

УДК620.187:621.039.531

## Анализ радиационного растворения дуо-частиц феррито-мартенситных сталей

В.Н. Воеводин, Б.А. Шиляев, Ю.Э. Куприянова, Н.Н. Пилипенко

*Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина*

Дисперсно-упрочненные оксидами сверх размерных элементов феррито- мартенситные сплавы, полученные методом механического сплавления (МА/ОДС) являются привлекательными для использования в ядерных реакторах деления и синтеза. Возможное увеличение времени жизни элементов структуры ядерных установок из сталей этого класса связано с радиационной стабильностью их микроструктуры в потоках нейтронов высокой энергии. Эволюция свойств таких сталей связана с радиационным растворением ДУО- частиц, изменением размерного объемного фактора атомов этих частиц в ядерных реакциях трансмутации под воздействием нейтронов, внедрением выбитых атомов из ДУО- частиц в матрицу стали и образования вторичных радиационных стоков.

**Ключевые слова:** феррито- мартенситные сплавы, оксиды, нейтрон, радиационная стабильность.

Дисперсійно-зміцнені оксидами над розмірних елементів ферито- мартенситні сплави, що отримані методом механічної сплавки (МА/ОДС) є привабливими для використання в ядерних реакторах ділення й синтезу. Можливе збільшення часу життя елементів структури ядерних установок зі сталей цього класу пов'язане з радіаційною стабільністю їхньої микроструктури в потоках нейтронів високої енергії. Еволюція властивостей таких сталей пов'язана з радіаційним розчиненням ДЗО-часток, зміною розмірного об'ємного фактора атомів цих часток у ядерних реакціях трансмутації під впливом нейтронів, впровадженням вибитих атомів з ДЗО- часток у матрицю сталі й утворення вторинних радіаційних стоків

**Ключові слова:** ферито – мартенситні сплави, оксиди, нейтрон, радіаційна стабільність.

Oxide dispersive-strengthened over sized elements of the ferritic/martensitic alloys gained by a technology of a mechanical alloy (MA/ODS) are attractive to use in fusion and fission nuclear reactors. The possible magnification of a lifetime of devices of structure of nuclear equipments from this class steels is related to radioactive stability of their microstructure in streams of neutrons of high energy. Evolution of properties such steels is related to radioactive dissolution of ODS - particles, change of the dimensional volumetric factor of atoms of these particles in nuclear reactions of transmutations under action of neutrons, introduction of the beaten out atoms from ДУО-particles in a matrix of steel and formation of secondary radioactive sinks.

**Keywords:** ferritic / magnetic alloys, oxides, neutron, radioactive stability.

### Введение

В настоящее время широко и интенсивно исследуются дисперсионно-упрочненные оксидами (ДУО) сверхразмерных атомов стали феррито-мартенситного (Ф-М) класса, наиболее вероятных кандидатов для элементов конструкций радиационно-напряженных узлов перспективных ядерно-энергетических технологий.

Для подавления сегрегации различных элементов на границах зерен и образования выделений второй фазы феррито-мартенситные стали легируют элементами, атомы которых имеют более высокий объемный размерный фактор  $V_{sf}$  (size factor) по сравнению с размерным фактором базовых элементов матрицы. Для этого обычно используются Ti, V, Nb, Zr, Y, Hf, Ta, W. Добавки Hf и Y оказались наиболее эффективными для подавления обеднения хромом твердого раствора замещения феррито-мартенситных

сталей с образованием  $\alpha'$ - фазы [1].

Рассеянные мелкие частицы оксидов сверхразмерных атомов усиливают сопротивление феррито-мартенситных сталей вакансионному набуханию. Эти частицы способствуют повышению рабочей температуры и улучшают теплопроводность.

В связи с особой важностью величин концентрации и размерных параметров оксидных частиц, вводимых методом механического сплавления (МА) в феррито-мартенситные стали, проведен анализ поведения этих элементов в потоке нейтронов высоких энергий 14 МэВ.

