

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМ.И.М.ФРАНКА

На правах рукописи



Нгуен Ван Тьеп

Закономерности гелиевого набухания в ферритных сплавах

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна – 2023

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флерова
Объединенного института ядерных исследований, Дубна

Научный руководитель – **Сохацкий Александр Станиславович**,
кандидат физико-математических наук, начальник
сектора №2 НХП ЦПФ Лаборатории ядерных реакций
имени Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных
исследований, Дубна

Официальные оппоненты – **Рогожкин Сергей Васильевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
заместитель заведующего кафедрой физики
экстремальных состояний вещества Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва

Бородин Владимир Алексеевич,
доктор физико-математических наук, начальник
отдела радиационных исследований материалов
Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт», Москва

С электронной версией диссертацией можно ознакомиться на официальном сайте
Объединенного института ядерных исследований в информационно-
телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу: http://_____. С печатной
версией диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ОИЯИ (г.
Дубна, Московская область, ул. Жолио-Кюри, д. 6).

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Иванкина Татьяна Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Поведение инертных нерастворимых примесей в металлах давно и всесторонне изучается по причине их негативного влияния на механические свойства конструкционных материалов (например, [1]). Такие примеси, прежде всего, гелий, нарабатываются в металлических конструкциях активных зон ядерных реакторов, как продукты ядерных реакций захвата нейтронов при нейтронном облучении. Известно, что атомы инертных газов, в частности гелия в силу своей нерастворимости во всех металлах стремятся строго соединиться и прочно удерживаются в связанном состоянии со структурными дефектами вакансионного типа, образуя так называемые гелий-вакансионные комплексы. В реальных условиях эксплуатации материалов в ядерных реакторах, характеризующихся повышенной температурой и высоким фоном образующихся радиационных дефектов, из гелий-вакансионных комплексов с течением времени формируются газовые пузырьки, которые мигрируют в зернах металла и растут путем взаимодействия с термическими и радиационными вакансиями. Зарождение и развитие газовых пузырьков в зернах металлов вызывают необратимую и катастрофическую деградацию металлов как конструкционных материалов, проявляющуюся в виде таких явлений, как высокотемпературное охрупчивание и радиационно-газового распухание.

Хотя роль газовой пористости в металле в принципе понятна, и получены общие закономерности ее развития в зависимости от скорости повреждения, дозы, и температуры облучения, тем не менее, механизм увеличения объема ансамбля газовых пузырьков в процессе их изотермического роста до сих пор остается дискуссионным. В частности, существующие теории газового распухания очень сложные и к настоящему времени еще не приводят к каким-либо количественным прогнозам или полезным соотношениям, способным связать размерные параметры наблюдаемой газовой пористости с концентрацией наработанного инертного газа для широкого класса материалов или условий облучения. Более того, часто одни и те же материалы в разном структурном состоянии при одних и тех же радиационно-термических условиях, и даже, разные части одного и того же образца часто демонстрируют разные скорости роста газовых пузырьков.

Также давно сложилось понимание, что для правильного описания газа в пузырьках требуется не упрощенная модель идеального газа, а уравнение состояния реального газа при высоких давлениях. И, хотя такое уравнение состояния для гелия уже установлено [2-3], и оно удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для гелия при высоких давлениях, однако, существует трудность для его использования по причине

неясной связи между размерами наблюдаемых пузырьков и количеством содержащегося в них газа. Ранее, для этого часто использовалось предположение, что в термодинамическом равновесии давление газа в пузырьке уравнивается давлением сил поверхностного натяжения Лапласа. Однако, прямые экспериментальные измерения плотности гелия в пузырьках этого не подтверждали [4]: давление газа в равновесных пузырьках, получаемое из уравнения состояния реального гелия, было или намного больше давления Лапласа для самых маленьких пузырьков, или наоборот, было намного меньше давления Лапласа для крупных пузырьков.

Недавно, в одной из работ, на основании прямого термодинамического расчета с использованием уравнения состояния реального гелия было показано, что объем индивидуальных газовых пузырьков в металле в равновесных условиях не может увеличиваться путем простого присоединения к ним термических вакансий [5]. Сущность этой идеи заключается в том, что захват или испускание термических вакансий в металле свободной поверхностью является случайным процессом, и, в среднем, этот процесс не сопровождается совершением работы. Поэтому, при доставке термических вакансий от их источников к ансамблю растущих пузырьков никакая работа, в том числе работа, требующаяся для формирования новой поверхности, также не совершается. На самом деле, приращение объема ансамбля пузырьков происходит только в моменты слияния пар пузырьков при их столкновениях с захватом, именно в эти моменты, нужного количества вакансий. Это означает, что в процессе термического развития газовой пористости в металле площадь ее поверхности должна сохраняться. Работа же по образованию новой поверхности совершается лишь в моменты появления в металле новых нерастворимых газовых атомов – либо в результате трансмутации при нейтронном облучении, либо путем их внедрения в результате специальной ионной имплантации. В связи с этим, интересно переосмыслить старые экспериментальные данные с точки зрения того, что площадь поверхности газовых пузырьков может оказаться тем, недостающим измеряемым параметром, связывающим размеры наблюдаемых газовых пузырьков с количеством, содержащегося в них газа. Для этого требуется точно измерить площадь поверхности газовых пузырьков и соотнести ее с известным количеством газовой примеси в металле.

Другая важная и интересная задача связана со способом подавления роста газовой пористости в металле. Дело в том, что если газовые пузырьки растут в моменты слияния пар сталкивающихся пузырьков в результате их миграции, то для подавления роста можно попытаться уловить газовые пузырьки на те или иные стоки, и закрепить их там. В качестве таких ловушек, с одной стороны, могут быть использованы гетерогенные границы металла с другими неметаллическими фазами, например, со специально введенными в сплав

дисперсными оксидными частицами (например, [6]). С другой стороны, есть мнение, что для удержания газовых пузырьков на границах раздела «металл-оксид» решающее значение будет иметь дефективность материала, в частности, степень кристалличности дисперсных частиц [7]. Поэтому, интересным также является сравнение адгезии газовых пузырьков в металле к кристаллически-совершенным нано-частицам, и к таким же по составу частицам с поврежденной специальным облучением структурой, вплоть до их полной аморфизации. Здесь следует отметить, что в силу высочайшей радиационной стойкости используемых в металлургии оксидных частиц, единственным способом их аморфизации является облучение тяжелыми ионами высоких энергий, какими являются, в частности, осколки деления ядер урана. Так, что затрагиваемый вопрос может иметь прямое отношение к практическому случаю использования перспективных, т.н. ДУО-сталей, т.е. упрочненных дисперсными нано-оксидами, в качестве оболочек для ядерного топлива.

Все вышесказанное определяет актуальность настоящей диссертационной работы.

Целью диссертационной работы являлось исследование закономерностей гелиевого набухания в ферритных сплавах методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В соответствии с целью диссертации, в ней решены следующие основные **задачи**:

- Разработка методологии равномерного ионного легирования металлических образцов гелием для их последующего исследования с помощью ПЭМ.
- Исследование механизма гелиевого набухания в сплавах ферритного класса. Измерение размерных параметров формирующейся газовой пористости для известной концентрации внедренного гелия. Экспериментальная проверка гипотезы о сохранении площади поверхности растущих газовых пузырьков в процессе изотермического отжига.
- Исследование роли оксидных нано-частиц Y-Ti-O в дисперсно-упрочненной стали, в том числе, аморфизированных облучением быстрыми тяжелыми ионами, в развитии формирующейся гелиевой пористости.

Научная новизна работы

В настоящей работе были решены следующие задачи:

- Изучены закономерности гелиевого набухания в трех типах сплавов ферритного класса: 08X13, Cr16 ДУО и ЭП450 ДУО. Установлен механизм увеличения объема газовых пузырьков в процессе их термического роста в исследуемых материалах.
- Впервые экспериментально подтверждено сохранение удельной площади поверхности пузырьков нерастворимого газа в металле в процессе их термического роста, а также

установлена пропорциональная связь между удельной площадью поверхности пузырьков и количеством содержащегося в них газа.

- Впервые корректно определено давление гелия в пузырьках в металле и установлена зависимость давления газа от диаметров пузырьков.
- Впервые экспериментально доказана способность аморфных оксидных nano-частиц захватывать и удерживать гелиевые пузырьки.

Научная и практическая значимость работы

Результаты электронно-микроскопического исследования гелиевого распухания в сплавах ферритного класса и установленные в работе физические закономерности представляют значительный интерес для исследователей в области радиационной физики твердого тела в целом, а также могут быть использованы для оценки эксплуатационных характеристик материалов или для обоснования рекомендаций разработчикам реакторных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

- Результаты электронно-микроскопических исследований образования пузырьков гелия в трех типах сплавов ферритного класса, а также роли nano-частиц иттрий-титановых оксидов в ферритной матрице в процессе развития газовой пористости.
- Установление механизма увеличения объема газовых пузырьков в процессе их термического роста в исследуемых материалах.
- Экспериментальное подтверждение сохранения удельной площади поверхности пузырьков гелия на всех этапах их эволюции в ферритных сплавах. Экспериментальное определение площади поверхности пузырьков в расчете на один моль гелия в феррите.
- Экспериментальное определение давления гелия в пузырьках в металле на основании уравнения состояния гелия при высоких давлениях. Зависимость давления гелия от диаметров пузырьков.
- Экспериментальное доказательство свойства оксидных nano-частиц $Y-Ti-O$ в дисперсно-упрочненной стали, полностью аморфизированных в результате облучения быстрыми тяжелыми ионами, быть эффективными центрами захвата и удержания пузырьков гелия.

