

УДК 621.039.53

Наблюдение вакансионной пористости в металлах при облучении их ускоренными ионами железа

ФЛЕРОВ Г. Н., БАРАШЕНКОВ В. С., ЛЕБЕДЕВ С. Я., АКАПЬЕВ Г. Н.,
ДУБИНСКИЙ В. Е., РОДИОНОВА В. Г., РУДНЕВ С. И., СУРКОВ С. Я.

Исследования конструкционных материалов, подвергающихся облучению в реакторах большими интегральными потоками быстрых нейтронов при повышенных температурах, показали возникновение вакансионной пористости, сопровождающееся увеличением размеров (распуханием) этих материалов [1, 2, 3]. Такое распухание (для нержавеющей стали 304 при интегральном потоке быстрых нейтронов $7,8 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² и температуре облучения 500°C составляет 7%) вызывает очень серьезные проблемы перед конструкторами энергетических реакторов на быстрых нейтронах.

Поскольку потоки быстрых нейтронов в действующих реакторах не превышают 10^{15} нейтр./(см²·с), то для получения заметного эффекта необходимо облучать исследуемый образец в течение года и более, что существенно затрудняет изучение явления распухания. Процесс возникновения вакансионной пористости можно наблюдать также при бомбардировке материала ускоренными ионами. При этом нет принципиального различия в действии нейтронного облучения и ионных пучков на конструкционные материалы, поскольку в обоих случаях первичным актом радиационного повреждения является смещение атома кристаллической решетки облучаемого материала, которое порождает каскад последующих смещений других атомов. Этот процесс продолжается до тех пор, пока выбитые в предыдущих столкновениях атомы могут передать в последующих столкновениях с покоящимися атомами энергию, превышающую энергию смещения.

Нейтронной активной зоны реактора непосредственно вызывают смещение в среднем менее 10% общего числа атомов, участвующих в каскаде столкновений. Остальные 99% атомов претерпевают смещения в последующих стадиях каскада [4].

Благодаря большим поперечным сечениям упругого взаимодействия иона с атомами мишени, скорость создания дефектов в материале, облученном тяжелыми ионами, на несколько порядков выше, чем в материале, облученном эквивалентной нейтронной дозой [в реакторе

10^{-6} смещений/(атом·с), на ускорителе 10^{-8} смещений/(атом·с)]. Поэтому заметная пористость при облучении ионами может быть достигнута всего лишь за несколько часов.

Следует однако заметить, что скорость создания радиационных повреждений не должна быть слишком большой: в мишени за время облучения на ускорителе должны успеть произойти те же диффузионные процессы, что и в реакторе при длительном облучении. Это требование, по-видимому, выполняется лишь при достаточно высоких температурах облучаемой мишени, поскольку коэффициенты диффузии точечных дефектов быстро растут с увеличением температуры.

Основная разница при облучении нейтронами и ионами состоит лишь в том, что из-за малого поперечного сечения столкновения нейтрона с атомом решетки $\sim 10^{-24}$ см² и большого свободного пробега нейтроны создают смещения, распределенные практически равномерно по всему объему облучаемого материала, в то время как при облучении тяжелыми ионами смещения атомов возникают лишь в тонком поверхностном слое мишени, причем степень нарушения кристаллической решетки даже в этом тонком слое изменяется по глубине.

При облучении ионами появляется возможность отдельно изучить зависимость образования пор от содержания примесей газовых атомов и от степени нарушения кристаллической решетки, что нельзя осуществить при облучении в реакторе.

В случае ионного облучения легче обеспечить точный контроль и постоянство температуры образцов, что особенно важно, так как исследования конструкционных материалов, облученных в быстрых реакторах, показали, что интервал температуры облучения, при которой возникает радиационная пористость, сравнительно невелик: $0,25-0,6 T_{пл}$ К [3].

Важное преимущество облучения тяжелыми ионами состоит также в том, что образцы не активируются: это значительно упрощает работу с такими образцами, а также ускоряет получение необходимой информации.

Недостатком метода моделирования радиационных повреждений с помощью пучков тяжелых ионов является крайне ограниченное число методик, с помощью которых можно изучать структуру и свойства материала, что объясняется малой толщиной слоя, в котором концентрируются повреждения, создаваемые пучком ионов. Практически единственной пригодной методикой оказывается электронная микроскопия.