### Радиационное растворение ДУО-частиц и профили внедрения в матрицу атомов-продуктов растворения

Ядерные реакции трансмутации и радиационное повреждение с образованием смещенных атомов

приводят к размытию границ раздела матрица/оксид и возникновению переходного слоя взаимных внедрений атомов-продуктов этих процессов в матрицу и оксидную частицу.

Ширина переходной зоны зависит от энергий, переданных атомам в процессах взаимодействия с нейтронами. Радиационное растворение оксидных частиц приводит к уменьшению их размера, образованию и увеличению размера переходной зоны и зависит от дозы облучения.

Размер переходной зоны зависит от энергетического распределения потока атомов-продуктов, покидающих оксидную частицу, и от ее размера.

Распределения атомов, входящих в состав дисперсионно-упрочняющих частиц, за их пределами в основном материале сталей (в матрице) рассчитываются методом математического моделирования, используя имитации методом Монте-Карло. Программа Монте-Карло генерирует точку упругого или неупругого взаимодействия нейтронов с атомами внутри дисперсионно-упрочняющей частицы, которое реализуется с заданной вероятностью, определяемой соответствующими сечениями ядерных реакций. Последующее прослеживание траектории атома-продукта ядерного взаимодействия в материале частицы учитывает ионизационные потери их энергии и позволяет определить энергетический спектр атомов-продуктов на поверхности оксидной частицы и направление вылета (угловое распределение атомов-продуктов, покидающих оксидную частицу).

Расчетами установлено, что угловое распределение атомов, покидающих оксидную частицу, подчиняется закону косинуса. Вероятность выхода «Q» атомов-продуктов взаимодействия с нейтронами за пределы объема оксидной частицы пропорциональна отношению их полного пробега «Λ» в материале оксидной частицы к ее радиусу «R»:

$$Q = 3\Lambda / 4R \quad (1)$$

и практически совпадает с рассчитанной из геометрических соотношений в полумикроскопическом подходе [2].

На рис.1. представлено сравнение вероятностей выхода атома иттрия из частиц  $Y_2O_3$  размером 1 мкм в радиационных условиях реактора деления и первой стенки термоядерного реактора.

Основным процессом передачи энергии атомам  $Y_2O_3$  является упругое рассеяние нейтронов, которое формирует энергетический спектр первично-выбитых атомов (ПВА) в диапазоне энергий, приводящих в процессе многократных последовательных столкновений с атомами среды к радиационному повреждению с конкретной радиационной микроструктурой.

Выход атомов-продуктов взаимодействия с нейтронами из оксидной частицы зависит не только от длины их пробега в материале частицы, но и от

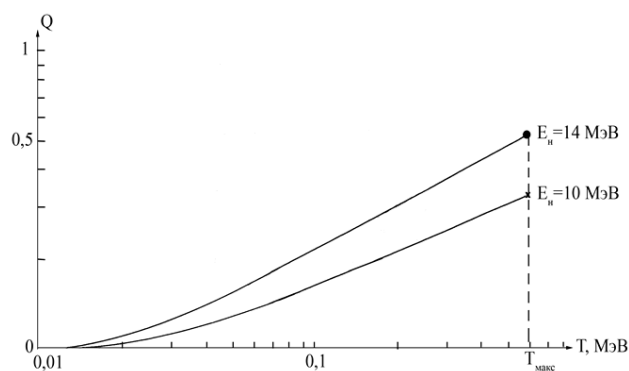


Рис.1. Вероятность выхода атома иттрия из оксидной частицы  $Y_2O_3$  в зависимости от переданной атому энергии  $T$  при упругом рассеянии нейтронов спектра деления (ядерный реактор) и первой стенки термоядерного реактора  $T(d,n)$  ( $E_n = 14$  МэВ). Зависимости отнормированы по максимально переданной энергии

геометрического положения точки взаимодействия внутри объема частицы и направления его движения, которое генерируется методом Монте-Карло.

