

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт Теоретической
и Экспериментальной Физики имени А.И. Алиханова Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ)

На правах рукописи

НИКИТИН АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
Рогожкин Сергей Васильевич

Москва 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1 РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ (КРАТКИЙ ОБЗОР) | 14 |
| 1.1 Распад твердого раствора в модельных сплавах Fe–Cu..... | 14 |
| 1.2 Распад твердого раствора в материалах сварных швов корпусов реакторов ВВЭР–440 и ВВЭР–1000 | 16 |
| 1.3 Распад твердого раствора в модельных сплавах Fe–Cr | 22 |
| 1.4 Распад твердого раствора в высокохромистых сталях | 25 |
| 1.5 Распад твердого раствора в титановых сплавах | 26 |
| ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 35 |
| 2.1 Материал сварного шва корпуса реактора ВВЭР–440..... | 35 |
| 2.2 Титановый сплав Ti–5Al–4V–2Zr для внутрикорпусных устройств и корпусов реакторов малой мощности | 36 |
| 2.3 Ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 для термоядерных установок нового поколения | 37 |
| 2.4 Методика облучения материалов ионами | 39 |
| 2.5 Методика томографического атомно-зондового анализа материалов | 41 |
| ГЛАВА 3 РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА В МАТЕРИАЛЕ СВАРНОГО ШВА КОРПУСА РЕАКТОРА ВВЭР–440 ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ..... | 54 |
| 3.1 Томографический атомно-зондовый анализ исходного и восстановленного отжигом материала сварного шва | 54 |
| 3.2 Томографический атомно-зондовый анализ материалов сварного шва после реакторного облучения при температуре 270 °С..... | 56 |
| 3.3 Анализ неоднородности твердого раствора облученных в реакторе материалов сварного шва методом парных корреляционных функций | 57 |
| 3.4 Кластерный анализ формирования наноразмерных включений в материалах сварного шва при реакторном облучении | 61 |

| | |
|---|------------|
| 3.5 Оценка скорости образования меднообогащенных предвыделений при реакторном облучении..... | 65 |
| ГЛАВА 4 РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА СПЛАВА Ti-5Al-4V-2Zr ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ | 72 |
| 4.1 Томографический атомно-зондовый анализ исходного состояния сплава Ti-5Al-4V-2Zr..... | 75 |
| 4.2 Томографический атомно-зондовый анализ сплава Ti-5Al-4V-2Zr, облученного 4,8 МэВ ионами титана при температуре 260 °С..... | 76 |
| 4.3 Анализ неоднородности твердого раствора облученного ионами титана сплава Ti-5Al-4V-2Zr методом парных корреляционных функций..... | 78 |
| 4.4 Кластерный анализ формирования наноразмерных включений в сплаве Ti-5Al-4V-2Zr при облучении ионами титана..... | 80 |
| 4.5 Оценка скорости формирования предвыделений ванадия в сплаве Ti-5Al-4V-2Zr при облучении ионами титана..... | 83 |
| ГЛАВА 5 РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ EUROFER97 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ..... | 87 |
| 5.2 Томографический атомно-зондовый анализ стали Eurofer97 в исходном состоянии и после реакторного облучения 332 °С..... | 88 |
| 5.3 Статистический и корреляционный анализ влияния реакторного облучения при 332 °С на твердый раствор стали Eurofer97..... | 91 |
| 5.4 Статистический и корреляционный анализ влияния облучения ионами Fe при комнатной температуре и при 300 °С на твердый раствор стали Eurofer97..... | 96 |
| 5.5 Оценка скорости формирования предвыделений хрома..... | 99 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 102 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 104 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

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 [1, 2].

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 то же 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 [3–6]. 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 [7–9]. Так, например, материалы корпусов реакторов ВВЭР–440 имеют пересыщение по меди [10–12], а в корпусных материалах реакторов ВВЭР–1000 концентрация никеля в ряде случаев близка к пределу растворимости [10, 13–16]. Эксплуатация корпусов ВВЭР при температурах ~ 270–290 °С приводит к множественному образованию наноразмерных предвыделений [17–19]. 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 [20–24]. Они обладают низкой склонностью к радиационному распуханию. В то же время, проведенные обширные исследования обнаружили в области температур менее 400 °С существенное охрупчивание этих материалов при нейтронном облучении [25–28].

Охрупчивание материалов корпусов энергетических реакторов обнаруживается при дозах облучения заметно меньше 0,1 сна при характерных температурах эксплуатации ~ 300 °С [29, 30]. Для определения значений сдвигов критической температуры хрупкости материалов корпусов энергетических реакторов в зависимости от дозы облучения используются утвержденные нормативные зависимости [31, 32]. Для других материалов таких зависимостей вообще нет в настоящее время. Для построения физически обоснованных моделей прогнозирования ресурса реакторных конструкционных материалов необходима детальная информация о процессах зарождения структурно-фазовых изменений под воздействием облучения. В настоящее время эта информация находится за пределами возможностей большинства методик. Известно, что основной причиной деградации свойств материала корпусов реакторов ВВЭР–440 с высоким содержанием меди является образование под облучением наноразмерных медно- и фосфоро-обогащенных кластеров [3, 33]. В то же время, образование этих кластеров при различных условиях облучения недостаточно хорошо изучено.

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 [34–36]. Исследования возможных причин охрупчивания этих материалов находятся на начальной стадии и механизмы их деградации практически не исследованы.

Радиационному охрупчиванию также подвержены ферритно-мартенситные стали – материалы активной зоны перспективных реакторов на быстрых нейтронах и первой стенки термоядерных реакторов - предполагающие использование в условиях высоких нейтронных потоков и высоких температур 350–550 °С. Так, например, малоактивируемая ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 [37] предполагается к использованию в качестве конструкционного материала для тестовых модулей blankets ИТЭР 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 [38]. Несмотря на обширные исследования радиационной стойкости этого материала в настоящее время не удалось выявить причины его охрупчивания, объясняющие наблюдаемые изменения механических свойств [39]. Помимо высокой плотности дислокационных петель [40], наблюдаемых с помощью просвечивающей электронной микроскопии, в облученных образцах Eurofer97 с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов были обнаружены наноразмерные объекты (от 1 до 30 нм) [41]. В то же время, природа этих наноразмерных объектов не установлена. Есть представления о том, что данные объекты могут представлять собой образования α' фазы [42].

В настоящее время 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 образованию значительно большего числа предвыделений, либо приводит к аналогичным эффектам при значительно меньших дозах радиационных повреждений [43]. При исследовании радиационной стойкости

материалов это необходимо учитывать. Необходимо отметить, что каскадные эффекты рождения дефектов при реакторном облучении можно экспериментально моделировать с помощью пучков тяжелых ионов в имитационных экспериментах [44, 45]. 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 [46, 47]. Вместе с тем достаточно мало детальных сопоставлений с экспериментальными данными, поскольку необходимо сравнение с результатами начальных стадий зарождения, которые трудны для экспериментального изучения.

Прогнозирование и оценка радиационного охрупчивания реакторных материалов имеет особое значение для обеспечения безопасного функционирования и эксплуатации ядерной энергетической установки, а также при проведении мероприятий связанных с продлением срока ее службы. Поскольку основной причиной, приводящей к деградации физических свойств, является формирование различного вида сегрегаций, то для оценки рабочего ресурса (радиационной стойкости) материала, а также разработки новых физически обоснованных моделей охрупчивания, необходимо понимание процессов (анализ изменения тонкой структуры материала), а именно перераспределения атомов различных химических элементов в твердом растворе в результате облучения, происходящих на различных масштабах, вплоть до нескольких нанометров. Для решения такого рода задач широкое распространение в мире получила атомно-зондовая томография [48, 49]. Данная методика позволяет проводить исследования химического состава наноразмерных кластеров с атомарным разрешением, а также пространственного распределения кластеров в объеме материала.

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 решения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Проведены томографические атомно-зондовые исследования материала сварного шва корпуса ВВЭР–440 после реакторного облучения при 270 °С до дозы ~ 0,06 сна и повторного реакторного облучения после восстановительного отжига до дозы ~ 0,03 сна. Выполнен анализ пространственного распределения меди и фосфора в облученных материалах, определена объемная плотность меднообогащенных кластеров и проведено сравнение с числом каскадов атом-атомных смещений при реакторном облучении. Оценен размер области, в которой формируется первичное предвыделение меди после прохождения каскада атом-атомных смещений.

2. Проведены имитационные эксперименты по облучению образцов титанового сплава Ti–5Al–4V–2Zr ионами титана с энергией 4,8 МэВ до доз ~ 1 сна при 260 °С для моделирования процессов каскадного рождения дефектов и последующие томографические атомно-зондовые исследования перераспределения химических элементов в твердом растворе титанового сплава под воздействием каскадообразующего облучения. Выполнен частотный анализ пространственного распределения ванадия в материале после ионного облучения, кластерный анализ распределения ванадия, определена объемная плотность радиационно-индуцированных предвыделений ванадия в α фазе сплава и проведено сравнение с числом каскадов атом-атомных смещений при облучении тяжелыми ионами. Проведена оценка размера области, в которой формируется первичное предвыделение ванадия в области каскада атом-атомных смещений.

3. Проведены томографические атомно-зондовые исследования малоактивируемой ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 после реакторного облучения до дозы 32 сна при температуре 332 °С. Выполнен детальный анализ начальной стадии распада твердого раствора в облученной стали Eurofer97 на основе кластерного анализа, метода парных корреляционных функций и частотного распределения. Проведена оценка размера каскадов атом-атомных смещений, приводящих к зарождению устойчивых предвыделений хрома.

4. Проведены имитационные эксперименты по облучению образцов стали Eurofer97 ионами железа с энергией 150 кэВ при комнатной температуре и при 300 °С для моделирования процессов каскадного рождения дефектов и последующий томографический атомно-зондовый анализ перераспределения химических элементов в твердом растворе стали под воздействием облучения. Выполнен анализ распределения хрома в материале на основе метода парных корреляционных функций и частотного распределения.

5. Предложена модель для оценки размера и объемной плотности первичных предвыделений при распаде твердого раствора под облучением, учитывающая, что центрами образования радиационно-индуцированных сегрегаций являются области каскадов атом-атомных смещений.

Научная новизна работы

1. Методами атомно-зондовой томографии проведен анализ состава радиационно-индуцированных предвыделений, их размеров и плотности в материале шва реактора ВВЭР-440 после первичного облучения в условиях эксплуатации и облучения после восстановительного отжига, показано влияние состава матрицы и скорости набора дозы радиационных повреждений на состав формирующихся Cu-P кластеров.

2. Впервые проведены имитационные эксперименты по исследованию влияния облучения ионами Ti на тонкую структуру сплава Ti-5Al-4V-2Zr до дозы 1 сна при 260 °С. Методами атомно-зондовой томографии показано, что в

результате облучения происходит распад твердого раствора α фазы с образованием кластеров, обогащенных ванадием.

3. Впервые проведены томографические атомно-зондовые исследования ферритно-мартенситной стали Eurofer97 после реакторного облучения до дозы 32 сна при 332 °С. Показано, что в результате облучения происходит распад твердого раствора с образованием Cr–Mn–Si кластеров.

4. Впервые проведены имитационные эксперименты по облучению ионами Fe образцов стали Eurofer97 для томографических атомно-зондовых исследований при комнатной температуре и при 300 °С и обнаружен распад твердого раствора хрома в облученном материале.

5. Показано, что объемная плотность радиационно-индуцированных кластеров на начальных стадиях облучения пропорциональна числу каскадов атом-атомных смещений.

Научная и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные данные 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 новых 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 Eurofer 97 под облучением представляют интерес для разработчиков новых конструкционных материалов ядерной и термоядерной техники, а также для исследователей, занимающихся изучением проблем взаимодействия облучения с твердым телом. Результаты могут быть использованы в АО ВНИИНМ им. Бочвара, НИЦ «Курчатовский институт», ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Институте физики металлов им. М.Н. Михеева ФАНО РАН, НИЯУ МИФИ.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы подтверждается комплексным использованием современных методов исследования, в том числе наиболее продуктивного метода анализа наноразмерных образований сложного химического состава - атомно-зондовой томографии, тщательностью проведения экспериментов и оценкой величины погрешности проводимых измерений, сопоставлением полученных результатов с данными других авторов, признанием полученных результатов на различных международных и российских конференциях и их представлением в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Автор лично и в соавторстве выявил основные экспериментальные закономерности формирования наноструктуры материала сварного шва ВВЭР-440, титанового сплава Ti-5Al-4V-2Zr и ферритно-мартенситной стали Eurofer97 при воздействии облучения. Автор принимал участие в формулировке цели и задач работы. Подготовка образцов для томографических атомно-зондовых исследований, образцов для их облучения ионами, проведение томографических атомно-зондовых исследований, анализ полученных результатов выполнены лично автором. Автор лично участвовал в подготовке докладов и основных публикаций по теме диссертации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии 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. Результаты экспериментальных исследований радиационно-индуцированных изменений 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 Eurofer97 после облучения в реакторе БОР-60 при 332 °С до 32 сна, после облучения ионами Fe с энергией 150 кэВ при комнатной температуре и при 300 °С до дозы 24 сна.

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

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

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, в том числе 8 статей, входящих в базы данных Scopus и WoS, 2 работы в трудах и материалах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 12 таблиц.

ГЛАВА 1 РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ (КРАТКИЙ ОБЗОР)

1.1 Распад твердого раствора в модельных сплавах Fe–Cu

Модельные сплавы железо-медь достаточно детально исследованы в силу того, что медь является хорошим кандидатом для применения в качестве легирующей добавки в широком спектре промышленных сталей [50]. Интерес к данному элементу вызван тем, что в процессе определенных режимов термообработки образуются дисперсные частицы, упрочняющие матрицу материала. Поскольку медь имеет ограниченную растворимость в железе, то в растворах со значительным пересыщением (более 0,5 мас.%) могут наблюдаться равномерно распределенные меднообогащенные предвыделения. Процесс распада раствора и формирования предвыделений выглядит как формирование областей с ОЦК структурой, когерентной с кристаллической решеткой железа. При достижении данными объектами размеров порядка 4–6 нм их структура меняется на ГЦК и они перестают быть когерентными с матрицей. В данной последовательности могут существовать промежуточные переходные состояния со сложной структурой 9R [51, 52] и 3R [53]. В случае реакторных сталей с довольно низким содержанием меди (0,04–0,16 мас.%) формирование предвыделений происходит в результате нейтронного облучения, что приводит к радиационно-индуцированному охрупчиванию материала. В целом, структура и химический состав меднообогащенных предвыделений как в случае облучения, так и в случае термической обработки материала совпадает, с отличием только во временных масштабах кинетики образования данных особенностей. В работе [54] проведено сравнение влияния температурного старения (10 ч при температуре 500 °С) и облучения 4 МэВ протонами до дозы $6,65 \cdot 10^{16}$ ион/см² на сплав Fe–2,5Cu–1,5Mn–4,0Ni–1,0Al. Показано, что оба процесса приводят к формированию меднообогащенных предвыделений с содержанием меди в ядре особенности до 60

ат.%. При этом содержание меди в материале после старения и в материале после облучения составило 0,32 и 0,35 ат.% соответственно.

Каскадообразующее облучение значительно ускоряет процесс распада твердого раствора. В работе [55] по исследованию влияния облучения ионами Fe^+ с энергией 150 кэВ при температуре 300 °С бинарного сплава Fe–0,1ат.%Cu показано, что процесс образования предвыделений начинается уже через 100 секунд после начала облучения. При этом в процессе набора повреждающей дозы происходит обеднение матрицы материала по меди от уровня 0,1 ат.% до 0,045 ат.%. Дополнительно авторы отмечают рост числа кластеров с ростом повреждающей дозы, а также эффект роста больших кластеров за счет поглощения более мелких (Рисунок 1.1). Кроме того, путем сравнения результатов электронного и ионного облучения в данной работе показано, что именно каскадообразующее облучение играет ключевую роль в процессах формирования меднообогащенных предвыделений.

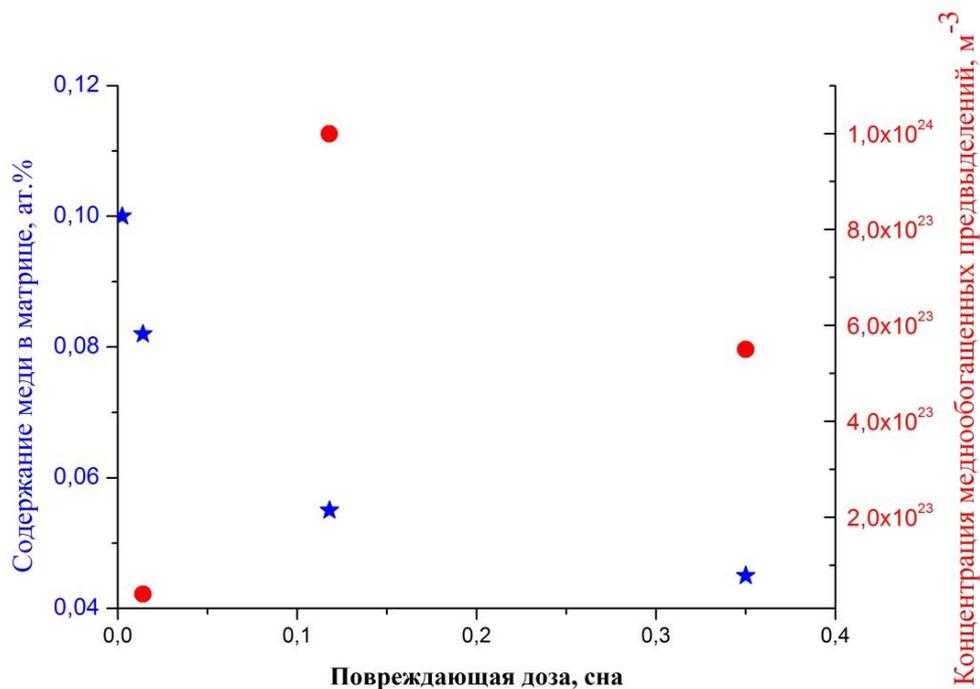


Рисунок 1.1 – Зависимость содержания меди в сплаве Fe–0,1ат.%Cu и плотности меднообогащенных предвыделений от набранной повреждающей дозы [55]

Дополнительным важным фактором, определяющим специфику распада твердого раствора, является химический состав материала. В работе [56] методом

атомно-зондовой томографии исследованы сплавы Fe–0,8Cu и Fe–0,78Cu–1,05Mn после нейтронного облучения до флюенса $1 \cdot 10^{23}$ н/м² при температуре 288 °С. Показано, что в обоих сплавах происходит формирование предвыделений, обогащенных медью. При этом в тройном сплаве плотность обнаруженных особенностей ($7 \cdot 10^{23}$ м⁻³) была на порядок больше, чем в бинарном сплаве ($7 \cdot 10^{22}$ м⁻³). Кроме того, средний размер предвыделений в сплаве, содержащем марганец, был меньше ($1,2 \pm 0,4$ нм), чем в сплаве железо-медь ($2,3 \pm 0,4$ нм). При этом уровень, до которого произошло обеднение окружающей матрицы по меди, в сплавах Fe–0,8Cu и Fe–0,78Cu–1,05Mn составил 0,046 и 0,075 ат.% соответственно.

1.2 Распад твердого раствора в материалах сварных швов корпусов реакторов ВВЭР–440 и ВВЭР–1000

Распад твердых растворов в реакторных сталях под облучением является критическим процессом, поскольку приводит к таким явлениям как упрочнение материала вместе с потерей пластичности. Данный эффект связан с образованием в матрице стали различного рода наноразмерных неоднородностей (предвыделений) [57], которые препятствуют движению дислокаций в процессе пластической деформации материала [58]. В результате происходит деградация механических свойств материала, выражающаяся в уменьшении величины энергии необходимой для его разрушения [59]. Наиболее выражено данный процесс наблюдается в сталях, используемых в корпусах водо-водяных реакторов типа ВВЭР–440 и ВВЭР–1000, а именно, в сварных швах, которые в силу ряда причин содержат в виде добавок определенные концентрации примесей либо легирующих элементов (Cu > 0,05, Mn > 1,5, Ni > 1 ат.%). В результате эксплуатации при температурах ~ 270–300 °С под воздействием облучения в микроструктуре корпусных сталей происходит формирование двух основных типов наноразмерных особенностей - предвыделений, обогащенных медью (например, в реакторах ВВЭР–440), а также обогащенных марганцем и никелем

(например, в реакторах ВВЭР–1000). В случаях, когда содержание меди в материале составляет менее 0,05 ат.% наблюдаются только марганец-никелевые предвыделения. На Рисунке 1.2 представлены характерные результаты атомно-зондовых исследований материала сварного шва KS–01 (0,37 мас.% Cu, 1,23 мас.% Ni, 1,64 мас.% Mn), прошедшего облучение до дозы $0,8 \cdot 10^{23}$ н/м² ($E > 1$ МэВ) при температуре 288 °С [60]. В данном случае результатом облучения является достаточно высокая плотность ($\sim 3 \cdot 10^{24}$ м⁻³) сформировавшихся предвыделений, обогащенных атомами меди, марганца, никеля, кремния и фосфора. Аналогичные образования (Рисунок 1.3) наблюдались при исследованиях материала сварного шва взятого из реактора Midland (США) [15]. Облучение стали проводилось до дозы $3,4 \cdot 10^{23}$ н/м² ($E > 1$ МэВ) при температуре 288 °С. Объемная плотность предвыделений составила $\sim 5 \cdot 10^{23}$ м⁻³.

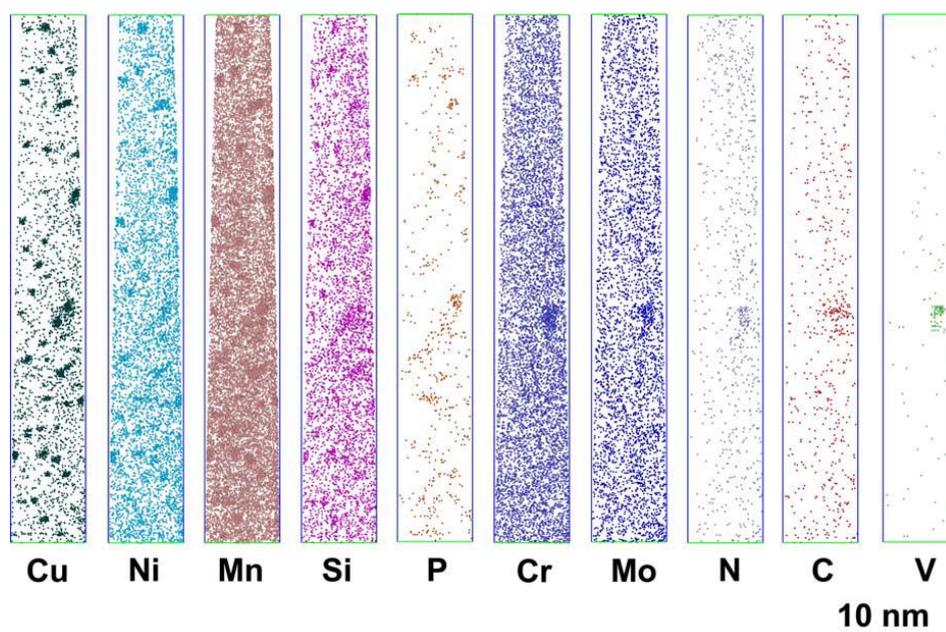


Рисунок 1.2 – Атомные карты материала сварного шва KS–01 после реакторного облучения до дозы $0,8 \cdot 10^{23}$ н/м² ($E > 1$ МэВ) при температуре 288 °С [60]

Характерные размеры такого рода неоднородностей, образующихся в материале, обычно находятся в диапазоне от 1 до 3 нм. На Рисунке 1.4, в качестве примера, представлено распределение медно-никелевых предвыделений по размерам, образовавшихся в результате облучения сварного шва (0,2 мас.% Cu,

1,2 мас.% Ni) реактора Palisades (США) до дозы $3,4 \cdot 10^{23}$ н/м² ($E > 1$ МэВ) при температуре 288 °С. Средний радиус наблюдаемых предвыделений составил $0,82 \pm 0,16$ нм [15].

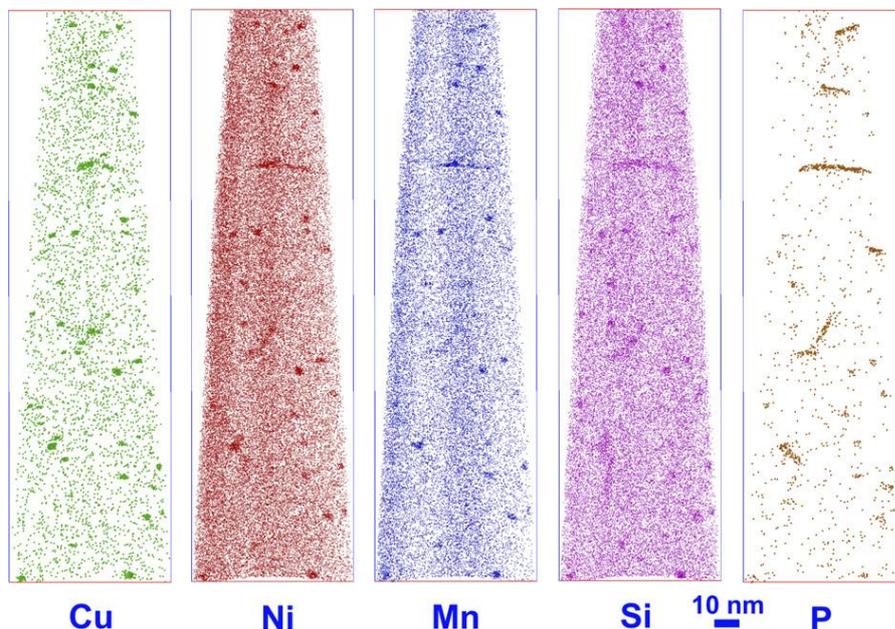


Рисунок 1.3 – Атомные карты материала сварного шва реактора Мидланд (США) после реакторного облучения до дозы $3,4 \cdot 10^{23}$ н/м² ($E > 1$ МэВ) при температуре 288 °С [15]

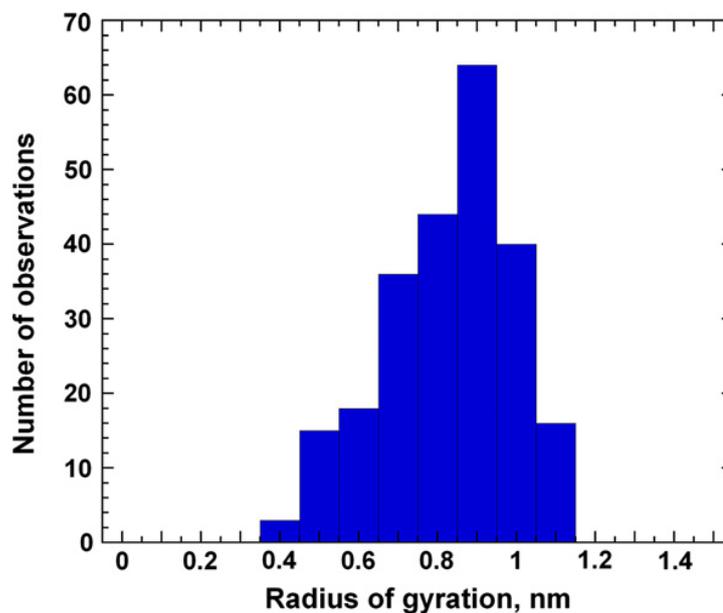


Рисунок 1.4 – Распределение медно-никелевых предвыделений по радиусу в облученном материале сварного шва реактора Palisades (США) [15]

Химический состав данных особенностей микроструктуры обычно не зависит от их размера и, в основном, включает медь и никель (в случае наличия его в материале). Дополнительно, если в облученном материале присутствует высокое содержание фосфора (более 0,012 мас.%), он также участвует в формировании предвыделений. Так, например, в работе [61] при исследовании материала сварного шва реактора Loviisa-1 (Финляндия), стали Св10ХМФТ, были обнаружены медно-никелевые предвыделения дополнительно обогащенные фосфором (Cu: 4,8 ат.%, Mn: 6,2 ат.%, Ni: 1,4 ат.%, Si: 3,4 ат.%, P: 0,69 ат.%). При этом содержание фосфора в массивном образце составляло 0,038 мас.%. Материал облучался до дозы $2,5 \cdot 10^{23}$ н/м² ($E > 1$ МэВ) при температуре 270 °С.

Характеристики такого рода наблюдаемых особенностей микроструктуры зависят от ряда параметров, основными из которых являются: химический состав облучаемого материала, набранная повреждающая доза, температура облучения, а также скорость набора повреждающей дозы.

Само по себе формирование данных предвыделений связывают с несколькими возможными процессами: распад раствора и рост зародышей за счет эффекта коалесценции, расслоение твердого раствора по механизму спинодального распада, диффузия и сегрегация атомов определенных химических элементов на стоки, присутствующие в виде радиационно-индуцированных структурных дефектов. Если первые два процесса возможны в случае метастабильных и пересыщенных растворов, то последний вариант, скорее всего, реализуется в случае термодинамически устойчивых материалов.

В случае сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-440 считается, что материал представляет собой твердый раствор, пересыщенный по меди. При этом достаточно сложно точно определить величину пересыщения, поскольку в диапазоне рабочих температур реактора (270–300 °С) предел растворимости для меди в железе не был обнаружен экспериментально. Временной интервал необходимый для наблюдения процесса распада раствора при таких температурах является технически нереализуемым, поэтому имеющиеся экспериментальные данные лежат в диапазоне выше 500 °С. Значения получаемых предельных

концентраций достаточно хорошо описываются зависимостями типа $\log_{10}[\text{Cu}]_{\text{мас.}\%} = -\frac{A}{T} + B$ и $\log_{10}[\text{Cu}]_{\text{мас.}\%} = -\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C$. Характерный вид зависимостей, полученных в работах [62–64], представлен на Рисунке 1.5. Для низких температур значения предела растворимости могут быть получены путем экстраполяции данных функций. Хотя эта оценка является достаточно приближенной, а в случае реальных материалов не всегда верной [62], она может служить первым приближением для оценки степени пересыщения твердого раствора по меди.

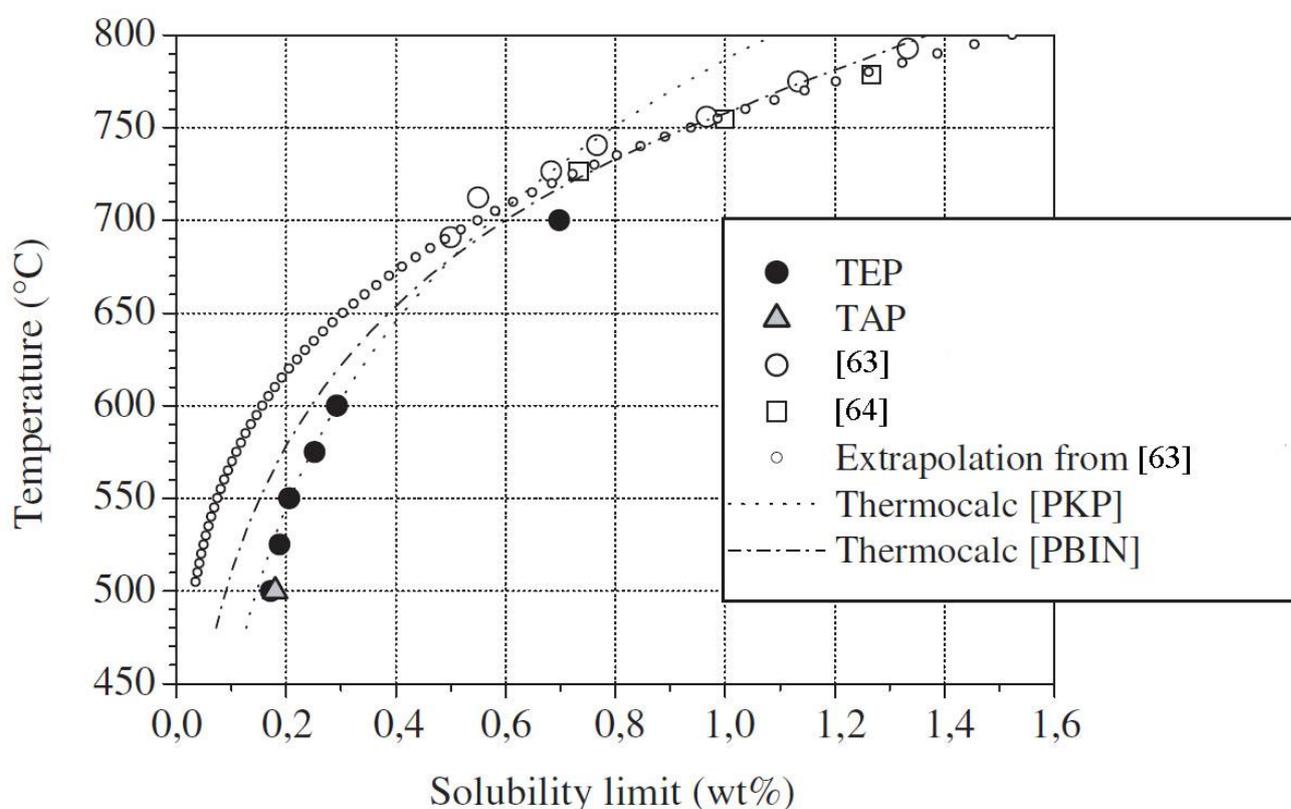


Рисунок 1.5 – Предел растворимости меди в железе, полученный на основе измерений термо-ЭДС (эффект Зеебека) – черные точки, атомно-зондовой томографии – серый треугольник [62-64]

Для материалов сварного шва в условиях эксплуатации при достаточно низких температурах (270–300 °С) распад твердого раствора занимал бы значительное время (более $10^7 \div 10^8$ секунд). При этом в случае радиационного облучения эффект наблюдается намного быстрее. Таким образом, для сварных

швов процесс формирования меднообогатенных предвыделений является следствием радиационно-стимулированного распада твердого раствора и приводит к обеднению по меди окружающей матрицы материала. В Таблице 1.1 приведены значения концентрации меди в материалах корпусов и сварных швах различных реакторов, полученные с помощью атомно-зондовой томографии. В Таблице 1.2 представлены результаты теоретической оценки пределов растворимости меди в твердом растворе α железа. Анализ кинетики изменения концентрации меди в материалах и сравнение с пределами растворимости представлены на Рисунке 1.6.