Цель данной работы — изучение возможности использования ускорителей многозарядных ионов для моделирования радиационных повреждений конструкционных материалов реакторов на быстрых нейтронах.

Эксперименты выполнены на ускорителе У-300 Лаборатории ядерных исследований ОИЯИ, позволяющем получать интенсивные пучки тяжелых ионов всех элементов вплоть до ксенона.

Разработанные в ЛЯР ОИЯИ источники дают возможность создавать интенсивные пучки многозарядных ионов не только в случае элементов, образующих газообразные соединения, но и в случае твердых веществ [5, 6]. Именно такой источник с твердым веществом использовался в данной работе для получения ионов железа.

Требования к пучку ионов. При моделировании радиационных повреждений реакторных материалов пучок ионов должен как можно меньше изменять химический состав облучаемого материала. В частности, следует избегать облучения ионами тех элементов, которые, внедряясь в образец, образуют в нем нерастворимые выделения или соединения. Образование нерастворимых фаз может значительно изменить поврежденное состояние исследуемого металла или сплава. При облучении металлов наиболее критичными в этом отношении являются соединения, образуемые легкими элементами В, С, N, O. Нежелательно использовать ионы инертных газов, поскольку они имеют чрезвычайно низкую растворимость в металлах и в случае пересыщения, особенно при высоких температурах, когда подвижность внедренных газовых атомов велика, происходит образование пузырьков.

Итак, при моделировании радиационного распухания для обеспечения наилучшего соответствия с образцами, облученными в реакторе, желательно проводить облучение чистых металлов ионами той же природы, что и облучаемая мишень, а сплавы — ионами элемента, составляющего основу данного сплава.

Изучение образования пор в металлах [7], облученных в реакторах и на ускорителе, показало, что в некоторых случаях области, примыкающие к поверхностям образцов, не содержат пор. Такие области располагаются на глубине порядка 1000°A . При моделировании следует учитывать этот эффект, поэтому необходимо использовать ионы с энергией, достаточной для преимущественного создания радиационных повреждений на глубине, превышающей несколько тысяч ангстрем.

Применение ионов низких энергий ~ 100 кэВ представляет определенный интерес [8, 9, 10], однако в этом случае можно получить лишь качественную зависимость, количественные же соотношения искажаются вследствие близости поврежденного слоя к поверхности образца и неравномерности распределения смещений по глубине.

В проведенных экспериментах использовался внутренний (не выведенный из ускорителя) пучок трехзарядных ионов железа $^{56}\text{Fe}^{+3}$ на радиусе $R = 57^*$. Энергия ионов на этом радиусе составляет $E(R) = 2,08 \cdot 10^{-3}$; $R^2 = 6,8$ МэВ, что соответствует среднему пробегу в никеле 1,5 мк.

Методика эксперимента. Устройство мишени должно обеспечить получение максимального числа смещений на атом в области пика смещений, измерение дозы облучения, контроль и поддержание на протяжении всего эксперимента заданной температуры облучаемого образца. Поскольку тепла, выделяемого ионным пучком на мишени, вполне достаточно для нагрева до нужной температуры, дополнительного нагрева не требовалось. Величина теплоотвода изменялась в соответствии с размером излучающей поверхности держателя мишени. Для увеличения плотности тока ионов при заданной температуре целесообразно использовать не предельную энергию ионов в циклотроне, а пониженную до нескольких мегаэлектронвольт, для чего следует располагать мишень внутри циклотрона на малом радиусе. Уменьшение энергии ионов ведет к повышению числа смещений на атом в пике также и за счет меньшего разброса пробега.

На рис. 1 представлена одна из четырех использовавшихся ячеек мишени. Образец 1 в виде фольги толщиной 200 мкм зажимался между держателем 4 и накладной 3. Темпера-

* Это составляет $\sim 1/3$ максимального радиуса орбиты ионов в циклотроне У-300.