Достоверность полученных результатов обеспечивается прежде всего использованием набора экспериментальных методов высокой точности, которые взаимно дополняют и частично дублируют друг друга, что позволяет выделить в общем объеме данных надежную информацию. Достоверность полученных результатов состоит также в том, что

все данные представлялись в рецензируемых журналах и сборниках докладов Международных конференций.

Личный вклад автора. Основные результаты и выводы диссертации, а также положения, выносимые на защиту, демонстрируют вклад автора в опубликованные работы. В диссертации включены те результаты совместных публикаций, которые получены либо лично автором, либо при его активном участии. Автор принимал непосредственное участие в разработке методологии эксперимента. Автором лично изготовлены все образцы, сборки для облучения на ускорителе, а также ПЭМ-объекты для электронно-микроскопических исследований. Им же выполнена наибольшая часть работы по измерениям на электронно-микроскопических изображениях, обработке и анализу полученной информации.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований докладывались на следующих международных семинарах и конференциях: симпозиум сотрудничества ОИЯИ и Южно-Африканской республики (Университет Нельсона Манделы, Порт-Элизабет, Южная Африка, 2017); Международная конференция по быстрым тяжелым ионами в материалах (SHIM-ICACS 2018); 13-ый Международный «Уральский семинар Радиационная физика металлов сплавов» (24 февраля – 2 марта, 2019 г., г. Кыштым, Россия); 13-ая международная конференция «Взаимодействие излучений с твёрдым телом, ВИТТ-2019» (30 сентября – 3 октября 2019 г.); Международный семинар сотрудничества ОИЯИ и Вьетнама «Применение ядерной спектроскопии и связанных с ней методов в материаловедении» (30 ноября, 2019, Центр ядерной техники, Хо Ши Мин, Вьетнам); Семинар в Центре прикладной физики Лаборатории ядерных реакций, ОИЯИ (12 марта 2020 г.); X ежегодная научная конференция молодых ученых и специалистов «Алушта-2021»; Семинар в Центре прикладной физики Лаборатории ядерных реакций, ОИЯИ (25 марта 2022 г.).

Публикации автора. По теме данной диссертации опубликовано 4 печатных работы в научных рецензируемых журналах и сборниках трудов конференций в журналах, в том числе 3 из них статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Данная диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, двух приложений и списка литературы, включающего 107 наименования. Работа содержит 118 страниц, 31 рисунок и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и научные задачи, и показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе на основании имеющейся обширной литературы по теме диссертации приведен краткий теоретический анализ рассматриваемых физических явлений. В начале главы рассмотрено явление вакансионного распухания металлов при облучении. Для качественного термодинамического описания метастабильного состояния пересыщения металла радиационными вакансиями принята концепция двухфазного состояния газа вакансий в твердом теле с пустыми полостями, состоящего из фаз «газ вакансий» и «пустота», и получено его уравнение состояния в форме уравнения Ван-дер-Ваальса с численными константами для типичного гцк металла. Из рассмотрения условия равновесия между этими фазами показано существование критического размера полостей (пор), при превышении которого вакансионные полости растут самопроизвольно. На основании флуктуационной модели зарождения радиационных полостей в металле показано существование температурного предела радиационного распухания. Оценка граничной температуры, полученная с использованием экспериментально измеренного пересыщения при нейтронном облучении [8], дает обычно наблюдаемое в экспериментах значение. Далее, рассматривается роль гелия в развитии пористости в металлах. Для понимания сущности явления и отделения его от чисто радиационного распухания, рост гелиевой пористости рассматривается в условиях отсутствия вакансионного пересыщения, т.е. полагая, что рост объема пор (пузырьков газа) происходит исключительно за счет термических (равновесных) вакансий. Для конкретизации термодинамического расчета использовалось эмпирическое уравнение состояния гелия при высоких давлениях [2-3]. Показано, что рост индивидуальных пузырьков нерастворимого в металле газа путем захвата равновесных вакансий невозможен выше определенного критического размера из-за необходимости совершения дополнительной работы по созданию новой поверхности. Вместе с тем, расчет для сливающихся пузырьков газа также показывает невозможность увеличения площади поверхности сливающихся пар. Тем самым, сделан вывод о том, что газовые пузырьки в моменты их столкновений (в результате миграции), ввиду отсутствия капиллярного эффекта для кристаллических тел, должны принимать определенное количество вакансий так, чтобы при этом сохранялась суммарная площадь поверхности пузырьков. Движущей силой диффузии вакансий в сливающуюся пару пузырьков (или самодиффузии атомов металла в обратном направлении) в этом процессе назван градиент химического потенциала атомов на поверхности пары пузырьков, возникающий в момент

образования между ними «шейки», который, в конечном итоге, приводит к «выравниванию» формы пузырька до равновесной сферической или сферической-ограниченной.

В конце главы, кратко описаны основные свойства ферритных ДУО-сталей и особенности структуры нано-оксидов в стальной матрице, а также структурные изменения в нано-оксидах, возникающие под действием облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами. На примере часто применяющихся в ДУО-сплавах упрочняющих частиц с составом Y-Ti-O показано, что, несмотря на высокую стойкость оксидов Y-Ti-O к радиационному повреждению по каналу упругих соударений бомбардирующих частиц, данные оксиды подвержены ионизационному радиационному повреждению с экстремально высокой плотностью энергии, выделяющейся при торможении ускоренных частиц. Так, индивидуальные тяжелые ионы, ускоренные до энергии более 1 МэВ/нуклон, при удельной потере энергии в веществе, более 10 кэВ/нм, формируют в оксидах в результате неупругого ионизационного торможения протяженные аморфные области вдоль ионных траекторий, т.н. «ионные треки» [9]. При ионных флюенсах, более $3-5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, аморфные треки перекрываются, что приводит к полной аморфизации оксидных нано-частиц.

Во второй главе дано описание исследуемых материалов в исходном состоянии, экспериментальных методик для изучения их структуры и методологии облучения образцов. В качестве исследуемых материалов были взяты образцы трех разных ферритных сталей: обычной стали 08X13 в качестве модельного образца и двух экспериментальных дисперсно-упрочненных сплавов Cr16 и ЭП450, изготовленных методами порошковой металлургии. Все сплавы имели приблизительно одинаковое содержание хрома, но различный состав других легирующих элементов. Также отличались механическая и термическая обработки конечных образцов: так, если сплавы 08X13 и Cr16 ДУО изготавливались по технологии получения мягкой тонкой листовой стали, то ЭП450 ДУО сплав представлял собой сильно деформированную прокаткой, мелкозернистую, упрочненную сталь.

Исходное состояние всех образцов характеризовалось с помощью электронно-микроскопической металлографии, рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ. Все выбранные сплавы имеют структуру феррита. Зерна в сталях 08X13 и Cr16 ДУО являются равноосными и имеют размеры от 2 до 100 мкм. Зерна ЭП450 ДУО стали после холодной прокатки имеют выраженную субструктуру, разделенную мало-угловыми границами, и высокую плотность дислокаций. В отожженных образцах 08X13 и Cr16 ДУО заметных внутренних микронапряжений не было обнаружено, а в образце ЭП450 ДУО сплава были

зафиксированы сильные остаточные микронапряжения, величиной от 307 до 437 МПа. Упрочняющими дисперсными частицами в ферритных зернах рассматриваемых ДУО-сталей в основном являются оксиды состава Y-Ti-O с размерами 5 - 100 нм (ЭП450) и 10-200 нм (Cr16), и объемной плотностью около 10^{15} и 10^{14} см⁻³, соответственно.

Образцы сталей перед облучением подвергались механической разрезке, шлифовке, полировке и электрохимической полировке. В эксперименте для данной работы применялась ионная имплантация гелия при комнатной температуре во все образцы в форме дисков, диаметром 3мм, которая проводилась на пучках низкоэнергетических ионов He⁺ и He²⁺ из ионного источника ЭЦР «DECRIС» экспериментального комплекса ДЦ-60 в Астане (Казахстан). Для получения однородного профиля легирования образцов гелием применялось тройное последовательное ионное облучение с тремя различными энергиями 10 кэВ, 20 кэВ и 40 кэВ. Флюенсы облучения для каждой из энергий F(E) были подобраны таким образом, чтобы результирующий профиль ионного легирования образца имел однородно распределенную по глубине концентрацию внедренного гелия в области, удаленной от поверхности образца, и из которой впоследствии выделяется фольга для электронно-микроскопического исследования (Рис. 1а).