Таблица 1.1 Результаты томографических атомно-зондовых исследований по содержанию меди в материалах сварных швов при реакторном облучении

| Материал | Содержание меди в материале после термообработки, ат. % | Флюенс, 10^{19} н/см ² | Содержание меди в материале после облучения, ат. % |
|----------------|---|-------------------------------------|--|
| Midland [65] | 0,119 ± 0,007 | 1,1 | 0,06 ± 0,01 |
| BW weld [66] | 0,14 ± 0,03 | 3,5 | 0,05 ± 0,01 |
| Weld 73W [67] | 0,12 ± 0,01 | 1,8 | 0,06 ± 0,01 |
| 15X2MФА [3] | 0,14 | 9,7 | 0,05 ± 0,02 |
| JRQ [68] | 0,12 ± 0,01 | 5 | 0,07 ± 0,01 |
| A533B (A) [69] | 0,14 | 0,32 | 0,09 |
| | 0,14 | 0,59 | 0,09 |
| | 0,14 | 1,5 | 0,09 |
| | 0,14 | 3,9 | 0,063 |
| | 0,14 | 9,9 | 0,052 |
| A533B (B) [69] | 0,037 | 0,32 | 0,03 |
| | 0,037 | 0,59 | 0,03 |
| | 0,037 | 1,5 | 0,03 |
| | 0,037 | 3,9 | 0,028 |
| | 0,037 | 9,9 | 0,028 |
| Св10ХМФТ [70] | 0,14 | 2,5 | 0,048 |

Таблица 1.2 Теоретические оценки предела растворимости меди в твердом растворе α железа

| Источник (автор, год) | Температура раствора, К | Концентрация меди, ат.% |
|---|-------------------------|-------------------------|
| G. Salje, M. Feller-Kniermeier, 1977 [63] | 773 | 0,15 |
| M. Perez, F. Perrard, 2005 [62] | 773 | 0,028 |

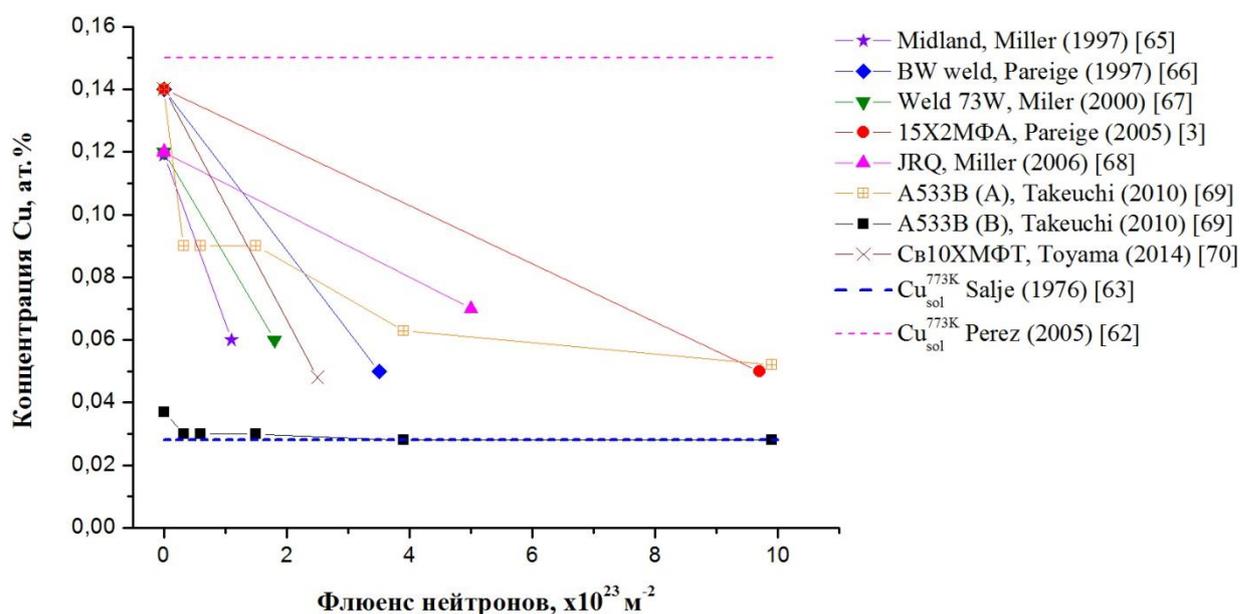


Рисунок 1.6 – Зависимость содержания меди в материалах сварного шва от дозы облучения. Пунктиром указаны экспериментальные значения предела растворимости меди

1.3 Распад твердого раствора в модельных сплавах Fe–Cr

Сплавы Fe–Cr являются базовыми для ферритных и ферритно-мартенситных сталей, использующихся в различных промышленных приложениях. В реакторных материалах легирование хромом вызвано в первую очередь его благоприятным влиянием на коррозионную стойкость при высоких температурах. Тем не менее, ферритные и ферритно-мартенситные стали склонны к охрупчиванию, которое активно проявляется при эксплуатации данных

материалов при температурах в диапазоне 200–500 °С. Причиной этого явления является не полная растворимость хрома в железе, приводящая к распаду твердого раствора. В результате данного процесса происходит перераспределение хрома и железа в матрице материала с образованием обогащенной хромом α' фазы. Классическая фазовая диаграмма Fe–Cr предполагает предельную растворимость хрома в железе в районе 12–13 мас.% [1] в широком диапазоне температур до 850 °С, выше которого происходит α – γ фазовое превращение железа. Тем не менее, теоретические оценки данной величины указывают на границу предела растворимости вплоть до уровня 8,8 ат.% [71] и 9,8 ат.% [72] при температуре 280 °С. При этом обзор широкого набора экспериментальных данных по сталям на основе Fe–Cr после различных термических обработок, а также облучения, указывает на то, что предел растворимости хрома может находиться в диапазоне 9–12,5 ат.% [73]. Сам по себе процесс определения экспериментальных значений предела растворимости хрома в железе представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку при температурах ниже 475 °С процессы формирования α' фазы значительно замедлены. Тем не менее, в сплавах с содержанием хрома менее 12 ат.% за счет радиационно-ускоренной диффузии формирование α' фазы под облучением может происходить значительно быстрее [74].

В работе [75] изучался распад бинарного сплава Fe–20Cr при температурном старении при 500 °С в течение 10 ч. Дополнительно исследовалось влияние легирующих добавок в виде Ni и Cu на кинетику данного процесса. Авторами показано, что уже после 1 часа старения наблюдается значительное охрупчивание материала, выражающееся в уменьшении энергии разрушения сплава со 100 до менее чем 10 Дж. Исследования проводились на стандартных образцах Шарпи ($55 \times 10 \times 5$ мм³) с V-образным надрезом. Полученные по результатам томографических атомно-зондовых исследований парные корреляционные функции для атомов хрома в материале так же указывают на начальную стадию распада раствора. По результатам исследования сплавов Fe–20Cr–3Ni и Fe–20Cr–4,5Mn при аналогичных условиях

термообработки отмечено, что легирующие добавки значительно ускоряют процесс распада твердого раствора.

В работе [76] проводилось исследование сплавов Fe–Cr с содержанием хрома 10–16 ат.% после облучения нейтронами до повреждающих доз 0,01, 0,1 и 1 сна при температурах 300 и 450 °С. Показано, что формирование наноразмерных (1–2 нм) предвыделений α' фазы происходит во всех сплавах после реакторного облучения до дозы 1 сна. Наблюдаемая объемная плотность предвыделений зависит от состава сплава и условий облучения. Так, количество предвыделений α' фазы увеличивалось с уменьшением температуры облучения, а также с ростом содержания хрома в сплаве. Сравнительные атомные карты по результатам исследований приведены на Рисунке 1.7. Формирование такого рода неоднородностей вносит вклад в потерю пластичности конструкционных сталей ядерных энергетических установок на основе Fe–Cr в процессе их эксплуатации. В силу данной причины понимание и правильная оценка границы фазового превращения α – α' является достаточно важной задачей. Основным интерес представляет зависимость предела растворимости хрома от условий облучения, а также насколько изменяется вид температурной зависимости фазовой диаграммы в условиях облучения.

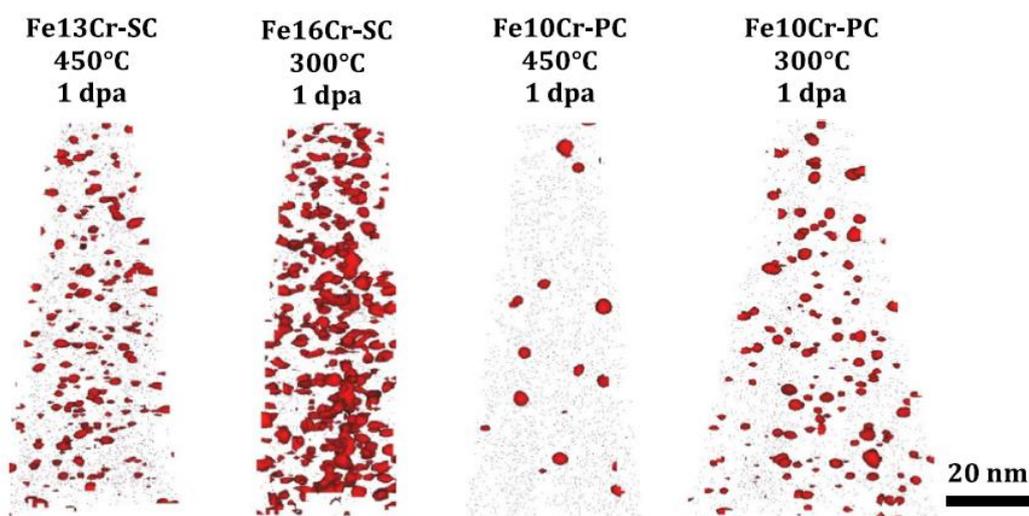


Рисунок 1.7 – Атомные карты атомов хрома для моно и поликристаллических сплавов Fe–10–16Cr после облучения до дозы 1 сна при температурах 300 и 450 °С. Красным показаны области с содержанием хрома более 20 ат.% [76]

1.4 Распад твердого раствора в высокохромистых сталях

Высокохромистые ферритно-мартенситные стали рассматриваются как потенциальные кандидаты в качестве конструкционных материалов термоядерных реакторов и активной зоны реакторов на быстрых нейтронах. Эксплуатация такого рода установок подразумевает работу материалов в условиях высоких нейтронных потоков ($\sim 10^{13} \div 10^{14}$ н/(см² · с)) и высоких температур в интервале 350–550 °С. Основным кандидатом для работы в таких экстремальных условиях предлагаются малоактивируемые ферритно-мартенситные стали с содержанием хрома 9–12 мас.% [77–79]. Наиболее перспективной европейской разработкой считается сталь Eurofer97 (9Cr1W0,2VТa0,1С). Проведены обширные исследования свойств этого материала при различных условиях облучения в диапазоне повреждающих доз до 16 сна в работах [40, 80–82]. Исследование влияния облучения до дозы 32 сна было выполнено в рамках проекта ARBOR–1, где образцы облучались на реакторе БОР–60 (Димитровград) [83]. В продолжении этого проекта (ARBOR–2) облучение было доведено до дозы ~ 70 сна [38]. Исследования облученных образцов 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. Величина энергии вязкого разрушения KLST образцов опускается с 9 Дж до значений менее 6 Дж.

Исследования микроскопических причин деградации Eurofer97 методами ультрамикроскопии указывают на формирование различного рода наноразмерных объектов, которые могут вносить вклад в процесс охрупчивания материала. В работе [40] анализ облученных образцов Eurofer97 (до дозы 16,3 сна) с помощью просвечивающей электронной микроскопии указывает на формирование дислокационных петель с характерными размерами, лежащими в диапазоне от 5 до 25 нм. При этом объемная плотность петель составляет $\sim 4 \cdot 10^{21}$ м⁻³. Увеличение повреждающей дозы до 32 сна не вызывает изменения в размерах

наблюдаемых дефектов. В то же время, их плотность увеличивается на порядок [83]. Дополнительно в данной работе было обнаружено образование высокой плотности частиц с размерами порядка 1 нм, которые в силу их малости крайне было сложно идентифицировать.

Малоугловое рассеяние нейтронов указывает на формирование наноразмерных объектов в диапазоне от 1 до 30 нм на начальных стадиях облучения стали Eurofer97. Исследования показали, что с ростом дозы от 2,5 сна до 8,4 сна их размер остается неизменным, а объемная плотность увеличивается в 2 раза [80]. В работе выдвинуто предположение, что данные дефекты могут являться либо вакансионными порами, либо карбидами, формирующимися в процессе облучения.

В работе [83] авторами обсуждается возможность формирования α' фазы в стали Eurofer97 при дозе 32 сна. Однако какие-либо данные по этой фазе не приведены, что, по-видимому, связано с трудностью ее определения методами просвечивающей электронной микроскопии. В работах, выполненных этой научной группой из Института технологий Карлсруэ (Германия), показано, что наблюдаемых методами просвечивающей электронной микроскопии изменений структурно-фазового состояния стали Eurofer97 под действием реакторного облучения недостаточно для объяснения обнаруженного упрочнения этой стали (см., например [39]).

Формирование карбидов и выделений α' фазы приводит к перераспределению атомов легирующих элементов и обеднению матрицы по хромю. Образование такого рода неоднородностей может вносить вклад в процессы радиационного охрупчивания материала и способствовать значительной деградации его механических свойств.

1.5 Распад твердого раствора в титановых сплавах

Титановые сплавы широко распространенный конструкционный материал. Их высокая удельная прочность, в том числе при повышенных температурах

определила их использование в различных отраслях от медицины и изготовления спортивных снарядов до авиационной и космической техники. В дополнение к высокой удельной прочности, высокая коррозионная стойкость и немагнитность титановых сплавов обеспечила их применение в морской технике, судостроении и инженерных сооружениях для освоения месторождений углеводородов на морском шельфе.

Конструкционные титановые сплавы в зависимости от их структурно-фазового состава подразделяют на следующие группы: α и псевдо- α сплавы, β и псевдо β сплавы и $(\alpha + \beta)$ сплавы. Формирование α зерен с гексагональной плотно упакованной решеткой в структуре сплава в основном осуществляется за счет добавления в состав материала α стабилизирующих элементов таких как Al, Sn, Zr, C, N, а формирование β зерен с объемно-центрированной кубической решеткой – за счет добавления Mo, V, W, Nb, Fe, Cr, Ni, Co (β стабилизирующих элементов). Сплавы типа $(\alpha + \beta)$ содержат как α стабилизирующие, так и β стабилизирующие элементы, которые обеспечивают комплекс механических характеристик за счет формирования определенных структур из зерен α и β фазы [84]. Сплавы этой группы могут быть дополнительно упрочнены с помощью термообработки или термомеханической обработки. В частности, они могут быть упрочнены путем быстрого охлаждения от высокой температуры в $(\alpha + \beta)$ области или от температуры выше температуры β -превращения (термообработка на твердый раствор). После проведения этого процесса, следует обработка при средних температурах, в результате которой получают необходимую смесь, состоящую из α и β фаз. В частности псевдо α сплавы, представляющие собой преимущественно α зерна, содержащие элементы β фазы в виде частиц и предвыделений, сочетают в себе высокие показатели предела прочности и сопротивления ползучести [85]. Примером такого материала может служить коммерческий сплав IMI 834 – псевдо α сплав системы Ti–Al с добавлением Sn, Zr, Mo, Nb и Si [86]. Данный материал используется при создании дисков и лопаток турбин авиационных двигателей [87]. За счет определенного соотношения α и β зерен он обеспечивает высокие прочностные свойства

конструкций при температурах до 660 °С. Основной проблемой данного сплава является потеря прочности в результате многократных циклических нагрузок и температурного старения. Причиной данного ухудшения механических характеристик является образование предвыделений интерметаллидов Ti_3Al (так называемой α_2 фазы) в зернах α фазы. Общие исследования структуры такого рода сплавов с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что скорость образования и роста предвыделений α_2 фазы увеличивается с повышением температуры обработки, а также содержания Al в сплаве [88]. Использование атомно-зондовой томографии позволило детально исследовать механизмы формирования предвыделений в этом материале. Пример исследования сплава IMI 834 после температурного старения в течение 16 дней [89] показан на Рисунке 1.8. Авторам удалось полностью визуализировать образования α_2 фазы, которые имели форму эллипса с размерами осей порядка 18 и 7 нм. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что образование предвыделений α_2 фазы происходит по механизму, напоминающему спинодальный распад. При этом данный процесс наблюдается только в тех зернах α фазы, в которых содержание Al выше его предела растворимости.

Метастабильные β сплавы используются в аэрокосмической промышленности, когда необходима высокая прочность конструкции. Одним из примеров такого материала может служить β -Ti сплав Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.3Fe (Ti-5553), разработанный для элементов корпуса самолета Боинг 787 [90]. Высокая прочность β -Ti сплавов определяется наличием речной структуры, сформированной наноразмерными (порядка 20 нм в поперечном сечении) включениями α фазы [91]. Формирование данных частиц зачастую подавлено. Интерес вызывает возможность формирования наноразмерной микроструктуры из α предвыделений на основе выделений ω фазы, которая выделяется в зернах β фазы во время старения материала при температурах 300–450 °С. Анализ такого рода механизма представлен в работе [92].

В исследованных объемах, представляющих зерна β фазы, были обнаружены наноразмерные частицы ω фазы (Рисунок 1.9). Анализ их химического состава (Рисунок 1.10) позволил сделать предположение, что центрами образования реек α фазы могут служить не сами частицы ω фазы, поскольку они обеднены Al (основным α стабилизирующим элементом), а переходная область между ω и β фазой.

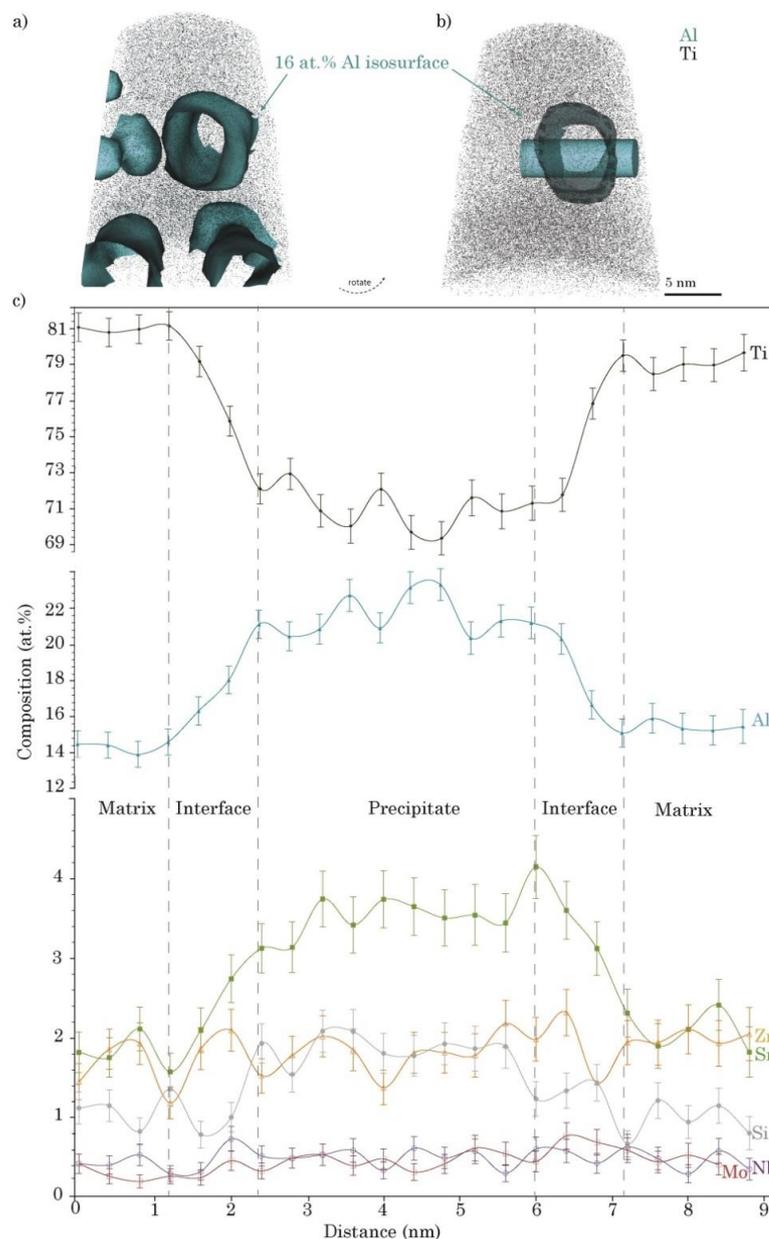


Рисунок 1.8 – (а) Атомная карта Al и Ti в сплаве IMI 834 после температурного старения при 700 °С в течение 16 дней. Выделенные области содержат 16 ат.% Al и отвечают границе предвыделений. (б) Сечение, проведенное через предвыделение. (с) Профили линейных концентраций вдоль сечения [89]

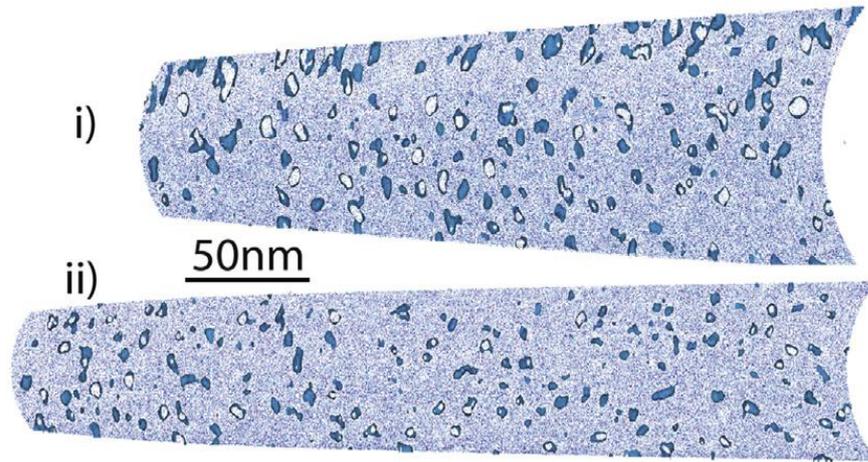


Рисунок 1.9 – Атомные карты Al и V в образцах Ti–5553 после старения при 300 °С в течение 8 ч. Выделенные области отвечают зонам с содержанием титана 86.5 ат.%, являющимся предвыделениями ω фазы. Результаты получены на установке (i) LEAP4000X HR, (ii) LEAP3000X HR[92]

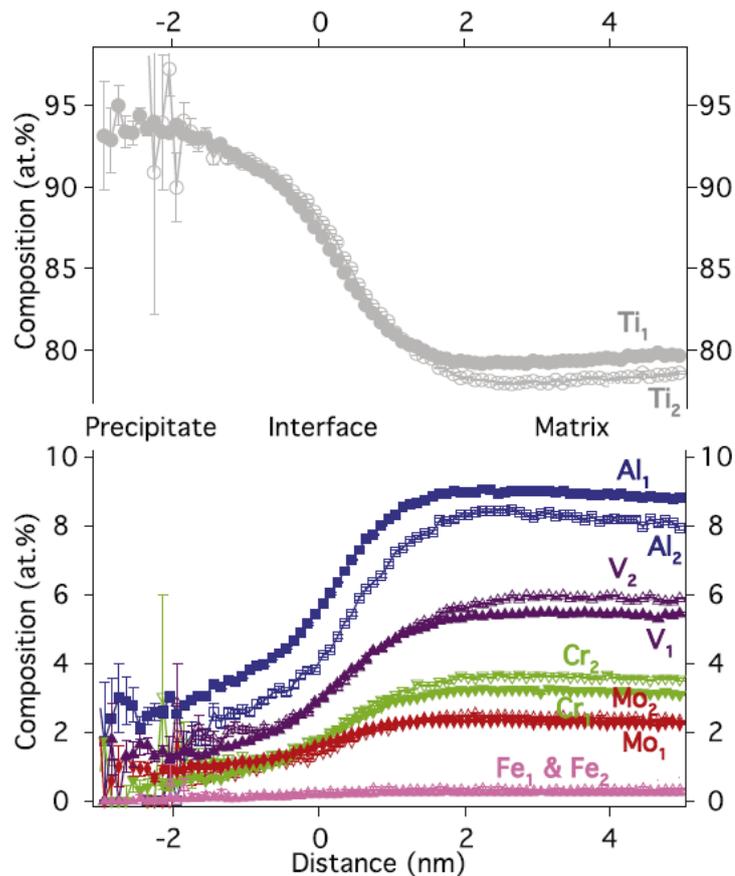


Рисунок 1.10 – Усредненные радиальные концентрации основных легирующих элементов в частицах ω фазы. Индексы 1 и 2 отвечают данным, полученным на микроскопах LEAP4000X HR и LEAP3000X HR соответственно [92]

Еще одним примером исследований особенностей формирования α и β фаз является работа [93] по исследованию сплава Ti–15Nb–2Mo–2Zr–1Sn. Данный материал относится к классу β сплавов и разработан для изготовления медицинских имплантатов [94]. В работе исследовались процессы формирования частиц α фазы в результате обработки сплава методами пластической деформации. С помощью атомно-зондовой томографии была получена детальная информация об объемной доле и химическом составе предвыделений α фазы в сплавах с различными типами обработки. На Рисунке 1.11 представлена атомная карта исследованного образца и профиль концентраций, полученный в поперечном сечении пластины α фазы. Авторы отметили повышенное содержание Ti в наблюдаемых пластинах, а также их возможное формирование на границах зерен β фазы.

Большие перспективы применения титановых сплавов, как высоконадежных конструкционных материалов, открываются при изготовлении корпусов ядерных реакторов АЭУ водо-водяного типа малой мощности для автономных энергоисточников стационарного и транспортируемого типа [95]. Комплекс механических характеристик материалов, в том числе титановых сплавов, в значительной степени зависит от структуры, и ее перестройка под воздействием различных нагрузок и повреждающих факторов, в том числе нейтронного воздействия, является причиной деградации эксплуатационных свойств. Несмотря на значительные потенциальные возможности использования титановых сплавов, опубликованных данных о радиационной стойкости титановых сплавов достаточно мало. Реакторные испытания сплава ($\alpha + \beta$) Ti–6Al–4V, облученного при температурах 240–260 °C до доз 0,2 и 0,3 сна [35] и при 350 °C до дозы 0,3 сна [36], продемонстрировали существенное упрочнение и значительное снижение вязкости разрушения. В работе [36] было показано, что этот эффект обусловлен формированием в α фазе радиационно-индуцированных плоских преципитатов, обогащенных ванадием. В то же время, облучение при температуре 60 °C при низких дозах облучения 0,001 сна приводит к небольшому разупрочнению материала, но при увеличении дозы облучения материал все же

упрочняется [96], причем упрочнение обусловлено формированием дислокационных петель.

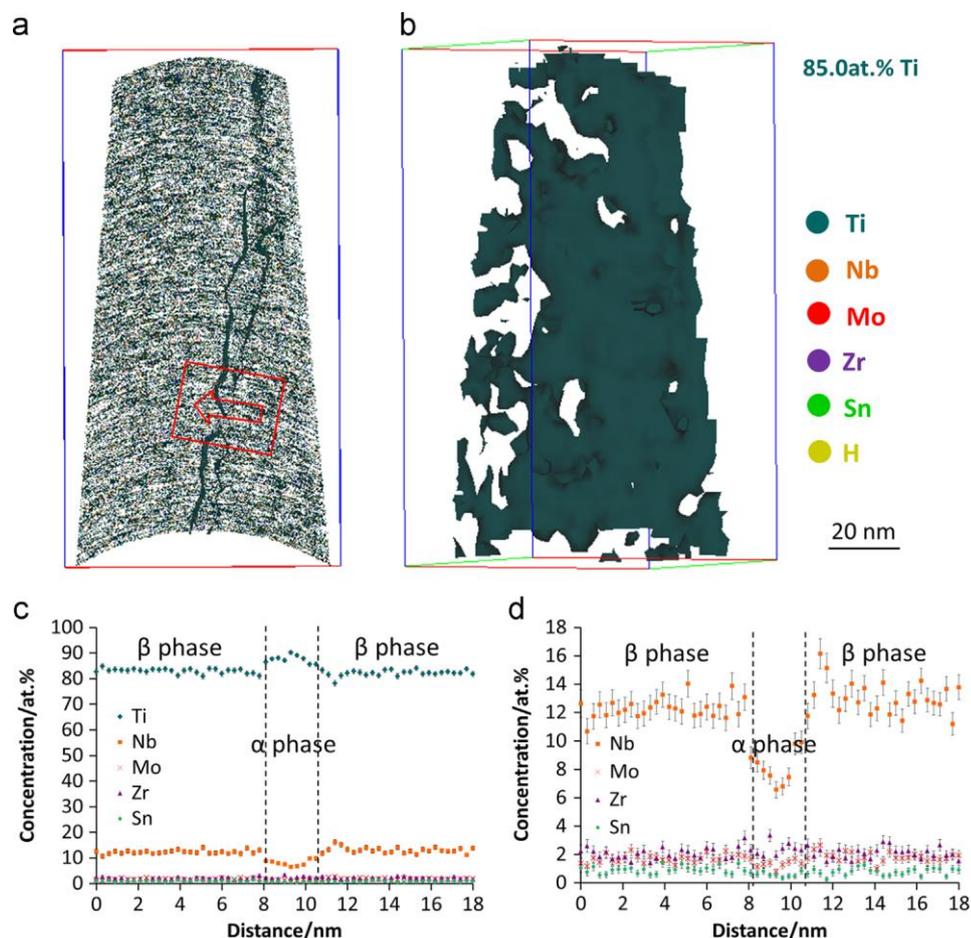


Рисунок 1.11 – (a) Атомная карты образца Ti–Nb–Mo–Zr–Sn и область содержащая 85 ат.% Ti, (b) выделенная область повернутая на 90° (c) и (d) профили линейных концентраций вдоль указанного стрелкой направления [94]

Выводы к главе

Таким образом, в сталях и сплавах на основе систем Fe–Cu, Fe–Cr и сплавах на основе титана в условиях радиационно-термических нагрузок наблюдается распад твердых растворов с образованием наноразмерных предвыделений. Химический состав, размеры и плотность данных объектов в значительной степени зависят от условий температурного и радиационного воздействия, а также от химического состава материала. 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. Заметную роль в этих процессах играет пересыщение твердых растворов конструкционных материалов по каким-либо легирующим добавкам либо примесям. В области средних температур (менее 400 °С) диффузионные процессы существенно замедлены и за время эксплуатации при этих температурах результаты распада могут быть практически незаметны, в тоже время облучение значительно ускоряет эти процессы. В пересыщенных твердых растворах образование наноразмерных предвыделений идет наиболее интенсивно при дозах облучения менее 0,1 сна. При этом на процесс распада оказывает значительное влияние каскадообразующий характер облучения.

В материалах сварного шва корпусов ВВЭР-440 при облучении до доз порядка $0,8-4 \cdot 10^{19}$ н/см² ($\sim 0,8-4 \cdot 10^{-2}$ сна) происходит формирование наноразмерных (от 1 до 3-х нанометров в диаметре) предвыделений. Объемная плотность данных образований зависит от повреждающей дозы, набранной материалом, и обычно составляет $\sim 10^{17}-10^{18}$ см⁻³. Химический состав предвыделений, образующихся в материалах корпусов энергетических реакторов, зависит от состава материала. Преимущественно они состоят из меди (в случае ее содержания в материале более 0,5 ат. %) и фосфора (в случае его содержания более 0,02 ат.%). При низких концентрациях меди в состав предвыделений входят атомы никеля. Дополнительно данные наноразмерные образования могут быть обогащены марганцем и кремнием. В целом процессы образования предвыделений достаточно плохо изучены, поскольку труднодоступны для экспериментального анализа большинством методик. Наиболее приемлемой здесь является атомно-зондовая томография, но таких исследований недостаточно. Например, в России такие исследования проводятся только в организациях НИЦ «Курчатовский институт».

Материалы активной зоны реакторов значительно более стабильны, но перспективные ферритно-мартенситные стали, обладая низкой склонностью к радиационному набуханию, имеют тенденцию к распаду твердого раствора и низкотемпературному радиационному охрупчиванию. Наиболее подробный анализ этого явления выполнен на Европейской стали Eurofer97. Показано, что

при реакторном облучении до доз ~ 30 сна происходит формирование большого числа наноразмерных (от 1 до 30 нм) особенностей: дислокационных петель и карбидов хрома. В то же время, наблюдаемых методами просвечивающей микроскопии наноразмерных особенностей оказалось недостаточно для объяснения обнаруженного увеличения предела прочности под облучением до 32 сна. Недостающий вклад в упрочнение определяется распадом твердого раствора хрома в матрице стали Eurofer97, результаты которого представлены в настоящей диссертации.

Хотя титановые сплавы неоднократно рассматривались как перспективные для применения в ядерных реакторах, информация об особенностях перераспределения химических элементов в титановых сплавах под облучением практически отсутствует в литературе. В некоторых работах при исследовании титановых сплавов, содержащих как α так и β стабилизирующие элементы, при радиационном или термическом воздействии отмечается распад твердого раствора с выделением отдельных наноразмерных фаз, обогащенных либо α , либо β элементами. Информация о поведении твердого раствора разрабатываемых перспективных титановых сплавов для корпусов реакторов малой мощности под облучением отсутствует.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа процессов распада твердого раствора в работе выбраны три типа актуальных конструкционных материала, используемых в эксплуатируемых и проектируемых ядерных установках: металл сварного шва корпуса водо-водяного реактора ВВЭР-440, титановый сплав Ti-5Al-4V-2Zr для внутрикорпусных устройств и корпуса водо-водяных ядерных реакторов малой мощности и перспективная ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 для элементов конструкции проектируемых термоядерных реакторов ITER и DEMO.

2.1 Материал сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

В процессе эксплуатации реакторных установок конструкционные стали, из которых изготовлен корпус установки, испытывают значительные изменения механических свойств. Как было показано выше, данный эффект связан в значительной степени с процессами локального перераспределения химических элементов, происходящими в материалах в результате облучения. Эти процессы ярко выражены в материалах сварных швов водо-водяных энергетических реакторов ВВЭР-440. В силу ряда технологических особенностей изготовления, такие материалы имеют в своем составе высокое содержание меди и фосфора. Исследования материалов, описанные в данной работе, проводились в рамках международной программы PRIMAVERA [97]. Для анализа радиационно-индуцированных процессов были использованы образцы сварного шва реакторов ВВЭР-440, изготовленного по стандартной технологии на заводе Ижора, с содержанием меди 0,16 мас.%. Средняя концентрация фосфора в нем составляет 0,033 мас.% и изменяется в радиальном направлении в пределах 0,022–0,044 мас.%. Исследуемый в настоящей работе материал содержал 0,034 мас.% (0,068 ат.%) фосфора. Химический состав исследуемых образцов представлен в Таблице 2.1.

Образцы сварных швов проходили облучение в каналах образцов свидетелей блоков № 1 и 2 Ровенской АЭС до флюенса $\sim 6 \cdot 10^{19}$ н/см² ($E > 0,5$ МэВ). После этого они были подвергнуты отжигу в соответствии со стандартным режимом (475 °С, 100 часов), и затем повторно облучались в каналах для образцов-свидетелей до различных флюенсов. Параметры облучения указаны в Таблице 2.2. Температура первичного и повторного облучения составляла 270 °С.

Таблица 2.1 Химический состав материала сварного шва

| | Cr | V | Mn | C | Si | P | Cu | Ni | Mo | S |
|------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| Массовые % | 1,54 | 0,19 | 1,09 | 0,05 | 0,36 | 0,038 | 0,16 | 0,13 | 0,51 | 0,014 |
| Атомные % | 1,65 | 0,21 | 1,10 | 0,23 | 0,72 | 0,068 | 0,14 | 0,12 | 0,30 | 0,024 |

Таблица 2.2 Скорость нейтронного потока и интегральный нейтронный поток (флюенс) для облученных образцов

| | Флюенс, 10^{19} н/см ² | Повреждающая доза, сна | Скорость нейтронного потока, 10^{12} н/(см ² · с) | Температура, °С |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--|-----------------|
| Облучение | 6 | 0,06 | 2 | 270 |
| Отжиг | | | | 475 (100 часов) |
| Повторное облучение после отжига | 1,2 | 0,011 | 0,4 | 270 |
| | 2,6 | 0,025 | 0,4 | 270 |

2.2 Титановый сплав Ti-5Al-4V-2Zr для внутрикорпусных устройств и корпусов реакторов малой мощности

В настоящее время активно ведется разработка новых конструкционных малоактивируемых материалов, в том числе титановых сплавов, обладающих радиационной и коррозионной стойкостью при длительной эксплуатации в условиях ядерной энергетической установки с водо-водяным теплоносителем. Одним из материалов, претендующих на данную роль, является титановый сплав Ti-5Al-4V-2Zr [98]. Состав этого титанового сплава позволяет достичь

необходимого уровня прочности и высокого темпа спада наведенной радиоактивности.

Исследования показывают, что после облучения сплава Ti–5Al–4V–2Zr в реакторе до флюенса $1,2 \cdot 10^{20}$ н/см² (~ 0,12 сна) (максимальной дозы облучения в условиях эксплуатации) происходит упрочнение материала не менее чем на 25%, при этом наблюдается значительное снижение относительного и равномерного удлинения, ударной вязкости и вязкости разрушения не менее чем на 50% [95]. Микроструктурными исследованиями было установлено, что для титанового сплава Ti–5Al–4V–2Zr характерно перераспределение содержания ванадия в β фазе с его локальным уменьшением с 25 мас.% до 10 мас.% при облучении до флюенса $1,2 \cdot 10^{20}$ н/см² (~ 0,12 сна) [98].

В настоящей работе представлены результаты по анализу радиационной стойкости сплава Ti–5Al–4V–2Zr под воздействием ионов титана. Представлены результаты исследований микро- и нано структуры и локального элементного состава исследуемого титанового сплава в исходном состоянии, после воздействия облучения ионами титана с энергией 4,8 МэВ при температуре 260 °С до повреждающей дозы 1 сна. Эксперименты по облучению ионами проводились на ускорителе ТИПр–1 (ИТЭФ).

