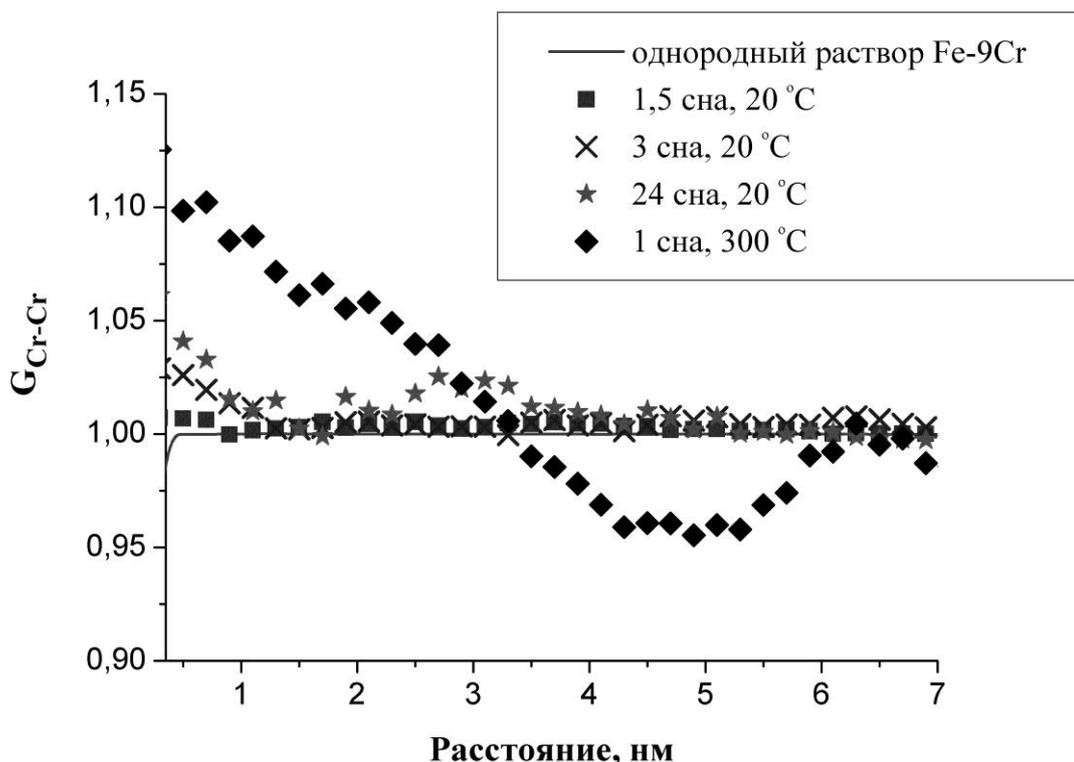


Рисунок 8 – Корреляционные функции $G_{\text{Cr-Cr}}$ для стали Eurofer97 после облучения ионами железа

Теоретическая оценка в рамках модели каскадного зарождения предвыделений показывает, что образование стабильных кластеров (с радиусом $\sim 2 \text{ нм}$) может происходить только в больших каскадах, создаваемых первично выбитыми атомами с энергией более 400 кэВ.