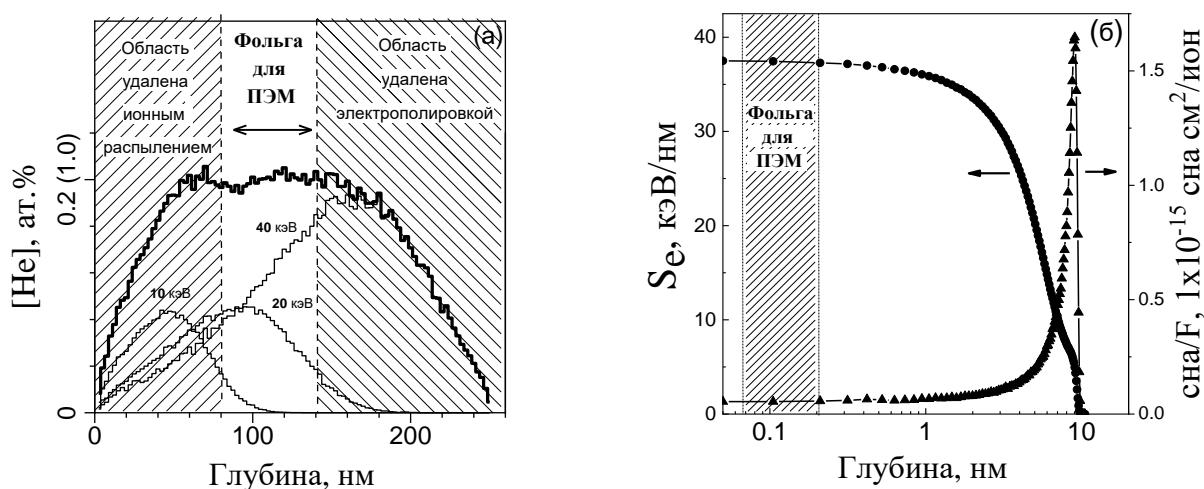


Рисунок 1. (а) Распределение концентрации внедренного гелия по глубине в металлических образцах в результате последовательного облучения ионами гелия с энергиями 10, 20, 40 кэВ, в соотношении флюенсов: $F(10 \text{ кэВ}) / F(20 \text{ кэВ}) / F(40 \text{ кэВ}) = 0.25 : 0.4 : 1.1$. (б) Профили распределения по глубине ионизационных потерь энергии и плотности повреждений, создаваемых ионами Хе с энергией 200 МэВ в стали. Расчеты проводились при помощи программы SRIM 2003.

С целью изучения формирующейся гелиевой пористости в дисперсно-упрочненных сталях с аморфизированными облучением нано-оксидами часть легированных гелием

образцов ДУО-сталей дополнительно облучалась ионами ксенона с энергией 200 МэВ на циклотроне ДЦ-60 при комнатной температуре. Ионизационные потери энергии таких ионов практически не изменяются при прохождении исследуемой области будущей фольги для ПЭМ (Рис. 1б), и составляют около 25 кэВ/нм в материале оксида $Y_2Ti_2O_7$, что достаточно для образования в нем аморфных треков. Флюенсы ионов Хе в эксперименте были 1×10^{13} и 1×10^{14} см⁻² для обеспечения режима многократного перекрытия треков в оксидах в ДУО стали для их полной аморфизации. Концентрация дефектов, создаваемых 200 МэВ ионами Хе в области фольги, в упругих соударениях незначительная (Рис. 1б) и недостаточна для фиксации структурных повреждений в стали с помощью ПЭМ.

Отжиг всех образцов проводился одновременно, при температуре 800°C (1073 К), в вакууме, в течении 30 минут. Получение объектов для ПЭМ из отожженных образцов осуществлялось в два этапа. Сначала, с лицевой поверхности всех образцов с помощью ионного распыления на установке «Ion Mill 4000 System» удалялся слой материала, толщиной около 80-100 нм, для выхода на середину равномерного участка профиля легирования (Рис. 1а). Толщина удаляемого распылением материала контролировалась с помощью оптического интерферометра. Затем, последующей односторонней струйной электрополировкой на установке Tenurol-5 вытравливался материал образца с обратной стороны до появления отверстия в центре, формируя, таким образом, по краю отверстия фольгу для ПЭМ в планарной геометрии.

Изучение сформированной в процессе отжига гелиевой пористости в рассматриваемых сплавах проводилось с помощью ПЭМ, на приборе JEOL 2100 с источником электронов LaV₆ в центре микроскопии высокого разрешения университета Нельсона Манделы (Порт Элизабет, ЮАР). Для того, чтобы получить изображения газовых пузырьков использовались дифракционные условия светлого поля с недефокусировкой, при которой по периметру пузырьков появляется контраст Френеля в виде контрастного темного внешнего кольца и светлого внутреннего кольца. Все изображения с пузырьками снабжались картинками дифракции в сходящихся лучах (СВЕД) для определения толщины тонкой фольги в каждом выбранном для измерений участке. Метод определения толщины фольги по картинкам СВЕД, использованный в настоящей работе, отличается от стандартного тем, что измерения проводились при больших значениях параметра отклонения s , т.е. в чисто кинематических условиях, при которых зависимость фазы полной комплексной амплитуды от s становится практически линейной. Этот способ существенно проще стандартного, и повышает точность измерений (погрешность около 1 нм при типичных толщинах фольг 30-150 нм).

Для проверки методологии эксперимента из образцов 2-х сплавов (Cr16 и ЭП450 ДУО), облученных моно-энергетическим пучком ионов He (30кэВ, 10^{16}см^{-2}) и отожженных, были сделаны фольги для ПЭМ в геометрии поперечного сечения (методом ионного фрезерования сфокусированным ионным пучком). Анализ исследования этих объектов в ПЭМ подтвердил, что: 1) в процессе «холодной» ионной имплантации отсутствовала диффузия внедряемых в металл атомов He; 2) весь имплантированный в металл гелий при отжиге переходит из металлической матрицы в пузырьки; 3) перераспределение легированного в металл гелия возможно только в результате миграции газовых пузырьков.

Третья глава посвящена результатам электронно-микроскопических исследований развития гелиевых пузырьков в трех типах сплавов ферритного класса при их однородном легировании гелием с концентрациями $[\text{He}] = 0.2$ и 1 ат.% при комнатной температуре, и с последующим отжигом при 1073 К в течении 30 минут.

В результате «холодной» однородной ионной имплантации гелия и последующего отжига, во всех трех типах образцов ферритных сталей формируются пузырьки гелия. Представленные на Рис. 2 микрофотографии из образцов сталей 08X13 и Cr16 ДУО показывают, что гелиевая пористость, сформированная в этих образцах, оказалась по своим основным особенностям идентичной, несмотря на то, что один из этих сплавов является дисперсно-упрочненным оксидами. Так, на этих изображениях наблюдается бимодальное распределение гелиевых пузырьков по размерам [10]. Однако, наблюдаемые на снимках две ветви распределения пузырьков по размерам пространственно отделены друг от друга: мода крупных пузырьков А располагается вблизи границ зерен GB и дислокаций D, в то время как мода маленьких пузырьков В располагается в центральных частях зерен, удаленных от их границ.

В действительности, переход от моды маленьких пузырьков к крупным пузырькам не резкий. Это видно на профилях распределения размеров и плотностей пузырьков в зависимости от расстояния до границ зерен (Рис. 3). Видно, что медианные диаметры пузырьков в выборках постепенно увеличивается приблизительно в 4 – 5 раз при приближении к границам зерен, а их объемная плотность быстро уменьшается, при этом относительный объем пузырьков в выборках («Распухание») увеличивается так, что объем крупных пузырьков моды А вблизи границы в среднем в 2.5 – 4 раз выше объема маленьких пузырьков моды В в центре зерен.

Наблюдаемая картина локализованного роста гелиевых пузырьков вблизи границ зерен и дислокаций (Рис. 2) демонстрирует увеличение объема гелиевых пузырьков за счет вакансий, испускаемых этими источниками. В отсутствие в зернах феррита микронапряжений, единственной движущей силой для массопереноса является градиент

концентрации вакансий. Так, что доставка вакансий от их источников (границ зерен, свободной поверхности, или движущихся дислокаций) к пузырькам реализуется их Броуновской миграцией. Постепенное уменьшение объема гелиевых пузырьков по мере удаления от границ зерен означает, что вакансии расходятся для роста пузырьков, и их поток внутрь зерен постепенно сокращается до нуля. Так что центр зерен оказывается изолированным от поступления в него термических вакансий из границ зерен. Объем газовых пузырьков в центре зерен составляют лишь вакансии из других ограниченных источников вакансий, таких как, например, междоузельные дислокационные петли, оставшиеся после ионной имплантации гелия.