2.3 Ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 для термоядерных установок нового поколения

Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали являются перспективным конструкционным материалом активной зоны для ядерных и термоядерных реакторов нового поколения. Ожидается, что в условиях работы в термоядерных реакторах данные материалы будут подвергаться значительным нейтронным нагрузкам (порядка 200 смещений на атом) при температурах порядка 500–600 °С. Ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 является одним из предполагаемых кандидатов на роль конструкционного материала проектируемого демонстрационного термоядерного реактора DEMO [22]. Ряд

работ по анализу радиационной стойкости данного материала показывает, что под воздействием нейтронного облучения происходит формирование и накопление радиационных дефектов, и как результат изменяется микроструктура материала и его макроскопические характеристики [38, 82].

В настоящей работе исследовалось влияние реакторного и тяжелоионного облучения на структуру ферритно-мартенситной стали Eurofer97. Химический состав массивного образца этой стали представлен в Таблице 2.3. Использовались образцы, прошедшие специализированную термообработку для оптимизации механических испытаний: выдержка 30 мин на воздухе при 980 °С с последующей закалкой + отпуск 90 мин на воздухе при 760 °С.

Исследования облученного нейтронами материала проводились в рамках международного проекта ARBOR–1. Образцы стали Eurofer97 облучались в реакторе на быстрых нейтронах БОР–60 (Дмитровград, Россия) до дозы 32 сна при температуре 332 °С [99].

Для моделирования условий реакторного облучения стали Eurofer97 использовалось облучение ионами Fe на стенде для облучения реакторных материалов СОРМАТ. Характеристики пучка ионов Fe и набранные дозы указаны в Таблице 2.4.

Таблица 2.3 Концентрация химических элементов в стали Eurofer97

| Массивный образец | C | Si | Mn | Cr | N | V | W |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ат. % | 0,51 | 0,16 | 0,38 | 9,63 | 0,11 | 0,21 | 0,33 |

Таблица 2.4 Режимы облучения ионами образцов стали Eurofer97

| Материал | Характеристики ионного пучка | Флюенс, ион/см ² | Повреждающая доза, сна |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Eurofer 97 | Fe ⁺ (25%) – 75 кэВ, | 1 · 10 ¹⁵ | 1,5 |
| | Fe ⁺² (68%) – 150 кэВ, | 2 · 10 ¹⁵ | 3 |
| | Fe ⁺³ (7%) – 225 кэВ. | 1,6 · 10 ¹⁶ | 24 |

2.4 Методика облучения материалов ионами

Эксперименты по облучению материалов тяжелыми ионами проводились на линейном ускорителе с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой ТИПр-1 (Тяжелоионный прототип), а также на стенде для облучения реакторных материалов СОРМАТ. Конструкция линейного ускорителя представлена на Рисунке 2.1.

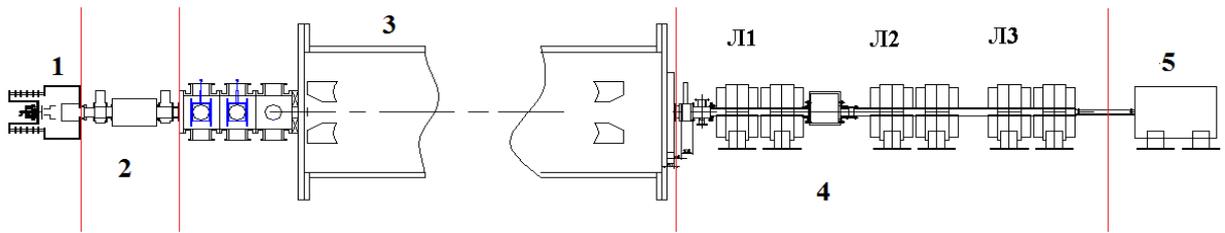


Рисунок 2.1 – Схема ускорителя ТИПр-1. 1– инжектор; 2 – мишенная камера А; 3 – канал согласования и ускоряющая структура ПокФ; 4 – канал вывода пучка; 5 – мишенная камера Б; Л1, Л2, Л3 – квадрупольные линзы

Инжектор ускорителя ТИПр–1 состоит из источника ионов, электростатической ускорительной трубки, оптической системы экстракции пучка и индукционного датчика, расположенного на выходе инжектора. Источником ионов в ТИПр–1 является вакуумно-дуговой источник ионов металлов (ВДИИМ). В качестве плазменной среды для извлечения ионов, в таком источнике ионов, используется вакуумная дуга в парах металлов. Во время экспериментов по облучению образцов источник работает в режиме: длительность пучка – 450 мкс, ток пучка на выходе инжектора – 100–200 мА, энергия ионов ~ 75 кэВ/заряд. Распределение зарядности ионов в пучке (для катода из железа): Fe^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} – 25%, 68% и 7% соответственно [100]. На стенде СОРМАТ используется аналогичный источник ионов, обеспечивающий указанные характеристики.

Мишенные камеры на обоих стендах оборудованы системой нагрева, позволяющей осуществлять контроль и изменение температуры облучаемых материалов с точностью до $0,1$ °С в диапазоне до 600 °С.

Ускорение генерируемых ВДИИМ ионов железа до энергии 101 кэВ/н происходит в структуре с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой (ПОКФ).

Экспериментальные стенды обеспечивают проведение облучения образцов в условиях высокого вакуума не хуже $2 \cdot 10^{-6}$ Торр.

Облучение титанового сплава проводилось ионами Ti с энергией ~ 101 кэВ/нуклон, что соответствует энергии ионов Ti^+ – 4,8 МэВ. В данных экспериментах образцы представляли собой диски с диаметром 3 мм и толщиной 100 мкм. После облучения интересующая область материала вырезалась с глубины 1,3–1,5 мкм от облучаемой поверхности, соответствующей максимальным радиационным повреждениям, создаваемым в материале, и из нее изготавливались образцы для атомно-зондовых исследований. Данная процедура осуществлялась с использованием сканирующего электронного микроскопа, оснащенного двулучевой системой ионного травления.

Облучение образцов стали Eurofer97 проводилось с использованием ионов Fe с энергией 75 кэВ/заряд на стенде СОРМАТ. В данном случае образцы представляли собой остро заточенные иглы, готовые для исследования на атомно-зондовом томографе. Схемы экспериментов по облучению представлены на Рисунке 2.2.

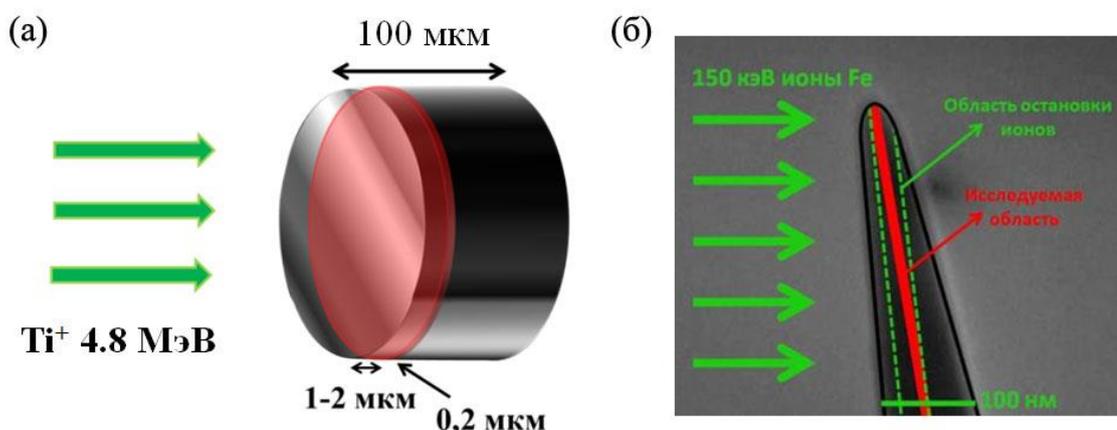


Рисунок 2.2 – (а) Схема облучения образцов ионами Ti^+ с энергией 4.8 МэВ. (б) Схема облучения образцов ионами Fe^+ с энергией 75 кэВ/заряд

Расчет пробегов ионов в материалах осуществлялся с использованием программного пакета SRIM 2008. При расчете повреждающей дозы использовался алгоритм и параметры, описанные в работе [101]. Результаты по моделированию процессов облучения представлены на Рисунке 2.3.

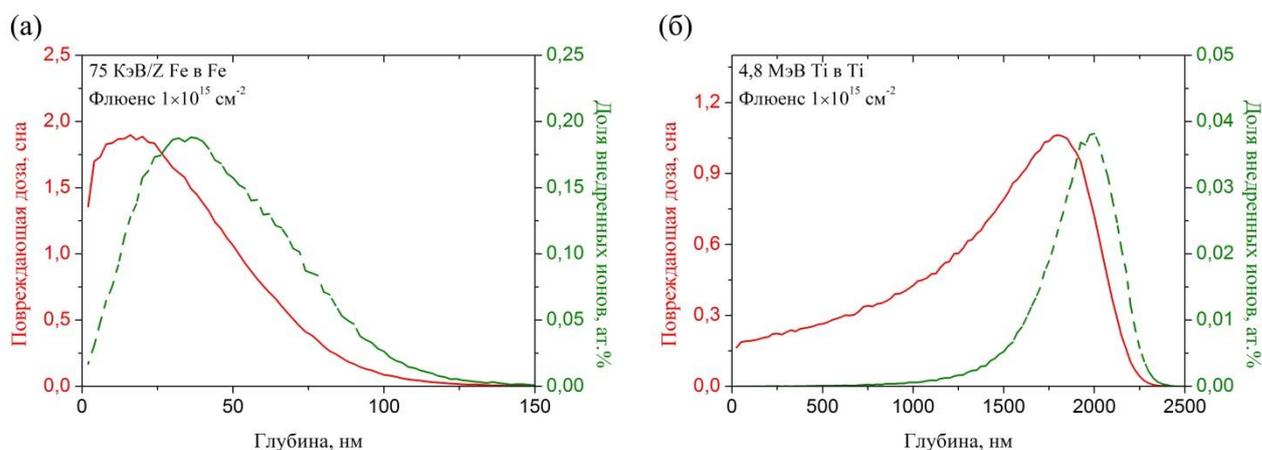


Рисунок 2.3 – Результаты моделирования программным пакетом SRIM 2008 создаваемых повреждений и пробега ионов: (а) Fe с энергией 150 кэВ в железе, (б) Ti с энергией 4,8 МэВ в титане

2.5 Методика томографического атомно-зондового анализа материалов

Локальный химический анализ распределения химических элементов в материалах проводился с использованием атомно-зондовых томографов: энергокомпенсированного оптического томографического атомного зонда ЕСОТАР (САМЕСА); томографа с лазерным испарением и локальным электродом LEAP–3000 HR (Ametek); томографа с лазерным испарением ПАЗЛ–3D (ИТЭФ).

2.5.1 Общие принципы томографической атомно-зондовой микроскопии

Распад твердых растворов и образование локальных неоднородностей в виде наноразмерных сегрегаций атомов химических элементов является достаточно тонким эффектом. Для наблюдения такого рода объектов, а также

анализа твердых растворов применяется методика атомно-зондовой томографии (АЗТ) [49], получившая широкое распространение в мире в начале 21 века.

Принципиальная схема атомно-зондового томографа представлена на Рисунке 2.4. В процессе томографического атомно-зондового исследования между образцом-иглой и детектором прикладывается подпороговое напряжение, недостаточное для испарения ионов с поверхности. Для исследования материалов проводится испарение ионов материала путем подачи на образец коротких высоковольтных импульсов или импульсов лазерного излучения. При электрическом испарении положительный импульс на образце генерируется за счет подачи отрицательного импульса на кольцевой контр электрод, располагающийся на расстоянии порядка 8 мм от острия образца. Амплитуда импульса и температура образца подбираются таким образом, чтобы различные атомы на поверхности образца имели одинаковую вероятность испарения во время подачи высоковольтного импульса. Характерными параметрами для исследования являются: температура образца 40–70 К для широкого спектра материалов, величина импульсной составляющей порядка 15–20% от постоянного напряжения. Точные параметры позволяют избежать избирательного травления, когда наименее связанные атомы испаряются только за счет постоянной составляющей напряжения в интервалах между подаваемыми импульсами, в то время как атомы с сильной связью остаются на поверхности, что в итоге сказывается на точности определения химического состава образца. Для определения подходящих параметров для новых материалов проводят калибровочные эксперименты. Аналогично подбираются параметры лазерного излучения в соответствующих АЗТ установках.

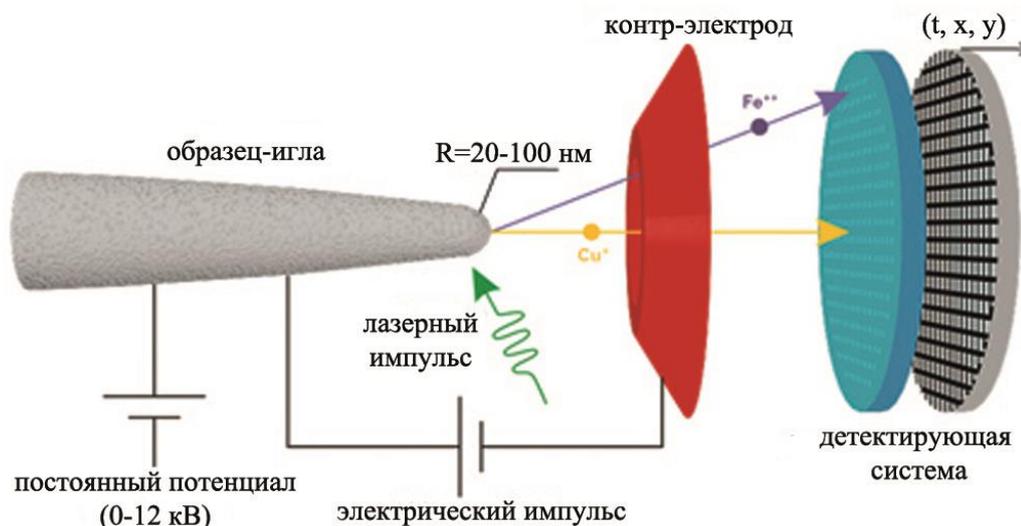


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема атомно-зондового томографа

Увеличение в атомно-зондовом микроскопе является функцией расстояния образца до детектирующей системы, d , и радиуса закругления кончика острия образца, r , и выражается в виде $\eta = d/r$. Так как радиус кончика образца лежит в пределах от 10 до 50 нм, увеличение составляет несколько миллионов раз. В процессе испарения атомов увеличение падает, поскольку радиус острия увеличивается. Другим следствием увеличения радиуса острия, является необходимость увеличения напряженности поля (увеличения постоянного потенциала приложенного к образцу) для поддержания процесса полевого испарения атомов. Диапазон изменения напряжения может достигать до 10 кВ.

Такого рода установки состоят из анализационной камеры, вмещающей в себя автоионный микроскоп и масс спектрометр, камеры для хранения и подготовки образцов и камеры хранения образцов. Высокий вакуум в камерах достигается за счет использования турбомолекулярных, диффузионных и ионных насосов, а также с использованием титановых сублимационных насосов, и составляет обычно $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ мбар. Основное различие в устройствах заключается в основном в принципе испарения атомов материала. Все эти устройства относятся к одному типу, называемому трехмерный атомный зонд.

Испаренные полем ионы, пролетев масс-спектрометр, детектируются в системе (Рисунок 2.4). В процессе испарения полем потенциальная энергия атома

на поверхности, neE , преобразуется в кинетическую $1/2mV^2$, в тот момент, когда атом покидает поверхность. Таким образом, отношение массы к заряду m/n каждого испаренного атома определяется временем пролета из соотношения:

$$\frac{m}{n} = \frac{c}{d^2} (V_{dc} + V_{pulse})t^2, \quad (2.1)$$

где d это расстояние между образцом и детектором, а t время пролета, V_{dc} и V_{pulse} постоянная и импульсная составляющие напряжения на образце, c – коэффициент для пересчета массы в атомные единицы.

2.5.2 Влияние температуры и амплитуды испаряющего потенциала на определение химического состава образца

Одним из важных параметров томографических атомно-зондовых исследований является температура образца в процессе ионного испарения. Данная характеристика влияет на точность определения химического состава материала, в особенности, если элементы, из которых он состоит, имеют различные значения испаряющего потенциала. Основными параметрами, отвечающими за данный эффект в процессе атомно-зондового исследования, являются температура образца и амплитуда высокочастотного электрического поля, либо величина импульса энергии в случае лазерного испарения.

В работе [102] были представлены результаты по исследованию содержания Si, Ti, Cr, Cu, Mo в железе при различных параметрах исследования. Было показано, что при температуре исследуемого материала близкой к 50 К получаются наиболее достоверные значения концентраций элементов, близкие к результатам масс-спектрометрии массивных образцов (Рисунок 2.5).

Зависимость от импульсной составляющей испаряющего потенциала носит похожий характер. При недостаточной амплитуде возможно получение смещенных (заниженных) оценок концентрации легирующих элементов в объеме. Данный эффект достаточно важен для точности определения концентраций хрома и меди в сталях. В работе [103] было показано, что оптимальное значение

амплитуды импульсной составляющей должно быть порядка 20% от приложенного к образцу постоянного потенциала (Рисунок 2.6).

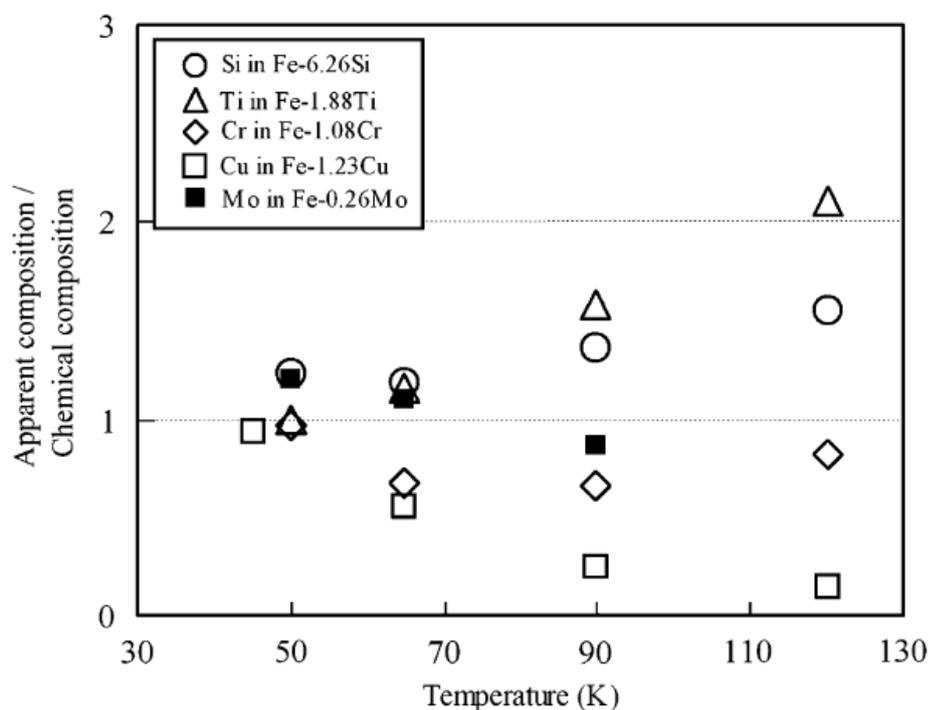


Рисунок 2.5 – Зависимость содержания различных химических элементов в модельных сплавах от температуры образца при АЗТ исследовании

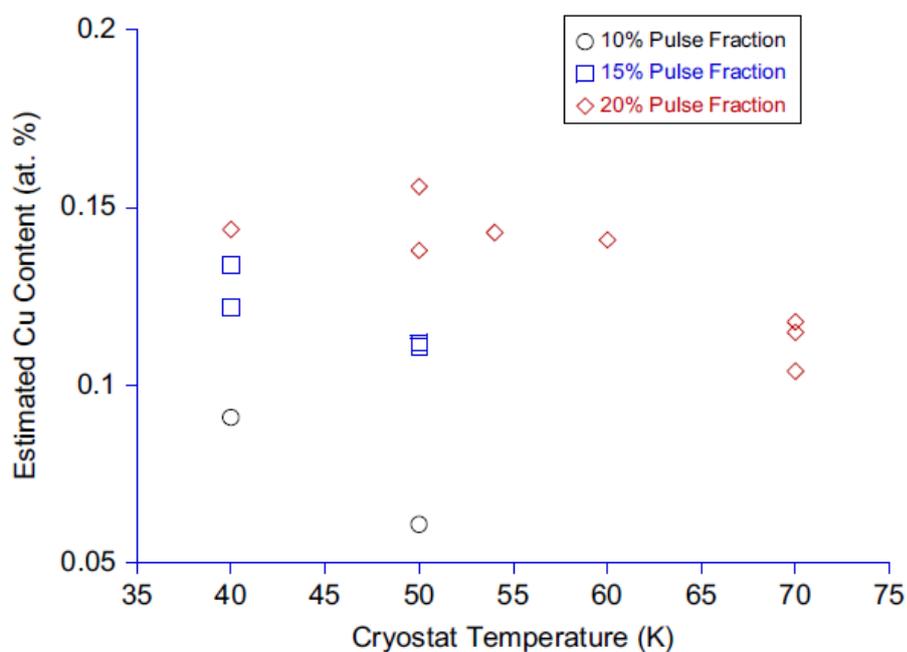


Рисунок 2.6 – Зависимость детектируемого содержания меди в корпусной стали (с концентрацией меди 0,14 ат.%) от амплитуды импульсной составляющей испаряющего потенциала

2.5.3 Определение концентрации химических элементов

После процедуры идентификации масс-спектра и определения интервалов, отвечающих определенным химическим элементам, можно получить средний состав исследованного материала. Концентрация j -го элемента рассчитывается как соотношение атомов j -го элемента к общему количеству атомов всех элементов:

$$C_j = \frac{N_{at}(j)}{\sum_{\text{по всем хим.элементам}} N_{at}(i)} \cdot 100\% . \quad (2.2)$$

Рассчитанный таким образом химический состав материала представляет собой соотношение атомов химических элементов и представлен в атомных процентах. Принимая к учету только статистическую природу погрешности, возникающую в процессе сбора данных, среднеквадратичное отклонение полученной концентрации можно оценить в следующем виде:

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{C_j(1 - C_j)}{N_{at}}} . \quad (2.3)$$

Погрешность измерения химического состава образца в данном случае определяется только локальным объемом данных, собранным в процессе исследования.

В силу локальности исследуемого объема в область сбора данных могут попадать различные фазы, приводящие к отклонениям концентраций от средних значений по массивному образцу. Для сравнения с данным значением проводится усреднение концентраций по всем образцам с весами в виде количества собранных атомов:

$$\langle C_j \rangle = \frac{\sum C_{jk} N_{atk}}{\sum N_{atk}} , \quad (2.4)$$

где C_{jk} – концентрация атомов типа j , а N_{atk} количество собранных атомов при исследовании k -го образца. Погрешность рассчитанной таким образом концентрации можно оценить в виде:

$$\Delta \langle C_j \rangle = \sqrt{\frac{\sum (\sigma_{jk} N_{atk})^2}{(\sum N_{atk})^2}}. \quad (2.5)$$

2.5.4 Метод анализа однородности твердого раствора с использованием парных корреляционных функций

Для анализа неоднородности распределения атомов легирующих элементов в исследованных объемах использовался подход на основе парных корреляционных функций (ПКФ). Основные принципы данной процедуры, в применимости к атомно-зондовым данным в случае распада твердых растворов, а также исследований облученных материалов, описаны в работах [104–106].

В случае анализа взаимного распределения атомов в исследованном объеме томографических атомно-зондовых данных вводится функция в виде $g_{ij}(r, dr) = \frac{C_j^i(r, dr)}{C_j^{tot}}$, где $C_j^i(r, dr)$ - концентрация атомов сорта j в шаровом слое, объем которого составляет $V = \frac{4}{3}\pi((r + dr)^3 - r^3)$, построенном на расстоянии r относительно атома сорта i (Рисунок 2.7). C_j^{tot} - средняя концентрация атомов сорта j в исследованном объеме. Усреднив данные функции, построенные для всех атомов i , получим результирующую ПКФ $G_{ij}(r, dr) = \frac{\sum g_{ij}(r, dr)}{N_i^{tot}}$, где N_i^{tot} - полное число атомов сорта i . Интервал dr подбирается так, что бы получаемая функция практически не зависела от этой величины. Поэтому далее $G_{ij}(r, dr) = G_{ij}(r)$.

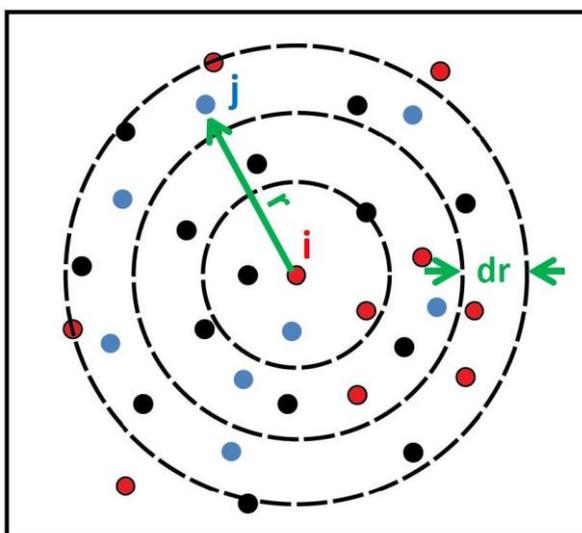


Рисунок 2.7 – Схема расчета парной корреляционной функции

Из определения данной функции следует, что в случае равномерного распределения атомов в объеме (когда корреляция между ними отсутствует), соответствующему однородному твердому раствору, значение $G_{ij}(r)$ будет близко к единице. Незначительные отклонения будут связаны со случайными флуктуациями в пространственном распределении атомов. При наличии сегрегаций атомов рассматриваемых сортов i и j значение $G_{ij}(r)$ будет отличаться от единицы. Пересечение с функцией $G = 1$, отвечающей однородному раствору, определяет средний размер таких областей [105]. Отклонение в большую от единицы сторону функции $G_{ij}(r)$ отвечает наличием кластеров в твердом растворе.

Основным пределом применимости данного метода по отношению к томографическим атомно-зондовым данным является ограниченность размеров получаемого набора данных. Согласно алгоритму величина шарового слоя, в котором рассчитывается ПКФ, рано или поздно выйдет за границы полученного объема. Таким образом, расчет ПКФ ограничен размером поперечного сечения образца. Тем не менее, данный инструмент является эффективным при анализе начальных стадий распада твердых растворов, когда выделения новых фаз состоят всего лишь из нескольких атомов.

2.5.5 Метод анализа однородности твердого раствора на основе частотных распределений атомов в объеме

Еще одним методом для анализа неоднородности раствора является анализ распределения атомов определенного химического элемента в исследуемом объеме. Для этого массив данных разбивается на серии, содержащие одинаковое количество атомов n_b . После этого строится распределение атомов сорта j в данных ячейках и сравнивается с теоретическим распределением, соответствующим случайному распределению атомов в ячейках исследуемого объема. В качестве распределения, описывающего равномерный твердый раствор с концентрацией j -го элемента равной X_j , берется биномиальное распределение:

$$f_b(n) = NP_b(n) = N \frac{n_b!}{n! (n_b - n)!} X_j^n (1 - X_j)^{(n_b - n)}, \quad (2.6)$$

где N – общее число блоков атомов, на которые разбит объем, $f_b(n)$ – ожидаемая функция числа блоков, содержащих n атомов типа j . Значительное отклонение экспериментальной функции распределения от биномиального распределения говорит об отклонении от случайного распределения в расположении атомов в образце. На Рисунке 2.8 представлены значения теоретической и экспериментальной функции распределения для сплава Ti–5Al–4V–2Zr после облучения ионами титана.

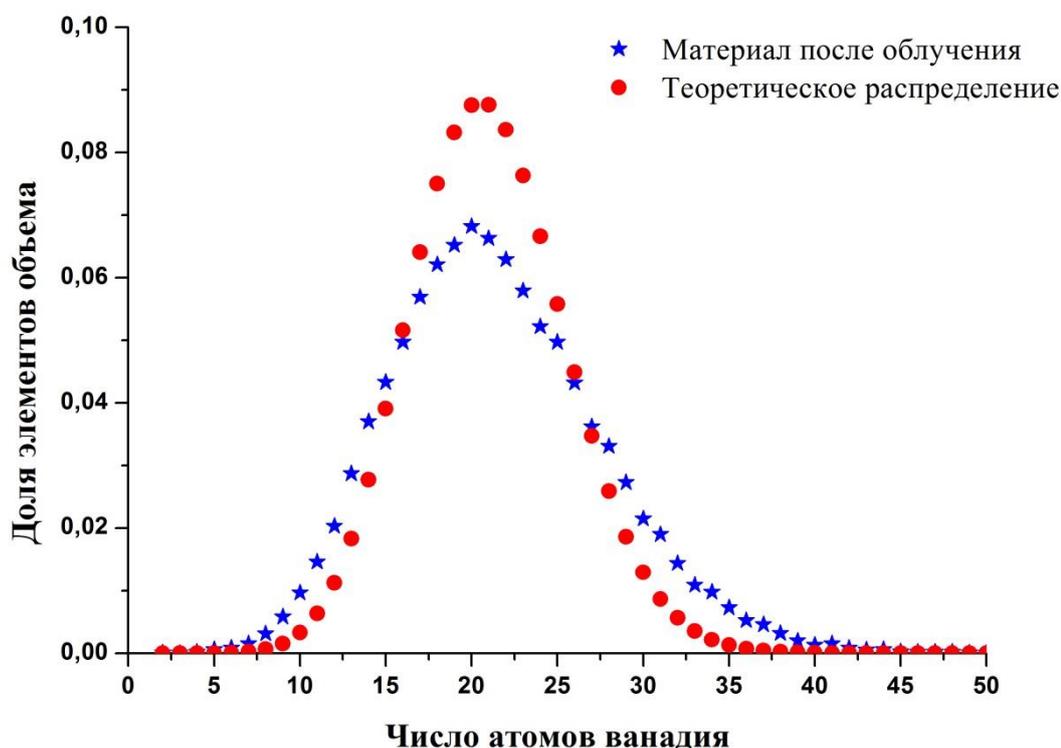


Рисунок 2.8 – Распределение атомов ванадия по блокам в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr после облучения 4,8 МэВ ионами Ti до дозы 1 сна. Размер блока составляет 1000 атомов

Отклонение исследованного твердого раствора от равномерного раствора можно оценить согласно известному критерию:

$$\chi_e^2 = \sum_{n=0}^{n_b} \frac{(e(n) - f_b(n))^2}{f_b(n)}, \quad (2.7)$$

где $e(n)$ – экспериментальная функция распределения элементов объема по содержанию в них интересующего элемента, а $f_b(n)$ – теоретическая функция биномиального распределения. Полученное значение χ_e^2 подчиняется хи-квадрат статистике с n_b степенями свободы. Таким образом, возможна проверка гипотезы о соответствии экспериментальных данных случайному распределению. В качестве тестируемой нулевой гипотезы принимается утверждение, что атомы интересующего нас j -го элемента распределены в наблюдаемом объеме равномерно.

2.5.6 Метод поиска и определения кластеров в твердом растворе

Для определения неоднородностей в материале, являющихся кластерами или сегрегациями, используется процедура максимального разделения, описанная в [49]. Основная идея данного метода заключается в выделении групп атомов, в окрестности радиуса R_{\max} которых лежит не менее N_{\min} атомов определенного сорта (это могут быть как атомы одного элемента, так и атомы нескольких сортов). В процессе применения данной процедуры для идентификации кластеров, каждый атом в исследованном объеме окружается сферой радиуса R_{\max} . Атом считается принадлежащим к кластерам, имеющимся в исследуемом объеме, если число атомов заранее выбранного химического элемента в данной сфере превышает величину N_{\min} . Химический элемент, по которому идентифицируются кластеры, величины R_{\max} и N_{\min} определяются, исходя из предварительного анализа полученного распределения атомов в исследованном объеме [107]. При варьировании данных параметров возможно возникновение двух эффектов: увеличение радиуса может приводить к перекрыванию кластеров, а увеличение числа атомов к выбрасыванию из статистики предвыделений, содержащих небольшое число атомов. В работе [108] было показано, что в условиях ускоренного облучения могут формироваться предвыделения, содержащие от 3 до

10 атомов примесных элементов, которые следует учитывать при анализе структуры материала. С другой стороны, наличие малых кластеров может быть обусловлено случайными флуктуациями и отклонениями от однородного раствора. Для устранения такого рода эффектов используется фильтр по числу атомов, содержащихся в кластере. После проведения процедуры идентификации из рассмотрения выбрасываются кластеры, содержащие менее N_m атомов. Выбор минимально значимого числа атомов в кластере в значительной степени влияет на определение объемной плотности предвыделений в материале. На Рисунке 2.9 приведен график зависимости плотности кластеров в материале сварного шва ВВЭР–440 от минимально значимого числа атомов в кластере. При анализе экспериментальных данных значение N_m подбиралось исходя из анализа равномерного твердого раствора аналогичного объема на предмет наличия максимально возможных флуктуаций при фиксированных величинах параметров R_{max} и N_{min} .

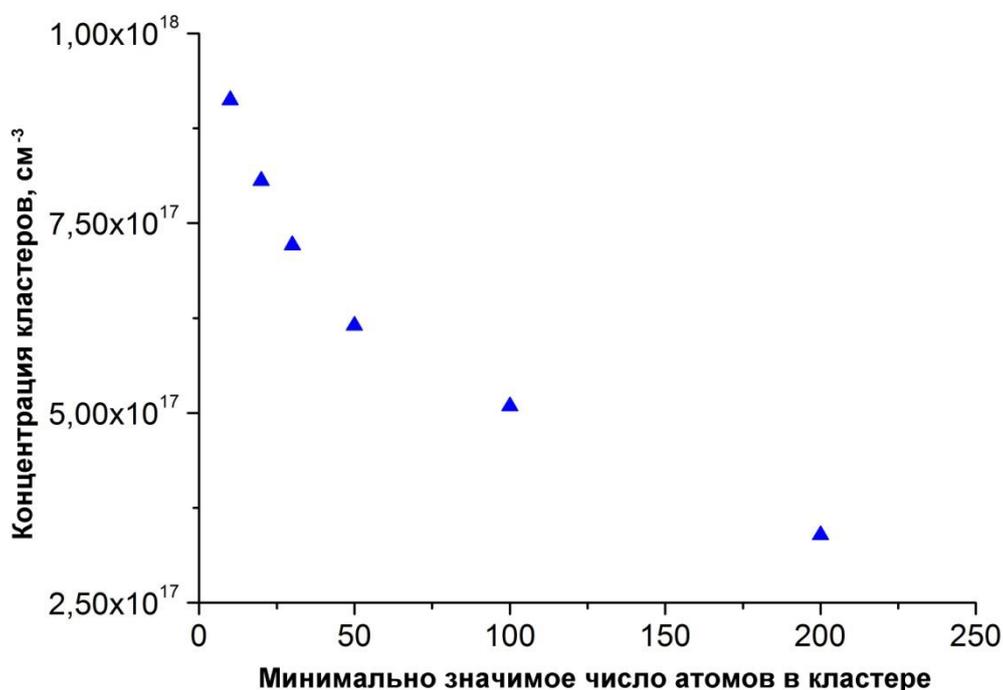


Рисунок 2.9 – Зависимость плотности кластеров в объеме исследованного материала от минимального статистически значимого размера кластера по числу атомов для облученного материала сварного шва реактора ВВЭР–440

Концентрация атомов любого химического элемента в кластере определяется как отношение количества атомов этого элемента к полному числу атомов в кластере. Размеры полученных кластеров могут определяться либо визуально, либо путем расчета радиуса инерции:

$$r_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_c} (r_M - r_i)^2}{\sum_{i=1}^{N_c} m_i}}, \quad (2.8)$$

где N_c – количество атомов в кластере, r_M – радиус вектор центра масс кластера, r_i – радиус вектор i -го атома, m_i – масса i -го атома, принадлежащего кластеру. В том случае, если идентифицированный кластер предположительно имеет сферическую форму, то его радиус может быть рассчитан как:

$$r_{sp} = \sqrt{\frac{5}{3}} r_g. \quad (2.9)$$

Выводы к главе

В настоящей главе представлено описание исследуемых в диссертации материалов, используемой методики анализа радиационных изменений и способа облучения тяжелыми ионами, примененного в диссертации для моделирования реакторного облучения.