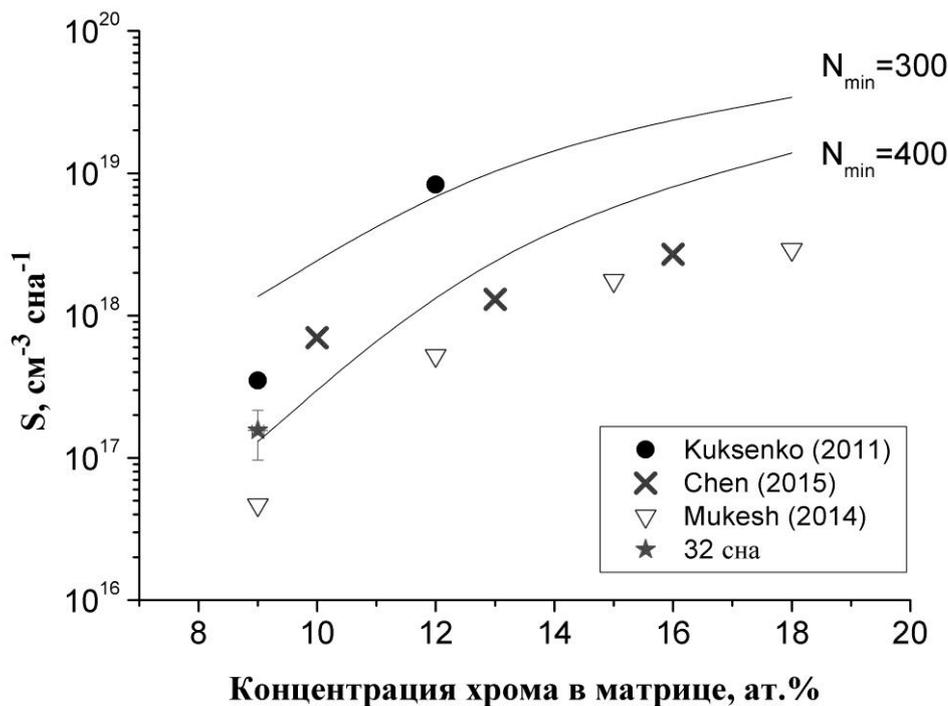


Рисунок 9 – Скорость образования предвыделений S , обогащенных хромом, в модели каскадов атом-атомных соударений

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы распада твердого раствора и формирования наноразмерных предвыделений в конструкционных материалах ядерных реакторов – в образцах сварного шва реактора ВВЭР-440, в сплаве Ti-5Al-4V-2Zr, в ферритно-мартенситной стали 9Cr1W0.2VTa0.1C – при реакторном облучении и в условиях воздействия потоков тяжелых ионов.

2. С применением методов томографического атомно-зондового анализа впервые изучена начальная стадия формирования наноразмерных предвыделений фаз при их зарождении в процессе распада твердых растворов в условиях реакторного и имитационного (с использованием ионов железа и титана) облучений.

3. Показано, что в материале сварного шва корпуса реакторов типа ВВЭР-440 при реакторном облучении до повреждающих доз $\sim 0,011$, $0,025$ и $0,06$ сна при температуре 270°C происходит распад твердого раствора Fe-Cu. С ростом повреждающей дозы усиливается корреляция во взаимном

расположении атомов Cu, т.е. увеличивается доля кластеров, преимущественно обогащенных медью, а также наблюдается формирование высокой плотности (до 10^{24} м^{-3}) наноразмерных кластеров, обогащенных медью (до 10 ат.%) и другими примесями: P (до 5 ат.%), Si и Mn (до 4 ат.%).

4. Установлено, что облучение сплава Ti-5Al-4V-2Zr ионами титана при температуре 260 °C до повреждающей дозы 1 сна приводит к распаду твердого раствора Ti-V в α -фазе сплава с образованием высокой плотности (до 10^{24} м^{-3}) наноразмерных кластеров, обогащенных ванадием в среднем до 26 ат.%.

5. Обнаружено, что при облучении стали Eurofer97 ионами железа до повреждающих доз $\sim 1,5$; ~ 3 и ~ 24 сна при температуре 20 °C и до дозы ~ 1 сна при температуре 300 °C происходит распад твердого раствора Fe-Cr и увеличивается корреляция во взаимном расположении атомов Cr с ростом повреждающей дозы. При реакторном облучении этого материала до дозы 32 сна при температуре при 332 °C распад твердого раствора приводит к формированию высокой плотности ($\sim 5 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$) наноразмерных кластеров, обогащенных хромом до 20% ат., а также Mn до 4% ат. и Si до 0,4 ат.%.

6. Предложена модель расчета скорости генерации первичных радиационно-индуцированных кластеров в твердых растворах при воздействии каскадообразующего облучения. На основе этой модели показано, что:

- наблюдаемые скорости генерации кластеров в исследованных пересыщенных твердых растворах Fe-Cu и Ti-V количественно объясняются зарождением первичных кластеров в месте прохождения каскадов атомных смещений, а размер эффективной области, в которой зарождается кластер, в несколько раз (до 4-х раз) больше объема каскада на динамической стадии;