Атомы с пробегом, не достигающим границ оксидной частицы в направлении своего движения, не могут покинуть ее объема.

Зависимость вероятности «Q» выхода атома – продукта взаимодействия с нейтронами от размера оксидной частицы приведена на рис.2. Кривые этого рисунка соответствуют  $T_{max}$  – максимальной переданной нейтронами энергии атому иттрия частицы  $Y_2O_3$  в радиационных условиях реактора деления и первой стенки термоядерного реактора ( $E_n = 14$  МэВ) и ограничивают сверху величины вероятностей Q для более низких энергий ПВА этих ядерно-энергетических установок (ЯЭУ).

Профиль внедрения ВН атомов иттрия из частиц  $Y_2O_3$  рассчитывается в соответствии с выражением:

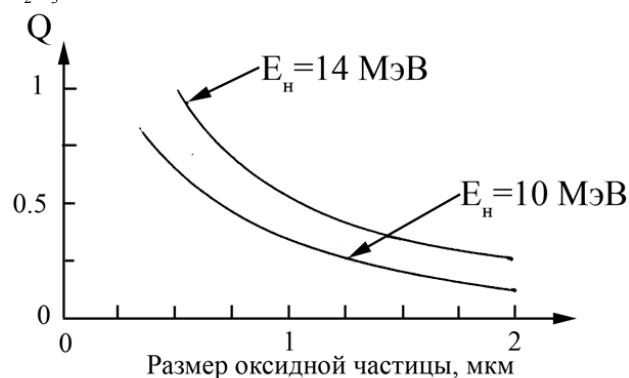


Рис.2. Зависимость вероятности выхода Q атома-продукта взаимодействия с нейтронами от размера оксидной частицы  $Y_2O_3$  (реактор деления и первая стенка термоядерного реактора  $T(d,n)$ ,  $E_n = 14$  МэВ)

$$BH = \frac{CM \cdot Q}{\left(1 + X/R\right)^2} \quad (2)$$

где СМ- спектральное распределение атомов иттрия в оксидной частице  $Y_2O_3$ , Q(T)- вероятность выхода частиц иттрия с энергией T из сферического объема частиц  $Y_2O_3$  с радиусом R; X - текущая координата поля внедрения частиц иттрия в матрицу МА Ф-М стали, отсчитываемая от границы раздела поверхности частиц  $Y_2O_3$  и матрицы (рис.3, рис.4.)

В зависимости от размера частиц и их концентрации (что определяет среднее расстояние между оксидными частицами в сталях МА Ф-М класса) возможны два принципиально различных профиля внедрения атомов-продуктов в матрицу стали (рис.5).

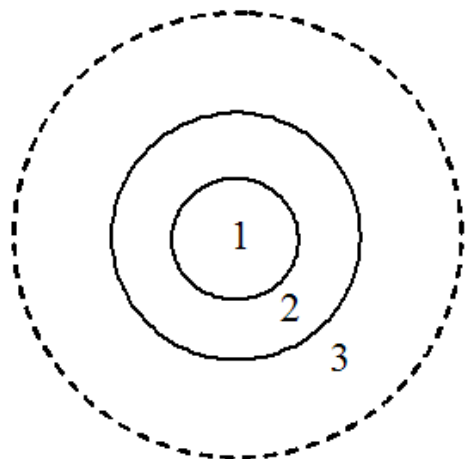


Рис.3. Схема расчета полей внедрения атомов оксидных частиц в матрицу МА Ф-М сталей: 1- область частицы, из которой атомы-продукты взаимодействия с нейтронами не достигают поверхности оксидных частиц, 2- область оксидной частицы, из которой продукты реакции проникают в матрицу стали, 3 – область матрицы, в которую внедряют атомы – продукты взаимодействия оксидной частицы с нейтронами