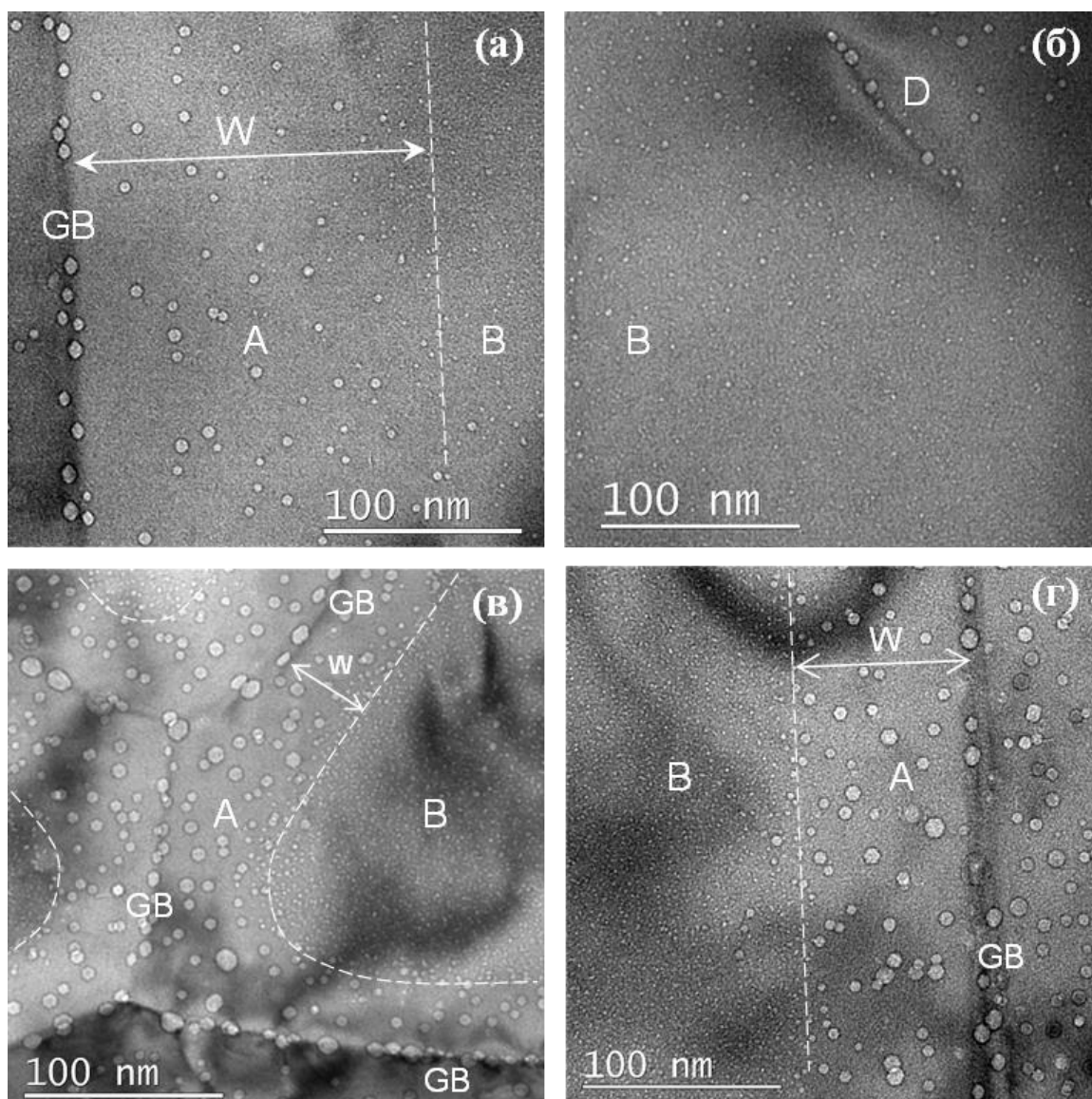


Рисунок 2. СП ПЭМ изображения пузырьков гелия в образцах сталей 08X13 (а-в) и Cr16 ДУО (г), после «холодной» ионной имплантации гелия до концентраций $[He] = 0.2$ и 1 ат. % и отжига при 1073 К – 30 минут.

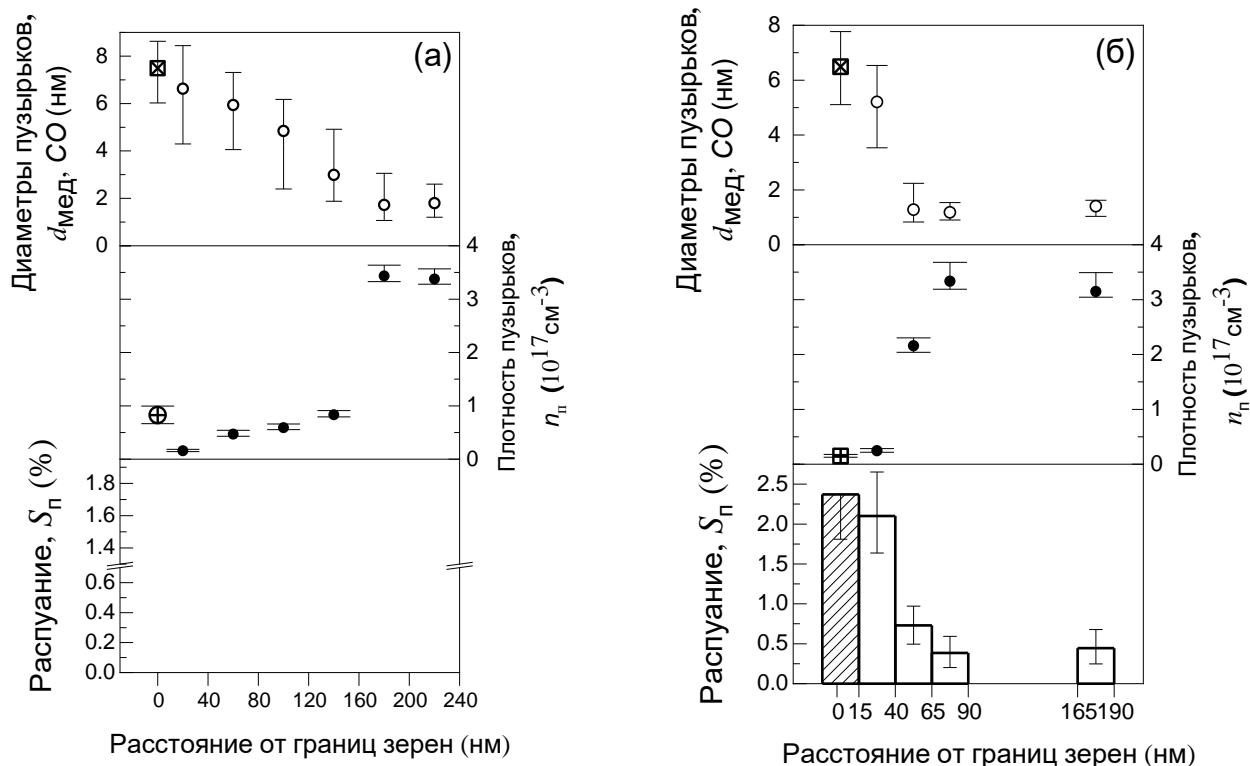


Рисунок 3. Распределения размерных параметров гелиевых пузырьков в зависимости от расстояниям до границ зерен в сплаве 08X13, отожженном при $T=1073$ К в течении 30 минут, при концентрациях внедренного гелия 0.2 ат.% (а) и 1 ат.% (б). Символы и планки ошибок на диаграммах для распределений диаметров обозначают медианные диаметры $d_{\text{мед}}$, и стандартные отклонения CO , соответственно. Заштрихованные прямоугольники и символы на диаграммах обозначают пузырьки, попавшие на границы зерен в результате их миграции.

Из анализа изображений ПЭМ (Рис. 2) также следует, что рост объема ансамбля гелиевых пузырьков в процессе их термического развития происходит по механизму миграции пузырьков и их слияния. Во-первых, показано, что укрупнение пузырьков сопровождается быстрым сокращением их числа (Рис. 2 и 3). Во-вторых, на многих ПЭМ снимках укрупнившихся в процессе роста пузырьков присутствуют пузырьковые пары, «застывшие» в момент их сливания (Рис. 4а). На изображениях таких пар имеется четкий разрыв в области шейки, тем самым, доказывая, что шейка действительно есть, и это ясно свидетельствует в пользу механизма коалесценции пузырьков в результате их миграции. Морфологически, укрупненные пузырьки гелия не являются сферами, поскольку имеют четко видимую огранку. Их равновесная форма близка к усеченному октаэдру (границы – шестиугольники и квадраты) со скругленными вершинами и ребрами, или к скругленному кубооктаэдру (границы – треугольники и квадраты) (Рис. 4б).

Наличие дисперсных оксидов в сплаве Ст16 ДУО не оказывает заметного влияния ни на описанный термический рост гелиевой пористости вблизи границ, ни на его отсутствие в середине зерен, тем самым, свидетельствуя о том, что границы оксидов с ферритной матрицей не являются эффективными источниками или стоками для вакансий (Рис. 4в).

