

РОЛЬ ЛЕГИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАМИ С РАЗНЫМ АТОМНЫМ НЕ- СООТВЕТСТВИЕМ В РАЗВИТИИ МИКРОСТРУКТУРЫ В НИКЕЛЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

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

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучено развитие гелиевой пористости в бинарных сплавах никеля с элементами, имеющими разные размерные атомные несоответствия - от отрицательных ("подразмерные" элементы) до положительных ("надразмерные" элементы), облученных ионами He^+ при 650 °С. Показано, что "подразмерные" элементы замещения незначительно влияют на параметры образующихся при облучении пузырьков, в то время как элементы, имеющие большое положительное размерное соответствие с атомами никеля, существенно снижают размеры и увеличивают плотность пузырьков.

ВВЕДЕНИЕ

Гелий в конструкционных материалах ядерных реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов (ТЯР) играет значительную роль, вызывая деградацию их физико-механических свойств, изменяя кинетику зарождения пор и радиационного распухания, а в ТЯР при неблагоприятных условиях приводя также к радиационной эрозии поверхности конструктивных элементов первой стенки за счет ионной компоненты плазмы [1, 2]. Поэтому проблеме гелия в реакторных материалах посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, появились монографии (например, [3]). В этих работах были выявлены основные закономерности захвата, удержания и выделения внедренного или наработанного в материалах гелия; закономерности зарождения газовых пузырьков; рассматривались различные механизмы роста и миграции пузырьков в зависимости от условий облучения, послерадиационных отжигов, под воздействием внешних (растягивающие напряжения, циклирование температуры и напряжения) факторов и др. [4, 5].

Вместе с тем, наблюдается недостаток данных о роли легирующих элементов и структурно-фазового состояния в поведении гелия и развитии гелиевой пористости в материалах.

В настоящей работе в продолжение начатых ранее исследований [6-9] проведено изучение влияния различных элементов замещения с разным атомным несоответствием с никелем на характер формирования газовой пузырьковой структуры при высокотемпературном облучении ионами гелия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Изучены модельные сплавы на основе никеля, изготовленные на основе высокочистых компонентов, а также три промышленных стали и сплавы. Составы исследованных материалов приведены в таблице. Исходная термообработка: закалка в воду после выдержки образцов при 1100 °С в течение 1 ч в вакуумированных кварцевых ампулах с геттером.

Облучение образцов ионами He^+ с энергией 40

кэВ до дозы $5 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$ проведено при $T = 650 \text{ °С}$. Микроструктура облученных материалов изучена в электронном микроскопе JEM-2000EX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены типичные электронно-микроскопические снимки модельных и промышленных сталей и сплавов после ионного облучения (увеличение на всех снимках б-м одинаковое), а в таблице и на рис. 2-5 - параметры сформировавшихся пузырьков в зависимости от некоторых физических свойств легирующих элементов.

Как видно из представленных результатов, проследить четкую закономерность влияния легирующих элементов в модельных сплавах довольно сложно. Тем не менее можно отметить ряд особенностей. По сравнению с чистым никелем (таблица, рис. 1, 2):

1. Бериллий увеличивает размеры пузырьков (d_{\max} , \bar{d}) и распухание облученного объема (S), хотя практически не влияет на плотность пузырьков (ρ); увеличение содержания Be приводит к снижению всех трех параметров.

2. Кремний, незначительно изменяя d_{\max} и \bar{d} , увеличивает ρ и S , причем в пересыщенном твердом растворе последние параметры снижаются.

3. Молибден, вольфрам и алюминий значительно снижают \bar{d} и увеличивают ρ ; в сплавах Ni-9,8W и Ni-2,1Al в результате образования достаточно крупных пузырьков высокой плотности S выше, чем в других сплавах этих трех систем и никеле.

4. Тантал в Ni способствует образованию крупных пузырьков весьма малой плотности; последнее определяет низкую величину распухания. Увеличение концентрации Ta (пересыщенный твердый раствор) приводит к дальнейшему росту \bar{d} и снижению ρ .

5. Олово не используется в качестве легирующего элемента. Оно не растворяется в Ni при комнатной температуре и в закаленном сплаве присутствует в виде пересыщенного твердого раствора. В количестве 0,5 % Sn незначительно снижает \bar{d} и увели-

чивает ρ , практически не влияя на распухание.