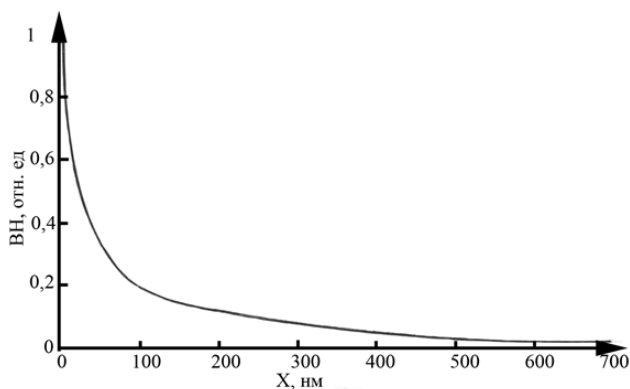


Рис.4. Поле распределения внедренных атомов иттрия вокруг сферической оксидной частицы  $Y_2O_3$  с размером 1 мкм

В случае А происходит перекрытие зон внедрения между отдельными оксидными частицами, в случае Б – зоны внедрения атомов-продуктов реакций из оксидных частиц пространственно разделены.

В случае А возникает вопрос о степени

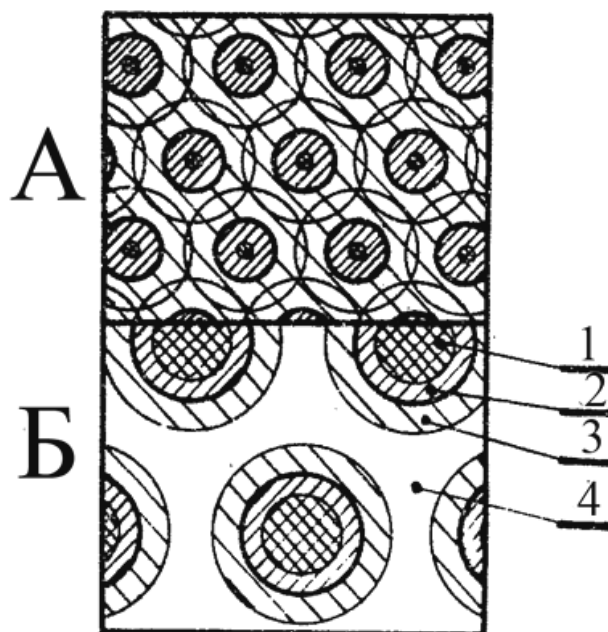


Рис.5. Схема профиля внедрения атомов-продуктов в матрицу стали:

А- перекрытие зон внедрения,

Б - зоны внедрения пространственно разделены

растворимости атомов иттрия в Ф-М стали возможности их диффузии и образования вторичных выделений иттрия.

Кроме того, возникает вопрос о размере оксидных частиц при создании сталей МА Ф-М класса, которые нужно формировать для технологии механического сплавления (МА) для конкретных радиационных условий, и средней концентрации этих частиц в матрице Ф-М стали.

### Изменение объемного размерного фактора сверх размерных атомов ДУО- частиц при из трансмутации в потоке нейтронов

Анализ схем последовательных взаимных превращений легирующих элементов **Ti, V, Nb, Zr, Y, Hf, Ta, W** в стационарном потоке нейтронов с энергией  $E_n > 14$  МэВ обнаруживает, что в ядерных реакциях трансмутации они превращаются в элементы с меньшим атомным весом **A** и зарядом **Z**, которые отличаются по величине объемного размерного фактора  $V_{sf}$  от атомов исходных материнских элементов.

Продукты ядерных реакций нейтронов с иттрием, - стронций, рубидий, криптон по величине  $V_{sf}$  превышают материнский элемент в 2...3 раза и изменяются следующим образом: **Y**→**Sr**→**Rb**→**Kr**/ **196%**→**390%**→**617%**→**300%** (рис. 7).