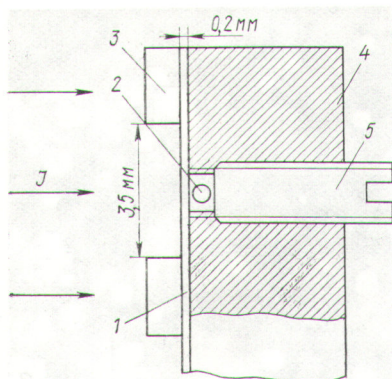


Рис. 1. Ячейка мишенного узла:

1 — мишень; 2 — термопары; 3 — накладка; 4 — держатель мишени; 5 — винт

тура измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары 2 в чехле диаметром 0,5 мм, прижатой к фольге винтом 5.

Ток пучка ионов измерялся интегратором. В качестве коллектора ионов использовалась сама мишень, надежно изолированная от земли. При всех рабочих температурах сопротивление изоляции мишени существенно превышало величину входного сопротивления интегратора.

Использование мишени в качестве коллектора стало возможным благодаря наличию сильного магнитного поля циклотрона, препятствующего вылету из мишени вторичных электронов.

Поскольку ускоряющее высокочастотное напряжение создает сильные электромагнитные наводки, мишень со всех сторон закрывалась водоохлаждаемым медным экраном. Пучок попадал на мишень через отверстие (входное окно) в танталовой диафрагме, укрепленной на медном экране.

Конструкция коллектора позволяла постоянно контролировать абсолютную величину тока пучка.

Подготовленный для облучения образец вставлялся в держатель (см. рис. 1) и крепился

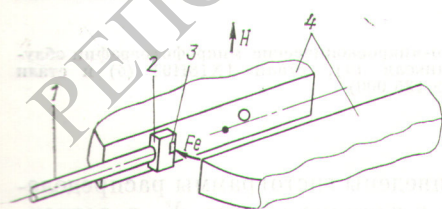


Рис. 2. Схема расположения мишени в камере циклотрона У-300:

1 — пробник; 2 — медный экран; 3 — входное окно; 4 — дуанты циклотрона; H — магнитное поле

на конце специального устройства — пробника, который через вакуумный шлюз вводился внутрь циклотрона в зазор между дуантами (рис. 2). Смещение пробника по радиусу, а также плавное регулирование интенсивности пучка ионов с пульта управления циклотрона позволяло точно устанавливать температуру облучаемого образца и поддерживать ее в заданных пределах. Температура измерялась четырьмя хромель-алюмелевыми термопарами и контролировалась с пульта циклотрона.

Твердотельный источник ионов железа стабильно работал в течение многих часов, обеспечивая интегральный поток ионов не менее $3 \cdot 10^{16}$ ионов/(см²·ч).

При плотности тока 3—4 мкА/см² температура мишени составляла 500 °С. Облучение проводилось в течение двух — четырех часов, при этом в никеле возникало 20 смещений/атом, а в сталях — 40 смещений/атом.

Для исследования при помощи электронного микроскопа облученные образцы должны быть приготовлены в виде тонких фольг (толщина 0,05—0,1 мкм), иметь почти параллельные стороны и обладать чистой поверхностью [11]. Последнее особенно важно, так как тонкий слой аморфного материала, не создавая контраста, может при просмотре резко снизить прозрачность образца, вследствие сильного диффузного рассеяния электронов.

В качестве исходных материалов были выбраны прокатанные фольги толщиной 200 мкм из никеля и сталей 1X18H9T, OX16H15M3B (табл. 1).

Из фольг вырубались полосы размером 10 × 25 мм, которые для придания поверхности необходимой степени гладкости подвергались электрополировке в электролите, составленном из смеси ортофосфорной кислоты (88%) и хромового ангидрида (12%). Химический состав электролита, электрический режим и время полирования устанавливались опытным путем.

Химический состав никелевой фольги

Таблица 1

Элемент	Содержание, масс.%	Элемент	Содержание, масс.%
Ni	99,9	Co	$3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$2 \cdot 10^{-2}$	Mo	10^{-3}
Si	$2 \cdot 10^{-2}$	Cr	$6 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Sb	$3 \cdot 10^{-3}$
Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	Mn	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Качество поверхности проверялось на оптическом микроскопе МИМ-7.

Для снятия внутренних напряжений и для упорядочения структуры заготовки подвергались рекристаллизационному отжигу в вакууме (10^{-5} торр) в течение часа при температуре для никеля 800 и для сталей 1100° С. Средний размер зерен после отжига в сталях и в никеле составлял 15—20 мкм.