Исследуемые в диссертации реакторные материалы: сварной шов корпуса ВВЭР-440, перспективный титановый сплав Ti-5Al-4V-2Zr и ферритно-мартенситная сталь Eurofer97 подразумевают эксплуатацию в области температур ~ 300 °С, где наиболее значимым фактором деградации является низкотемпературное радиационное охрупчивание, обусловленное распадом твердого раствора с формированием высокой объемной плотности наноразмерных предвыделений.

Наиболее приемлемым методом анализа наноразмерных предвыделений, их химического состава и, в целом, анализа химического состава материалов на наномасштабах, является атомно-зондовая томография. Эта уникальная методика позволяет восстанавливать трехмерную структуру исследуемого объема с атомарным разрешением и одновременным определением химической природы каждого детектируемого атома. Описанные в главе возможности данного метода и математический аппарат для анализа данных атомно-зондовой томографии демонстрируют способы анализа расположения атомов в объемах материала содержащих от единиц до нескольких миллионов атомов, в том числе различных наноразмерных кластеров, сегрегаций и выделений.

В диссертационной работе помимо исследований материалов, облученных в реакторе, проведены имитационные эксперименты по облучению образцов тяжелыми ионами, моделирующие каскадное образование радиационных дефектов, аналогичное нейтронному облучению. В настоящей главе описаны детали облучения сталей ионами Fe и титановых сплавов ионами Ti, представлен расчет повреждающих доз для использованных в диссертационной работе пучков ионов.

ГЛАВА 3 РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА В МАТЕРИАЛЕ СВАРНОГО ШВА КОРПУСА РЕАКТОРА ВВЭР–440 ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

В рамках анализа распада твердого раствора Fe–Cu под облучением исследован материал сварного шва корпуса ядерных энергетических реакторов ВВЭР–440 первого поколения. Исследуемый в настоящей работе материал содержал 0,16 мас.% (0,14% ат.) меди и 0,034 мас.% (0,068 ат.%) фосфора.

Также исследовался восстановленный материал сварного шва, прошедший предварительное облучение до дозы 0,06 сна при температуре 270 °С. Восстановительный отжиг проводился согласно стандартной процедуре при температуре 475 °С в течение 100 часов. Указанная процедура обеспечивает гомогенизацию материала и восстановление его механических свойств.

Реакторное облучение образцов проводилось в рамках международной исследовательской программы PRIMAVERA. Детали программы, а также результаты исследований механических характеристик облученных материалов можно найти в работах [18, 109]. Стали корпусов реакторов ВВЭР-440 относятся к бейнитному классу и характеризуются высоким содержанием карбидов железа, а также наноразмерных выделений карбонитридов ванадия.

В настоящей работе исследован материал исходного заводского сварного шва после облучения до дозы 0,06 сна и материал восстановленного сварного шва после облучения до доз 0,011 и 0,025 сна.

Химический состав и распределение химических элементов в материалах были исследованы методами атомно-зондовой томографии [110–113].

3.1 Томографический атомно-зондовый анализ исходного и восстановленного отжигом материала сварного шва

В результате исследований исходного состояния материала получены данные, включающие в себя объемы от 50 до 200 тысяч атомов. Характерные размеры исследованных областей составили порядка $10 \times 10 \times 60 \text{ нм}^3$. Анализ распределения химических элементов проводился по шести наибольшим наборам

данных. На Рисунке 3.1 представлены атомные карты основных легирующих элементов в материале сварного шва корпуса ВВЭР-440. Химический состав и сравнение с составом, полученным по массивным образцам, представлены в Таблице 3.1. Задетектированное атомно-зондовым томографом содержание меди в твердом растворе исходного материала соответствует объемному значению ~ 0,14 ат.%, что существенно превышает предел растворимости меди в железе при аналогичных условиях [62].

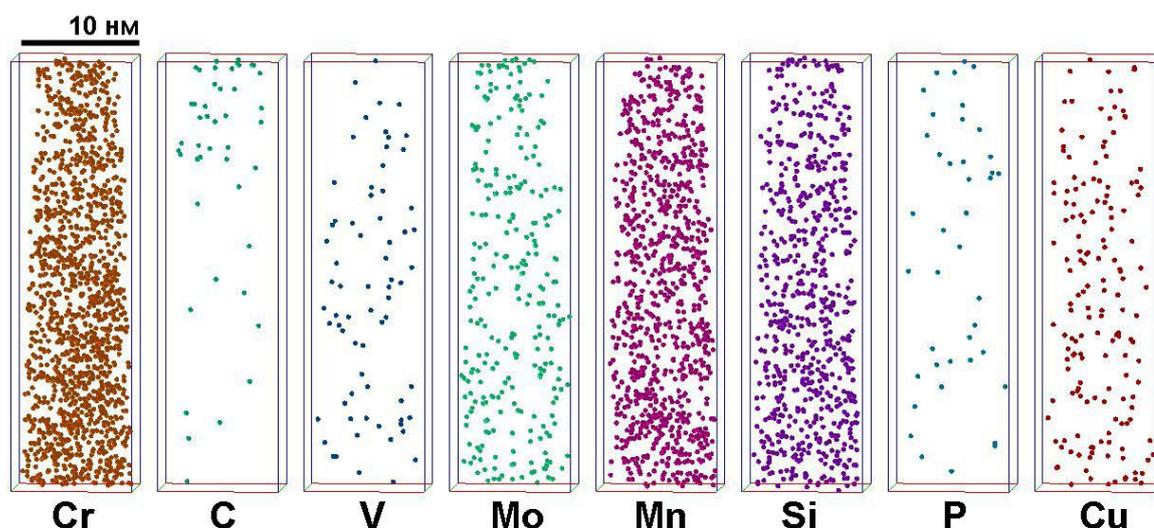


Рисунок 3.1 – Атомные карты исходного материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

Таблица 3.1 – Химический состав материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

| ат.% | Cr | V | Mn | C | Si | P | Cu | Ni | Mo | N | S |
|--|-------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-------|
| Массивный образец | 1,65 | 0,21 | 1,10 | 0,23 | 0,72 | 0,068 | 0,14 | 0,12 | 0,30 | - | 0,024 |
| Необлученный материал | 1,3± 0,3 | 0,06± 0,01 | 0,86± 0,08 | 0,025± 0,009 | 0,80± 0,09 | 0,1± 0,1 | 0,14± 0,02 | 0,07± 0,02 | 0,24± 0,03 | 0,009± 0,005 | - |
| Материал после восстановительного отжига | 1,7± 0,2 | 0,09± 0,02 | 0,9± 0,1 | 0,04± 0,03 | 0,62± 0,05 | 0,09± 0,02 | 0,10± 0,03 | 0,10± 0,04 | 0,10± 0,02 | 0,21± 0,06 | - |

Исследования восстановленного (отжиг при 475 °С, 100 часов) материала сварного шва не обнаружили наноразмерных особенностей. Содержание элементов в матрице исследованных объемов указывает на то, что распределение

фосфора в матрице восстановленного материала аналогично исходному состоянию. Содержание меди восстанавливается не полностью, что можно связать с процессами термически стимулированного роста крупных медных выделений при отжиге. Тем не менее, обнаруженное содержание меди составляет ~ 0,1 ат.%, что так же выше соответствующего предела растворимости при условиях эксплуатации корпуса реактора.

3.2 Томографический атомно-зондовый анализ материалов сварного шва после реакторного облучения при температуре 270 °С

Томографические атомно-зондовые исследования облученного нейтронами материала сварного шва до дозы 0,06 сна при температуре 270 °С показали неоднородное распределение атомов химических элементов во всех исследованных объемах. Были обнаружены различные области, значительно обогащенные атомами Cu, а также некоторыми другими химическими элементами: P, Mn и Si. Атомные карты одного из исследованных образцов материала шва после облучения представлены на Рисунке 3.2.

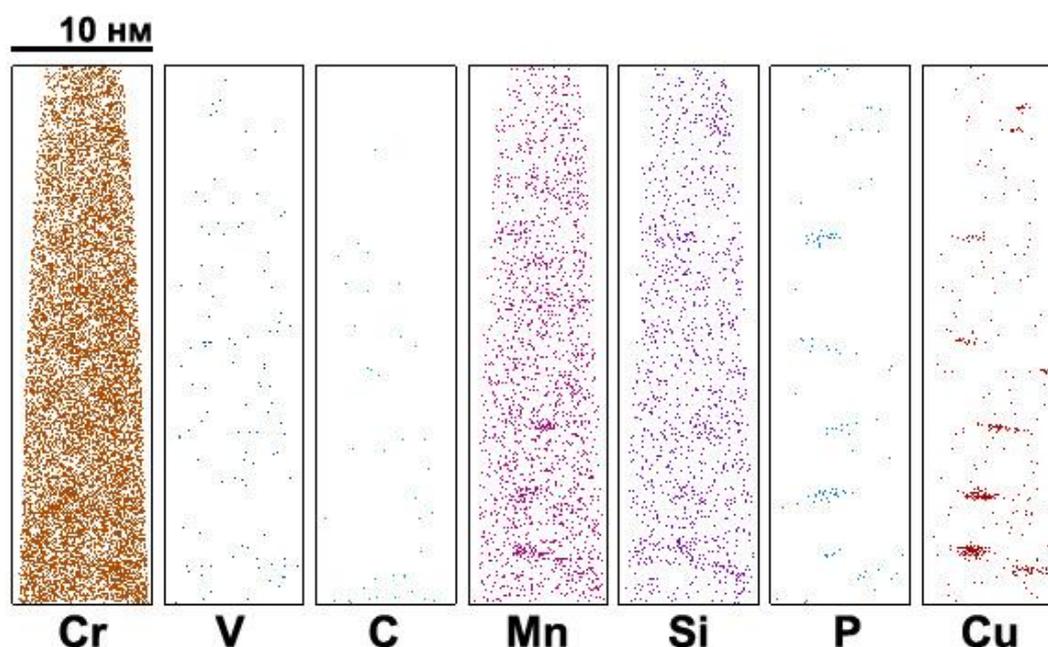


Рисунок 3.2 – Атомные карты облученного до дозы 0,06 сна материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

По каждому облученному состоянию получено до 7 объемов данных с количеством задетектированных атомов от 120 до 200 тысяч. Средние концентрации химических элементов и состав матрицы материалов приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав облученного материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

| ат.% | | Cr | V | Mn | C | Si | P | Cu | Ni | Mo | N |
|-------------------|------------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Массивный образец | | 1,65 | 0,21 | 1,10 | 0,23 | 0,72 | 0,068 | 0,14 | 0,12 | 0,30 | - |
| 0,06 сна | средняя концентрация | 1,5± 0,2 | 0,3± 0,2 | 0,9± 0,1 | 0,2± 0,1 | 0,76± 0,06 | 0,07± 0,02 | 0,11± 0,03 | 0,11± 0,01 | 0,27± 0,04 | 0,02± 0,02 |
| | концентрация в матрице | 1,4± 0,2 | 0,15± 0,08 | 0,9± 0,1 | 0,05± 0,04 | 0,73± 0,05 | 0,05± 0,01 | 0,06± 0,01 | 0,11± 0,02 | 0,24± 0,03 | 0,012± 0,008 |
| 0,011 сна | средняя концентрация | 1,9± 0,2 | 0,08± 0,01 | 1,0± 0,1 | 0,07± 0,01 | 0,69± 0,04 | 0,06± 0,01 | 0,12± 0,02 | 0,12± 0,01 | 0,25± 0,02 | 0,014± 0,003 |
| | концентрация в матрице | 1,9± 0,2 | 0,08± 0,01 | 1,0± 0,1 | 0,07± 0,01 | 0,69± 0,04 | 0,055± 0,008 | 0,10± 0,01 | 0,12± 0,01 | 0,24± 0,02 | 0,014± 0,003 |
| 0,025 сна | средняя концентрация | 1,8± 0,3 | 0,3± 0,1 | 1,2± 0,3 | 0,9± 0,4 | 0,7± 0,3 | 0,07± 0,02 | 0,15± 0,06 | 0,11± 0,05 | 0,3± 0,1 | 0,03± 0,02 |
| | концентрация в матрице | 1,8± 0,2 | 0,08± 0,02 | 1,1± 0,1 | 0,7± 0,7 | 0,62± 0,06 | 0,04± 0,02 | 0,09± 0,01 | 0,11± 0,01 | 0,21± 0,03 | 0,02± 0,02 |

3.3 Анализ неоднородности твердого раствора облученных в реакторе материалов сварного шва методом парных корреляционных функций

Анализ однородности твердого раствора проводился с помощью построения парных корреляционных функций для исходного состояния материала и модельной системы [113]. В качестве модельной системы выступал однородный твердый раствор Fe–0,11ат.%Cu, содержащий 100 000 атомов. Полученные зависимости представлены на Рисунке 3.3. Следует отметить, что отклонение от единицы наблюдается как для реального материала, так и для модельной системы, что связано с низкой концентрацией меди в твердом растворе.

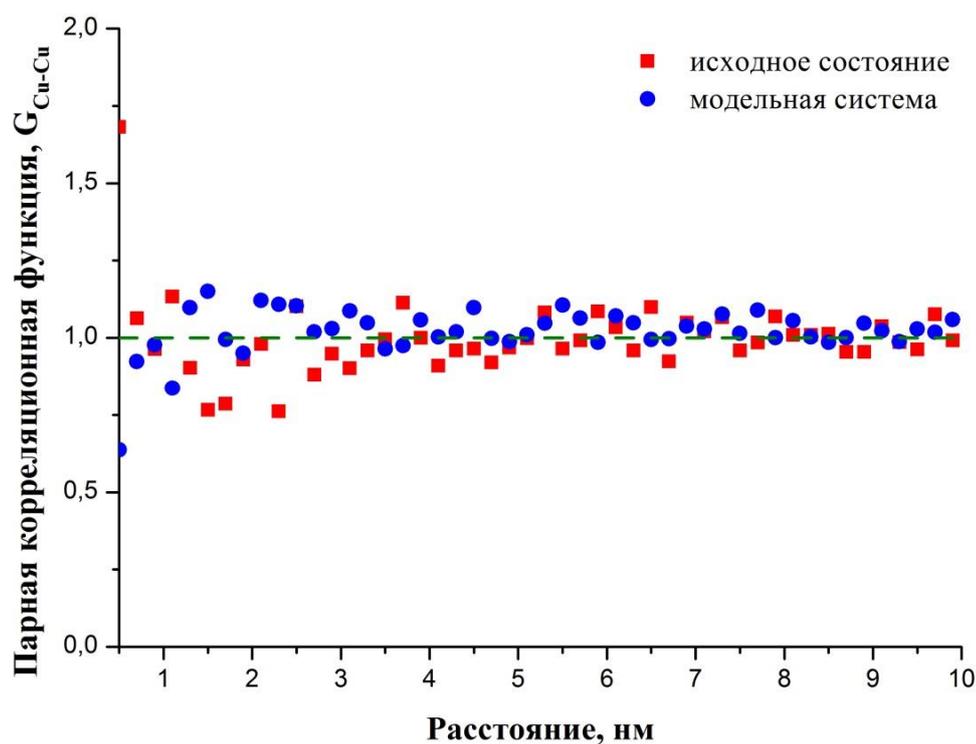


Рисунок 3.3 – Значение парной корреляционной функции для исходного состояния материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440 и модельного сплава Fe–0,11Cu (расчет для 100000 атомов)

Для анализа взаимного распределения атомов меди и фосфора для всех исследованных объемов после облучения были построены парные корреляционные функции $G_{\text{Cu-Cu}}$, $G_{\text{P-P}}$, $G_{\text{Cu-P}}$. Во всех состояниях материала после облучения на малых расстояниях наблюдается значительная корреляция, как между атомами меди, так и фосфора, указывающая на наличие неоднородностей раствора в виде предвыделений. При этом присутствует взаимная корреляция между атомами меди и фосфора, описывающая характер распределения данных атомов внутри предвыделений. В материале, облученном до дозы 0,011 сна, корреляция между атомами фосфора имеет более выраженный характер. Функция $G_{\text{P-P}}$ спадает до значения, соответствующего однородному раствору, на длине 5 нм. При этом функция $G_{\text{Cu-Cu}}$ указывает на наличие медного ядра для такого рода сегрегаций. Характерный размер данного ядра составляет 2 нм (Рисунок 3.4). С увеличением дозы облучения до $\sim 0,025$ сна

амплитуда функции $G_{\text{Cu-Cu}}$ растет, что говорит об увеличении концентрации меди в ядре предвыделений. При этом размер медного ядра остается в пределах 2 нм (Рисунок 3.5). Функция $G_{\text{P-P}}$ показывает значительно более медленный темп роста, что указывает на снижение относительной концентрации фосфора в кластерах.

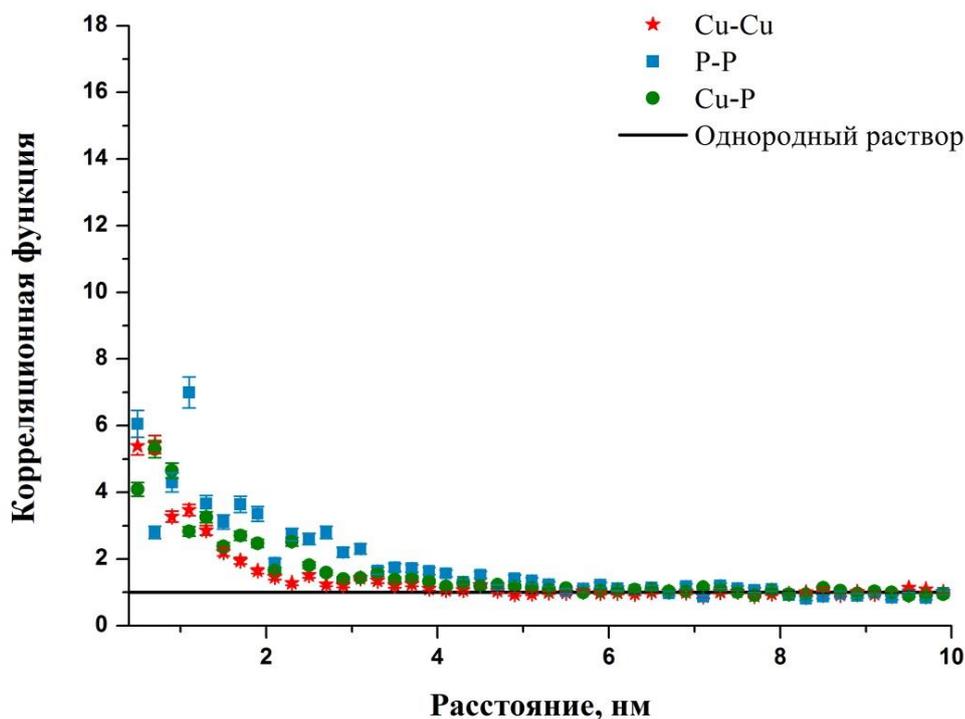


Рисунок 3.4 – Парные корреляционные функции для восстановленного материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440, облученного до дозы 0,011 сна

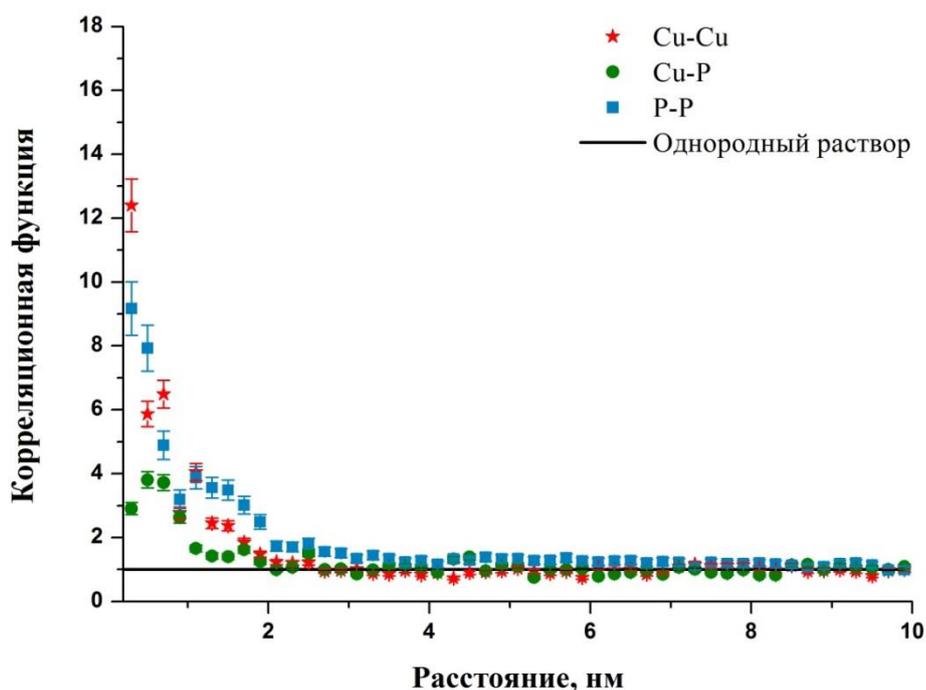


Рисунок 3.5 – Парные корреляционные функции для восстановленного материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440, облученного повторно до дозы 0,025 сна

Данный вывод подтверждается тем, что функция взаимной корреляции меди и фосфора $G_{\text{Cu-P}}$ для всех состояний материала остается на одном уровне. В состоянии с максимальной набранной дозой (0,06 сна) амплитуда функции, описывающей взаимную корреляцию атомов меди продолжает расти (Рисунок 3.6), указывая на дальнейший рост концентрации меди в предвыделениях. При этом следует отметить, что размер медного ядра возрастает до 3 нм.

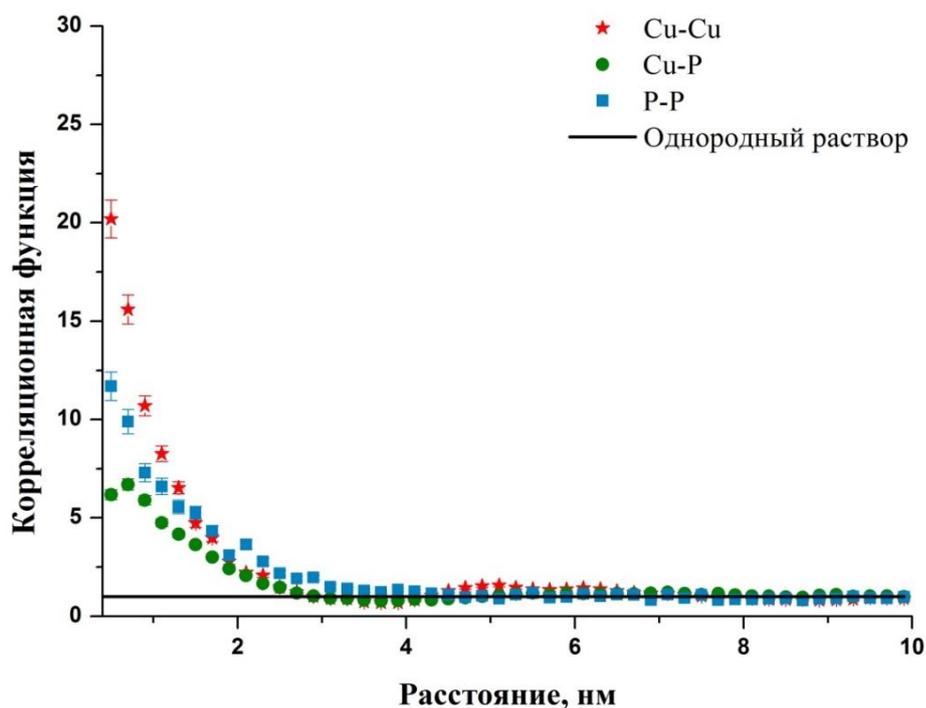


Рисунок 3.6 – Парные корреляционные функции для исходного материала сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440, облученного до дозы 0,06 сна

3.4 Кластерный анализ формирования наноразмерных включений в материалах сварного шва при реакторном облучении

Для детального исследования химического состава и структуры предвыделений использовалась процедура поиска кластеров (детали процедуры подробно рассмотрены в главе 2). Значения использованных в алгоритме параметров составили: радиус сферы, по которой происходил поиск атомов $R_{\max} = 4 \text{ \AA}$, число атомов меди или фосфора в сфере составляло $N_{\min} = 6$. Зависимости химического состава от размера предвыделения обнаружено не было. Композиции найденных объектов представлены в виде гистограмм на Рисунке 3.7. По критерию содержания меди и фосфора они были разбиты на три типа: кластеры, обогащенные преимущественно медью ($C_{\text{Cu}} > C_{\text{P}}$), кластеры, обогащенные преимущественно фосфором ($C_{\text{P}} > C_{\text{Cu}}$) и наноразмерные образования в значительной степени обогащенные медью (до 40 ат.%). Объемные плотности обнаруженных особенностей представлены в Таблице 3.3.

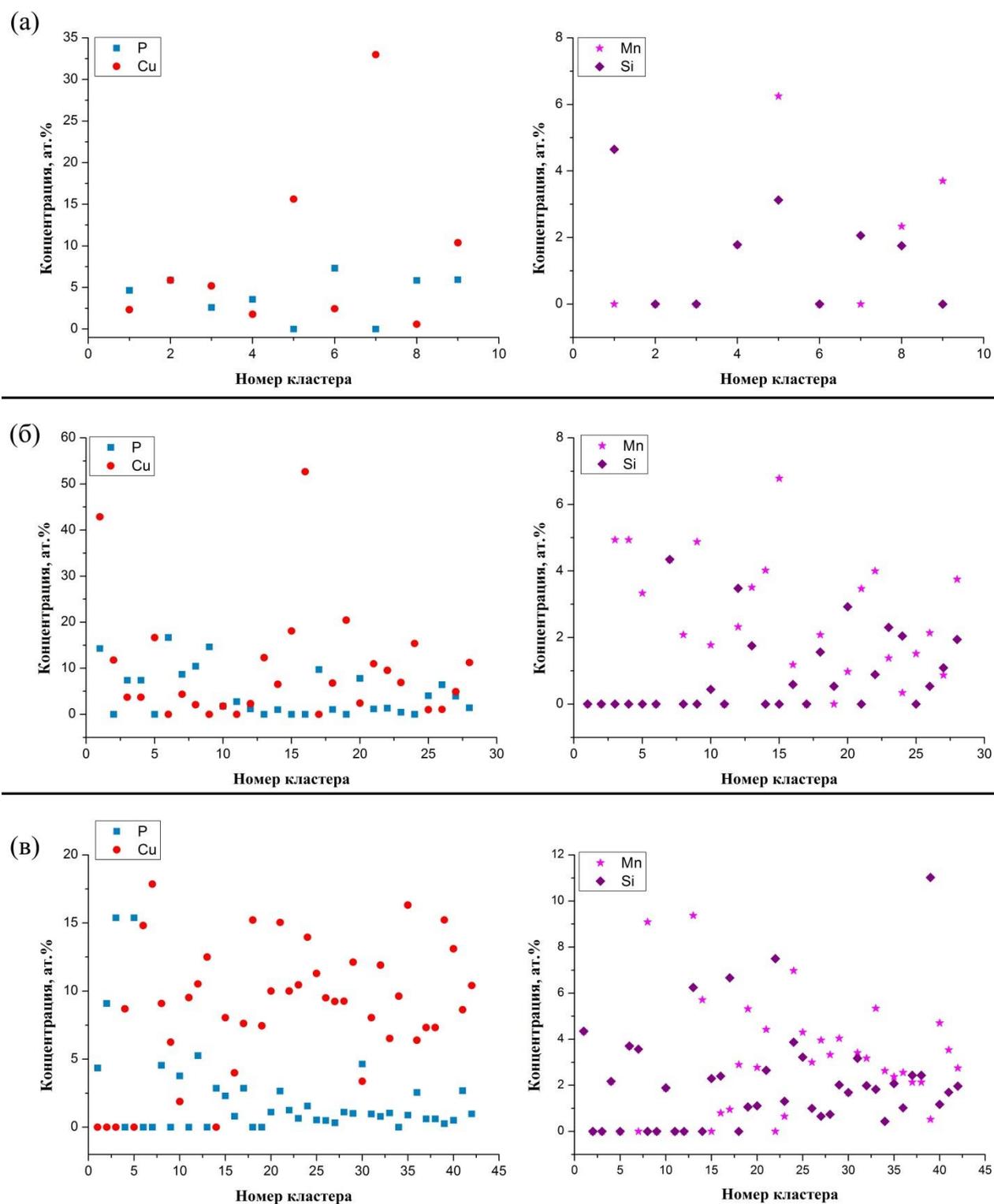


Рисунок 3.7 – Химический состав медно-фосфорных кластеров в материале шва корпуса реактора ВВЭР-440, облученном до дозы: (а) 0,011 сна, (б) 0,025 сна (облучение восстановленного материала) (в) 0,06 сна (облучение исходного материала)

Таблица 3.3 Объемная плотность Cu–P особенностей (в см³) в облученных материалах сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

| Тип наномасштабной особенности | Заводской материал, доза 0,06 сна | Восстановленный материал, доза 0,011 сна | Восстановленный материал, доза 0,025 сна |
|--------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Меднообогатщенные кластеры | $8 \pm 1 \cdot 10^{17}$ | $3 \pm 1 \cdot 10^{17}$ | $4 \pm 1 \cdot 10^{17}$ |
| Фосфорные кластеры | $1,4 \pm 0,5 \cdot 10^{17}$ | $4 \pm 1 \cdot 10^{17}$ | $4 \pm 1 \cdot 10^{17}$ |
| Плотные медные образования | - | $1,0 \pm 0,5 \cdot 10^{17}$ | $0,6 \pm 0,4 \cdot 10^{17}$ |

Обнаруженные плотные медные образования, предположительно сформировались при восстановительном отжиге материала. Их объемная плотность примерно на порядок меньше, чем плотность медно-фосфорных кластеров.

Распределения кластеров по размерам представлены на Рисунке 3.8. Какой либо выраженной зависимости размера кластеров от дозы облучения не наблюдается.

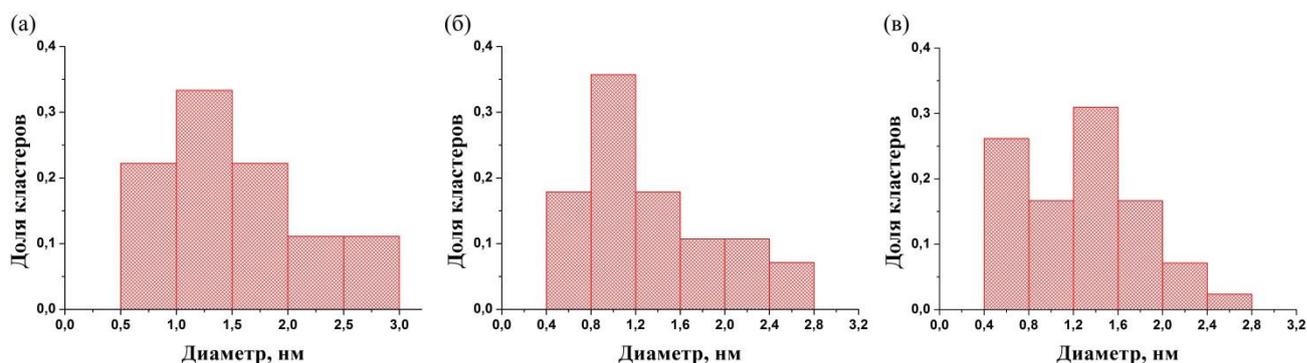


Рисунок 3.8 – Распределение по размерам медно-фосфорных кластеров в материале шва корпуса реактора ВВЭР-440, облученном до дозы: (а) 0,011 сна, (б) 0,025 сна (облучение восстановленного материала) (в) 0,06 сна (облучение исходного материала)

Кинетика изменения объемной плотности кластеров от нейтронного флюенса представлена на Рисунке 3.9. Как видно общее количество кластеров возрастает пропорционально повреждающей дозе. При этом доля кластеров с преимущественным содержанием меди увеличивается, а доля фосфорных

кластеров падает. Это говорит о том, что медь играет определяющую роль в процессе роста кластеров.

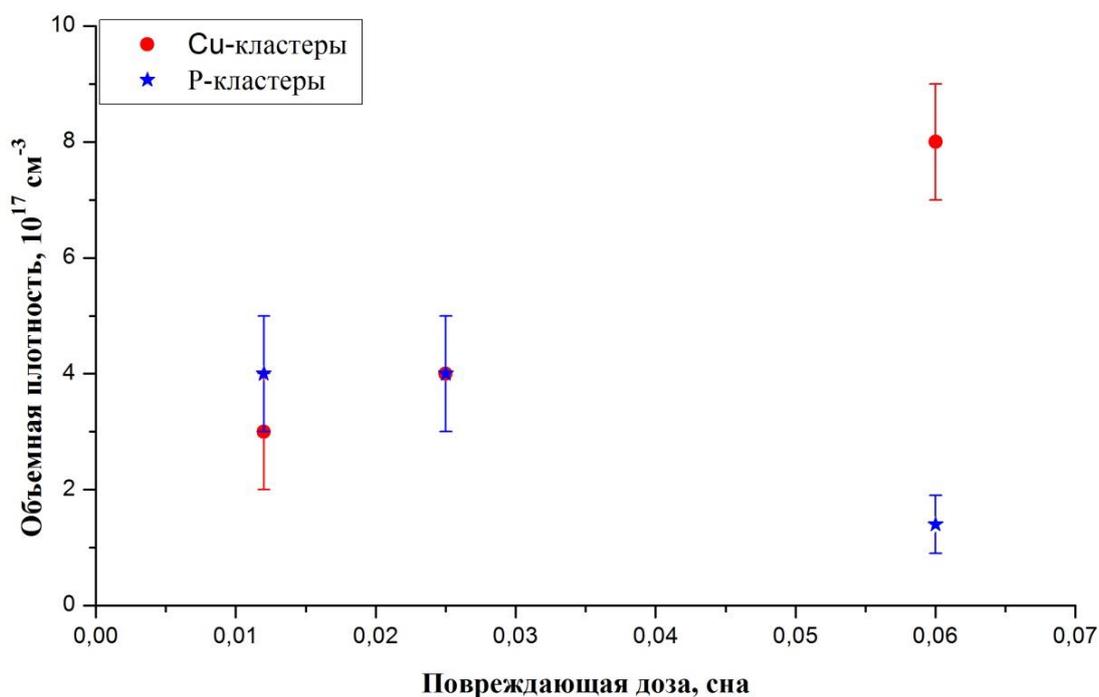


Рисунок 3.9 – Зависимость объемной плотности кластеров от повреждающей дозы в материале сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440

Можно предположить, что изначально кластер образуется на неоднородности структуры, образовавшейся в результате прохождения каскада атом-атомных смещений. В месте прохождения каскада атом-атомных собираются не только атомы меди из окружающего пересыщенного твердого раствора, но и фосфор, который достаточно подвижен и может сегрегировать на возникающей неоднородности. Впоследствии с увеличением дозы в условиях радиационно-ускоренной диффузии кластер продолжает накапливать атомы меди, постепенно вытесняя из своего состава другие примеси. Дополнительную роль в уменьшении доли фосфорных кластеров играет падение его концентрации в матрице материала за счет его ухода в формирующиеся кластеры.

3.5 Оценка скорости образования меднообогащенных предвыделений при реакторном облучении

Как уже отмечалось ранее, распад твердых растворов под облучением является одной из причин низкотемпературного радиационного охрупчивания материалов. Во многих случаях каскадному рождению дефектов при реакторном облучении отводится важнейшая роль в зарождении предвыделений фаз. Меднообогащенные предвыделения являются причиной деградации механических свойств материала корпусов реакторов ВВЭР–440. Результаты исследований распада твердых растворов с высоким содержанием меди при облучении и при термическом старении, показывают, что в процессе распада формируются меднообогащенные предвыделения, приводя к обеднению окружающей их матрицы. В случае эксплуатации материала в реакторе дополнительным фактором является каскадообразующее облучение, в значительной степени стимулирующее процессы образования предвыделений.