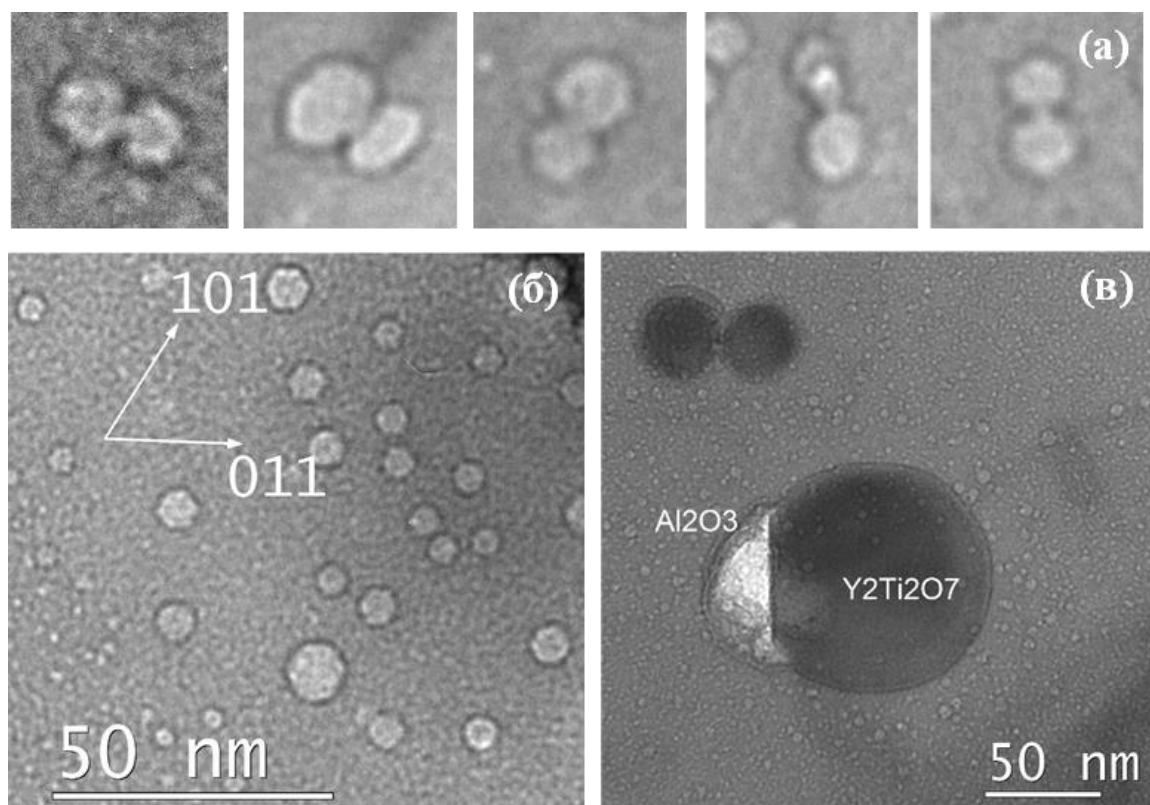


Рисунок 4. Изображения ПЭМ в СП: (а) – пары сливающихся гелиевых пузырьков в образце 08X13; (б) – огранные пузырьки, укрупнившиеся вблизи границы зерна в сплаве Ст16 ДУО; (в) – мелкие, несливающиеся пузырьки в ферритном зерне сплава Ст16 ДУО, содержащем нано-оксиды.

По-другому происходит развитие гелиевой пористости при отжиге в стали ЭП450 ДУО, в которой, напомним, сохраняются значительные остаточные микронапряжения. Так, рост объема пузырьков в образцах данной стали произошел приблизительно равномерно во всем объеме зерен (Рис. 5). При обоих примененных уровнях легирования гелием 0.2 и 1 ат.% в распределениях пузырьков по размерам отсутствует мода маленьких пузырьков, которая как уже было сказано ранее, формируется в центре зерен в условиях дефицита термических вакансий. Это означает, что термические вакансии в большом количестве поступали во все части ферритных зерен данного сплава, вызывая везде ускоренную коалесценцию гелиевых пузырьков.

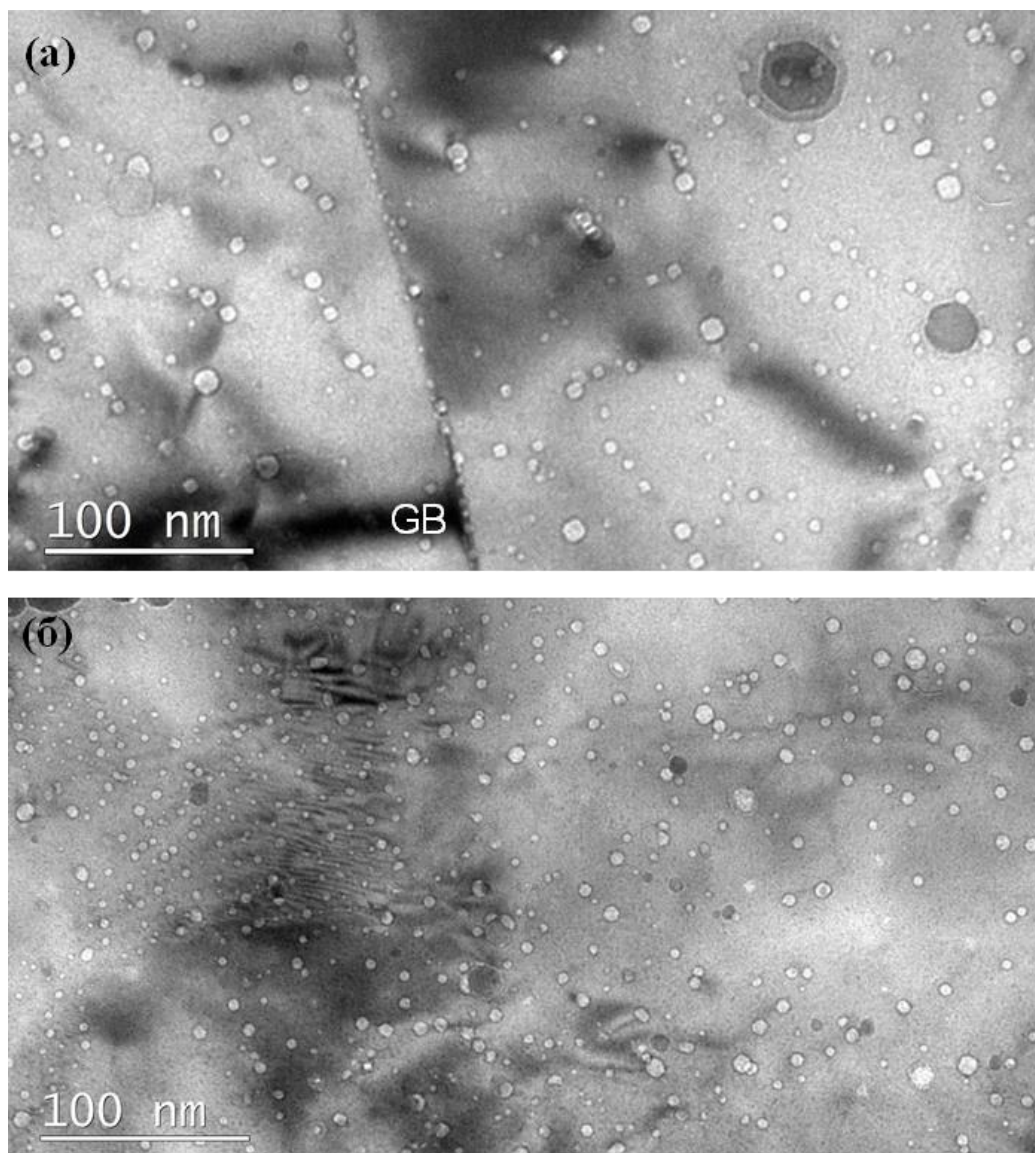


Рисунок 5. СП ПЭМ изображения гелиевых пузырьков в ЭП450 ДУО стали, легированной гелием с $[\text{He}] = 0.2$ ат.% (а) и 1 ат.% (б) и отожженной при температуре 1073 К в течении 30 минут.

Относительный объем гелиевой пористости в данной стали приблизительно такой же, как у крупных пузырьков в областях вблизи границ зерен в рассмотренных ранее образцах сплавов 08X13 и Ст16 ДУО. Однако, общее газовое распухание данной стали значительно выше, поскольку затрагивает весь объем зерен. Отсюда можно заключить, что, во-первых, во всем объёме зерен сплава ЭП450 ДУО присутствовали мощные источники вакансий, а, во-вторых, при отжиге получил ускорение процесс самодиффузии. Есть основание полагать, что основными источниками вакансий в данном сплаве, помимо границ зерен и свободной поверхности, служат малоугловые границы, которыми изобилует структура ферритных зерен данного сплава. При этом движущей силой массопереноса являются

микронапряжения, сохраняющиеся в данном материале до высоких температур отжига, из-за высокой неоднородности химического состава и наличия дисперсных преципитатов.

Роль дисперсных оксидов в наблюдаемой картине развития гелиевой пористости в стали ЭП450 ДУО незначительная. Некоторые оксиды улавливают мигрирующие пузырьки и фиксируют их от дальнейшей миграции (Рис. 5). Однако, поскольку плотность дисперсных оксидов в данной стали значительно меньше плотности гелиевых пузырьков в области легирования гелием, закрепление малой части пузырьков на частицах не оказывает заметного влияния на величину распухания материала зерен.

Таким образом, в эксперименте были выявлены три варианта развития гелиевой пористости в феррите при отжиге: 1) локализованный рост объема пузырьков вблизи границ зерен и дислокаций и одновременно с этим, 2) отсутствие роста пузырьков в центре зерен в отожженных сталях (08X13 и Cr16 ДУО), и 3) однородный по объему зерен рост гелиевой пористости в нагартованной стали ЭП450 ДУО. Относительные объемы пористости во всех трех случаях значительно отличаются, но видна общая тенденция, что объем укрупняющейся пористости (А) всегда значительно больше объема не укрупняющейся пористости (В).