- в исследованном термически стабильном твердом растворе Fe-9Cr, составляющем основу стали Eurofer97, образование первичных кластеров, обогащенных хромом, может происходить только в больших каскадах, создаваемых первично выбитыми атомами с энергией более 400 кэВ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Rogozkin S., Chernobaeva A., Nikitin A., Aleev A., Zaluzhnyi A., Erak D., Shtrombakh Ya., Zabusov O., Debarberis L., Zeman A. The Effect of Post-Irradiation Annealing on VVER-440 RPV Materials Mechanical Properties and Nano-Structure Under Re-Irradiation // ASME Pressure Vessels and Piping Division. — 2009. — PVP2009–78128. — P. 553–562.
2. Kulevoy T., Kuibeda R., Kropachev G., Kozlov A., Chalyh B., Fertman A., Aleev A., Rogozhkin S., Nikitin A. MEVVA ion beam for reactor material investigation // MEVVA ion beam for reactor material investigation, Review of Scientific Instruments. — 2010. — V. 81, — No. 1. — 02B906 — P. 1–3.
3. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kuibida R.P., Kulevoy T.V., Nikitin A.A., Orlov N.N., Chalykh B.B., Shishmarev V.B. Effect of irradiation by heavy ions on the nanostructure of perspective materials for nuclear power plants // The Physics of Metals and Metallography. — 2012. — V. 113. — I. 2. — P. 200–211.
4. Kryukov A., Debarberis L., Ballesteros A., Krsjak V., Burcl R., Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Grafutin V.I., Ilyukhina O., Funtikov Yu V., Zeman A. Integrated analysis of WWER-440 RPV weld re-embrittlement after annealing // Journal of Nuclear Materials. — 2012. — V. 429. — P. 190–200.
5. Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Aleev A.A., Germanov A.B., Zaluzhnyi A.G. Atom probe study of radiation induced precipitates in Eurofer97 ferritic–martensitic steel irradiated in BOR-60 reactor // Inorganic Materials: Applied Research. — 2013. — V. 4. — № 2. — P. 112–118.
6. Zeman A., Chernobaeva A., Grafutin V., Rogozhkin S., Debarberis L., Ballesteros A., Erak D., Nikitin A. Microstructure response of WWER-440 reactor pressure vessel weld material after irradiation and annealing treatment // ASTM Special Technical Papers. — 2013. — V. 1547 STP. — P. 85–108.
7. Рогожкин С.В., Никитин А.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Штромбах Я.И., Забусов О.О. Исследование тонкой

- структуры материала сварного шва с высоким содержанием фосфора корпуса реактора ВВЭР-440 после облучения, отжига и повторного облучения // Ядерная физика и инжиниринг. — 2013. — Т. 4. — С. 73–82.
8. Рогожкин С.В., Никитин А.А., Кулевой Т.В., Алеев А.А., Залужный А.Г., Козодаев М.А., Куйбида Р.П., Чалых Б.Б., Ситников А.Л., Андрианов С.Л. Исследование начальной стадии распада твердого раствора 9%-хромистой ферритно-мартенситной стали под действием ионного облучения // Ядерная физика и инжиниринг. — 2014. — Т.5. — № 7. — С. 663–670.
 9. Rogozhkin S.V., Schastlivaya I.A., Leonov V.P., Nikitin A.A., Orlov N.N., Kozodaev M.A., Vasiliev A.L., Orekhov A.S. Study of Nanostructure of Experimental Ti-5Al-4V-2Zr Alloy // Inorganic Materials: Applied Research. — 2017. — Vol. 8. — № 6. — С. 848–860.
 10. Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Orlov N.N., Kulevoy T.V., Fedin P.A., Korchuganova O.A., Kozodaev M.A., Vasiliev A.L., Orekhov A.S., Kolobylyna N.N., Leonov V.P., Schastlivaya I.A. Microstructure of Ti-5Al-4V-2Zr Alloy in the Initial Condition and after Irradiation with Titanium Ions // Inorganic Materials: Applied Research. — 2017. — V. 8. — No. 2. — P. 279–285.
 11. Rogozhkin S., Nikitin A., Orlov N., Bogachev A., Korchuganova O., Aleev A., Zaluzhnyi A., Kulevoy T., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P. Evolution of microstructure in advanced ferritic-martensitic steels under irradiation: the origin of low temperature radiation embrittlement // MRS Advances. — 2017. — V. 8. — P. 1143–1155.
 12. Рогожкин С.В., Никитин А.А., Девятко Ю.Н., Зарождение предвыделений фаз в конструкционных материалах под воздействием каскадообразующего облучения // Ядерная физика и инжиниринг. — 2016. — Т. 7. — № 6. — С. 1–8.