В материалах корпусов реакторов ВВЭР–440 содержание меди превышает предел растворимости. Так, оценка предела растворимости меди в железе при температуре облучения 300 °С составляет около 0,037 ат.% [62], что значительно ниже концентрации меди в исходном состоянии материалов корпусов ВВЭР–440/230 и близко к наиболее низким значениям концентраций меди в корпусах ВВЭР–440/213. В исследованном в настоящей работе материале сварного шва концентрация меди составляет 0,14 ат.% меди в твердом растворе исходного материала сварного шва и 0,10 ат.% в восстановленном материале, что существенно превышает предел растворимости меди в железе.

В литературе рассматриваются три основных механизма, учитывающих влияние облучения на распад твердого раствора: образование кластеров, происходящее непосредственно в каскадах атом-атомных смещений [55, 114], ускорение распада за счет ускоренной диффузии меди (элементов внедрения) за счет увеличения концентрации вакансий в облучаемом материале [115, 116], образование и рост сегрегаций на радиационно-индуцированных дефектах

структуры (кластерах точечных дефектов, дислокационных петлях и т.д.) [117, 118]. При этом в работе [55] за счет сравнения различных типов облучения было показано, что именно каскадообразующее облучение в значительной мере повышает эффективность генерации зародышей новых фаз.

Считается, что в рассматриваемых материалах сварного шва, пересыщенных по меди, основным механизмом зарождения предвыделений является образование в месте прохождения каскада атом-атомных смещений поврежденной области, содержащей дефекты и, вообще говоря, примеси либо легирующие добавки. При этом рост предвыделения может происходить по механизму диффузии элементов к образовавшемуся зародышу. В предлагаемой оценке скорости зарождения предвыделений меди [119] рассматриваются общие детали их формирования, без уточнения момента образования первичного предвыделения (это может происходить непосредственно на одной из стадий релаксации каскада атом-атомных смещений, либо чуть позже за счет присоединения атомов окружающего твердого раствора к структурным дефектам в области прошедшего каскада). Очевидно, что количество атомов твердого раствора, которые могут собраться в предвыделение пропорционально объему области Ω , охваченной каскадом, и концентрации атомов в твердом растворе \bar{C}_{Cu} . Таким образом, в области каскада, возникшего от первично выбитого атома (ПВА) с энергией T , может сформироваться кластер с числом атомов меди:

$$N_{Cu}(T) = \Omega \bar{C}_{Cu}. \quad (3.1)$$

Объем области, охваченной каскадом на момент формирования предвыделения можно оценить из общих представлений о процессах, протекающих в каскаде атом-атомных смещений. Число смещенных атомов на динамической стадии каскада обычно оценивается в рамках модели Кинчина-Пиза, либо NRT стандарта, учитывающего потери энергии на электронные возбуждения. Так, каждый ПВА с энергией T вызывает смещение определенного числа атомов $\nu(T)$ из узлов решетки:

$$\nu(T) = \alpha \frac{E_D(T)}{2E_d}, \quad (3.2)$$

где E_d – энергия необходимая для смещения 1 атома из узла решетки. $E_D(T)$ – энергия ПВА, пошедшая на смещение атомов в каскаде. В случае плотного каскада нетрудно оценить объем материала, охваченного каскадом на динамической стадии:

$$\Omega_k(T) \simeq a^3 \nu(T), \quad (3.3)$$

где a – постоянная решетки. Поскольку на динамической стадии каскада передаваемые в столкновениях энергии велики по сравнению с различиями химических взаимодействий, величина $\Omega_k(T)$ представляет собой наименьшее возможное значение объема Ω , в котором возможно формирование предвыделения. Наиболее вероятно, что формирование кластеров происходит на завершающей диффузионной стадии релаксации каскадов. Наибольшее значение Ω может быть оценено исходя из размера области рекристаллизации Ω_m (область каскада на момент восстановления кристаллической решетки). В последующие моменты времени температура в области каскада быстро падает, подвижность атомов снижается и начинается стадия роста образовавшихся кластеров за счет диффузионных процессов. Для Ω_m несложно получить значение:

$$\Omega_m = \frac{E_D(T)}{\rho_0 k_m T_m}, \quad (3.4)$$

где ρ_0 – плотность материала образца, k_m – теплоемкость материала образца при $T = T_m$ [120]. Поэтому можно считать, что объем, определяющий число атомов в зародившемся в каскаде кластере, лежит в пределах $\Omega_k < \Omega \leq \Omega_m$. Далее будем полагать, что: $\Omega = \varepsilon \Omega_k$ и ε лежит в пределах от 1 до $2E_d/\alpha\rho_0 k_m T_m a^3$. Значение параметра ε будет определяться из сравнения с экспериментальными данными.

Предложенная модель позволяет вычислить скорость рождения кластеров, содержащих N атомов, в каскадах атом-атомных соударений:

$$G(N, t) = \frac{\varphi_{\text{ПВА}}(T)}{dN_{\text{Cu}}(T)/dT}, \quad (3.5)$$

где $\varphi_{\text{ПВА}}(T)$ – спектр ПВА. Взаимосвязь энергии ПВА T с размером кластера N определяется из соотношения (3.2), а зависимость от времени входит через

величину \bar{C}_{Cu} .

При реакторном облучении спектр ПВА определяется нейтронным спектром:

$$\varphi_{\text{ПВА}}(T) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \varphi(E) \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dE, \quad (3.6)$$

где $\sigma(E, T)$ – дифференциальное сечение передачи энергии T атому решетки нейтроном с энергией E . На Рисунке 3.10 представлен использованный при расчетах спектр ПВА для реактора типа ВВЭР–440 [121]. При проведении расчетов учитывалось ослабление потока нейтронов на различных расстояниях от активной зоны.

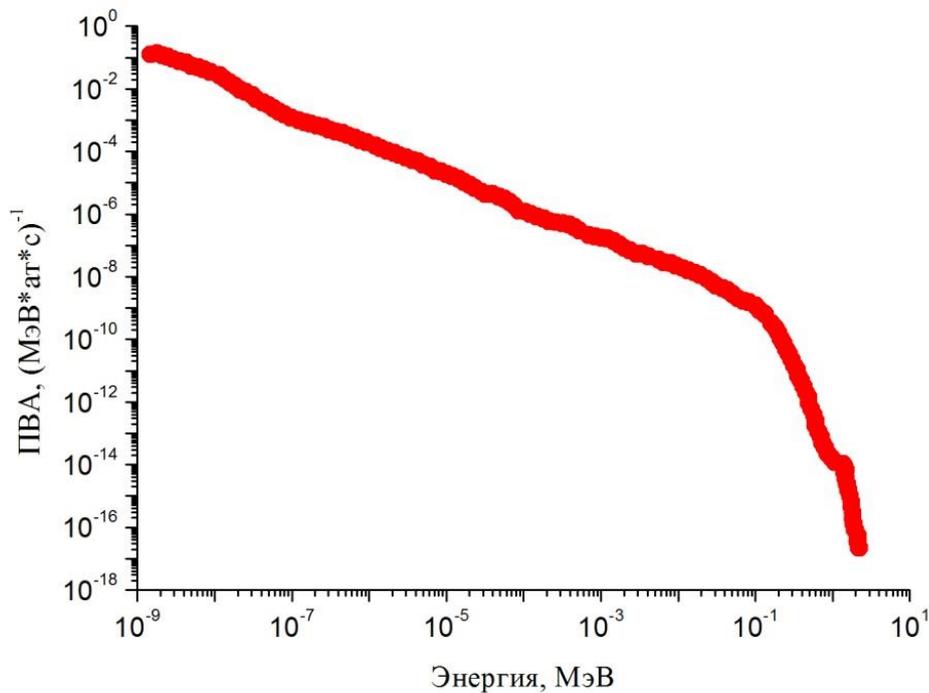


Рисунок 3.10 – Спектр первично выбитых атомов для железа вблизи центра активной зоны реактора ВВЭР–440 [121]

На основе спектра ПВА и каскадной функции $\nu(E)$ вводится понятие «числа смещений на атом» (сна), положенное в основу расчета радиационных повреждений конструкционных материалов. Учитывая, что число смещений на атом растет пропорционально времени облучения t :

$$N_d = t \int_{T_d}^{T_{\max}} \nu(T) \varphi_{\text{ПВА}}(T) dT, \quad (3.7)$$

где T_{\max} – отвечает верхнему порогу спектра нейтронов E_{\max} , T_d – пороговая энергия выбивания атома из узла решетки.

Учитывая, что увеличение количества зародышей новой фазы происходит пропорционально времени облучения, и, пренебрегая процессами их растворения, получается полное число сформировавшихся областей:

$$N = t \int_{T_{\min}(\bar{C}_{\text{Cu}})}^{T_{\max}} \varphi_{\text{ПВА}}(T) dT, \quad (3.8)$$

где $T_{\min}(\bar{C}_{\text{Cu}})$ – энергия, необходимая для вовлечения минимального числа атомов меди в кластер. При обработке экспериментальных данных эта величина выбиралась равной 8. Поделив число образовавшихся кластеров на число создаваемых смещений, получим средний темп генерации кластеров на единицу сна G .

$$G = \frac{\int_{T_{\min}(\bar{C}_{\text{Cu}})}^{T_{\max}} \varphi_{\text{ПВА}}(T) dT}{\int_{T_d}^{T_{\max}} dT \nu(T) \varphi_{\text{ПВА}}(T)}. \quad (3.9)$$

Были проведены расчеты характерных значений плотности кластеров в зависимости от дозы облучения для сплава Fe–Cu, содержащего 0,05 ат.% ÷ 0,18 ат.% Cu при температуре $T = 270$ °C для скорости потока нейтронов, соответствующей облучению в каналах для образцов свидетелей блока № 2 Ровенской АЭС. При расчете количества атомов, вовлеченных в каскад, значение энергии необходимой для смещения атома из узла решетки E_d бралось равным 40 эВ. Результаты расчетов представлены на Рисунке 3.11.

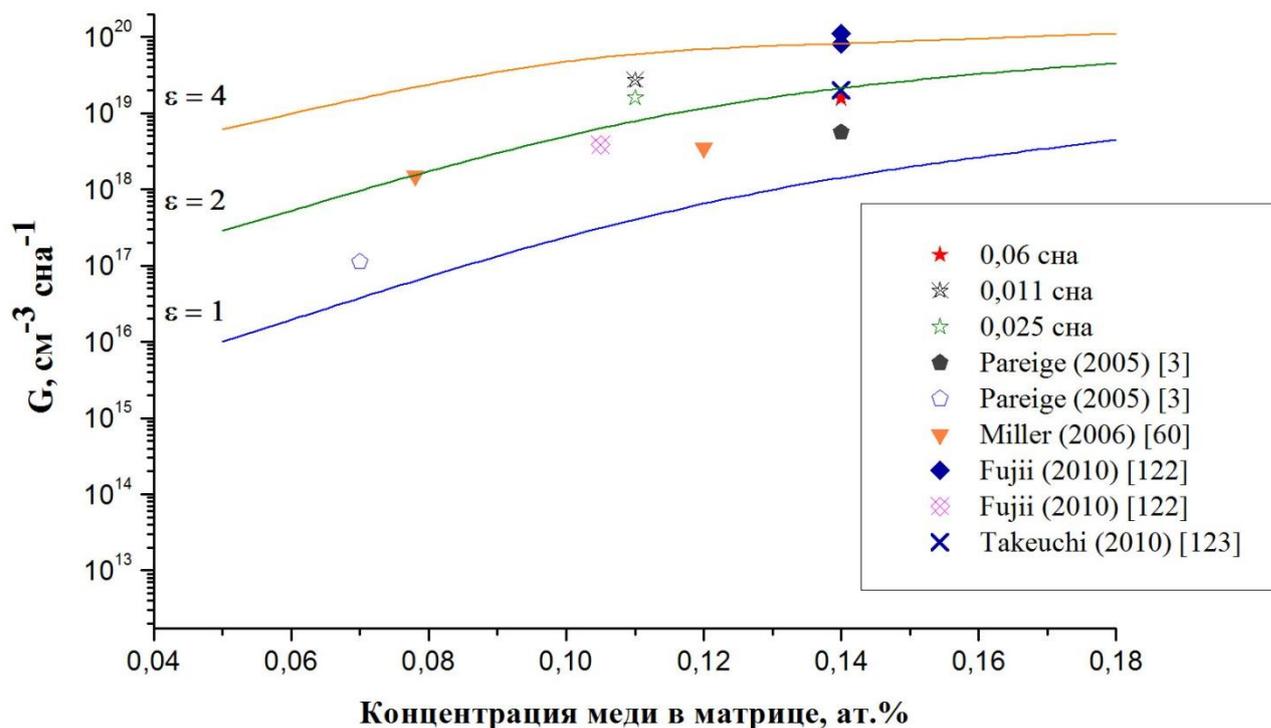


Рисунок 3.11 – Темп генерации меднообогащенных предвыделений G в модели каскадов атом-атомных соударений. ϵ – коэффициент пропорциональности, определяющий размер эффективной области формирования предвыделения

Проведено сравнение результатов расчетов с данными, представленными в данной работе, а также в литературных источниках [3, 60, 122, 123]. Наблюдается хорошее согласие расчетов для различных значений доз нейтронного облучения и концентраций меди в твердом растворе с экспериментальными данными. В результате получено, что для наблюдаемой экспериментально скорости генерации предвыделений, размер эффективной области, участвующей в процессе формирования предвыделения, превышает область каскада на динамической стадии в $\epsilon \approx 1-4$ раза.

Выводы к главе

В материале сварного шва корпуса реактора ВВЭР–440 с содержанием меди в твердом растворе 0,11 и 0,14 ат.% наблюдается распад твердого раствора под действием реакторного облучения при температуре 270 °С. В процессе распада

происходит формирование наноразмерных кластеров, обогащенных преимущественно атомами Cu и P, а также Mn, Si, и обеднение матрицы материала по указанным элементам (преимущественно по Cu и P).

Объемная плотность кластеров в материале увеличивается с ростом повреждающей дозы. Для 0,011 сна она составляет $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а для 0,06 сна она увеличивается до 10^{18} см^{-3} .

Показано, что с ростом дозы увеличивается среднее содержание меди в кластерах с 4 ат.% при 0,011 сна до 10 ат.% при 0,06 сна. Содержание фосфора, марганца и кремния сохраняется на уровне 5 и 4 ат.% соответственно.

Важная роль меди в формировании кластеров подтверждается значительным увеличением амплитуды корреляционной функции, описывающей взаимное расположение данных атомов в твердом растворе.

Предложена модель для расчета скорости генерации первичных радиационно-индуцированных кластеров в твердых растворах под воздействием каскадообразующего облучения. Проведены оценки скорости образования кластеров в твердых растворах Fe–Cu с содержанием меди от 0,05 до 0,18 ат.% с варьированием размера эффективной области каскада, в которой происходит зарождение первичного предвыделения. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными по облучению сталей с повышенным содержанием меди в области температур $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, полученными в настоящей работе, а также рядом результатов из литературных источников, показало, что объем эффективной области, на которой формируется первичное предвыделение, превышает объем каскада на динамической стадии в 1–4 раза.

ГЛАВА 4 РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА СПЛАВА Ti-5Al-4V-2Zr ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

В главе представлены результаты микроструктурных исследований сплава Ti-5Al-4V-2Zr – перспективного материала для внутрикорпусных устройств и корпуса водо-водяных ядерных реакторов малой мощности - в исходном состоянии и после облучения ионами титана. Структура данного материала характеризуется наличием композиции α и β фаз в виде «корзиночного плетения». Сплав относится к переходному классу так называемых псевдо α сплавов, окончательная структура которого сформирована методом горячего деформирования заготовки по схеме $\beta \rightarrow (\alpha + \beta) \rightarrow \beta \rightarrow (\alpha + \beta)$. Изображения микроструктуры исходного материала, полученные на микроскопе Titan 80–300 TEM/STEM, представлены на Рисунке 4.1. Сплав состоит из матричных зерен α фазы, имеющих гексагональную упаковку и выделений β фазы с объемно-центрированной кристаллической структурой. Для оценки содержания основных химических элементов в наблюдаемых фазах был проведен рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (Рисунок 4.2) [124].

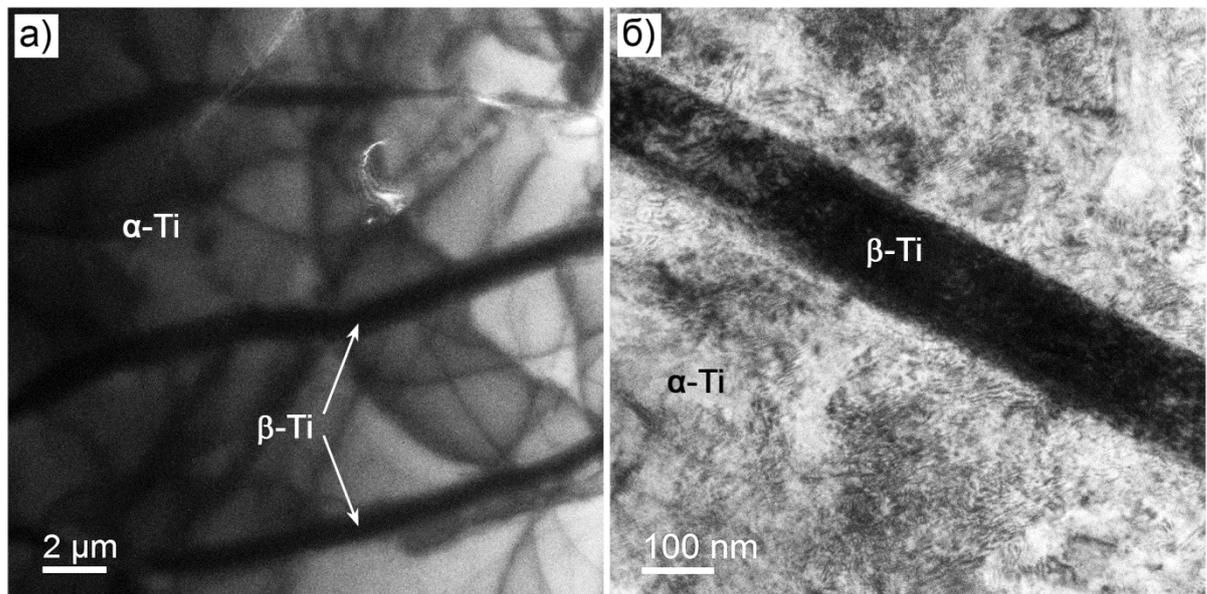


Рисунок 4.1 – ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-5Al-4V-2Zr (а) общий вид зерен, (б) детальное изображение элемента β фазы

Результаты химического анализа показали, что среднее содержание ванадия в зернах α фазы составляет 2 ат.%. Согласно фазовой диаграмме равновесного состояния [125] такой твердый раствор системы Ti–V является пересыщенным при температурах в области 300 °С.

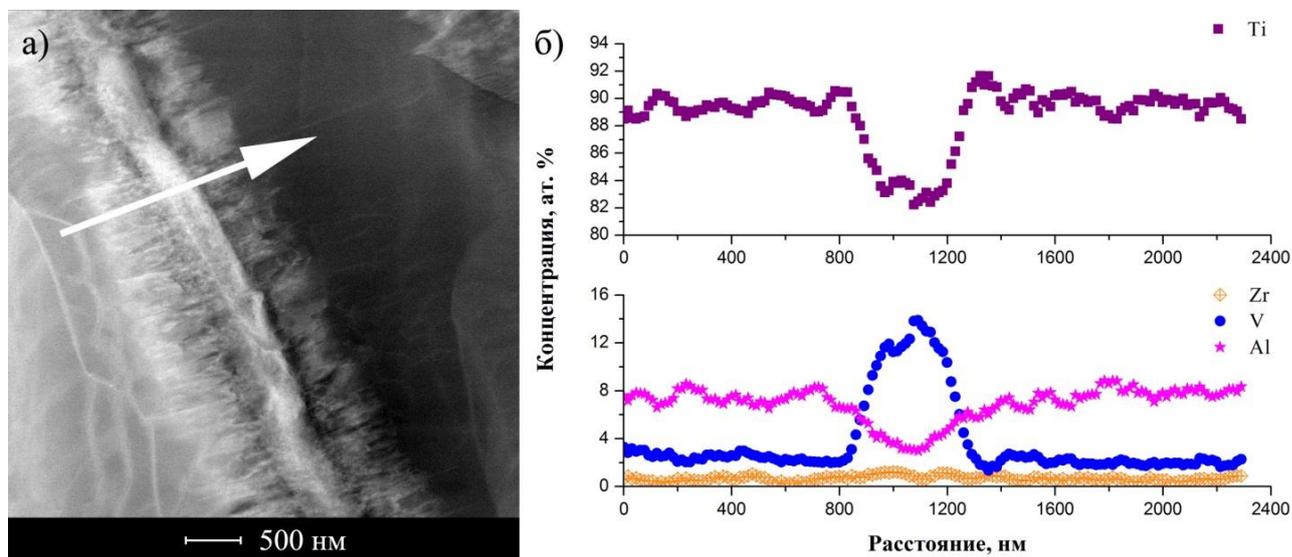


Рисунок 4.2 – ПЭМ изображение сплава Ti–5Al–4V–2Zr (а) Профили распределения концентрации основных элементов, полученные при сканировании вдоль линии на изображении (б)

Таблица 4.1 Содержание основных легирующих элементов в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr в различных фазах (ат.%)

| ат. % | Al | V | Zr |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| α фаза | $9,7 \pm 0,9$ | $2,0 \pm 0,2$ | $0,5 \pm 0,2$ |
| β фаза | $4,5 \pm 0,5$ | 22 ± 2 | $1,1 \pm 0,4$ |

В рамках работ по исследованию радиационной стойкости сплава проводилось облучение тяжелыми ионами, имитирующее воздействие облучения нейтронами. Облучение материала проводилось на ускорителе ТИПр–1 до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами титана с энергией 4,8 МэВ при температуре мишени 260 °С. Результаты расчетов пробега и радиационных повреждений с использованием программного пакета SRIM представлены на Рисунке 4.3.

Показаны профили повреждений и количество внедренных ионов при облучении титана ионами титана. При проведении расчетов энергия смещения атомов из узлов кристаллической решетки для сплавов титана выбиралась равной 30 эВ. Вычисление пробегов и профилей повреждений проводилось в соответствии с рекомендациями, представленными в работе [101]. В рассматриваемом случае максимальные повреждения образуются на глубине $\sim 1,7$ мкм (Рисунок 4.3). Доза повреждения в максимуме составляет $\sim 1,1$ сна.

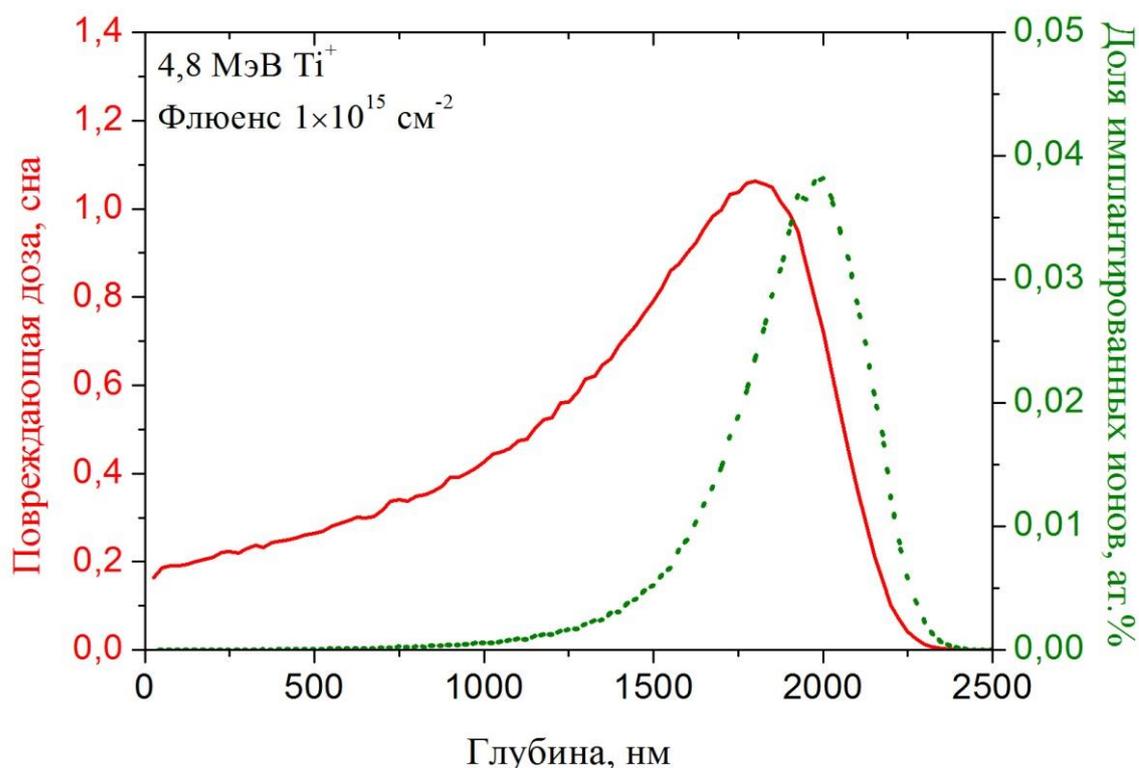


Рисунок 4.3 – Результаты моделирования программным пакетом SRIM пробега ионов Ti^{2+} с энергией 4,8 МэВ в титане: представлены профили повреждений (сплошная линия) и распределения внедренных ионов (пунктирная линия)

Образцы для атомно-зондовых исследований извлекались из массивного образца с глубины 1,5 мкм со стороны облученной поверхности (что соответствует повреждающей дозе $\sim 0,9$ сна) методом сфокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе HELIOS NanoLab 600 (FEI) при ускоряющем напряжении 5–30 кВ.

4.1 Томографический атомно-зондовый анализ исходного состояния сплава Ti-5Al-4V-2Zr

Результаты исследования сплава Ti-5Al-4V-2Zr представлены на Рисунке 4.4 в виде атомных карт [126]. Показаны основные химические элементы, наблюдаемые в исследованном объеме материала. Представленный объем имеет размер $\sim 80 \times 80 \times 560$ нм³ (более 30 млн. атомов). На атомных картах для наглядности показано только 10% атомов легирующих элементов и 1% атомов титана. Представленные элементы распределены равномерно по объему. Химический состав исследованной области приведен в Таблице 4.2. На Рисунке 4.5 представлен профиль линейных концентраций основных элементов вдоль оси исследования образца.

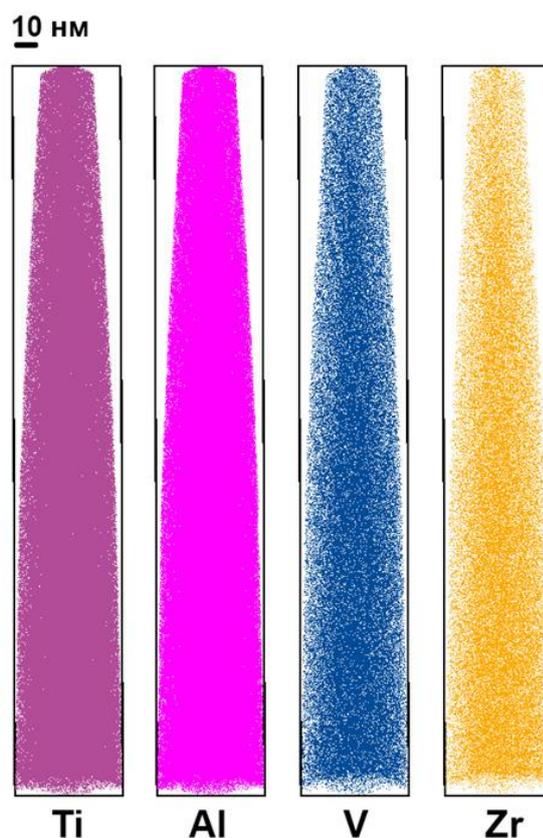


Рисунок 4.4 – Атомные карты исследованного объема исходного сплава
Ti-5Al-4V-2Zr

Концентрации элементов лежат в районе средних значений без значительных отклонений, что говорит о том, что сплав в исходном состоянии

представляет собой однородный твердый раствор. Согласно представленному химическому составу область атомно-зондового исследования располагалась в α фазе материала.

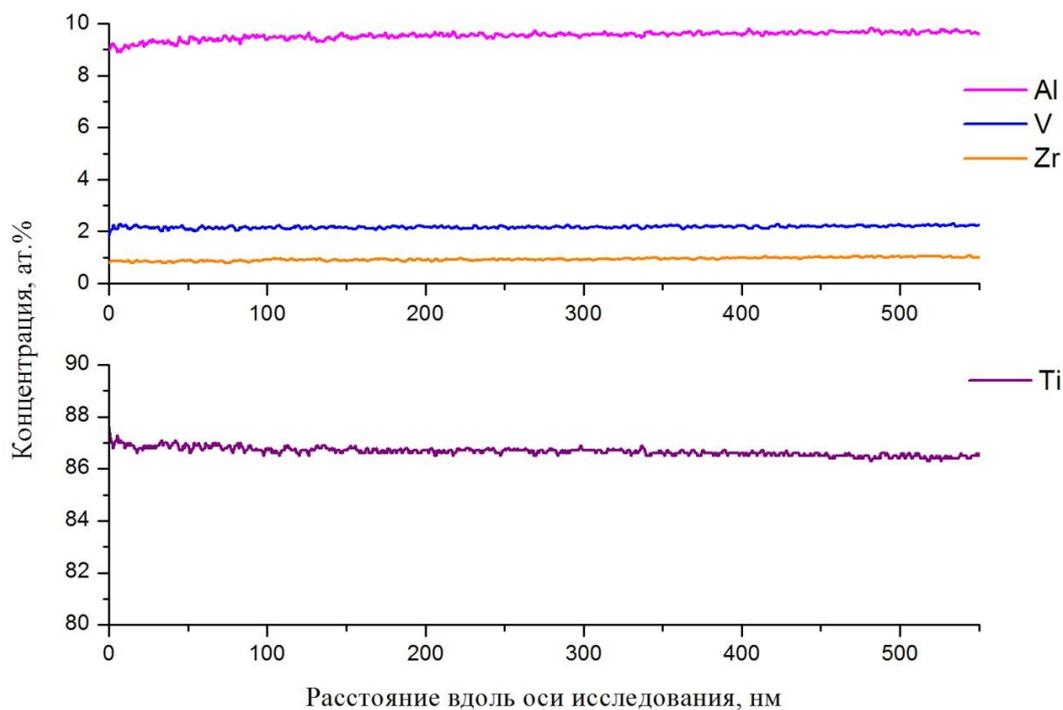


Рисунок 4.5 – Профиль линейных концентраций вдоль оси исследования образца сплава Ti–5Al–4V–2Zr

4.2 Томографический атомно-зондовый анализ сплава Ti–5Al–4V–2Zr, облученного 4,8 МэВ ионами титана при температуре 260 °С

Атомные карты одного из исследованных образцов сплава Ti–5Al–4V–2Zr после облучения представлены на Рисунке 4.6. Показаны основные химические элементы, наблюдаемые в исследованном материале. Представленный объем имеет размер $\sim 90 \times 90 \times 420$ нм³ (более 20 млн. атомов).

Химический состав образца представлен в Таблице 4.1. В исследованном объеме наблюдается неоднородное распределение атомов ванадия. На Рисунке 4.7

показан профиль линейных концентраций. Наблюдаются колебания концентрации ванадия в поперечных сечениях образца от 2 до 3 ат. %.

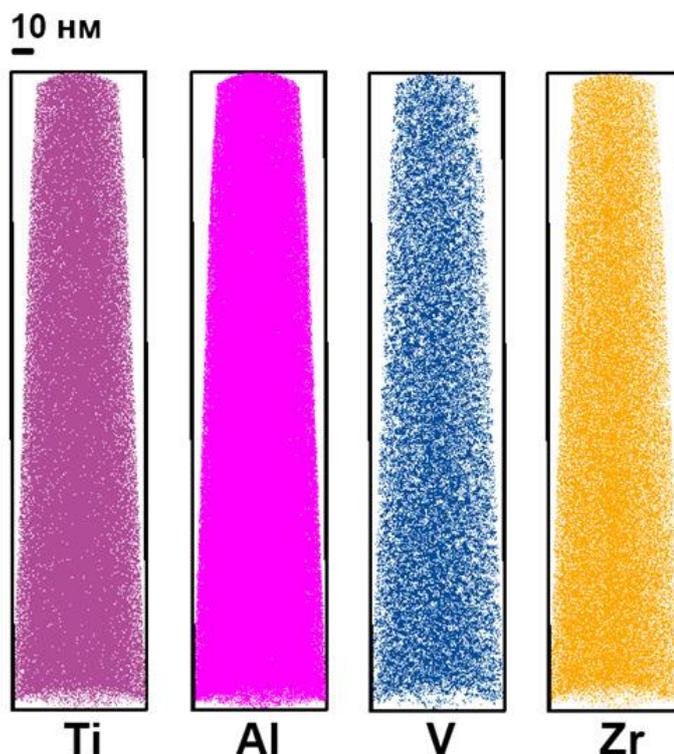


Рисунок 4.6 – Атомные карты сплава Ti–5Al–4V–2Zr после облучения ионами титана при температуре 260 °С

Таблица 4.2 Содержание основных легирующих элементов в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr в различных состояниях (ат.%)

| ат. % | Al | V | Zr |
|-------------------------------------|---|-------------|-------------|
| | исходный материал | | |
| α фаза | 9,68 ± 0,03 | 2,18±0,01 | 0,96 ± 0,03 |
| | облученный ионами Ti ²⁺ до дозы 1 · 10 ¹⁵ см ⁻² (~ 1 сна) при 260 °С | | |
| α фаза | 9,79 ± 0,03 | 2,45 ± 0,01 | 1,31 ± 0,01 |
| α фаза, матрица без учета кластеров | 9,80 ± 0,03 | 2,11 ± 0,01 | 1,32 ± 0,01 |
| Средняя концентрация в кластерах | 8 ± 2 | 26 ± 4 | 0,9 ± 0,8 |

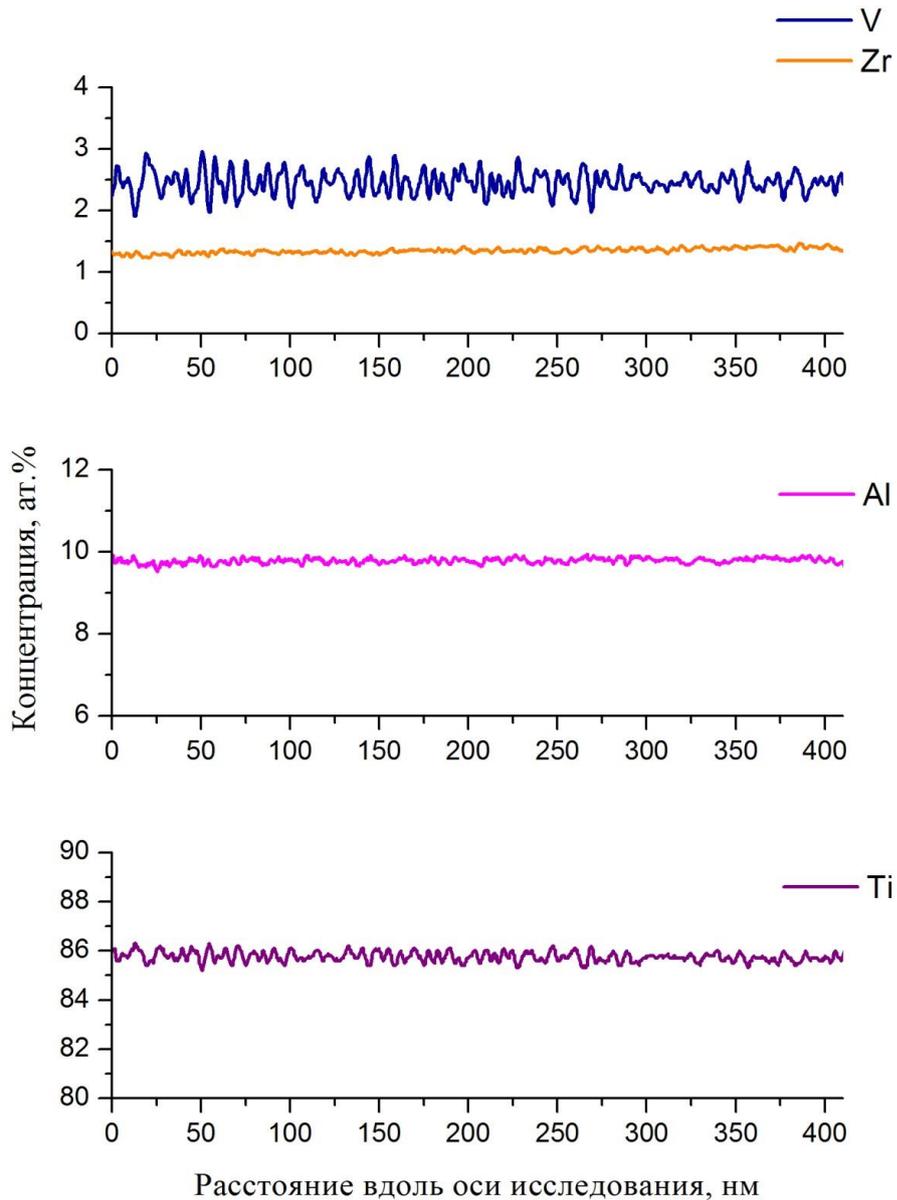


Рисунок 4.7 – Профиль линейных концентраций вдоль оси исследования образца сплава Ti–5Al–4V–2Zr после облучения ионами титана при температуре 260 °С до дозы 1 сна

4.3 Анализ неоднородности твердого раствора облученного ионами титана сплава Ti–5Al–4V–2Zr методом парных корреляционных функций

Для анализа распределения химических элементов в α фазе исходного материала были построены корреляционные функции вида G_{V-V} , G_{Al-Al} , G_{Zr-Zr}

(Рисунок 4.8). Благодаря значительному числу атомов, собранных для каждого состояния материала, расчетные погрешности результатов лежат в пределах точек. На основании построенных зависимостей можно сделать вывод, что в исходном состоянии алюминий и ванадий распределены равномерно в объеме материала. Значение корреляционной функции пар атомов циркония выше единицы, может указывать на наличие незначительных неоднородностей в исходном растворе.