Большая информация была получена из сравнения объемов газовых пузырьков, содержащих определенное количество газа. Подходящей, «приведенной» величиной является молярный объем гелия в пузырьках V_m , который вычислялся, как отношение газового распухания S_{Π} участка фольги для ПЭМ к молярной концентрации имплантированного гелия в фольге:

$$V_m = S_{\Pi} / [\text{He}]_m . \quad (1)$$

Газовое распухание S_{Π} определялось путем измерения диаметров d_i всех пузырьков выборки, содержащихся в участке фольги с размерами длина \times ширина \times толщина $= W \times H \times t$, и вычисления полного объема V_{Π} и относительного объема v_{Π} газовой пористости для данной выборки:

$$S_{\Pi} = \frac{v_{\Pi}}{1 - v_{\Pi}} ; \quad v_{\Pi} = \frac{V_{\Pi}}{W \times H \times t} ; \quad V_{\Pi} = \frac{\pi}{6} \sum_i^{N_{\Pi}} d_i^3 . \quad (2)$$

Обнаружилось, что независимо от структурного состояния или уровня легирования материала (феррита) гелием, молярный объем гелия, заключенного в пористости с точностью погрешности измерений линейно увеличивается с увеличением диаметров пузырьков (Рис. 6а). Это обстоятельство дает основание полагать, что существует некоторая определенная «приведенная» площадь поверхности газовой пористости,

относящаяся к заданному количеству газовых атомов, т.н. «площадь поверхности пузырьков, содержащих один моль гелия» A_M :

$$A_M = a_n / [\text{He}]_M, \quad (3)$$

где $a_n = \pi \sum d_i^2 / (W \times H \times t - V_n)$ – удельная площадь поверхности выборки пузырьков.

Результат проверки этого предположения приведен на Рис. 6б.

Видно, что для всех выборок гелиевых пузырьков во всех использованных в эксперименте образцов и уровней их легирования гелием молярная величина площади поверхности газовой пористости в металле не изменяется в процессе роста объема пористости при отжиге. С точностью погрешности измерений величина A_M для ферритной стали сохраняется в пределах от 1×10^4 до 2×10^4 м²/моль.

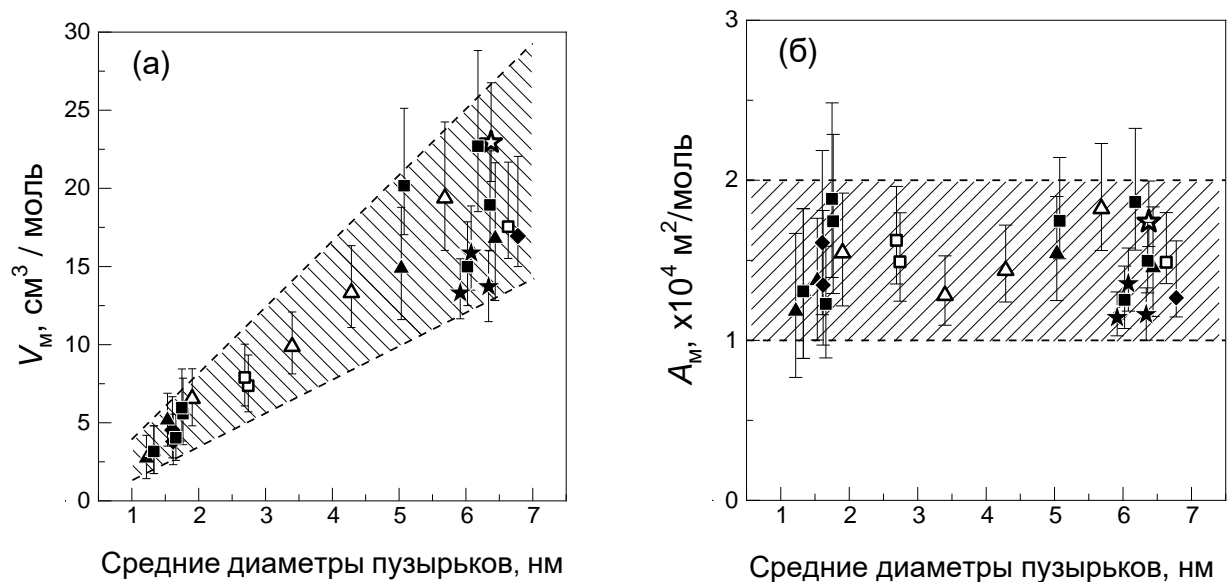


Рисунок 6. Зависимости объема V_M (а) и площади поверхности A_M (б) на 1 моль гелия от диаметров пузырьков во всех выборках пузырьков во всех образцов сталей 08X13 (прямоугольники и квадраты), Cr16 ДУО (ромбы) и ЭП450 ДУО (звезды). Белые и черные символы соответствуют уровням легирования образцов $[\text{He}] = 0.2$ и 1 ат. %.

Этот результат, по-видимому, имеет большое значение, поскольку дает понимание того, что площадь поверхности газовой пористости не может быть меньше определенной величины, пропорциональной количеству произведенных или внедренных нерастворимых газовых атомов. Существование сохраняющейся молярной величины площади поверхности пузырьков A_M собственно является причиной необратимого роста объема пор в результате их коалесценции при нагревании, т.е. газового распухания металла. При возникновении вакансионного пересыщения металла при облучении, т.е. при создании

условий для радиационного набухания металла, в нем формируется вакансионная пористость, площадь поверхности которой может быть значительно больше равновесного значения A_m . Однако, в отличие от чисто термического способа развития газовых пузырьков, пустые поры уничтожаются при отжиге (например, [11]). Отжиг вакансионных пор с некоторым количеством нерастворимого газа также возможен, но только до состояния пузырьков, площадь поверхности которых имеет равновесное значение A_m . В этом смысле, площадь поверхности газовых пузырьков в металле является мерой созданной внутренней поверхности, которую уже нельзя уничтожить отжигом, до тех пор, пока металл содержит нерастворимые газовые атомы.

Другим полезным следствием сохранения площади поверхности газовой пористости является возможность определения давления газа в пузырьках. Это было сделано с использованием уравнения состояния гелия при высоких давлениях

$$p_{\text{He}} = p_{\text{Ур.сост. He}}(V_m, T) \quad [2-3]. \quad (4)$$

В самом деле, из сохранения величины A_m следует пропорциональность между количеством N_i газовых атомов в i -м пузырьке и площадью его поверхности $\pi d_i^2 \cdot A$, т.к. количество газовых атомов, содержащихся во всей выборке пузырьков также известно, то

$$N_i = \pi d_i^2 \cdot [\text{He}] / a_{\text{п}}. \quad (5)$$

Отсюда, молярный объем гелия в i -м пузырьке равен

$$V_m(i) = \frac{N_A}{N_i} \frac{\pi d_i^3}{6} = \frac{d_i a_{\text{п}}}{6 [\text{He}]_m}. \quad (6)$$

Результаты вычисления давления в пузырьках при комнатной температуре по уравнению состояния реального He (4) с использованием (6) представлены на Рис. 7а в виде зависимости p_{He} от диаметров пузырьков в выборках из всех трех образцов сталей. Как и следовало ожидать, каждое семейство точек зависимости $p_{\text{He}}(d_i)$ для пузырьков из одной выборки располагаются на собственной монотонной кривой, каждой из которых отвечает свое значение A_m . При этом весь массив точек $p_{\text{He}}(d_i)$ из всех выборок пузырьков в трех образцах размещается из-за большой погрешности измерений внутри некоторой площади, ограниченной двумя крайними кривыми $p_{\text{He}}(d, A_m)$, соответствующими значениям $A_m = 1,2 \times 10^4$ и $2 \times 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$. Одна индивидуальная кривая зависимости $p_{\text{He}}(d, A_m)$ для значения $A_m = 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$ показана на Рис. 7б, где для сравнения приведена также зависимость для давления сил поверхностного натяжения (чтобы ответить на давний дискуссионный вопрос). Видно, что давление газа в пузырьках никогда не равно давлению

поверхностного натяжения Лапласа (кроме точки пересечения этих кривых). Давление газа в маленьких пузырьках может быть более, чем на порядок выше, чем давление Лапласа, и наоборот, давление газа в крупных пузырьках значительно меньше давления Лапласа.