6. Цирконий в количестве 0,2 % немного уменьшая \bar{d} , резко снижает ρ что приводит к существенному уменьшению распухания. Однако в пересыщенном твердом растворе (0,9 % Zr) значительно возрастает \bar{d} при практически неизменной ρ , что определяет большое распухание облученного слоя.

Характерным является то, что при данных усло-

виях облучения в сплавах наблюдаются две системы пузырьков: крупных, по которым измерены параметры пористости, и очень мелких высокой плотности ($d < 1$ нм, $\rho \sim 10^{24}$ м⁻³), которые не учитывались. На вклейке (см. рис. 1, ж) приведена электронно-микроскопическая картина, снятая при фокусировке на мельчайших пузырьках (underfocus); в центре микроснимка видны крупные пузырьки (не в фокусе).

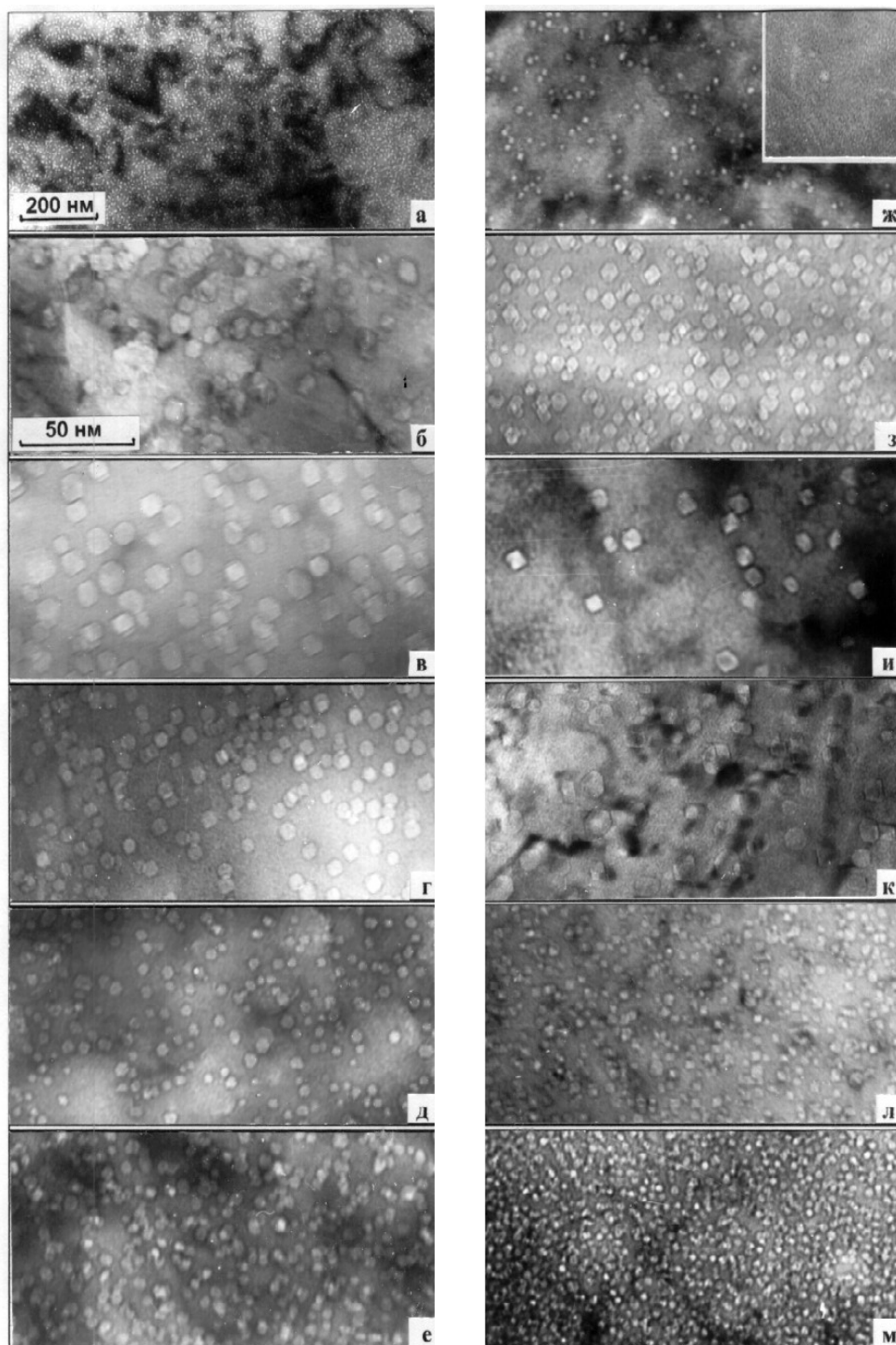


Рис. 1. Типичные снимки микроструктуры Ni (а, б; на а - общий вид пузырьков при небольшом увеличении в ПЭМ), сплавов никеля с 0,2Be (в), 2,6Si (г), 9,8Mo (д), 9,8W (е), 29,6W (ж), 2,1Al (з), 10,4Ta (и), 0,9Zr (к), сплава ХНМ (л) и стали ЧС-68 (м) после облучения ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы 5×10^{20} м⁻² при $T = 650$ °С

Таблица

Параметры гелиевых пузырьков* [d_{\max} - максимальный размер; \bar{d} - средний размер; ρ - объемная плотность; s - объемная доля пузырьков (распухание) в облученном слое] в бинарных сплавах никеля и промышленных сталях и сплавах, облученных ионами He^+ с энергией 40 кэВ до дозы $5 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$ при 650°C