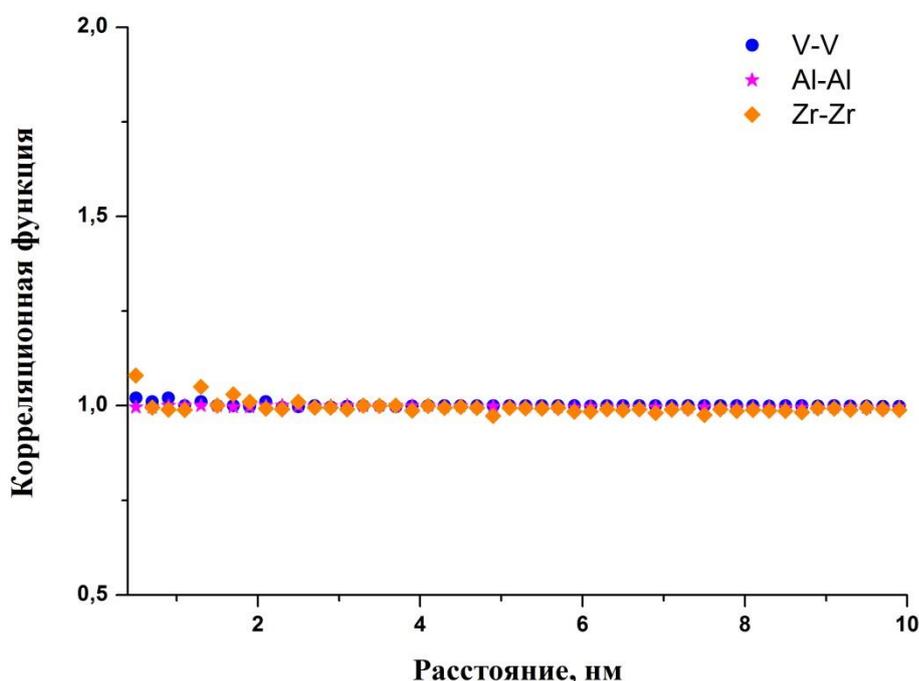


Рисунок 4.8 – Корреляционные функции G_{V-V} , G_{Al-Al} , G_{Zr-Zr} для исходного состояния сплава Ti-5Al-4V-2Zr

После ионного облучения амплитуда корреляционных функций пар атомов алюминия и пар атомов циркония остается без изменений (Рисунок 4.9). Амплитуда функции, описывающей взаимное расположение атомов ванадия, значительно возрастает, что указывает на образование предвыделений ванадия в твердом растворе. На основании вида функции G_{V-V} можно оценить средний размер предвыделений. Ему соответствует длина, на которой функция G_{V-V} пересекает прямую $G = 1$. Данный размер составляет ~ 3 нм. Дополнительно на

границе предвыделений наблюдается обеднение твердого раствора по ванадию. Размер обедненной области можно оценить по участку функции G_{V-V} от 2.5 нм, находящейся ниже прямой $G = 1$. Такое поведение функции указывает на то, что атомы ванадия собираются в кластер с определенной области, формируя предвыделение в центре данной области и обеднение твердого раствора на ее периферии. Согласно оценке на основе корреляционного анализа размер данной области составляет $\sim 7,5$ нм.

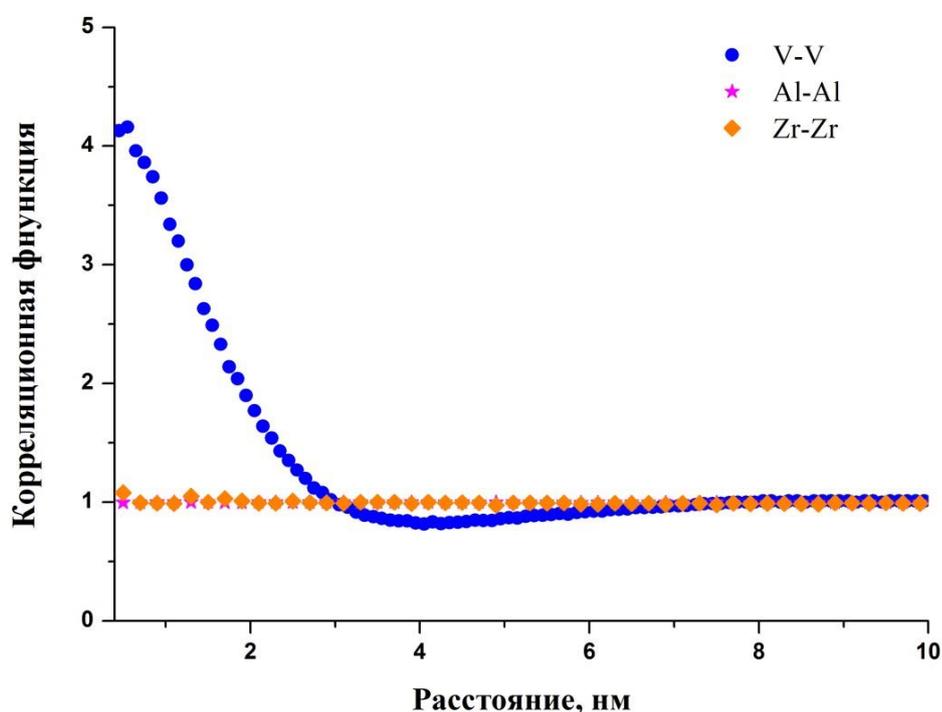


Рисунок 4.9 – Корреляционные функции G_{V-V} , G_{Al-Al} , G_{Zr-Zr} для сплава Ti–5Al–4V–2Zr после облучения ионами титана до дозы 1 сна

4.4 Кластерный анализ формирования наноразмерных включений в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr при облучении ионами титана

Для детального исследования химического состава и структуры предвыделений использовалась процедура поиска кластеров. Значения использованных параметров в алгоритме поиска составили: радиус сферы, по которой происходил поиск атомов $R_{\max} = 7 \text{ \AA}$, число атомов ванадия $N_{\min} = 10$. В

объеме, представленном на Рисунке 4.6, было обнаружено более 500 областей, удовлетворяющих данным критериям. Объемная плотность обнаруженных кластеров составила $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Средний размер образований составил ~ 2 нм. При этом наблюдались кластеры с размерами вплоть до 6 нм (Рисунок 4.10).

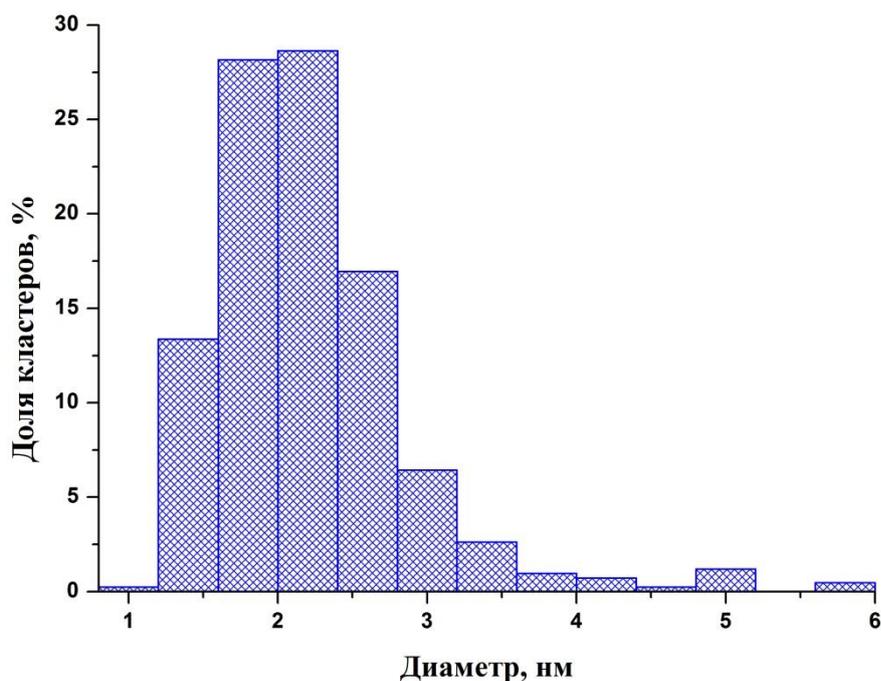


Рисунок 4.10 Распределение ванадиевых кластеров по размерам в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr после облучения ионами Ti^{2+} при температуре 260 °C до дозы 1 сна

Распределения концентраций химических элементов в кластерах представлены на Рисунке 4.11. Основу кластеров составляет матричный элемент, титан (~ 66 ат.%). При этом наблюдается значительное обогащение кластеров по ванадию (среднее содержание ~ 26 ат.%). Концентрация алюминия (~ 8 ат.%) в этих выделениях близка к концентрации Al в α фазе. В значительной доле кластеров цирконий отсутствует, либо его концентрация не превышает 0,5 ат.%. Следует отметить, что среди кластеров, состоящих менее чем из 40 атомов, присутствуют кластеры, содержащие менее 15 ат.% ванадия, а также кластеры, в которых отсутствует цирконий. В кластерах, содержащих более 40 атомов, средняя концентрация ванадия составляет 26 ат.%. Поскольку ванадий является

стабилизатором β фазы титана, можно предположить, что обнаруженные кластеры, обогащенные ванадием, являются предвыделениями β фазы. Однако, каких-либо структурных изменений в α фазе не было обнаружено. Поскольку концентрация алюминия в обнаруженных предвыделениях соответствует концентрации Al в α фазе, можно предположить, что при формировании включений β фазы алюминия из обнаруженных предвыделений выходит на более поздних стадиях (возможно из-за на более низкой подвижности алюминия по сравнению с ванадием).

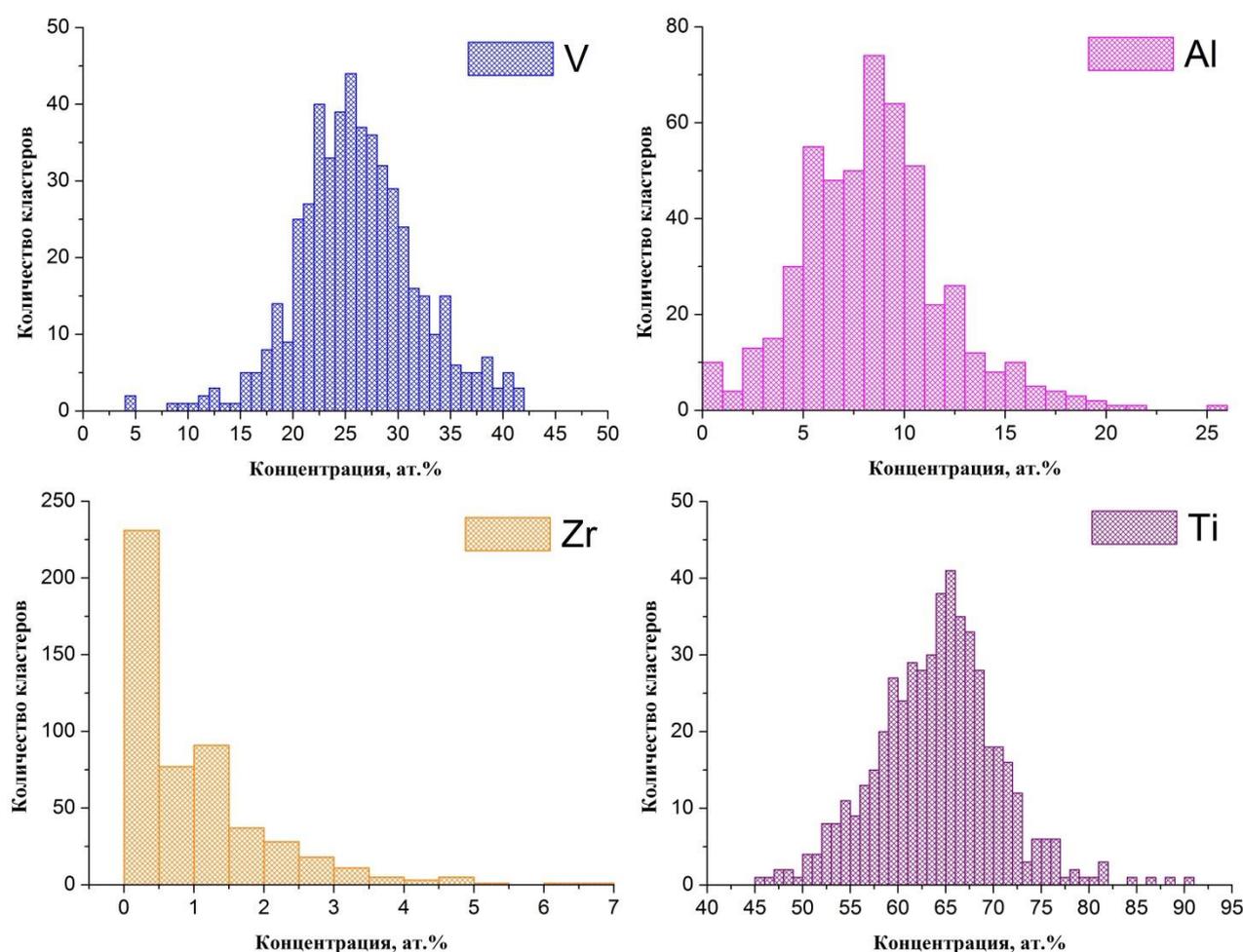


Рисунок 4.11 – Распределение химических элементов в ванадиевых кластерах, обнаруженных в сплаве Ti-5Al-4V-2Zr после облучения ионами Ti^{2+} при температуре 260 °C до дозы 1 сна

4.5 Оценка скорости формирования предвыделений ванадия в сплаве Ti–5Al–4V–2Zr при облучении ионами титана

Согласно модели описанной в главе 3 был произведен расчет скорости генерации предвыделений ванадия при облучении сплава Ti–5Al–4V–2Zr ионами титана. В качестве спектра ПВА использовались результаты моделирования пробега 4,8 МэВ ионов титана в титане в программе SRIM2008. В качестве энергии смещения титана использовалось значение энергии равное 30 эВ. Программа позволяет получать информацию об энергиях ионов на протяжении всего пробега в материале, а также об энергиях выбитых ими атомов решетки. Для дальнейшего анализа были взяты только те ПВА, которые были созданы в слое 1,45–1,55 мкм от поверхности материала, соответствующего глубине, с которой извлекались образцы для атомно-зондовых исследований. Спектр энергий полученных ПВА при интегральном потоке ионов 10^{15} см^{-2} представлен на Рисунке 4.12.

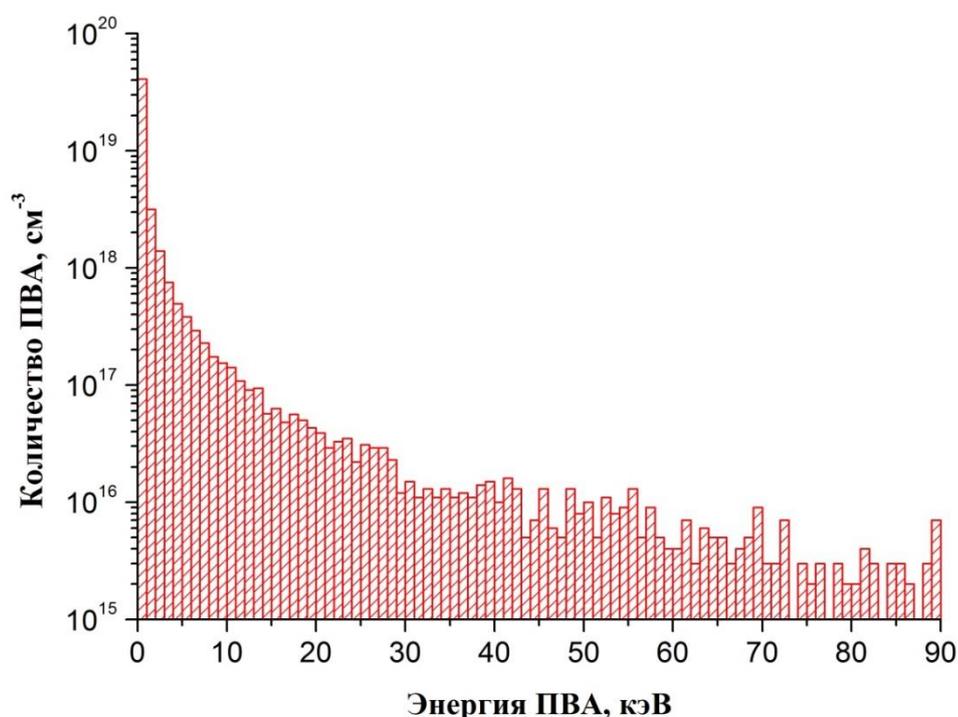


Рисунок 4.12 – Спектр ПВА генерируемых в слое 1,45–1,55 мкм от поверхности образца, облученного ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до дозы 10^{15} см^{-2}

Анализ экспериментальных данных показал, что средняя концентрация ванадия в кластерах составляет порядка 26 ат.%. При этом распределение кластеров по числу атомов ванадия показывает, что основная доля кластеров содержит более 10 атомов ванадия (Рисунок 4.13). С учетом эффективности детектирующей системы атомного зонда $\sim 50\%$, среднестатистическое предвыделение представляет собой образование из 80 атомов, 20 из которых являются атомами ванадия. Были рассчитаны скорости генерации предвыделений для твердого раствора Ti-V, содержащего от 1 до 4 ат.% ванадия, при облучении ионами Ti с энергией 4,8 МэВ. В качестве пороговой минимально необходимой энергии каскада использовалась величина, которая отвечала размеру каскада, содержащего 20 атомов ванадия. Результаты расчетов и экспериментальное значение, полученное в данной работе, представлены на Рисунок 4.14. Дополнительных данных по исследованию аналогичных сплавов методами АЗТ в открытых источниках не было обнаружено.

Как видно из Рисунка 4.14, объем области, в которой формируется предвыделение ванадия, превышает в два раза объем каскада на динамической стадии. Такое соотношение обеспечивает хорошее совпадение с экспериментальной величиной темпа генерации кластеров.

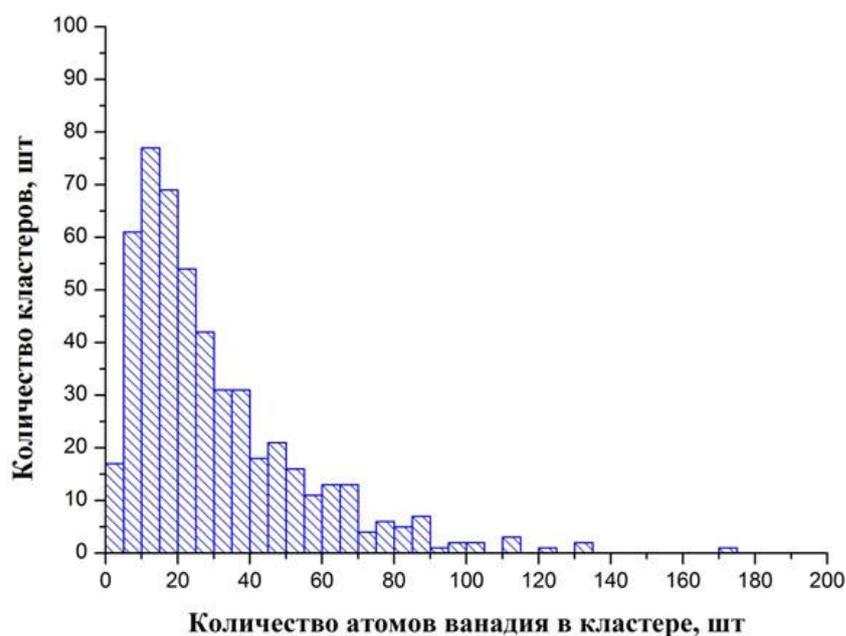


Рисунок 4.13 – Распределение предвыделений по числу содержащихся атомов ванадия, образовавшихся в слое 1,45–1,55 мкм от поверхности образца в результате облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до дозы 10^{15} см⁻²

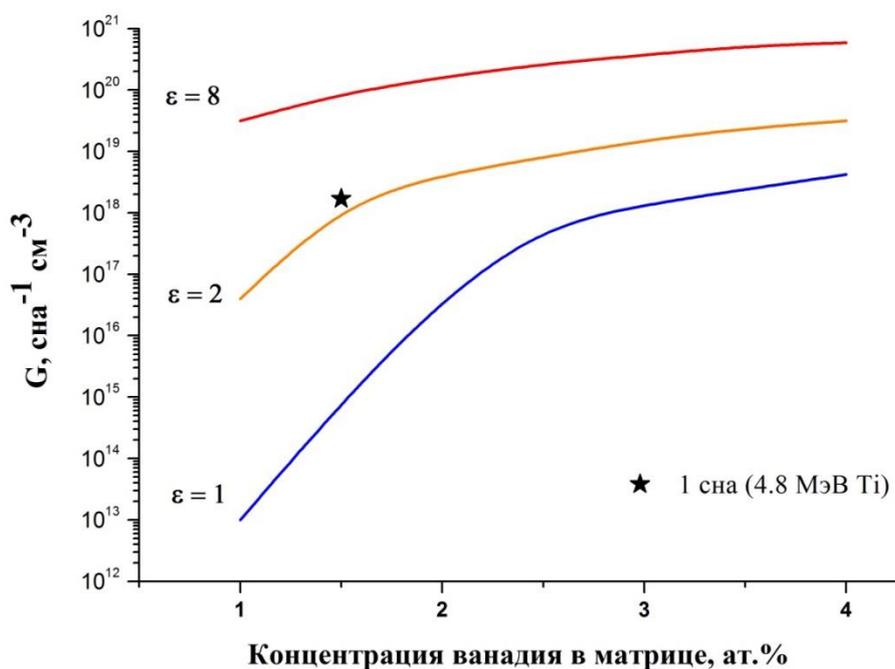


Рисунок 4.14 – Темп генерации обогащенных ванадием предвыделений G в модели каскадов атом-атомных соударений. ϵ - коэффициент пропорциональности, определяющий размер эффективной области, охваченной каскадом

Выводы к главе

В главе представлены результаты томографических атомно-зондовых исследований сплава Ti-5Al-4V-2Zr в исходном состоянии и после облучения ионами титана с энергией 4,8 МэВ до дозы 10^{15} см^{-2} при температуре 260 °С. В α зернах материала обнаружен распад твердого раствора с образованием наноразмерных предвыделений, обогащенных ванадием. Среднее содержание ванадия в обнаруженных предвыделениях составляет ~ 26 ат.%, а их средний размер составляет $\sim 2-3$ нм. Обогащенный ванадием слой на периферии, определяющий размер области, в которой происходит формирование предвыделения, составляет $\sim 7,5$ нм. Объемная плотность обнаруженных образований достигает $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Проведен расчет скорости образования предвыделений ванадия на основе предложенной в настоящей работе каскадной модели. Показано, что наблюдаемой экспериментально генерации предвыделений соответствует объем эффективной области, участвующей в формировании предвыделения, приблизительно в 2 раза превышающий объем каскада на динамической стадии.

ГЛАВА 5 РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ EUROFER97 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

В главе представлены результаты анализа распада твердого раствора Fe–Cr под облучением в малоактивируемой ферритно-мартенситной стали Eurofer97 под облучением. Облучение материала проводилось на исследовательском реакторе БОР–60 (НИИАР, г. Димитровград) в рамках международного эксперимента ARBOR–1 [127]. Использовались образцы исходной стали Eurofer97, прошедшей специализированную термообработку для оптимизации механических свойств, (выдержка 30 мин на воздухе при 980 °С с последующей закалкой + отпуск 90 мин на воздухе при 760 °С). Микроструктура стали преимущественно состоит из отпущенного мартенсита. Закалка способствует формированию карбидов хрома и железа типа $M_{23}C_6$ на границах зерен, а также выделений MX, обогащенных Ta и V.

Исследовались заводская плавка, а также материал после реакторного облучения. Плотность потока быстрых нейтронов с энергией $> 0,1$ МэВ составляла $1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что эквивалентно повреждающей дозе 32 сна. Облучение образцов проводилось при температуре 332 °С.

При изготовлении облученных образцов для атомно-зондовой томографии использовались части KLST образцов, после проведения испытаний на ударную прочность [99].

Дополнительно для анализа кинетики поведения твердого раствора под облучением проводились эксперименты по облучению стали Eurofer97 ионами Fe, имитирующие воздействие облучения нейтронами. Облучение материала проводилось с использованием стенда для облучения реакторных материалов (СОРМАТ, ИТЭФ) до повреждающих доз 1, 1,5, 3 и 24 сна. Для создания структурных повреждений использовался пучок ионов железа из источника ВДИИМ с энергией 75 КэВ/Z (для основной зарядности $Z = 2$ энергия ионов составляла 150 КэВ). Проводилось облучение образцов-игл для атомно-зондовой томографии при комнатной температуре и при 300 °С. Результаты расчетов

пробега и радиационных повреждений с использованием программного пакета SRIM для используемого пучка ионов Fe представлены на Рисунке 5.1. Показаны профили повреждений и количество внедренных ионов при облучении железа ионами железа [128]. При проведении расчетов энергия смещения атомов из узлов кристаллической решетки для железа выбиралась равной 40 эВ. Вычисление пробегов и профилей повреждений проводилось в соответствии с рекомендациями, представленными в работе [101].

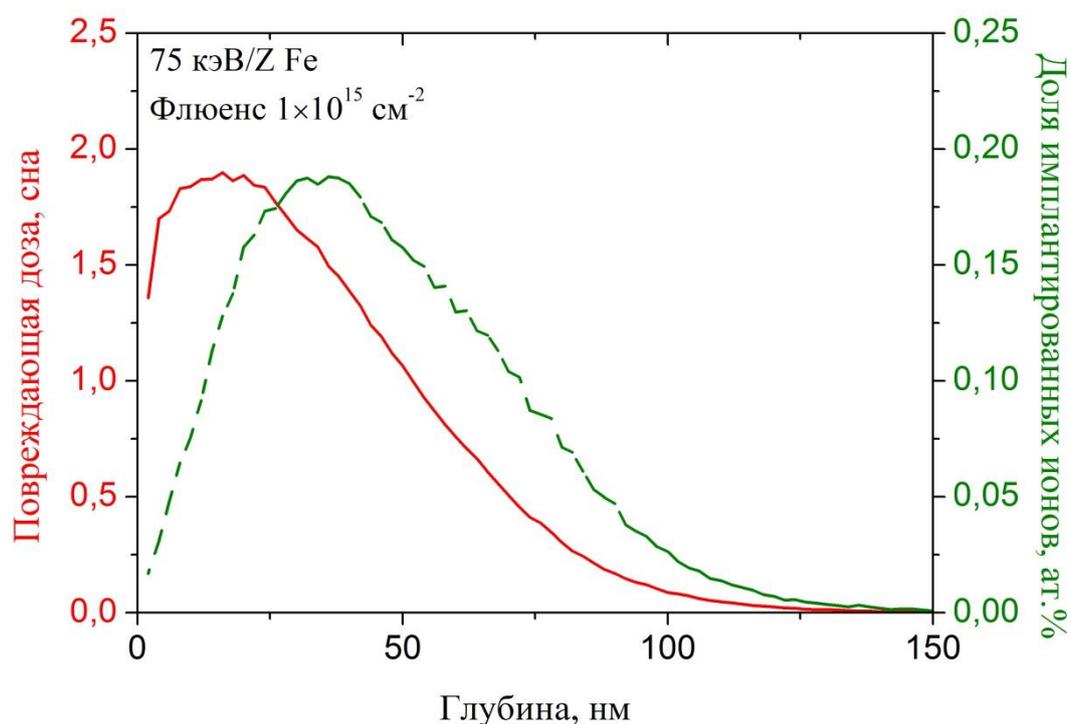


Рисунок 5.1 – Результаты моделирования программным пакетом SRIM 2008 создаваемых повреждений и пробега пучка ионов Fe, генерируемого источником ВДИИМ с энергией 75 КэВ/Z, в железе

5.2 Томографический атомно-зондовый анализ стали Eurofer97 в исходном состоянии и после реакторного облучения 332 °С

При проведении атомно-зондовых исследований заводской плавки стали Eurofer97 характерные объемы полученных данных составляли $\sim 10 \times 10 \times 100 \text{ нм}^3$. Количество детектированных частиц в таких объемах около 100000 атомов. Анализ проводился по 5 наибольшим объемам. На Рисунке 5.2 представлены

атомные карты основных легирующих элементов в одном из исследованных объемов. Химический состав стали Eurofer97 и исследованных методами атомно-зондовой томографии объемов, представлены в Таблице 5.1. Характерные объемы полученных данных для стали прошедшей реакторное облучение до дозы 32 сна при температуре 332 °С в силу хрупкости материала получились несколько меньше по сравнению с объемами исходного состояния и составили $\sim 10 \times 10 \times 70 \text{ нм}^3$. Количество детектированных частиц в таких объемах составило ~ 80000 атомов. Данное обстоятельство привело к незначительному ухудшению статистической достоверности определения концентраций химических элементов.

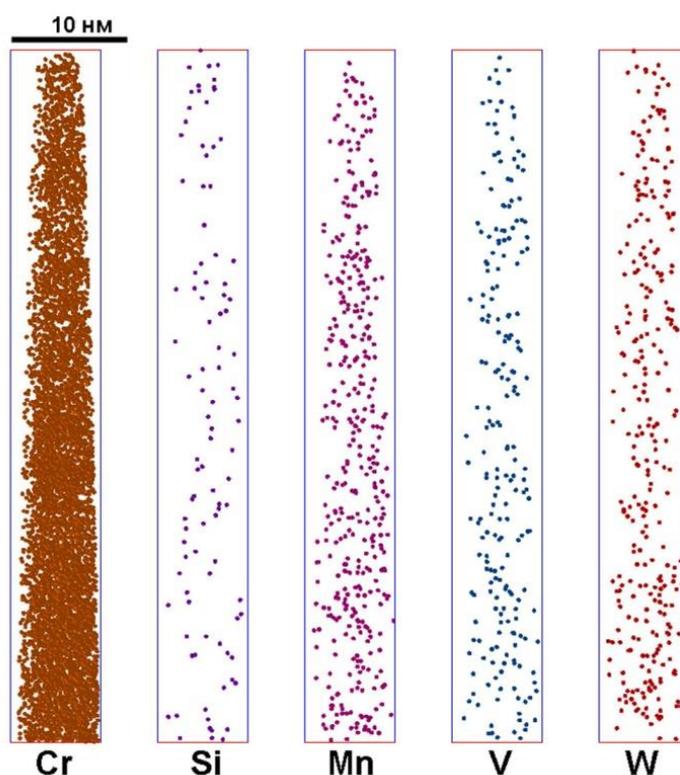


Рисунок 5.2 – Атомная карта стали Eurofer97 в исходном состоянии

Химический состав исследованных объемов облученной стали также приведен в Таблице 5.1. Результаты 3–D реконструкции атомно-зондовых данных для облученных до дозы 32 сна образцов Eurofer 97 представлены на Рисунках 5.3 и 5.4 [129]. На атомных картах Рисунка 5.3 можно выделить диффузные области, обогащенные атомами Cr, Mn, Si. На Рисунке 5.4 представлен исследованный объем, в котором выделены кластеры, содержащие не менее 20 ат.% хрома.

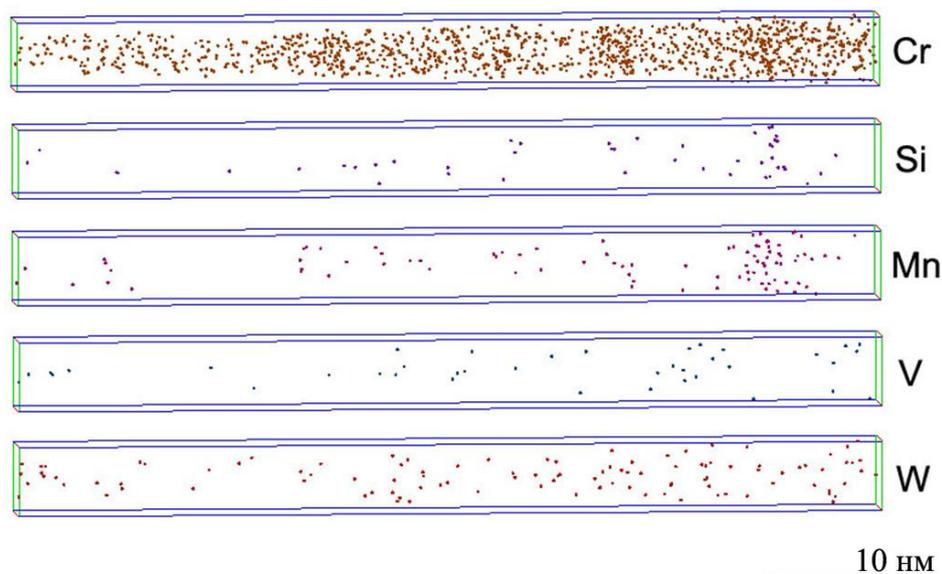


Рисунок 5.3 – Атомная карта стали Eurofer97 в после реакторного облучения до дозы 32 сна при температуре 332 °С

Для количественного описания обнаруженных областей использовалась процедура определения кластеров. Значения использованных параметров в алгоритме поиска: радиус сферы, по которой происходил поиск атомов $R_{\max} = 10 \text{ \AA}$, число атомов хрома $N_{\min} = 13$. Были обнаружены объекты, включающие в себя от 400 атомов раствора. Средний диаметр данных объектов составил $2,6 \pm 0,8 \text{ нм}$. Значение объемной плотности кластеров составило $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Средние значения химического состава данных объектов представлены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 Химический состав исследованных объемов стали Eurofer97 (ат. %)

| Eurofer97 | | C | Si | Mn | Cr | N | V | W |
|-------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| массивный образец | | 0,51 | 0,16 | 0,38 | 9,63 | 0,11 | 0,21 | 0,33 |
| Исходный материал | средняя концентрация | $0,03 \pm 0,02$ | $0,07 \pm 0,01$ | $0,63 \pm 0,1$ | $8,3 \pm 0,6$ | $0,008 \pm 0,006$ | $0,15 \pm 0,03$ | $0,11 \pm 0,09$ |
| | концентрация в матрице | $0,07 \pm 0,03$ | $0,10 \pm 0,03$ | $0,32 \pm 0,07$ | 6 ± 1 | $0,012 \pm 0,006$ | $0,19 \pm 0,04$ | $0,4 \pm 0,1$ |
| 32 сна | средняя концентрация | $0,07 \pm 0,03$ | $0,11 \pm 0,03$ | $0,41 \pm 0,05$ | $7,4 \pm 0,8$ | $0,012 \pm 0,006$ | $0,19 \pm 0,04$ | $0,4 \pm 0,1$ |
| | концентрация в кластерах | - | $0,4 \pm 0,1$ | 4 ± 1 | 19 ± 5 | - | $0,2 \pm 0,1$ | $0,4 \pm 0,2$ |

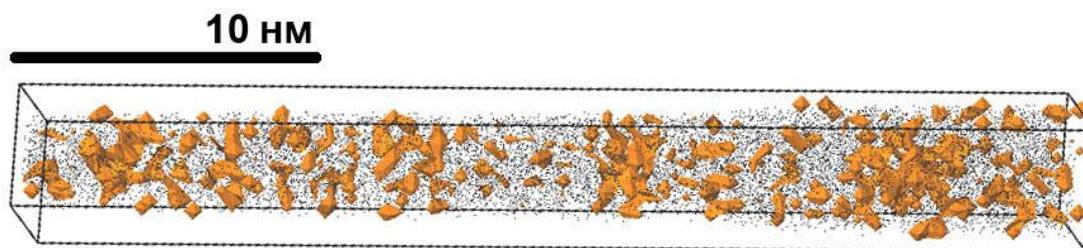


Рисунок 5.4 – Атомно-зондовое изображение образца Eurofer97 после нейтронного облучения при 332 °С. Выделены области, содержащие не менее 20 ат.% хрома.