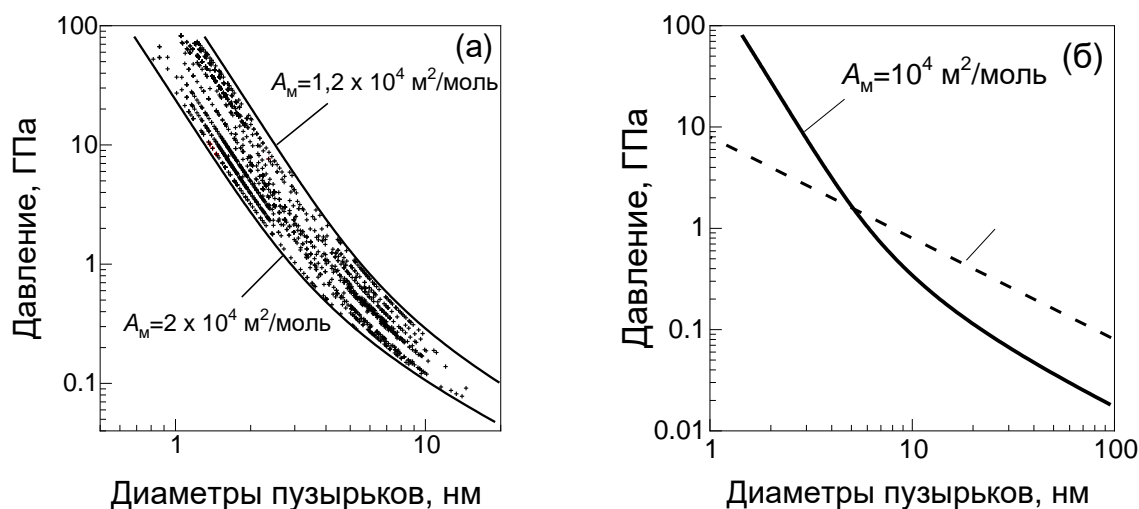


Рисунок 7. Давление гелия в пузырьках в ферритной стали в зависимости от их диаметров при комнатной температуре: (а) – расчет для пузырьков в выборках из образцов трех сплавов: 08X13, Cr16 ДУО и ЭП450 ДУО; (б) – зависимость давления от диаметров для определенного значения A_M . Штриховой линией показано давление поверхностного натяжения, вычисленное по формуле Лапласа.

Четвертая глава посвящена изучению в ПЭМ формирующейся гелиевой пористости в ДУО-сталях в результате облучения быстрыми тяжелыми ионами и последующего отжига. Основное внимание в главе уделяется сравнению способности кристаллических и аморфизированных облучением нано-оксидов захватывать и удерживать пузырьки гелия.

После «холодной» низкоэнергетической ионной имплантации гелия до разных концентраций в образцы стали ЭП450 ДУО с последующим отжигом (800°C , 30 минут) структура присутствующих в ДУО сплаве оксидных нано-частиц Y-Ti-O остается кристаллической (Рис. 8). Внутри ферритных зерен сплава пузырьки гелия декорируют, главным образом, структурные дефекты, такие как дислокации и границы зерен (Рис. 8а). При этом далеко не все дисперсные Y-Ti оксиды декорированы пузырьками гелия на своей поверхности раздела с матрицей. Пузырьки гелия имеют тенденцию прилипать только к маленьким оксидным частицам, размером менее 20 нм, в то время как прилипание газовых пузырьков к крупным нано-оксидам не наблюдается (Рис. 8б).

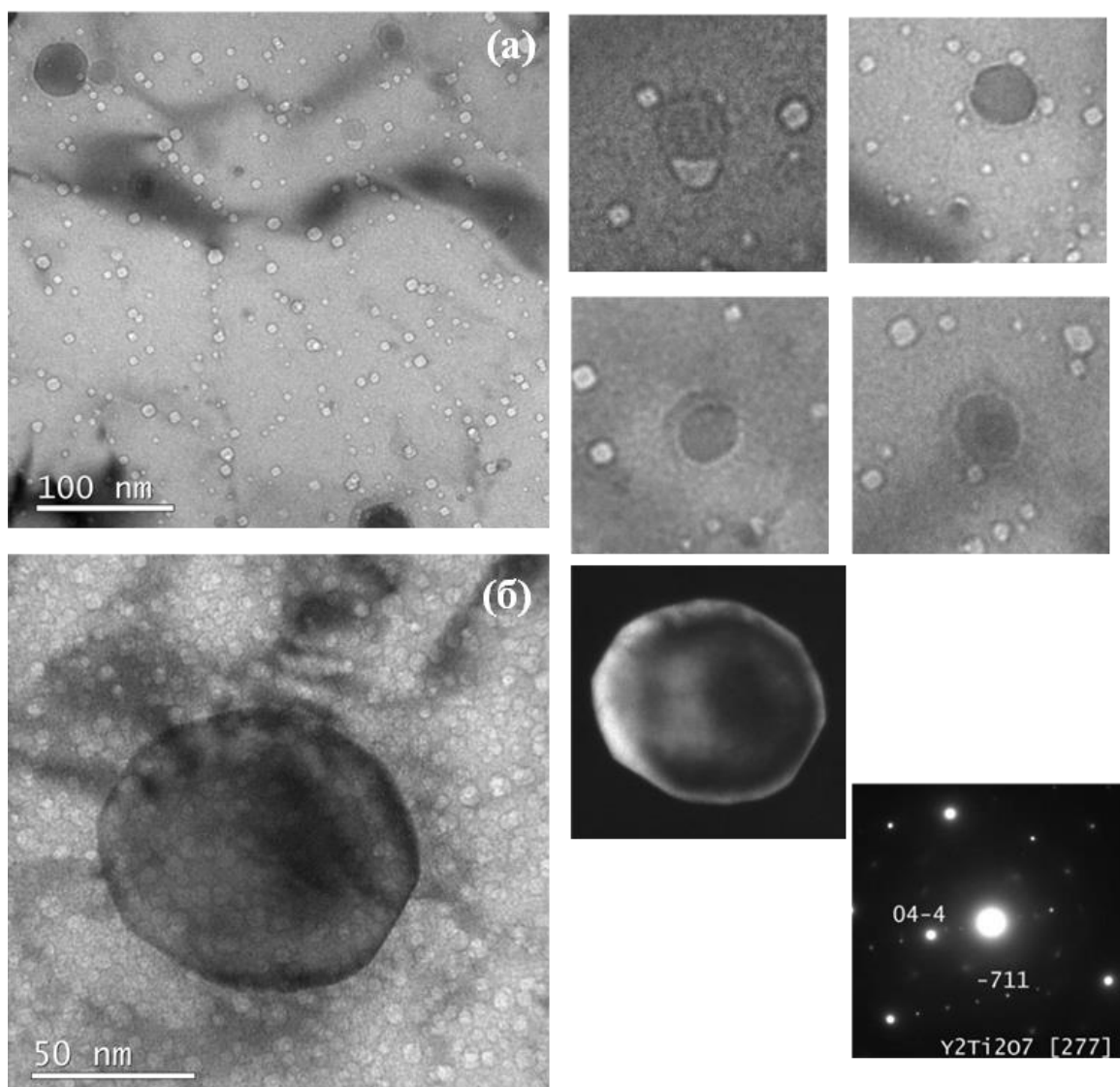


Рисунок 8. СП ПЭМ изображения гелиевых пузырьков в образцах ЭП450 ДУО стали после легирования гелием и отжига при 1073 К – 30 минут: (а) [He] = 0.2 ат%, 0.04 сна. На вставках показаны увеличенные изображения оксидов, декорированных и не декорированных пузырьками; (б) [He] = 3 ат%, 0.7 сна. Видна крупная частица $Y_2Ti_2O_7$ в ферритном зерне в режимах СП и ТП с соответствующей SAD картиной. Все частицы Y-Ti-O остаются кристаллическими после имплантации гелия.

На Рис. 9 представлены изображения в ПЭМ гелиевых пузырьков, образующихся в сплаве ЭП450 ДУО в результате дополнительного облучения ионами ксенона с энергией 200 МэВ, флюенсом, обеспечивающим многократное перекрытие ионных треков в дисперсных частицах, и последующего отжига. Под действием повреждения структуры Y-Ti-O треками от ионов Хе все эти оксиды становятся аморфными. В результате последующего отжига, когда в образцах сформировалась газовая пористость, обнаружилось, что все аморфные нано-оксиды, независимо от их размеров, декорированы

гелиевыми пузырьками, причем, при тех же режимах ионной имплантации гелия и отжига, которые были без дополнительной аморфизации Y-Ti оксидов (Рис. 9а, б). Отмечено, что размеры и объемная плотность гелиевых пузырьков, декорирующих nano-оксиды, зависят как от уровня легирования матрицы гелием, так и от размеров оксидов (Рис. 9в, д).

Обнаруженное улучшение адгезии пузырьков гелия к аморфным Y-Ti nano-оксидам по сравнению с аналогичными кристаллическими nano-частицами, позволяет заключить, что аморфные включения в металлическую матрицу могут служить эффективными центрами захвата свободно мигрирующих газовых пузырьков с целью подавления газовой вакансионного распухания сталей.