Сплав**	d_{\max} , нм	\bar{d} , нм	ρ , 10^{22} м^{-3}	S , $10^{-1} \%$	Сплав**	d_{\max} , нм	\bar{d} , нм	ρ , 10^{22} м^{-3}	S , %
Ni-0,2Be	~ 14	8,8	$4,9 \pm 1,6$	$16,2 \pm 5,4$	Ni-2,1Al	~ 9	4,4	$12,2 \pm 4,0$	$6,8 \pm 2,3$
Ni-0,6Be	~ 13	7,1	$2,9 \pm 1,0$	$7,1 \pm 2,4$	Ni-1,7Ta	~ 13	4,4	$2,4 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,7$
Ni-2,6Si	~ 10	6,4	$9,0 \pm 3,0$	$13,1 \pm 4,4$	Ni-10,4Ta	~ 11	5,7	$1,2 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,6$
Ni-6,7Si	~ 10	6,3	$5,6 \pm 1,8$	$11,5 \pm 3,8$	Ni-0,5Sn	~ 13	4,7	$4,3 \pm 1,4$	$4,4 \pm 1,5$
Ni	~ 11	6,9	$3,7 \pm 1,3$	$3,7 \pm 1,2$	Ni-0,2Zr	~ 9	6,0	$0,7 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$
Ni-2,6Mo	~ 14	6,2	$4,0 \pm 1,3$	$3,5 \pm 1,2$	Ni-0,9Zr	~ 13	7,9	$3,1 \pm 1,0$	$9,1 \pm 3,0$
Ni-9,8Mo	~ 9	3,5	$7,1 \pm 2,4$	$2,2 \pm 0,7$	XHM	~ 8	2,2	$16,9 \pm 5,6$	$3,5 \pm 1,7$
Ni-9,8W	~ 9	3,9	$9,3 \pm 3,1$	$4,5 \pm 1,5$	ЧС-68	~ 5	2,1	$26,5 \pm 8,8$	$1,4 \pm 0,5$
Ni-29,6W	~ 6	3,2	$11,6 \pm 4,0$	$2,4 \pm 0,8$	ЭП-150	~ 7	2,2	$40,9 \pm 13,6$	$3,3 \pm 1,1$

* Параметры приведены без учета мельчайших пузырьков ($d < 1 \text{ нм}$, $\rho \sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$), которые наблюдаются на фоне крупных в некоторых сплавах.

** Содержание легирующих элементов - в массовых процентах; выделенные составы модельных сплавов - пересыщенные твердые растворы легирующего элемента в никеле в исходном состоянии (после закалки).