5.3 Статистический и корреляционный анализ влияния реакторного облучения при 332 °С на твердый раствор стали Eurofer97

Для оценки степени неоднородности твердого раствора использовались: частотный анализ распределения атомов и анализ с помощью корреляционных функций. При анализе пространственного распределения атомов производилось разбиение объема на равные блоки, содержащие 100 атомов. Для каждого элемента объема проводился подсчет содержащихся в нем атомов выбранного легирующего элемента. Полученные значения функции распределения атомов по блокам сравнивались с расчетным значением функции биномиального распределения $f_b(n)$. Для сопоставления теоретических и экспериментальных значений был выбран объем с концентрацией хрома 8 ат.% (что соответствует $n=8$). На Рисунке 5.5 представлены расчетная и экспериментальная функции вероятности распределения атомов хрома в твердом растворе образца исходного материала. Полученные результаты указывают на однородное распределение атомов в твердом растворе исходного материала.

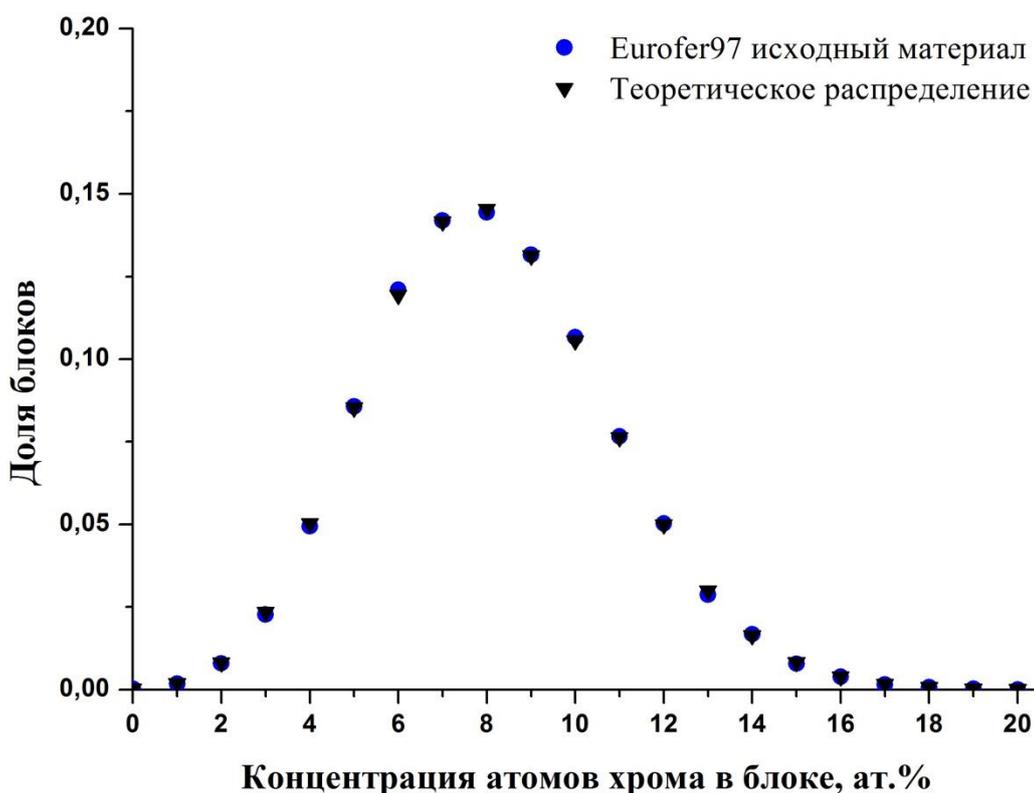


Рисунок 5.5 – Функция распределения атомов Cr по блокам в исследованном образце исходного материала Eurofer97. Размер блока составляет 100 атомов.

Аналогичные распределения были построены для материала, прошедшего облучение в реакторе. Результаты представлены на Рисунке 5.6. Поскольку средняя концентрация хрома в различных объемах несколько отличалась, то при построении распределений использовалось относительное число атомов хрома в блоке, которое рассчитывалось с учетом средней концентрации в исследованном объеме.

Как видно из полученного графика, после облучения происходит сдвиг основного максимума на 1–2 ат.% в сторону меньших значений, что означает равномерное обеднение значительной области материала по хромом. В то же время, в правой части распределения появляются новые пики, что указывает на формирование областей, обогащенных хромом.

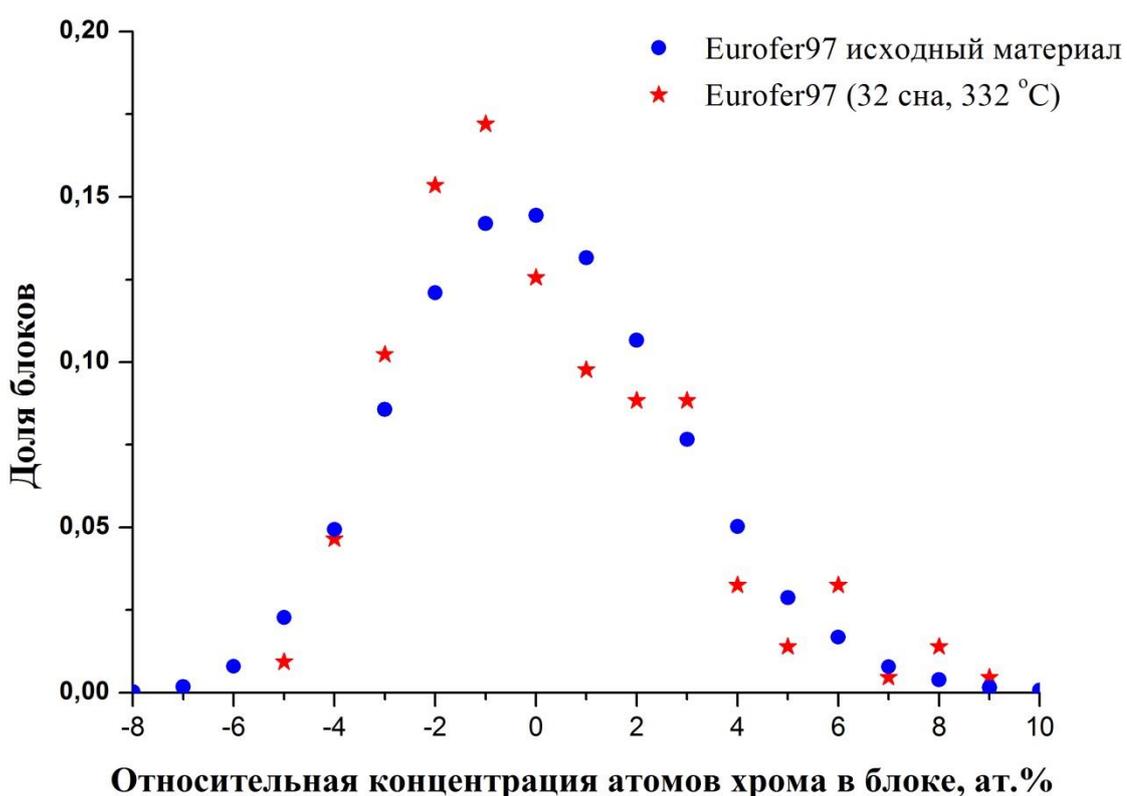


Рисунок 5.6 – Функции распределения атомов Cr по блокам (относительно среднего значения) в материале Eurofer97 до и после реакторного облучения.

Размер блока составляет 100 атомов

В качестве альтернативной методики анализа однородности твердого раствора в исследованных объемах использовался подход на основе парных корреляционных функций. Для оценки величины флуктуаций в случае однородного раствора, методом Монте-Карло моделировалось случайное распределение атомов Fe, Cr, Mn и Si в объеме размером $20 \times 20 \times 100 \text{ нм}^3$. Концентрации легирующих элементов соответствовали концентрациям в массивном образце. Для данных объемов производилось построение парных корреляционных функций $G_{\text{Cr-Cr}}$, $G_{\text{Cr-Mn}}$, $G_{\text{Cr-Si}}$. Для сравнения, а также оценки изменений корреляционных функций, на Рисунке 5.7 представлены корреляционные функции для исследованных образцов исходного материала Eurofer97. Погрешность полученных значений не превышает размера точек.

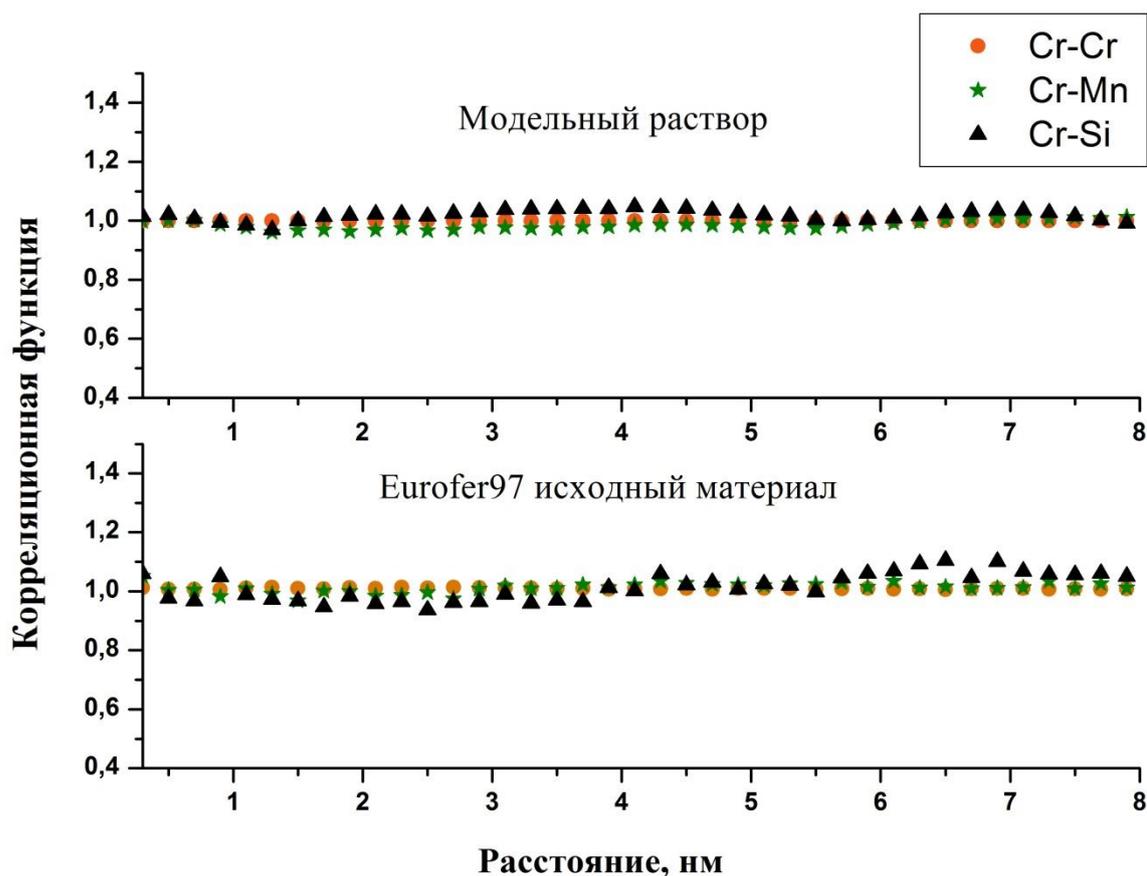


Рисунок 5.7 – Парные корреляционные функции для модельного раствора, и исходного материала стали Eurofer97

Сравнение функций для исходной стали Eurofer97 и модельного твердого раствора показало, что атомы хрома в необлученном металле распределены равномерно. Значения корреляционных функций лежат вблизи единицы, что говорит об отсутствии какой-либо взаимосвязи между расположением анализируемых химических элементов.

Для исследования взаимного распределения легирующих элементов в материале после облучения построены аналогичные зависимости. Полученные парные корреляционные функции атомов хрома с атомами хрома G_{Cr-Cr} , с атомами марганца G_{Cr-Mn} и с атомами кремния G_{Cr-Si} представлены на Рисунке 5.8.

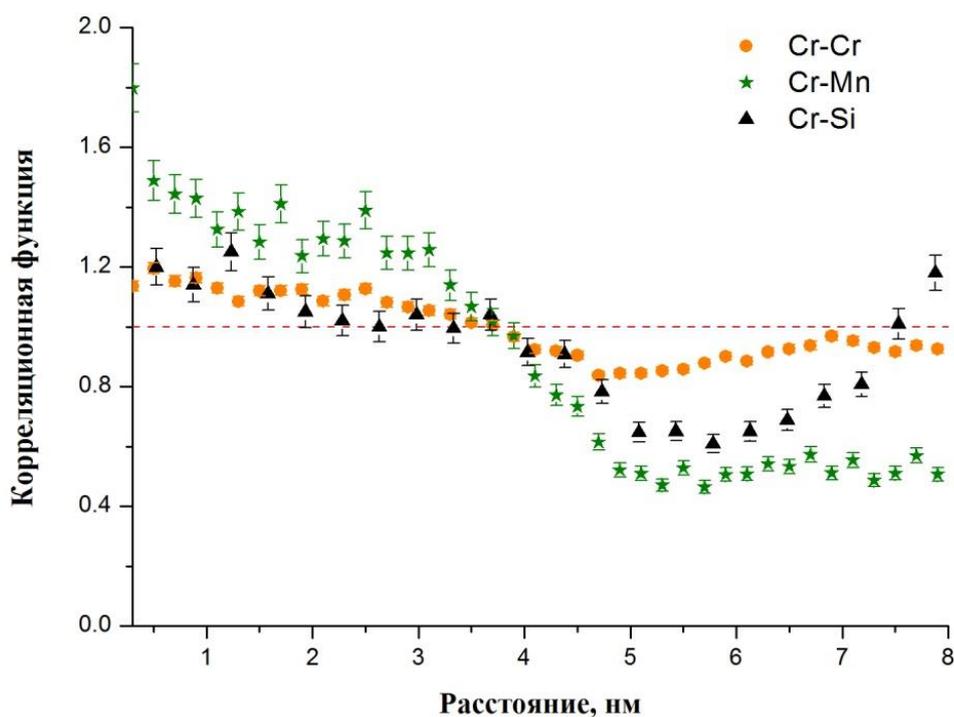


Рисунок 5.8 – Парные корреляционные функции G_{Cr-Cr} , G_{Cr-Mn} , G_{Cr-Si} для стали Eurofer97 после нейтронного облучения при 332 °С до дозы 32 сна. Линия $G = 1$ отвечает однородному раствору

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 обозначенными 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 [130].

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

5.4 Статистический и корреляционный анализ влияния облучения ионами Fe при комнатной температуре и при 300 °С на твердый раствор стали Eurofer97

При проведении атомно-зондовых исследований образцов стали Eurofer97, прошедших различные режимы облучения ионами железа, характерные объемы полученных данных составили $\sim 12 \times 12 \times 80$ нм. Количество детектированных частиц в таких объемах ~ 120000 атомов. На Рисунке 5.9 представлены атомные карты основных легирующих элементов в стали Eurofer97 после облучения до дозы 24 сна при комнатной температуре. Химический состав и сравнение с составом, полученным по массивным образцам, представлено в Таблице 5.2. При анализе атомных карт каких-либо видимых неоднородностей в растворе обнаружено не было.

Таблица 5.2 Химический состав исследованных образцов стали Eurofer97 после облучения ионами Fe (концентрации представлены в ат.%)

| Повреждающая доза (температура) | C | Si | Mn | Cr | N | V | W |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------|---------------|-------------|-------------|
| массивный образец | 0,51 | 0,16 | 0,38 | 9,63 | 0,11 | 0,21 | 0,33 |
| 1 сна (300°C) | 0,07 ± 0,04 | 0,21 ± 0,04 | 0,28 ± 0,06 | 7,6 ± 0,8 | 0,02 ± 0,01 | 0,20 ± 0,04 | 0,18 ± 0,03 |
| 1,5 сна (20°C) | 0,05 ± 0,03 | 0,14 ± 0,05 | 0,32 ± 0,05 | 8,2 ± 0,3 | 0,02 ± 0,01 | 0,18 ± 0,02 | 0,20 ± 0,05 |
| 3 сна (20°C) | 0,03 ± 0,01 | 0,17 ± 0,05 | 0,42 ± 0,03 | 9,1 ± 0,6 | 0,010 ± 0,008 | 0,14 ± 0,02 | 0,14 ± 0,04 |
| 24 сна (20°C) | 0,18 ± 0,01 | 0,18 ± 0,06 | 0,35 ± 0,04 | 8,9 ± 0,3 | 0,008 ± 0,006 | 0,19 ± 0,05 | 0,15 ± 0,03 |

Степень однородности твердого раствора оценивалась с использованием частотного анализа распределения атомов и построения корреляционных функций (Рисунок 5.10). Результаты показывают, что облучение ионами приводит к изменению функций частотного распределения. Появляется новый максимум в области повышенных концентраций хрома, отвечающий за возникновение областей обогащенных хромом.

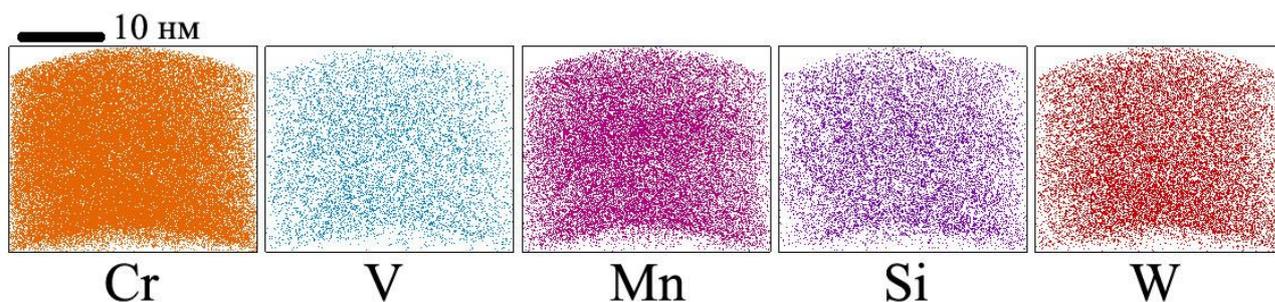


Рисунок 5.9 – Атомные карты образца Eurofer97 после облучения ионами до дозы 24 сна при 20 °С

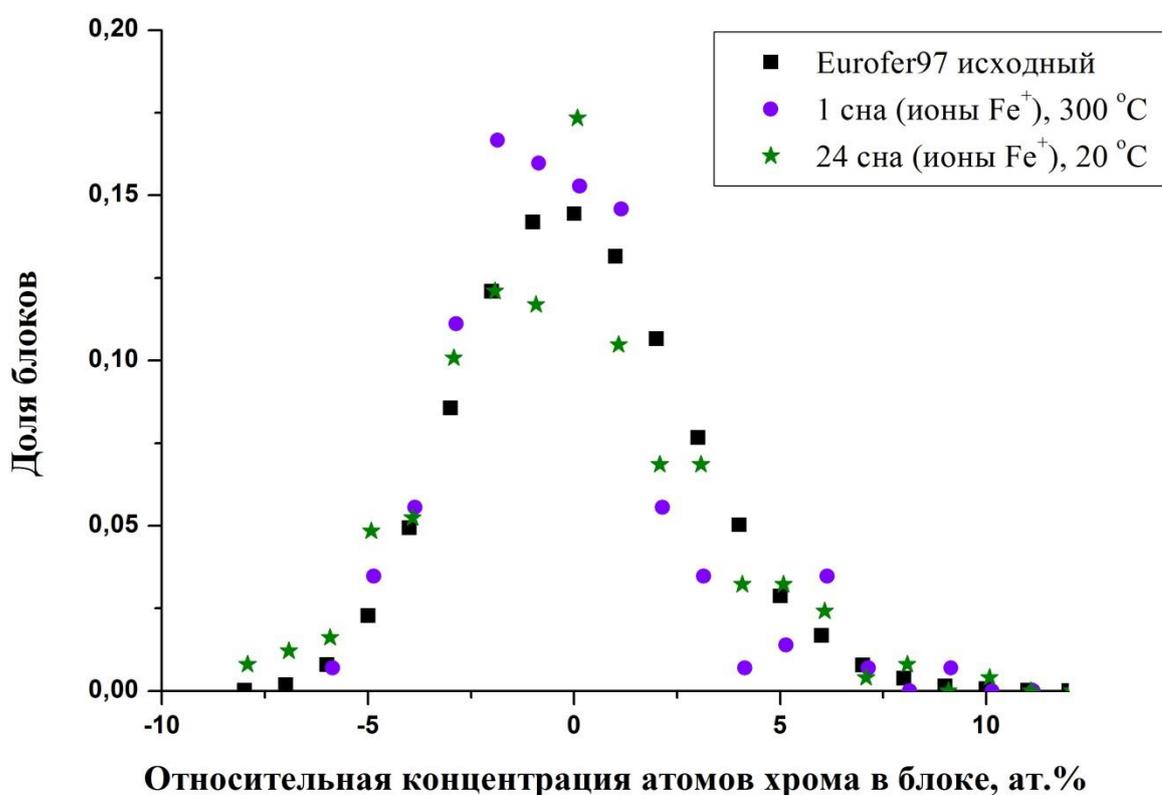


Рисунок 5.10 – Функции распределения атомов Cr по блокам (относительно среднего значения) в материале Eurofer97 до и после облучения ионами. Размер блока составляет 100 атомов.

Для анализа кинетики поведения материала в зависимости от условий облучения были построены корреляционные зависимости G_{Cr-Cr} для образцов, облученных ионами железа при различных дозах облучения (Рисунок 5.11). Результаты показали, что с ростом повреждающей дозы увеличивается степень

корреляции во взаимном расположении атомов хрома и, соответственно, увеличивается степень неоднородности твердого раствора [131].

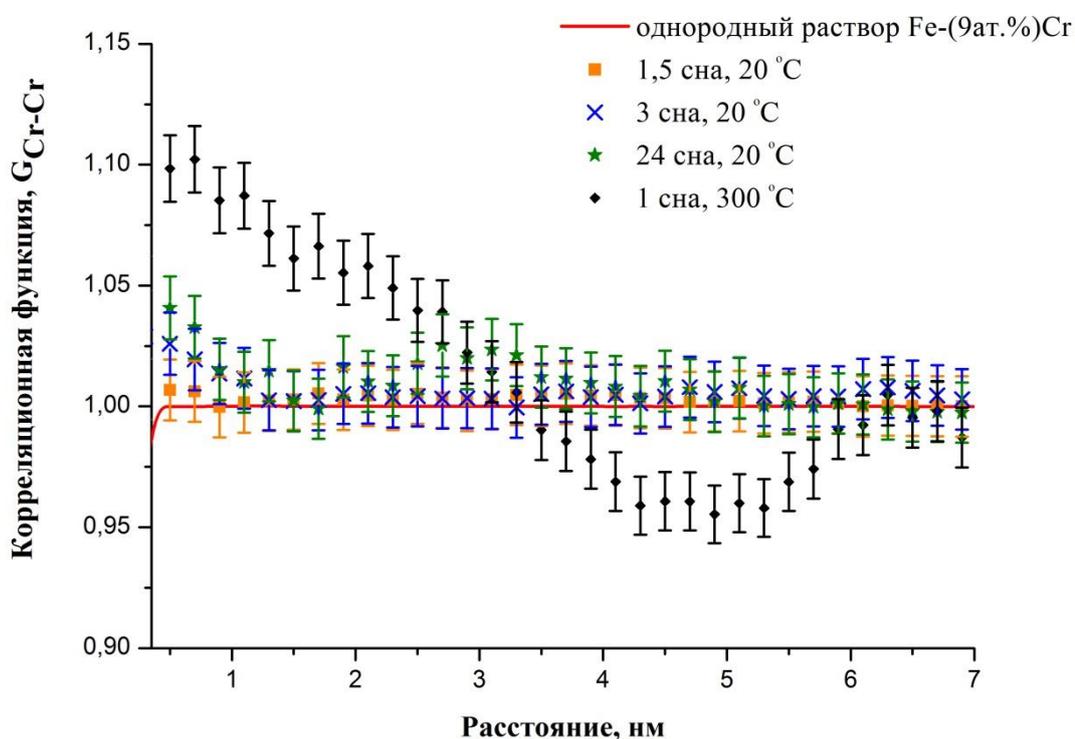


Рисунок 5.11 – Корреляционные функции G_{Cr-Cr} для стали Eurofer97 после облучения ионами железа

При облучении до дозы ~ 24 сна при комнатной температуре на парной корреляционной функции атомов Cr наблюдается дополнительный пик, положение которого отвечает среднему расстоянию между предвыделениями хрома. Оценка объемной плотности обнаруженных образований дает достаточно высокую величину $\sim 10^{20}$ см⁻³. При облучении образца при 300 °C до дозы 1 сна наблюдается наиболее выраженное увеличение амплитуды корреляционной функции на малых расстояниях, что демонстрирует роль температуры при распаде рассматриваемого твердого раствора Fe-Cr. Средний размер формирующихся предвыделений в данном случае сопоставим с результатами, полученными в случае нейтронного облучения и составляет $3,4 \pm 0,4$.

5.5 Оценка скорости формирования предвыделений хрома

Согласно модели описанной в главе 3 был произведен расчет скорости генерации предвыделений хрома в стали Eurofer97 при реакторном облучении. При расчетах использовался спектр ПВА для реактора на быстрых нейтронах БН-600 (Рисунок 5.12) [121]. В качестве энергии смещения атома железа из решетки использовалось значение энергии равное 40 эВ. При проведении расчетов учитывалось ослабление потока нейтронов на различных расстояниях от активной зоны.

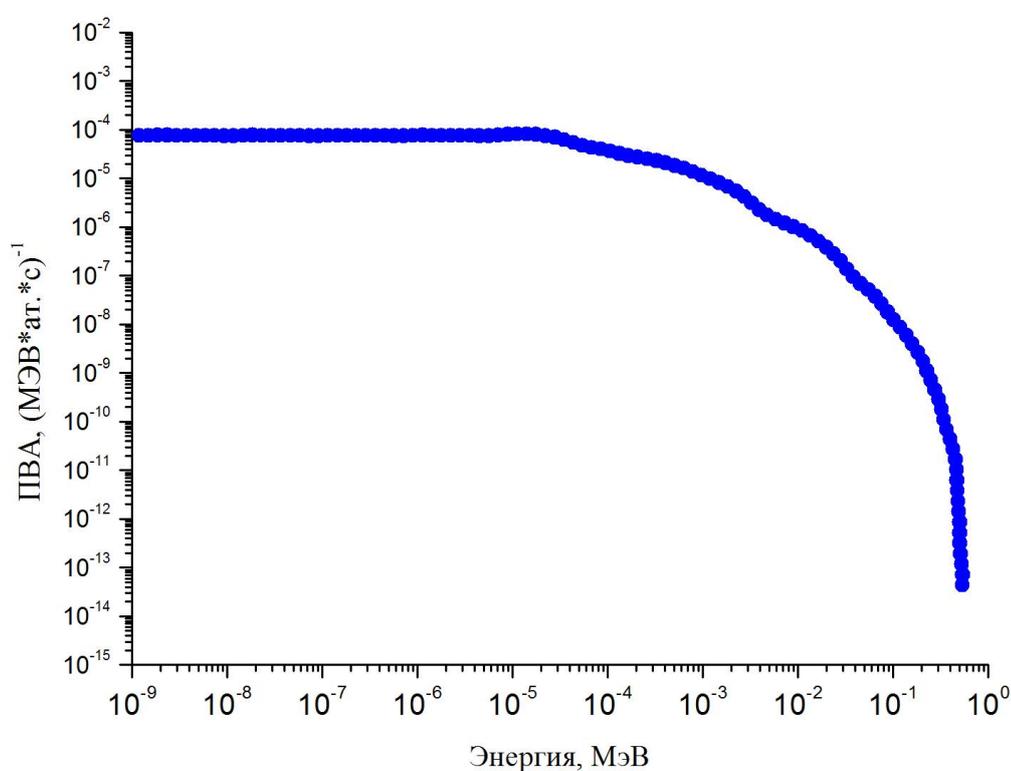


Рисунок 5.12 – Спектр первично выбитых атомов для железа вблизи центра активной зоны реактора БН–600 [121]

Анализ экспериментальных данных по количеству атомов хрома в обнаруженных кластерах показал, что среднее количество атомов в кластере составляет 400 шт. Данная величина учитывалась при расчетах.

Были рассчитаны скорости генерации предвыделений в твердых растворах, содержащих от 9 до 18 ат.% хрома в железе. При этом для анализа влияния минимального числа атомов в кластере были получены зависимости для 300 и 400 атомов хрома в кластере. Результаты представлены на Рисунке 5.13.

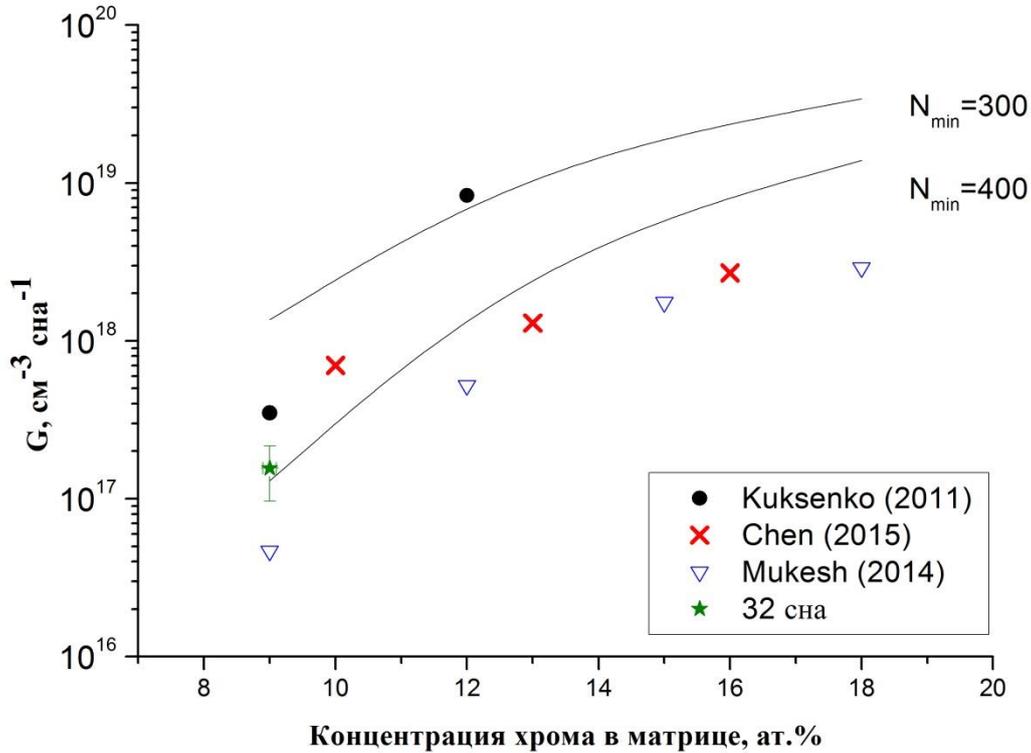


Рисунок 5.13 – Темп генерации обогащенных хромом предвыделений G в твердых растворах Fe–Cr в модели каскадов атом-атомных смещений

Проведено сравнение результатов расчетов с данными, представленными в данной работе, а также в литературных источниках. В результате получено, что для наблюдаемой экспериментально скорости генерации предвыделений, размер эффективной области, участвующей в процессе формирования предвыделения сопоставим с размером области каскада на динамической стадии. Данное обстоятельство указывает на то, что в случае облучения равновесного твердого раствора Fe-9Cr экспериментально наблюдаемая величина подавлена по сравнению с пересыщенными растворами, рассмотренными в предыдущих главах. Теоретическая оценка в рамках каскадной модели зарождения предвыделений

показывает, что образование стабильных кластеров (с радиусом ~ 2 нм и более) может происходить только в больших каскадах (создаваемых первично выбитыми атомами с энергией более 400 кэВ).

Выводы к главе

В стали Eurofer97 при реакторном облучении до повреждающей дозы 32 сна при 332 °С наблюдается процесс распада твердого раствора. При этом происходит формирование высокой плотности (до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) наноразмерных кластеров, обогащенных хромом (до 20 ат.%), марганцем (до 4 ат.%) и кремнием (до 0,4 ат.%). Обнаруженная плотность наноразмерных предвыделений существенно превышает объемные плотности других образований, например дислокационных петель, обнаруженных методами просвечивающей электронной микроскопии в других работах.

При облучении материала ионами железа образцов стали Eurofer97 до повреждающих доз $\sim 1,5$, ~ 3 и ~ 24 сна при температуре 20 °С и ~ 1 сна при температуре 300 °С также обнаружен распад твердого раствора Fe–Cr. Распределение атомов хрома в облученных образцах отличается от однородного раствора. Обнаружено увеличение корреляции во взаимном расположении атомов Cr с ростом повреждающей дозы.

Расчет темпа генерации кластеров на основе каскадной модели показал, что в случае облучения твердого раствора Fe–9Cr экспериментально наблюдаемый темп генерации подавлен по сравнению с пересыщенными растворами. Предложенная модель указывает, что образование первичных кластеров, обогащенных хромом, может происходить только в больших каскадах (создаваемых первично выбитыми атомами с энергией более 400 кэВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении приведены основные результаты работы:

- 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 $270\text{ }^\circ\text{C}$ происходит распад твердого раствора Fe–Cu и обнаруживается увеличение корреляции во взаимном расположении атомов Cu с ростом повреждающей дозы, а также формирование высокой плотности (до 10^{18} см^{-3}) наноразмерных кластеров, обогащенных медью до 10 ат.%, и другими примесями: P (до 5 ат.%), Si и Mn (до 4 ат.%). С ростом дозы облучения плотность кластеров возрастает и увеличивается доля кластеров, преимущественно обогащенных медью.