Как известно, развитие вакансионной пористости происходит в узком слое ~ 500 Å. Для того чтобы достигнуть области с максимальной плотностью смещений, необходимо посредством электрической полировки снять слой толщиной 1,5 мкм.

Количество стравливаемого материала определялось весовым методом, после чего из облученной фольги вырубались образцы диаметром 3 мм, которые утонялись до толщины 1000—1500 Å. Это утонение проводилось в два этапа: сначала образцы подвергались полировке в сернофосфорном электролите, а затем в фосфорно-хромовом электролите окончательно доводились до нужной толщины. После утонения образцы просматривались на электронном микроскопе.

Результаты измерений и их обсуждение. На рис. 3 представлены типичные микрофотографии образцов никеля и сталей 1X18H9T, ОХ16Н15МЗБ. Поры в никеле гораздо крупнее и имеют огранку. Их форма близка к кубооктаэдру. В сталях в пределах разрешения микроскопа форма пор сферическая. Вблизи границ зерен наблюдаются обедненные зоны шириной 900 Å [7]. Кроме того, наблюдаются выделения, которые проявляются в темном поле и дают рефлексы при электронной дифракции.

Результаты расчета характеристик пор по полученным гистограммам

Таблица 2

Материал	$\frac{\Delta V}{V},$ % *	$N_v,$ см ⁻³	$\langle V \rangle,$ см ³ **	$\langle d_v \rangle,$ Å ***	$\langle \tilde{d}_v \rangle,$ Å ****
Сталь 1X18H9T	1,01	$1,6 \cdot 10^{16}$	$6,25 \cdot 10^{-19}$	74	106
Сталь ОХ16Н15МЗБ	0,015	$4,8 \cdot 10^{14}$	$3,1 \cdot 10^{-19}$	50	84
Никель	2,5	10^{15}	$2,5 \cdot 10^{-17}$	290	310

* Величина набухания; ** средний объем поры; *** средний диаметр пор для сфер или средняя величина межплоскостного расстояния для квадратных граней кубооктаэдров типа (100); **** соответствующий размер поры среднего объема.

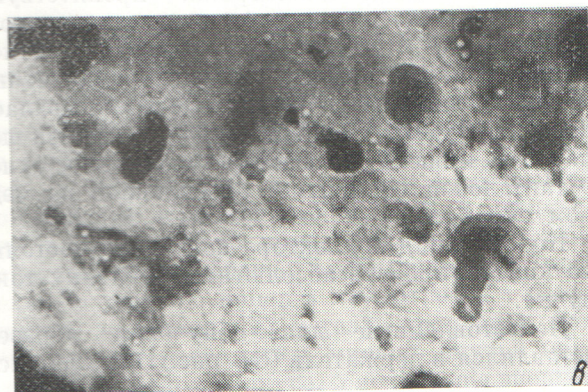
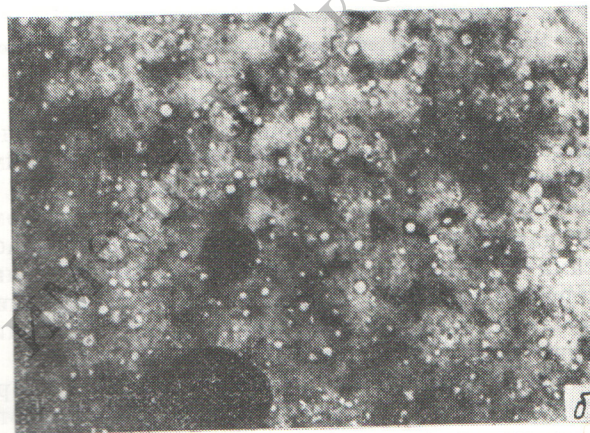
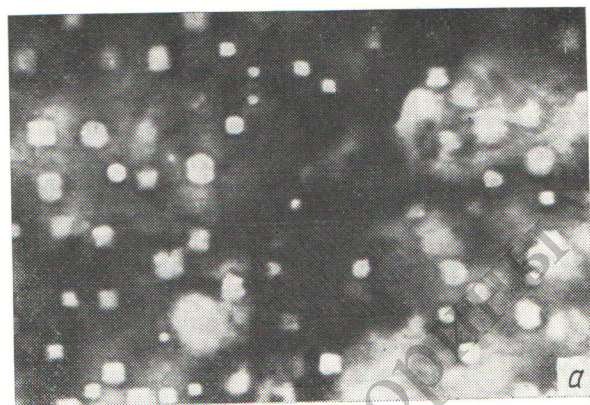
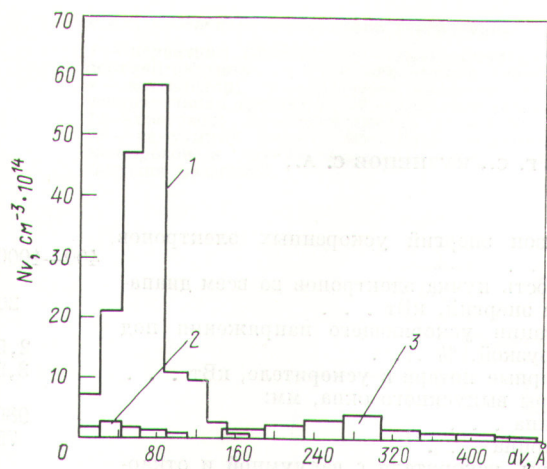