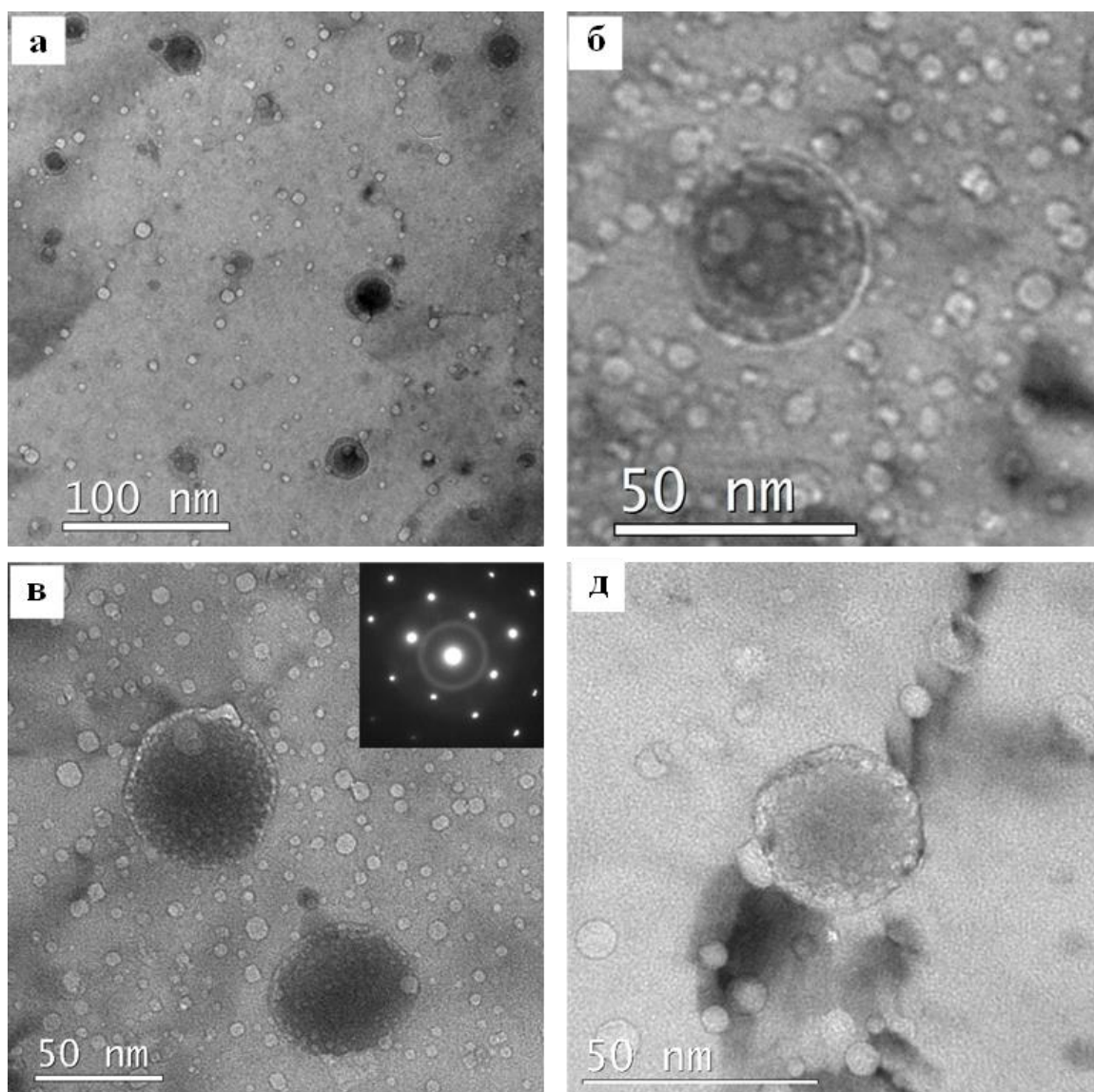


Рисунок 9. СП ПЭМ изображения гелиевых пузырьков в ионно-имплантированных гелием образцах стали ЭП450 ДУО при дополнительном облучении ионами ксенона с энергией 200 МэВ и с последующим отжигом при 1073 К – 30 минут: (а) [He] = 0.2 ат%; (б) [He] = 1.0 ат%; (в, д) [He] = 1.5 ат%. Все оксидные частицы Y-Ti-O являются аморфными

В заключении диссертации кратко обобщены результаты проведенных исследований.
Основные результаты и выводы:

1. Показано, что скорость роста газовой пористости зависит как от присутствия источников вакансий, так и от наличия в материале микронапряжений в качестве движущей силы для ускорения испускания вакансий или их миграции.
2. Наличие дисперсных оксидов в дисперсно-упрочненных сталях не оказало заметного влияния на процесс термического газового распухания данных сплавов.
3. Показано, что увеличение объема газовых пузырьков в процессе их изотермического роста происходит по механизму миграции пузырьков и их слияния. Установлено, что молярный объем газа в пузырьках увеличивается приблизительно пропорционально их размеру.
4. Впервые доказано сохранение удельной площади поверхности газовых пузырьков во всех этапах их эволюции в металлах. Определена молярная величина площади поверхности пузырьков гелия в феррите, которая составляет от 1×10^4 до 2×10^4 м²/моль.
5. Показано, что давление газа в пузырьках не равно давлению сил поверхностного натяжения. Установлено, что зависимость давления газа от диаметров пузырьков при постоянной температуре повторяет изотерму из уравнения состояния газа и является гораздо более сильной, чем считалось ранее.
6. Впервые установлено, что аморфные нано-оксиды являются эффективными центрами захвата газовых пузырьков по сравнению с кристаллическими наночастицами.

Основные публикации по теме диссертации

1. Sohatsky, A.S. To a question of temperature driven gas swelling in helium doped ferritic alloys / A.S. Sohatsky, T.V. Nguyen, V.A. Skuratov, I.A. Bobrikov, J.H. O'Connell, J. Neethling, M. Zdorovets // Journal of Nuclear Materials, Vol. 533, № 152089, 2020.
2. Sohatsky, A.S. Helium in swift heavy ion irradiated ODS alloys / A.S.Sohatsky, V.A. Skuratov, A. Janse Van Vuuren, Nguyen Van Tiep, J.H.O'Connell, A.Ibraeva, M.Zdorovets, S.Petrovich // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 460, pp. 80-85, 2019.
3. Tiep, N.V. TEM study of ODS alloy doped with helium ions and re-irradiated with swift Xe ions / N.V.Tiep, L.H.Khiem, A.S.Sohatsky, V.A. Skuratov, A. J. Van Vuuren, J.H.O'Connell, M.Zdorovets // Communications in Physics, Vol. 29, № 3SI, pp. 377-384, 2019.

4. Nguyen, T.V. TEM Study of Helium Porosity Formation in ODS Ferritic Alloys during Post-Irradiation Annealing / TV Nguyen, AS Sohatsky, JH O'Connell, J Neethling, LH Khiem // Interaction of Radiation with Solids: Proceeding of the 13th International conference, Minks, Belarus, 2019.

Список цитированной литературы

1. Ullmaier, H. The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials / Ullmaier, H. // Nuclear Fusion, Vol. 24, № 8, pp. 1039-1083, 1984.
2. Mills, R. L.. Equation of state and melting properties of ^4He from measurements to 20kbar / R. L. Mills, D.H. Liebenberg, J. C. Bronson // Physical Review B, Vol. 21, № 11, pp. 5137-5148, 1980.
3. Kortbeek, P. J. Equation of state of fluid helium to very high pressure / P. J. Kortbeek, J. A. Schouten // Journal of Chemical Physics, Vol. 95, № 6, pp. 4519-4254, 1991.
4. Fréchar, S. Study by EELS of helium bubbles in martensitic steel / M. Walls, M. Kociak, J.P. Chevalier, J. Henry, D. Gorse // Journal of Nuclear Materials, Vol. 393, pp. 102-107, 2009.
5. Sohatsky, A.S. To a question of temperature driven gas swelling in helium doped ferritic alloys / T.V. Nguyen, V.A. Skuratov, I.A. Bobrikov, J.H. O'Connell, J. Neethling, M. Zdorovets // Journal of Nuclear Materials, Vol. 533, № 152089, 2020.
6. Luke, L. Hsiung. Formation Mechanism and the Role of Nanoparticles in Fe-Cr ODS Steels Developed for Radiation Tolerance / Luke L. Hsiung, Michael J. Fluss, Scott J. Tumey, William B. Choi, Yves Serruys, Francois Willaime, Akihiko Kimura // Physical Review B, Vol. 82, № 18, 2010.
7. Ludy, J.E. Amorphous intergranular films act as ultra-efficient point defect sinks during collision cascades / J.E. Ludy, T.J. Rupert // Scripta Materialia, Vol. 110, pp. 37-40, 2016.
8. Veissid, N. Neutron Irradiation Effect on Magnetic Properties of Cr-, Mo- and Si-Doped FeNi-Alloys / N. Veissid, S. Watanabe, G. Lucki // Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 21, № 3, pp. 215-223, 1983.
9. Skuratov, V.A. Swift heavy ion tracks in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanoparticles in EP450 ODS steel / V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. O'Connell, K. Kornieieva, A.A. Nikitina, J.H. Neethling, V.S. Ageev // Journal Nuclear Materials, Vol. 456, pp. 111–114, 2015.
10. Chernikov, V.N. The formation of helium bubbles near the surface and in the bulk in nickel during post-implantation annealing / V.N. Chernikov, H. Trinkaus, P. Jung and H. Ullmaier // Journal of Nuclear Materials, Vol. 170, № 1, pp. 31-38, 1990.
11. Kulcinski, G.L. Characterization and annealing behavior of voids in neutron-irradiated nickel / G.L. Kulcinski, B. Mastel, H.E. Kissinger // Acta Metallurgia, Vol. 19, № 1, pp. 27-36, 1971.