- В сплаве Ti–5Al–4V–2Zr при облучении ионами титана при температуре $260\text{ }^\circ\text{C}$ до повреждающей дозы 1 сна, происходит распад твердого раствора Ti–V в α фазе сплава с образованием высокой плотности (до 10^{18} см^{-3}) наноразмерных кластеров, обогащенных ванадием в среднем до 26 ат.%;

- В стали Eurofer97 при облучении ионами железа до повреждающих доз $\sim 1,5$, ~ 3 и ~ 24 сна при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ и ~ 1 сна при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит распад твердого раствора Fe–Cr и обнаруживается увеличение корреляции во взаимном расположении атомов Cr с ростом повреждающей дозы. При реакторном облучении этого материала до дозы 32 сна при температуре $332\text{ }^\circ\text{C}$ распад твердого раствора приводит к формированию высокой плотности ($\sim 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$) наноразмерных кластеров, обогащенных хромом до 20 ат.%, а также Mn до 4 ат.% и Si до 0,4 ат.%.

Анализ предложенной модели расчета скорости генерации первичных радиационно-индуцированных кластеров в твердых растворах под воздействием каскадообразующего облучения показал, что:

- наблюдаемые скорости генерации кластеров в исследованных пересыщенных твердых растворах Fe–Cu и Ti–V количественно объясняются зарождением первичных кластеров в месте прохождения каскадов атом-атомных смещений, а

размер эффективной области, в которой зарождается первичный кластер, в несколько раз (до 4-х раз) больше объема каскада на динамической стадии;

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

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.iter.ru/>) НИЦ «Курчатовский институт» – ИТЭФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов / Н.М. Бескорвайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов — М.: Энергоатомиздат, 1995. — С. 704.
2. Comprehensive Nuclear Materials: five-volume set / Editor-in-Chief: Rudy J.M. Konings. — Elsevier. — 2012.
3. Atomic-level observation with three-dimensional atom probe of the solute behavior in neutron-, ion- or electron-irradiated ferritic alloys / P. Pareige, B. Radiguet, R. Krummeich-Bangier, A. Barbu, O. Zabusov, M. Kozodaev // Philosophical Magazine. — 2005. — V. 85, № 4–7. — P. 429–441.
4. Klueh, R.L. Embrittlement of irradiated F82H in the absence of irradiation hardening / R.L. Klueh, K. Shiba, M.A. Sokolov // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — V. 386–388. — P. 191–194.
5. Chaouadi, R. Neutron flux and annealing effects on irradiation hardening of RPV materials / R. Chaouadi, R. Gérard // Journal of Nuclear Materials. — 2011. — V. 418, I. 1–3. — P. 137–142.
6. Irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steel at very high neutron fluence / A. Kryukov, L. Debarberis, U. von Estorff, F. Gillemot, F. Oszwald // Journal of Nuclear Materials. — 2012. — V. 422, I. 1–3. — P. 173–177.
7. Effect of irradiation temperature in PWR RPV materials and its inclusion in semi-mechanistic model / L. Debarberis, B. Acosta, A. Zeman, F. Sevini, A. Ballesteros, A. Kryukov, F. Gillemot, M. Brumovsky // Scripta Materialia. — 2005. — V. 53, I. 6. — P. 769–773.
8. Mechanisms of radiation embrittlement of VVER-1000 RPV steel at irradiation temperatures of (50–400) °C / E.A. Kuleshova, B.A. Gurovich, Z.V. Bukina, A.S. Frolov, D.A. Maltsev, E.V. Krikun, D.A. Zhurko, G.M. Zhuchkov // Journal of Nuclear Materials. — 2017. — V. 490. — P. 247–259.
9. Марголин, Б.З. Прогнозирование радиационного охрупчивания материалов КР ВВЭР–1000 с учетом влияния легирующих элементов и повышенного

- содержания меди / Б.З. Марголин, Е.В. Юрченко // Вопросы материаловедения. — 2016. — № 2 (86). — С. 164–174.
10. Platonov, P.A. Formation of radiation induced precipitates in VVER RPV materials International / P.A. Platonov, A.A. Chernobaeva // Journal of Pressure Vessels and Piping. — 2016. — V. 148. — P. 36–45.
 11. Williams, T.J. The effect of nickel, manganese and copper on the irradiation sensitivity of low alloy steel welds / T.J. Williams // International Journal of Pressure Vessels and Piping. — 2004. — V. 81, I. 8. — P. 657–665.
 12. Lambrecht, M. Influence of different chemical elements on irradiation-induced hardening embrittlement of RPV steels / M. Lambrecht, L. Malerba, A. Almazouzi // Journal of Nuclear Materials. — 2008. — V. 378, I. 3. — P. 282–290.
 13. Effect of Ni content on thermal and radiation resistance of VVER RPV steel / Ya.I. Shtrombakh, B.A. Gurovich, E.A. Kuleshova, A.S. Frolov, S.V. Fedotova, D.A. Zhurko, E.V. Krikun // Journal of Nuclear Materials. — 2015. — V. 461. — P. 292–300.
 14. Atom probe tomography characterizations of high nickel, low copper surveillance RPV welds irradiated to high fluences / M.K. Miller, K.A. Powers, R.K. Nanstad, P. Efsing // Journal of Nuclear Materials. — 2013. — V. 437, I. 1–3. — P. 107–115.
 15. APT characterization of irradiated high nickel RPV steels / M.K. Miller, K.F. Russell, M.A. Sokolov, R.K. Nanstad // Journal of Nuclear Materials. — 2007. — V. 361, I. 2–3. — P. 248–261.
 16. Analysis of embrittlement of WWER–1000 RPV materials / B.Z. Margolin, V.A. Nikolayev, E.V. Yurchenko, Yu.A. Nikolayev, D.Yu. Erak, A.V. Nikolayeva // International Journal of Pressure Vessels and Piping. — 2012. — V. 89. — P. 178–186.
 17. Böhmert, J. Irradiation effects on toughness behaviour and microstructure of VVER-type pressure vessel steels / J. Böhmert, H.-W. Viehrig, A. Ulbricht // Journal of Nuclear Materials. — 2001. — V. 297, I. 3. — P. 251–261.
 18. Integrated analysis of WWER-440 RPV weld re-embrittlement after annealing / A. Kryukov, L. Debarberis, A. Ballesteros, V. Krsjak, R. Burcl, S.V. Rogozhkin, A.A.

- Nikitin, A.A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi, V.I. Grafutin, O. Ilyukhina, Yu V. Funtikov, A. Zeman // *Journal of Nuclear Materials*. — 2012. — V. 429, I. 1–3. — P. 190–200.
19. Copper and phosphorus effect on residual embrittlement of irradiated model alloys and RPV steels after annealing / M. Valo, L. Debarberis, A. Kryukov, A. Chernobaeva // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. — 2008. — V. 85, I. 8. — P. 575–579.
20. Material science and manufacturing of heat-resistant reduced-activation ferritic-martensitic steels for fusion / A.G. Ioltukhovskiy, A.I. Blokhin, N.I. Budylnin, V.M. Chernov, M.V. Leont'eva-Smirnova, E.G. Mironova, E.A. Medvedeva, M.I. Solonin, S.I. Porollo, L.P. Zavyalsky // *Journal of Nuclear Materials*. — 2000. — V. 283–287. — P. 652–656.
21. Разработка 12%-ных хромистых сталей нового поколения для ядерной энергетики России / А.Г. Иолтуховский, М.В. Леонтьева-Смирнова, Н.Б. Соколов, В.П. Кондратьев, Г.К. Зеленский, В.С. Митин, А.М. Каптельцев, В.М. Чернов, В.В. Цылев, М.И. Солонин // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы*. — 2005. — Вып.1(64). — С. 247–257.
22. Status and key issues of reduced activation ferritic/martensitic steels as the structural material for a DEMO blanket / H. Tanigawa, K. Shiba, A. Möslang, R.E. Stoller, R. Lindau, M.A. Sokolov, G.R. Odette, R.J. Kurtz, S. Jitsukawa // *Journal of nuclear materials*. — 2011. — V. 417. — P. 9–15.
23. Klueh, R.L. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors / R.L. Klueh, A.T. Nelson // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 371, I. 1–3. — 15 September 2007, Pages 37–52.
24. ITER-Test blanket module functional materials / C.P.C. Wong, V. Chernov, A. Kimura, Y. Katoh, N. Morley, T. Muroga, K.W. Song, Y.C. Wu, M. Zmitko // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370 Part B. — P. 1287–1292.
25. Структурные особенности жаропрочных 12%-ных хромистых сталей с быстрым спадом активности / А.Г. Иолтуховский, М.В. Леонтьева-Смирнова,

- В.М. Чернов, Ю.Р. Колобов, Э.Н. Козлов // Вопросы атомной науки и техники, серия “Материаловедение и новые материалы”. — 2004. — Вып. 2, Т. 63. — С.142–155.
26. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-ЕК-181) / М.В. Леонтьева-Смирнова, А.Н. Агафонов, Г.Н. Ермолаев, А.Г. Иолтуховский, Е.М. Можанов, Л.И. Ревизников, В.В. Цвелев, В.М. Чернов, Т.М. Буланова, В.Н. Голованов, З.О. Островский, В.К. Шамардин, А.И. Блохин, М.Б. Иванов, Э.В. Козлов, Ю.Р. Колобов, Б.К. Кардашев // Перспективные материалы. — 2006. — № 6. — С. 40–52.
27. Klueh, R.L. Embrittlement of irradiated ferritic/martensitic steels in the absence of irradiation hardening / R.L. Klueh, K. Shiba, M.A. Sokolov // Journal of Nuclear Materials. — 2008. — V. 377, I. 3. — P. 427–437.
28. Zinkle, S. J. Evaluation of irradiation facility options for fusion materials research and development / S. J. Zinkle, A. Möslang // Fusion Engineering and Design. — 2013. — V. 88, I. 6–8. — P. 472–482.
29. Microstructural characteristics and embrittlement phenomena in neutron irradiated 309L stainless steel RPV clad / J.S. Lee, I.S. Kim, R. Kasada, A. Kimura // Journal of Nuclear Materials. — V. 326. — I. 1. — P. 38–46.
30. Temperature dependence of irradiation hardening due to dislocation loops and precipitates in RPV steels and model alloys / S. Kotrechko, V. Dubinko, N. Stetsenko, D. Terentyev, X. He, M. Sorokin // Journal of Nuclear Materials. — 2015. — V. 464. — P. 6–15.
31. Nikolaev, Y.A. Application of the Floating Curve Model for Estimation of Re-Irradiation Embrittlement of VVER-440 RPV Steels / Y.A. Nikolaev, A.V. Nikolaeva // ASTM Selected technical papers (STP1366). Effects of Radiation on Materials. — 2000. — P. 460–470.
32. Nikolaev, Yu.A. Radiation embrittlement of low-alloy steels / Yu.A. Nikolaev, A.V. Nikolaeva, Ya.I. Shtrombakh // International Journal of Pressure Vessels and Piping. — 2002. — V. 79(8). — P. 619–636.

33. Miller, M.K. Understanding Pressure Vessel Steels: An Atom Probe Perspective / M.K. Miller, P. Pareige, M.G. Burke // *Materials characterization*. — 2000. — V. 44. — P. 235–254.
34. Паршин, А.М. О применении титановых сплавов для корпусов водо-водяных реакторов / А.М. Паршин, О.Э. Муратов // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. — 2005. — № 3 (86). — С. 179–181.
35. Irradiation behavior of Ti–4Al–2V (PT-3B) alloy for ITER blanket modules flexible attachment / B.S. Rodchenkov, A.V. Kozlov, Yu.G. Kuznetsov, G.M. Kalinin, Yu.S. Strebkov // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370. — P. 1312–1315.
36. Tähtinen, S. Tensile and fracture toughness properties of unirradiated and neutron irradiated titanium alloys / S. Tähtinen, P. Moilanen, B.N. Singh, D.J. Edwards // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 416–420.
37. Towards reduced activation structural materials data for fusion DEMO reactors / A. Möslang, E. Diegele, M. Klimiankou, R. Lässer, R. Lindau, E. Lucon, E. Materna-Morris, C. Petersen, R. Pippan, J.W. Rensman, M. Rieth, B. van der Schaaf, H.-C. Schneider and F. Tavassoli // *Nuclear Fusion*. — 2005. — V. 45, № 7. — P. 649–655.
38. Mechanical properties and TEM examination of RAFM steels irradiated up to 70 dpa in BOR-60 / E. Gaganidze, C. Petersen, E. Materna-Morris, C. Dethloff, O.J. Wei, J. Aktaa, A. Povstyanko, A. Fedoseev, O. Makarov, V. Prokhorov // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 417. — P. 93–98.
39. Dethloff, C. Quantitative TEM analysis of precipitation and grain boundary segregation in neutron irradiated EUROFER 97 / C. Dethloff, E. Gaganidze, J. Aktaa // *Journal of Nuclear Materials*. — 2014. — V. 454, I. 1–3. — P. 323–331.
40. Klimenkov, M. Characterization of radiation induced defects in EUROFER 97 after neutron irradiation / M. Klimenkov, E. Materna-Morris, A. Möslang // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 417, I. 1–3. — P. 124–126.

41. Microstructural investigation, using small-angle neutron scattering, of neutron irradiated Eurofer97 steel / R. Coppola, R. Lindau, M. Magnani, R.P. May, A. Möslang, J.W. Rensman, B. van der Schaaf, M. Valli // *Fusion Engineering and Design*. — 2005. — V. 75–79. — P. 985–988.
42. Investigation of microstructure of ferritic-martensitic steels containing 9 and 13% Cr irradiated with fast neutrons / O.V. Borodin, V.V. Bryk, V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, V.K. Shamardin // *Journal of Nuclear Materials*. — 1993. — V. 207. — P. 295–302.
43. Иванов, Л.И. Радиационная физика металлов и ее приложения / Л.И. Иванов, Ю.М. Платов. — М.: Интерконтакт Наука. — 2002. — С. 300.
44. Воеводин, В.Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. — Киев: Наукова Думка. — 2006. — С. 376.
45. Was, G.S. *Fundamentals of Radiation Materials Science* / G.S. Was. — Springer. — 2007. — P. 827.
46. Precipitation in long term thermally aged high copper, high nickel model RPV steel welds / P.D. Styman, J.M. Hyde, K. Wilford, A. Morley, G.D.W. Smith // *Progress in Nuclear Energy*. — 2012. — V. 57. — P. 86–92.
47. Golubov, S.I. *Radiation Damage Theory* / S.I. Golubov, A.V. Barashev, R.E. Stoller // *Comprehensive Nuclear Materials*. — 2012. — V. 1. — P. 357–391.
48. Miller, M.K. *Atom probe tomography* / M.K. Miller. — US: Springer. — 2000. — P. 239.
49. *Atom probe microscopy* / B. Gault, M.P. Moody, J. M. Cairney, S.P. Ringer. — US: Springer. — 2012. — P. 396.
50. Llewellyn, D.T. *Copper in steels* / D.T. Llewellyn // *Ironmaking & steelmaking*. — 1995. — V. 22(1). — P. 25–34.
51. Transmission electron microscope investigations of the structure of copper precipitates in thermally-aged Fe–Cu and Fe–Cu–Ni / P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith, W.J. Phythian // *Philosophical Magazine Letters*. — 1991. — V. 64 (6). — P. 383–391.

52. Othen, P.J. High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe / P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith // Philosophical magazine A. — 1994. — V. 70 (1). — P. 1–24.
53. Nicol, A.C. High-Resolution Electron Microscopy Studies of the Precipitation of Copper Under Neutron Irradiation in An Fe-1.3Wt%Cu Alloy / A.C. Nicol, M.L. Jenkins, M.A. Kirk // MRS Online proceedings. — 1998. — V. 540. — P. 409.
54. Effects of proton irradiation on nanocluster precipitation in ferritic steel containing fcc alloying additions / Z.W. Zhang, C.T. Liu, X.L. Wang, M.K. Miller, D. Mab, G. Chen, J.R. Williams, B.A. Chin // Acta Materialia. — 2012. — V. 60. — P. 3034–3046.
55. Radiguet, B. Understanding of copper precipitation under electron or ion irradiations in FeCu0.1 wt% ferritic alloy by combination of experiments and modeling / B. Radiguet, A. Barbu, P. Pareige // Journal of Nuclear Materials. — 2007. — V. 360. — P. 104–117.
56. Miller, M.K. Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data / M.K. Miller, B.D. Wirth, G.R. Odette // Materials Science and Engineering. — 2003. — V. A353. — P. 133–139.
57. Odette, G. R. Predictive reactor pressure vessel steel irradiation embrittlement models: Issues and opportunities / G. R. Odette, R. K. Nanstad // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. — 2009. — V. 61, I. 7, — P. 17–23.
58. Bacon, D.J. Dislocation–obstacle interactions at the atomic level / D.J. Bacon, Y.N. Osetsky, D. Rodney // Dislocations in Solids. — 2009. — V.15. — P. 1–90.
59. Sokolov, M.A. Fracture toughness and atom probe characterization of a highly embrittled RPV weld / M.A. Sokolov, R.K. Nanstad, M.K. Miller // Journal of ASTM international. — 2004. — V. 1, № 9. — P. 123–137.
60. Atom probe tomography characterization of radiation-sensitive KS-01 weld / M.K. Miller, K.F. Russell, M.A. Sokolov, R.K. Nanstad // Journal of Nuclear Materials. — 2003. — V. 320, I. 3. — P. 177–183.
61. Microstructural changes in a Russian-type reactor weld material after neutron irradiation, post-irradiation annealing and re-irradiation studied by atom probe

- tomography and positron annihilation spectroscopy / A. Kuramoto, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, M. Hasegawa, M. Valo // *Acta Materialia*. — 2013. — V. 61. — P. 5236–5246.
62. Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe / M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige and G. Covarel // *Philosophical Magazine*. — 2005. — V. 85, № 20. — P. 2197–2210.
63. Salje, G. The diffusion and solubility of copper in iron / G. Salje, M. Feller-Kniepmeier // *Journal of applied physics*. — 1977. — V. 48, № 5. — P. 1833–1839.
64. *The Electron Microprobe* / edited by T.D. McKinley, K.J. Heinrich and D.B. Witty. — New York: Wiley. — 1966. — P. 525.
65. Miller, M.K. Atom probe characterization of copper solubility in the Midland weld after neutron irradiation and thermal annealing / M.K Miller, K.F Russell // *Journal of Nuclear Materials*. — 1997. — V. 250, I. 2–3. — P. 223–228.
66. Atom probe characterization of the microstructure of nuclear pressure surveillance materials after neutron irradiation and after annealing treatments / P. Pareige, R.E. Stoller, K.F. Russell, M.K Miller // *Journal of Nuclear Materials*. — 1997. — V. 249. — P. 165–174.
67. Atom Probe Tomography Characterization of the Solute Distributions in a Neutron-Irradiated and Annealed Pressure Vessel Steel Weld / M.K. Miller, K.F. Russell, R.E. Stoller, P. Pareige. — NUREG/CR-6629. — 2000. — P. 13
68. The effects of irradiation, annealing and reirradiation on RPV steels / M.K. Miller, R.K. Nanstad, M.A. Sokolov, K.F. Russell // *Journal of Nuclear Materials*. — 2006. — V. 351, I. 1–3. — P. 216–222.
69. Effects of chemical composition and dose on microstructure evolution and hardening of neutron-irradiated reactor pressure vessel steels / T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama, K. Onizawa // *Journal of Nuclear Materials*. — 2010. — V. 402. — P. 93–101.

70. Effects of post-irradiation annealing and re-irradiation on microstructure in surveillance test specimens of the Loviisa-1 reactor studied by atom probe tomography and positron annihilation / T. Toyama, A. Kuramoto, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, Y. Shimizu, Y. Matsukawa, M. Hasegawa, M. Valo // *Journal of Nuclear Materials*. — 2014. — V. 449, I. 1–3. — P. 207–212.
71. Bonnya, G. On the α - α' miscibility gap of Fe–Cr alloys / G. Bonnya, D. Terentyev, L. Malerba // *Scripta Materialia*. — 2008. — V. 59, I. 11. — P. 1193–1196.
72. Decomposition kinetics of Fe–Cr solid solutions during thermal aging / E. Martínez, O. Senninger, C. Fu, F. Soisson // *Phys. Rev. B*. — 2012. — V. 86. — 224109.
73. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe–Cr System / W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2010. — V. 35. — P. 125–152.
74. A SANS investigation of the irradiation-enhanced α - α' phases separation in 7–12 Cr martensitic steels / M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion // *Journal of Nuclear Materials*. — 2003. — V. 312, I. 2–3. — P. 236–248.
75. The 475 °C embrittlement in Fe–20Cr and Fe–20Cr–X ($X^{1/4}$ Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography / P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist // *Materials Science & Engineering*. — 2013. — A574. — P. 123–129.
76. Atom probe study of irradiation-enhanced α' precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr model alloys / W. Chen, Y. Miao, Y. Wub, C.A. Tomchik, K. Mo, J. Gan, M.A. Okuniewski, S.A. Maloy, J.F. Stubbins // *Journal of Nuclear Materials*. — 2015. — V. 462. — P. 242–249.
77. Present development status of EUROFER and ODS–EUROFER for application in blanket concepts / R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.–A. F. Tavassoli, C. Cayron, A.–M. Lancha, P. Fernandez, N. Baluc, R. Schäublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J.W. Rensman, B.v.d. Schaaf, E. Lucon, W. Dietz // *Fusion Engineering and Design*. — 2005. — V. 75–79. — P. 989–996.

78. Исследование наномасштабного состояния ферритно-мартенситной стали ЭК–181 после различных термических обработок / С.В. Рогожкин, Н.А. Искандаров, А.А. Алеев, А.Г. Залужный, А.А. Никитин, М.В. Леонтьева–Смирнова, Е.М. Можанов // Перспективные материалы. — 2011. — № 5. — с. 29–36.
79. Особенности микроструктуры ферритно-мартенситной (12% Cr) стали ЭК–181 после термообработок по разным режимам / А.Н. Тюменцев, В.М. Чернов, М.В. Леонтьева–Смирнова, Е.Г. Астафурова, Н.А. Шевяко, И.Ю. Литовченко // Журнал технической физики. — 2012. — Т. 82, вып. 1. — С. 52–58.
80. Investigation of microstructural evolution under neutron irradiation in Eurofer97 steel by means of small-angle neutron scattering / R. Coppola, R. Lindau, R.P. May, A. Moslang, M. Valli // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — V. 386–388. — P. 195–198.
81. Effect of helium on tensile properties and microstructure in 9%Cr–WVTa–steel after neutron irradiation up to 15 dpa between 250 and 450 °C / E. Materna-Morris, A. Moslang, R. Rolli, H.–C. Schneider // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — V. 386–388. — P. 422–425.
82. Effect of 16.3 dpa neutron irradiation on fatigue lifetime of the RAFM steel EUROFER97 / E. Materna-Morris, A. Moslang, R. Rolli, H.–C. Schneider // Fusion Engineering and Design. — 2011. — V. 86. — P. 2607–2610.
83. Weiss, O.J. Quantative TEM investigations on EUROFER97 irradiated up to 32 dpa / O.J. Weiss, E. Gaganidze, J. Aktaa // Advances in Science and Technology. — 2010. — V. 73. — P. 118–123.
84. Micromechanics of Ti–10V–2Fe–3Al: In situ synchrotron characterisation and modeling / S.L. Raghunathan, A.M. Stapleton, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye // Acta Materialia. — 2007. — V. 55, I. 20. — P. 6861–6872.
85. Influence of thermomechanical processing on microstructural evolution in near- α alloy IMI834 / P. Wanjara, M. Jahazi, H. Monajati, S. Yue // Mater. Sci. Eng. — 2006. — A 416. — P. 300–311.

86. The effect of long-term high temperature exposure on the structure and properties of the titanium alloy Ti 5331S / A.P. Woodfield, P.J. Postans, M.H. Loretto, R.E. Smallman // *Acta Metall.* — 1988. — V. 36(3). — P. 507–515.
87. Deformation processing in superplastic regime-production of aircraft engine compressor discs out of titanium alloys / M. Somani, R. Sundaresan, O. Kaibyshev, A. Ermachenko // *Mater. Sci. Eng.* — 1998. — A243. — P. 134–139.
88. Optimal selection and control for precipitation of α_2 phase in near α high temperature Ti alloys during aging treatment / J. Zhang, Q. Wang, Y. Liu, L. Li, D. Li. // *Journal of Materials Science and Technology.* — 2004. — V. 20. — P. 574–576.
89. Precipitation of the ordered α_2 phase in a near- α titanium alloy / A. Radecka, J. Coakley, V.A. Vorontsov, T.L.Martin, P.A.J. Bagot, M.P.Moody, D. Rugg, D. Dye // *Scripta Materialia.* — 2016. — V. 117. — P. 81–85.
90. Boyer, R.R. The Use of β Titanium Alloys in the Aerospace Industry / R.R. Boyer, R.D. Briggs // *Journal of Materials Engineering and Performance.* — 2005. — V. 14. — P. 681–685.
91. Micromechanics of Ti–10V–2Fe–3Al: In Situ Synchrotron Characterisation and Modelling / S.L. Raghunathan, A.M. Stapleton, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye. // *Acta Mater.* — 2007. — V. 55. — P. 6861–6872.
92. Precipitation processes in the Beta-Titanium alloy Ti–Al–5Mo–5V–3Cr / J. Coakley, V.A. Vorontsov, N.G. Jones, A. Radecka, P.A.J. Bagot, K.C. Littrell, R.K. Heenan, F. Hu, A.P. Magyar, D.C. Bell, D. Dye // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2015. — V. 646. — P. 946–953.
93. Precipitation of the α -phase in an ultrafine grained beta-titanium alloy processed by severe plastic deformation / T. Li, D. Kent, G. Sha, M.S. Dargusch, J.M.Cairney // *Materials Science & Engineering.* — 2014. — A605. — P. 144–150.
94. Thermal stability of an ultrafine grain β -Ti alloy / D. Kent, W.L. Xiao, G. Wang, Z. Yu, M.S. Dargusch // *Material Science and Engineering.* — 2012. — A556. — P. 582–587.

95. Титановые сплавы для корпусов атомных реакторов малой и средней мощности / А.С. Орыщенко, И. В. Горынин, В. П. Леонов, И.А. Счастливая // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 2(78). — С. 199–210.
96. Tähtinen, S. Effect of displacement dose and irradiation temperature on tensile and fracture toughness properties of titanium alloys / S. Tähtinen, P. Moilanen, B.N. Singh // Journal of Nuclear Materials. — 2007. — V. 367–370. — P. 627–632.
97. Material characterization and selection for the international research project “PRIMAVERA” / A. Chernobaeva, Y. Shtrombach, A. Kryukov, D. Erak, P. Platonov, Y. Nikolaev, E. Krasikov, L. debarberis, Yu. Kohopaa, M. Valo, S. Vodenicharov // International Journal of Pressure Vessel and Piping. — 2007. — V. 84. — P. 151–158.
98. Орыщенко, А.С. Малоактивируемые радиационно-стойкие титановые сплавы для корпусов атомных реакторов малой мощности / А.С. Орыщенко, В.П. Леонов, И.А. Счастливая // Титан. — 2015. — № 2(47). — С. 25–30.
99. Impact property degradation of ferritic/martensitic steels after the fast reactor irradiation “ARBOR 1” / C. Petersen, A. Povstyanko, V. Prokhorov, A. Fedoseev, O. Makarov, B. Dafferner // Journal of Nuclear Materials. — 2007. — V. 544. — P. 367–370.
100. ИТЕР MEVVA ion beam for reactor material investigation / T. Kulevoy, R. Kuibeda, G. Kropachev, A. Kozlov, B. Chalyh, A. Aleev, A. Fertman, A. Nikitin, S. Rogozhkin // Review of Scientific Instruments. — 2010. — V. 81(2). — 02B906.
101. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure / R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2013. — V. 310. — P. 75–80.
102. Yamaguchi, Y. The study of quantitiveness in atom probe analysis of alloying elements in steel / Y. Yamaguchi, J. Takahashi, K. Kawakami // Ultramicroscopy. — 2009. — V. 109. — P. 541–544.
103. Atom probe tomography of reactor pressure vessel steels: An analysis of data integrity / J.M. Hyde, M.G. Burke, B. Gault, D.Wf. Saxey, P. Styman, K.B. Wilford, T.J. Williams // Ultramicroscopy. — 2011. — V. 111. — P. 676–682.

104. Kinetic of solute clustering in neutron irradiated ferritic model alloys and a French pressure vessel steel investigated by atom probe tomography / E. Meslin, B. Radiguet, P. Pareige, A. Barbu // *Journal of Nuclear Materials*. — 2010. — V. 399. — P. 137–145.
105. Philippe, T. Clustering and pair correlation function in atom probe tomography / T. Philippe, S. Duguay, D. Blavette // *Ultramicroscopy*. — 2010. — V. 110. — P. 862–865.
106. De Geuser, F. 3D atom probe study of solute atoms clustering during natural ageing and pre-ageing of an Al-Mg-Si alloy / F. De Geuser, W. Lefebvre, D. Blavette // *Philosophical Magazine Letters*. — 2006. — V. 86, I. 4. — P. 227–234.
107. Miller, M.K. Embrittlement of RPV steels: An atom probe tomography perspective / M.K. Miller, K.F. Russell // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 371. — P. 145–160.
108. Ion irradiation induced solute clustering in steel: A 3D nanoanalysis with the tomographic atom-probe / P. Pareige, F Perocheau, P. Auger, S. Jumel, H. Bernas // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. — 2001. — V. 178. — P. 233–236.
109. Радиационное охрупчивание корпусных сталей в рамках программы управления ресурсом АЭС / Л. Дебарберис, Ф. Севини, Б. Акоста, С. Пирфо, М. Биет, Х. Вайсхепл, К. Торронен, А. Крюков, М. Вало // *Проблемы прочности*. — 2004. — № 1. — С. 23–29.
110. The Effect of Post-Irradiation Annealing on VVER-440 RPV Materials Mechanical Properties and Nano-Structure Under Re-Irradiation / S. Rogozkin, A. Chernobaeva, A. Nikitin, A. Aleev, A. Zaluzhnyi, D. Erak, Ya. Shtrombakh, O. Zabusov, L. Debarberis, A. Zeman // *Proceedings of PVP2009, 2009 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference*. Prague, Czech Republic. — 2009. — PVP2009–78128. — P. 1–10.
111. Integrated analysis of WVER-440 RPV weld re-embrittlement after annealing / A. Kryukov, L. Debarberis, A. Ballesteros, V. Krsjak, R. Burcl, S.V. Rogozhkin, A.A. Nikitin, A.A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi, V.I. Grafutin, O. Ilyukhina, Yu. V.

- Funtikov, A. Zeman // *Journal of Nuclear Materials*. — 2012. — V. 429. — P. 190–200.
112. Microstructure response of WWER-440 reactor pressure vessel weld material after irradiation and annealing treatment / A. Zeman, A. Chernobaeva, V. Grafutin, S. Rogozhkin, L. Debarberis, A. Ballesteros, D. Erak, A. Nikitin // *ASTM Special Technical Papers*. — 2013. — V. 1547 STP. — P. 85–108.
113. Исследование тонкой структуры материала сварного шва с высоким содержанием фосфора корпуса реактора ВВЭР–440 после облучения, отжига и повторного облучения / С.В. Рогожкин, Никитин А.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Чернобаева А.А., Ерак Д.Ю., Штромбах Я.И., Забусов О.О. // *Ядерная физика и инжиниринг*. — 2013. — Т. 4. — С. 73–82.
114. Platonov, P.A. Radiation embrittlement kinetics of the first generation of VVER-440 RVPs after post-irradiation annealing / P.A. Platonov, Yu.A. Nikolaev, Ya.I. Shtrombakh // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. — 2002. — V. 79. — P. 643–648.
115. Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys / M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Laurenzelli, C.H. de Novion // *Journal of Nuclear Materials*. — 1997. — V. 245. — P. 224–237.
116. Odette, G.R. Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement / G.R. Odette, G.E. Lucas // *Radiat. Eff. Def. Solids*. — 1998. — V. 144. — P. 189.
117. Transformations During Irradiation / G. Martin, R. Cauvin, A. Barbu, in: F. Dolfi (Ed.). — 1983. — P. 47.
118. Radiation enhanced copper clustering processes in Fe–Cu alloys during electron and ion irradiations as measured by electrical resistivity / S. Ishino, Y. Chimi Bagiyono, T. Tobita, N. Ishikawa, M. Suzuki, A. Iwabase // *Journal of Nuclear Materials*. — 2003. — V. 323. — P. 354–359.
119. Рогожкин, С.В. Расчет скорости зарождения предвыделений в конструкционных материалах под воздействием каскадообразующего

- облучения / С.В. Рогожкин, А.А. Никитин, Ю.Н. Девятко // Препринт ИТЭФ № 9–17. — Москва. — 2017. — С. 27.
120. Мезоскопическая модель каскадов атом-атомных соударений / Ю.Н. Девятко, В.М. Чернов, А.А. Плясов, С.В. Рогожкин // Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы. — 2004. — Вып. 1(62). — С. 288–298.
121. Характеристики повреждающей дозы в металлах и конструкционных материалах при облучении в активной зоне реакторов БН и ВВЭР / В. А. Печенкин, К. Г. Чернов, А. В. Моисеев, В. А. Елисеев, Ю. В. Конобеев // Ядерная физика и инжиниринг. — 2013. — Т. 4, № 3. — С. 262–272.
122. Hardening and microstructural evolution in A533B steels under neutron irradiation and a direct comparison with electron irradiation / K. Fujii, H. Nakata, K. Fukuya, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie // Journal of Nuclear Materials. — 2010. — V. 400. — P. 46-55.
123. Effects of chemical composition and dose on microstructure evolution and hardening of neutron-irradiated reactor pressure vessel steels / T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama, K. Onizawa // Journal of Nuclear Materials. — 2010. — V. 402. — P. 93-101.
124. Леонов В.П., Счастливая И.А., Рогожкин С.В., Никитин А.А., Орлов Н.Н., Козодаев М.А., Васильев А.А., Орехов А.С. Исследование наноструктуры опытного титанового сплава композиции Ti–5Al–4V–2Zr // Вопросы материаловедения. — 2016. — Т. 87. — № 3. — С. 32–49.
125. Корнилов, И.И. Титан / И.И. Корнилов. — М.: Издательство Наука. — 1975. — С. 64–65.
126. Microstructure of Ti–5Al–4V–2Zr Alloy in the Initial Condition and after Irradiation with Titanium Ions / S.V. Rogozhkin, A.A. Nikitin, N.N. Orlov, T.V. Kulevoy, P.A. Fedin, O.A. Korchuganova, M.A. Kozodaev, A.L. Vasiliev, A.S. Orekhov, N.N. Kolobylna, V.P. Leonov, I.A. Schastlivaya // Inorganic Materials: Applied Research. — 2017. — V. 8, № 2. — P. 279–285.

127. The ARBOR irradiation project / C. Petersen, V. Shamardin, A. Fedoseev, G. Shimansky, V. Efimov, J. Rensman // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307-311. — P. 1655–1659.
128. Исследование влияния тяжелоионного облучения на наноструктуру перспективных материалов ядерных энергетических установок / С.В. Рогожкин, А.А. Алеев, А.Г. Залужный, Р.П. Куйбида, Т.В. Кулевой, А.А. Никитин, Н.Н. Орлов, Б.Б. Чалых, В.Б. Шишмарев // *Физика металлов и металловедение*. — 2012. — Т. 113, № 2. — С. 212–224.
129. Atom probe study of radiation induced precipitates in Eurofer97 ferritic–martensitic steel irradiated in BOR-60 reactor / S.V. Rogozhkin, A.A. Nikitin, A.A. Aleev, A.B. Germanov, A.G. Zaluzhnyi // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2013. — V. 4. — № 2. — P. 112–118.
130. Evolution of microstructure in advanced ferritic-martensitic steels under irradiation: the origin of low temperature radiation embrittlement / S. Rogozhkin, A. Nikitin, N. Orlov, A. Bogachev, O. Korchuganova, A. Aleev, A. Zaluzhnyi, T. Kulevoy, R. Lindau, A. Möslang., P. Vladimirov // *MRS Advances*. — 2017. — V. 8. — P. 1143–1155.
131. Исследование начальной стадии распада твердого раствора 9%-хромистой ферритно-мартенситной стали под действием ионного облучения / С.В. Рогожкин, А.А. Никитин, Т.В. Кулевой, А.А. Алеев, А.Г. Залужный, М.А. Козодаев, Р.П. Куйбида, Б.Б. Чалых, А.Л. Ситников, С.Л. Андрианов // *Ядерная физика и инжиниринг*. — 2014. — Т.5. — № 7. — С. 663–670.