Рис. 3. Электронно-микроскопические микрофотографии облученных образцов никеля (а), стали 1X18H9T (б) и стали ОХ16Н15МЗБ (в) ($\times 135000$)

На рис. 4 приведены гистограммы распределения числа пор в единице объема N_v в зависимости от их диаметра. Результаты расчетов на основании этих гистограмм представлены в табл. 2.



Р и с. 4. Распределение числа пар в единице объема в зависимости от диаметра:

1 — сталь 1X18Н3Т; 2 — сталь 0X16Н15МЗБ; 3 — никель

Из табл. 2 видно, что при температуре облучения 500 °С распухание стали 0X16Н15МЗБ на 2 порядка меньше, чем других исследованных материалов. Температура образцов близка к нижней границе распухания [3].

Следуя работам [12, 13], можно найти, что описанным выше условиям эксперимента соответствует распухание материалов в энергетическом реакторе при температуре ~400 °С.

Если относительно малое распухание стали 0X16Н15МЗБ будет наблюдаться при других

температурах и интегральных потоках ~10²³ нейтр./см², то указанную сталь можно рассматривать как весьма перспективный конструкционный материал для реакторов на быстрых нейтронах.

Авторы благодарят Ю. П. Третьякова за обеспечение надежной работы источника ионов при облучении металлов.

Поступила в Редакцию 21/V 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pugh S., Loretto M., Morris D. In: Proc. BNES Reading Europ. Conf. on Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials. Harwell, 24-25 March, 1971.
2. Corbett J., Janiello L. In: Proc. AEC Symp. «Radiation Induced Voids in Metals», N. Y., 9-11 June 1971, conf.-710601.
3. Norris D. «Radiation Effects», 1972, v. 14, p. 15.
4. Kulcinski G. e.a. «Nucl. Instrum. and Methods», 1971, v. 94, p. 365.
5. Третьяков Ю. П. и др. Препринт ОИЯИ Р7-4477, Дубна, 1969.
6. Пасюк А. С., Третьяков Ю. П. Препринт ОИЯИ Р7-6668. Дубна, 1972.
7. Brimhall J., Mastel B. «J. Nucl. Mater.» 1969, v. 33, p. 186.
8. Лебедев С. Я., Панин С. Д. «Приборы и техника эксперимента», 1973, № 3, с. 179.
9. Лебедев С. Я., Панин С. Д., Руднев С. И. «Атомная энергия», 1975, т. 39, вып. 5, с. 362.
10. Кротов В. И., Лебедев С. Я., Быков В. Н. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 4, с. 343.
11. Хирш П., Хови А. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., «Мир», 1968.
12. Golubov S., Konobeev Yu., Subbotin A. «Phys. State Solid.», 1973, v. 18, N 2, p. 81.
13. Лебедев С. Я., Панин С. Д., Руднев С. И. «Атомная энергия», 1975, т. 38, вып. 6, с. 426.