Продукты ядерных реакций нейтронов с гафнием – лутеций, иттербий, тулий, в 1,5 раза превышают величину  $V_{sf}$  для исходного в этой цепочке превращений гафния: **Hf**→**Lu**→**Yb**→**Tm**/

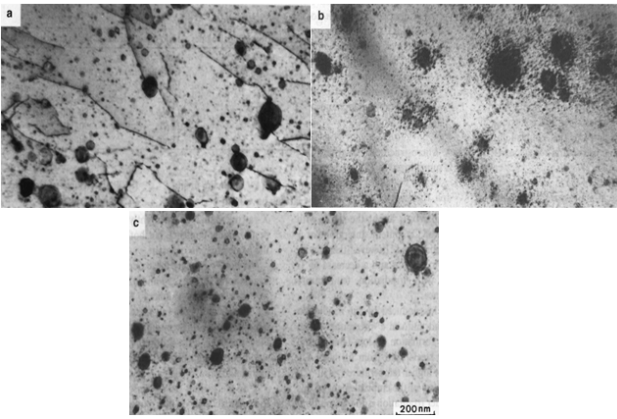


Рис. 6. Оксидные частицы в стали DY ODS:

а) до облучения, б) после облучения при 532°С и дозе = 78,8 сна, в) после облучения при 580°С и дозе 30,5 сна [ 3]

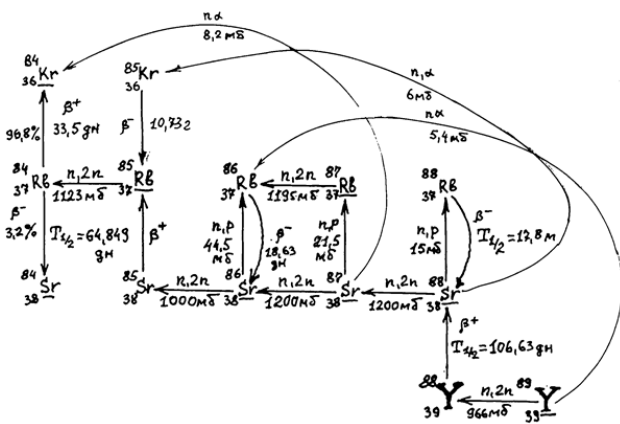


Рис. 7. Схема последовательных превращений атомов иттрия в потоке нейтронов ( $E_n=14\text{МэВ}$ ) в ядерных реакциях трансмутации

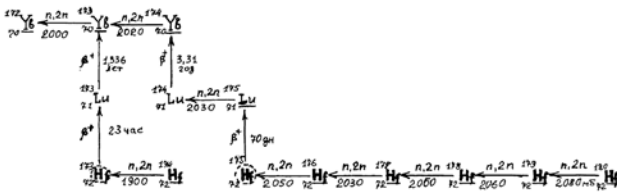


Рис. 8. Схема последовательных превращений атомов гафния в потоке нейтронов ( $E_n=14\text{МэВ}$ ) в ядерных реакциях трансмутации

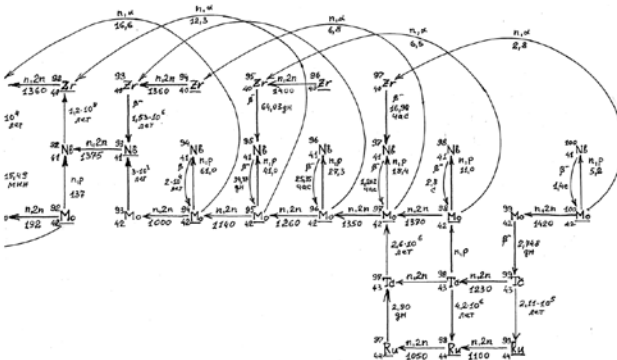


Рис. 9. Схема последовательных превращений атомов молибдена в потоке нейтронов ( $E_n=14\text{МэВ}$ ) в ядерных реакциях трансмутации

97%→163%→159%→163% (рис.8).

Атомы молибдена в ядерных реакциях трансмутации ( $n,2n$ ) и ( $n,\alpha$ ) образуют цепочку последовательных превращений  $Mo \rightarrow Tc \rightarrow Ru \rightarrow Nb \rightarrow Zr$ , в которой величина  $V_{sf}$  изменяется следующим образом: 26%→26%→15%→46%→97% (рис.9).