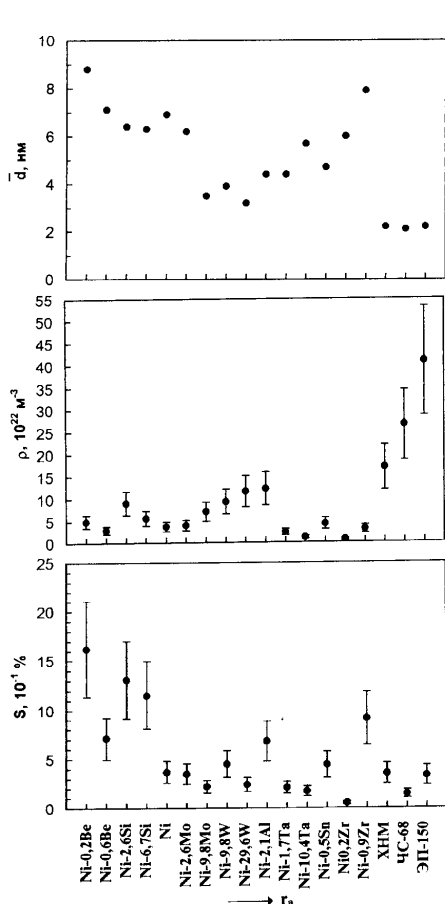


Рис. 2. Параметры гелиевых пузырьков в модельных сплавах в зависимости от атомного размера легирующего элемента и в промышленных материалах

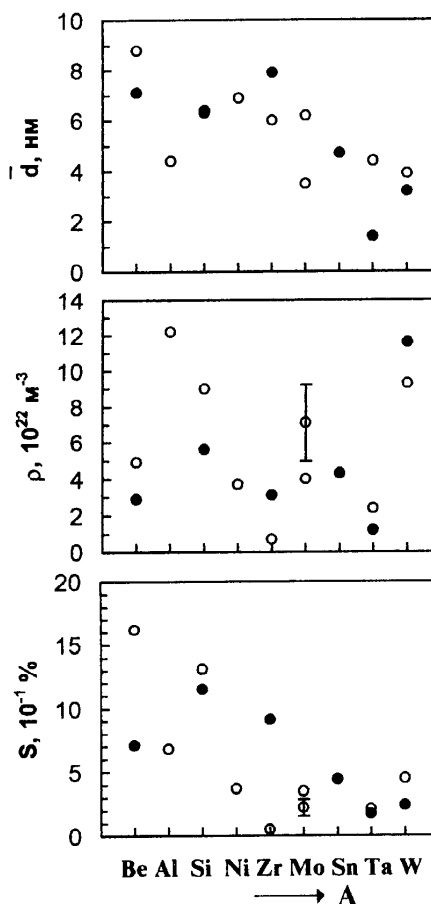


Рис. 3. Зависимость параметров пузырьков в модельных сплавах никеля от атомной массы легирующего элемента: о - твердорастворные сплавы; • - пересыщенные твердые растворы.

Другая особенность - как правило, в сплавах, где образуются крупные пузырьки (см. рис. 1, б-е; з-к),

последние имеют огранку.

В промышленных сталях ЧС-68, ЭП-150 и сплаве ХНМ формируются более мелкие пузырьки ($\bar{d} \approx 2,2$ нм по сравнению с 3-9 нм), плотность которых существенно выше [$\sim(2-4) \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ по сравнению с $\sim(1-12) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$], чем в никеле и модельных сплавах (см. таблицу, рис. 1, 2). Как видно из рис. 3, с увеличением атомной массы легирующего элемента прослеживается общая тенденция снижения размера пузырьков и распухания облученного слоя; изменение плотности не подчиняется какой-либо закономерности.

Аналогичная тенденция наблюдается и на зависимости параметров пузырьков от плотности легирующего элемента (рис. 4).