В этом случае не происходит значительного изменения величины  $V_{sf}$  особенно если интегральный поток нейтронов будет небольшим и процесс трансмутации молибдена не достигает ниобия и циркония.

Легирование ванадием и титаном при облучении нейтронами высоких энергий образует последовательность трансмутационных превращений с возрастанием величины  $V_{sf}$ :  $V \rightarrow Ti \rightarrow Sc \rightarrow Ca$  / 20%→56%→113%→282% .

Практически во всех случаях (рис. 7, 8, 9) в ядерных реакциях трансмутации из материнских элементов, входящих в упрочняющие ДУО частицы, образуются атомы, объемный размерный фактор которых превышает аналогичный для материнского элемента. Это позволяет надеяться, что радиационная стойкость МА Ф-М сталей не изменится в процессе облучения. Однако, необходимо оценить возможность процесса образования вторичных выделений в матрице Ф-М стали из радиационно-создаваемых атомов-трансмутантов и атомов, выбитых из ДУО-частиц, в процессе облучения нейтронами.

### Вторичные радиационные стоки атомов продуктов радиационного растворения ДУО-частиц

ДУО-частицы играют роль (или являются) источниками имплантации объема зерна МА Ф-М сталей ионами иттрия и кислорода. Обширные экспериментальные данные по имплантации различных тяжелых ионов в железо, никель, медь и их систематизация обнаружили, что имплантируемые ионы с объемным размерным фактором, превышающим > 20% размерный объемный фактор атома матрицы облучаемого материала, образуют метастабильный раствор замещения, не соответствующий правилу Юм-Розери (рис.11.) [5].

Зона образования метастабильных твердых растворов при имплантации тяжелых ионов значительно шире и для железа включает Sr (радиус атома 2,13 А), Yb (1,73 А), Tl (2,24 А), Se (2,00А) и др., объемные размерные факторы которых в  $\geq 1,5$  раза выше, чем у иттрия. Причиной этого является развитие каскадов смещений атомов матрицы при облучении, которое приводит к потере энергии атомами при столкновениях. Этот процесс при малых величинах кинетических энергий ( $\sim 10^3\text{эВ}$ ) превращается в коррелированные столкновения вдоль атомных рядов, приводящих к сфокусированным столкновениям с передачей всей кинетической энергии соседнему атому

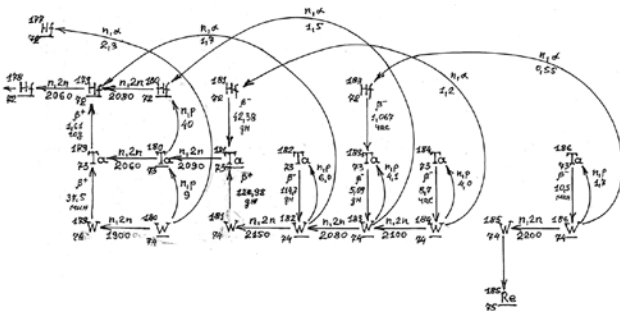


Рис. 10. Схема последовательных превращений атомов вольфрама в потоке нейтронов ( $E_n=14\text{МэВ}$ ) в ядерных реакциях трансмутации