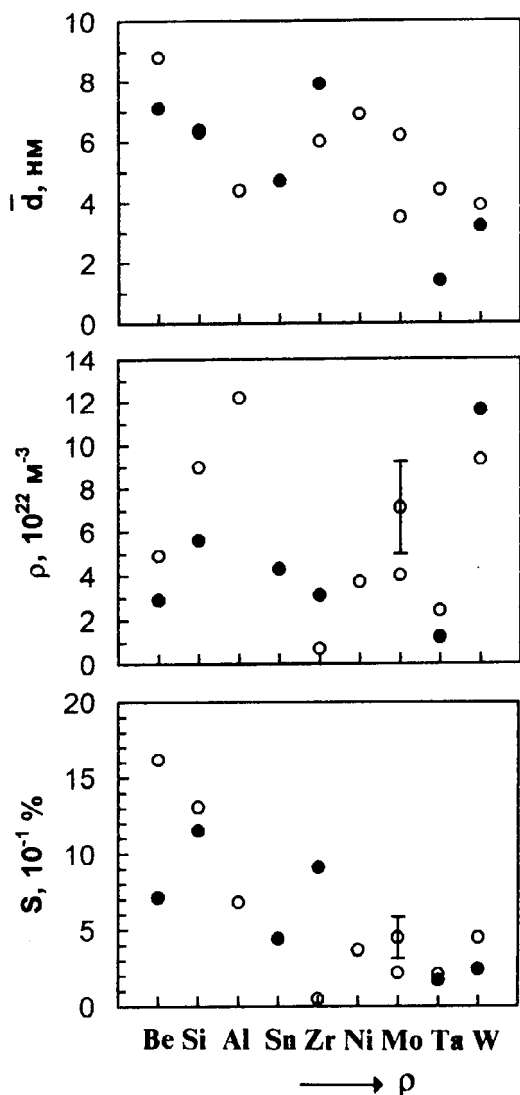


Рис. 4. Зависимость параметров пузырьков в модельных сплавах никеля от плотности легирующего элемента: \circ - твердорастворные сплавы; \bullet - пересыщенные

На зависимости параметров пузырьков от атомного объема легирующего элемента можно отметить, что Be, имеющий меньший атомный объем, чем атом Ni, увеличивает \bar{d} и S, незначительно изменяя плотность пузырьков. Элементы, расположенные правее никеля (рис. 5), по-разному влияют на параметры пузырьковой структуры - четкой зависи-

мости от их атомного объема не наблюдается. Можно отметить лишь то, что при легировании никеля вольфрамом и алюминием образуются пузырьки наименьшего размера при максимальной их плотности, чем в других модельных сплавах.

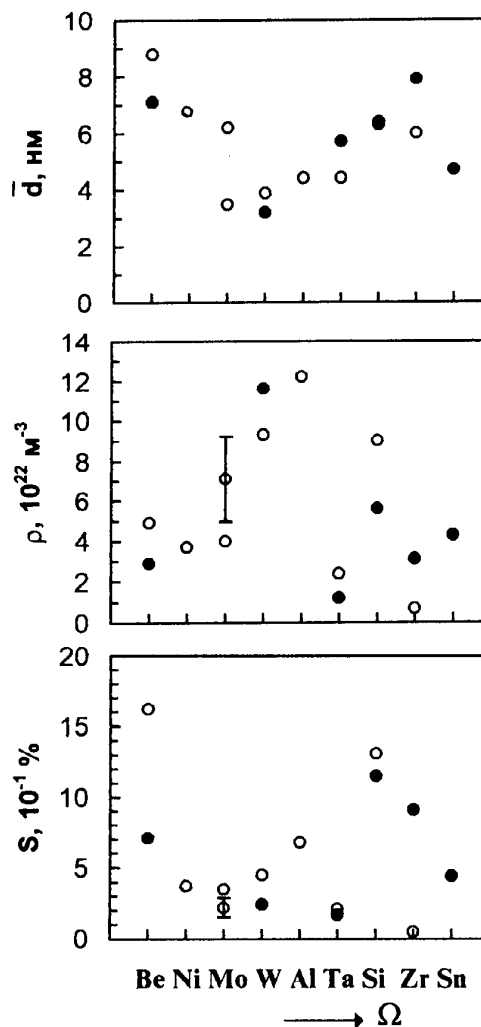


Рис. 5. Зависимость параметров пузырьков в модельных сплавах никеля от атомного объема легирующего элемента: \circ - твердорастворные сплавы; \bullet - пересыщенные твердые растворы.

ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении влияния легирующих элементов в системах Ni-Al и Ni-Ti на поведение внедренного гелия полагалось [6-9], что атомы Al и Ti создают локальные области сжатия в решетке никеля, которые при низкотемпературном облучении являются местами стока радиационных вакансий. Вакансии, захватывая атомы гелия, образуют термически более стабильные комплексы типа $\text{He}_m\text{Me}_n\text{V}_k$, (He, Me и V - атомы гелия, легирующего элемента и вакансия соответственно), чем простые комплексы типа He_mV_m в решетке никеля. Косвенно данное предположение подтверждено удержанием в сплавах большего количества гелия при длительных послерадиационных отжигах; появлением более высокотемпературных пиков внутреннего трения, вызванных развалом комплексов; увеличением плотности формирующихся пузырьков при снижении их размеров, чем в

чистом никеле. Данная закономерность влияния Al и Ti на параметры пузырьков сохранялась и при высокотемпературном облучении (750 °C).