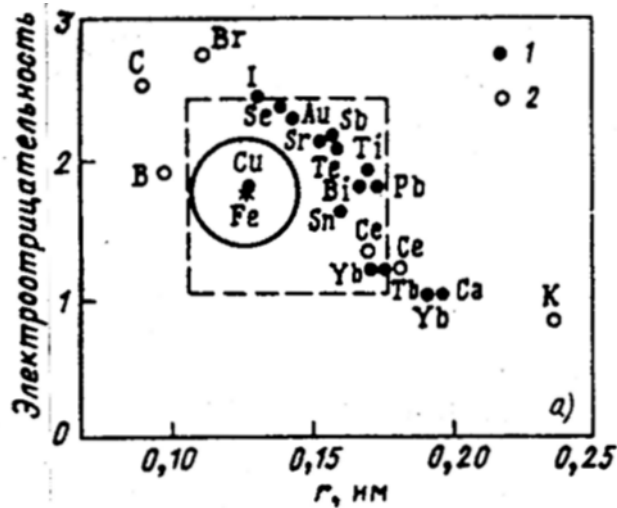


Рис.11. Диаграмма растворимости металлов в матрице железа:  
 окружность - классическое правило Юм-Розери;  
 штриховой прямоугольник – модификация правила Юм-Розери, учитывающая экспериментальные данные по имплантации; 1- замещающий элемент, не замещающий элемент.

ряда, занимая его положение практически с нулевой кинетической энергией, и определяется потенциальной энергией соседних атомов. В результате такого процесса образуется метастабильный раствор замещения из сверхразмерных атомов. Этот процесс зависит от геометрии кристаллической решетки матрицы сплава и взаимодействия между атомами. Пробеги для таких столкновений замещения всегда меньше, чем для переноса энергии. Учет температуры в таких процессах, приводящий к поперечным смещениям атомов кристаллической решетки (матрицы) в процессе тепловых колебаний, значительно уменьшает пробеги столкновений замещения.

Положение атомов сверхразмерных элементов (Y) в твердом растворе замещения приводит к изменению локальной плотности электронов атомов матрицы и атомов замещения, и деформации электронной структуры атомов. Различные величины электроотрицательности приводят к образованию ионной связи между атомами замещения (например, иттрием) и соседними атомами матрицы.

Пролонгированное облучение приводит к вторичным процессам смещений атомов иттрия из узлов кристаллической решетки матрицы и возможному образованию оксидов  $Y_2O_3$  и их выделениям в пространстве между ДУО - частицами. Это приводит к образованию стоков  $Y_2O_3$  второго поколения для точечных дефектов, что в какой-то мере компенсирует снижение исходной мощности стоков ДУО - частиц. Процесс компенсации убыли мощности исходных стоков ДУО - частиц радиационно-образованными стоками выделений  $Y_2O_3$  второго поколения зависит от динамики радиационного растворения ДУО - частиц, образования вторичных выделений, и определяется радиационными условиями эксплуатации материала, - скоростью набора дозы радиационного повреждения (сна/с) и температурой облучения.

### Заключение

Влияние облучения высокоэнергетическими частицами на МА/ОДС/Ф/М сталей еще недостаточно исследовано. Одной из задач является стабильность и эволюция дисперсионно-упрочненных частиц при облучении.

Для имитации процессов образования вторичных стоков необходимо использовать методы расчетов “Ab initio” [4], основанные на теории функциональной плотности электронной структуры атомов в молекулах и в твердом теле. Эта теория использует приближение локальной плотности однородного газа электронов и позволяет определить характер химической связи атомов (ковалентная или ионная), энергию образования и связи вакансий с атомами дисперсионной (или дисперсной) примеси, и т.д., что может привести к пониманию протекающих процессов.

1. Z. Lu, R.G. Faulkner, N. Sakaquchi, H. Kinoshita, H. Takahashi, P.E. J. Flewitt. Effect of hafnium on radiation-induced inter-granular segregation on ferritic steel // *JNM*. 2006, v. 351, p. 155-161.
2. Б.А. Шиляев, В.А. Ямницкий. Машинное моделирование углеродной матрицы поглотительного элемента // *ВАЯТ. Серия «Физика высоких энергий и атомного ядра»*. 1979, вып. 2(10), с. 13-20.
3. I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serrus, M.O. Ruault, O. Kaitasov, B. Jouffrey. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels // *JNM*. 2004, v. 335, p.311-321.
4. C. Domain. Ab initio modelling of defect properties with substitutional and interstitial elements in steels and Zr alloys // *JNM*. 2006, v. 351. p. 1-19.
5. Физическое металловедение, М.: «Мир». 1967, т.1, стр. 151-155.