Вместе с тем, приведенные в настоящей работе экспериментальные результаты на новых сплавах свидетельствуют о том, что размерное несоответствие атомных радиусов, по-видимому, не является единственным фактором, влияющим на поведение гелия и формирование газовой пузырьковой структуры.

Как видно из рис. 2, в использованных в данной работе условиях облучения Mo и W, имеющие больший атомный радиус, чем атом никеля, действуют так же, как и алюминий и титан. Формирование более мелких пузырьков высокой плотности в сложнoleгированных промышленных материалах, содержащих Mo, Nb, Ti, Al, также укладывается в эту закономерность. Однако с увеличением концентрации Ta с еще большим атомным радиусом, чем у Mo, Ti и Al, наоборот, средний размер пузырьков возрастает, а плотность их снижается.

Еще более запутана ситуация в сплавах Ni-Zr. Увеличение содержания циркония, имеющего аномально большой атомный радиус, приводит к возрастанию как размеров, так и плотности пузырьков, причем \bar{d} в сплаве Ni-0,9Zr даже выше, чем в никеле. Такое влияние "надразмерных" Ta и Zr, а также "подразмерного" Ве объяснить в настоящее время затруднительно. Возможно, следует учитывать электронное строение атомов, особенности растворения их в никеле и т.д.

Образование крупных оgranенных пузырьков в некоторых сплавах (см.рис. 1) свидетельствует о том, что давление газа в них уравновешено поверхностным натяжением. Вместе с тем, мельчайшие пузырьки с $d < 1$ нм могут быть сверхравновесными. Выяснение причин и механизмов образования таких двух систем пузырьков при высокотемпературном облучении ионами гелия достаточно низкой энергии требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П.Черняева *Радиационные дефекты и распухание металлов*. Киев: "Наукова думка", 1988, 294 с.
- 2.Н.М. Бескоровайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. *Конструкционные материалы ядерных реакторов*. М.: "Энергоатомиздат", 1995, 704 с.
- 3.А.Г. Залужный, Ю.Н. Сокурский, В.Н. Тебус. *Гелий в реакторных материалах*. М.: "Энергоатомиздат", 1988, 224 с.
- 4.В.А. Kalin, S.N. Korshunov, I.I. Chernov et al. The helium induced porosity of an austenitic steel and nickel base alloy on irradiation with 40-keV He⁺ ions under tension and post-irradiation creep.//*J. Nucl. Mater.* 1989, v.161, p.228-238.
- 5.B.N. Singh and H. Trinkaus. An analysis of the bubble formation behaviour under different experimental condition. //*J. Nucl. Mater.* 1992, v.186, p. 153-165.
- 6.Б.А. Калинин, И.И. Чернов, А.Н. Калашников, М.Н. Есаулов. Особенности взаимодействия имплантированного гелия с элементами внедрения и замещения в никеле и железе. //*Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1997, вып. 1(65)/2(66), с. 53-79.
- 7.В.А. Kalin, I.I. Chernov, A.N. Kalashnikov et al. Influence of aluminium and titanium on gas bubble microstructure formation in nickel under helium-ion irradiation. *Proc. of 16th Int. Symp. on the Eff. of Radiat. on Mater.* Philad., USA, ASTM STR 1175. 1992, June 23-25, Philad. 1994, p.838-850.
- 8.В.А. Kalin, I.I. Chernov, A.N. Kalashnikov and B.G. Solovyev. Bubble microstructure evolution and helium behavior in He⁺-implanted Ni-base alloys. *Proc. of 17th Int. Symp. on Eff. of Radiat. on Mater.* Sun Valley, Idaho, 1994, June 20-23, USA, ASTM STR 1270. 1996, p.1013-1037.
- 9.I.I. Chernov, B.A. Kalin, A.N. Kalashnikov and Ananin V.M. Behavior of ion-implanted helium and structural changes in nickel-base flocs under long-time exposure at elevated temperatures. *J. Nucl. Mater.* 1999, v.271&272, p.133-139.