

Казахский национальный исследовательский технический
университет им. К.А. Сатпаева

УДК 538.97+ 620.22

На правах рукописи

БЕДЕЛЬБЕКОВА КАМШАТ АЗАТОВНА

**Моделирование высокодозных радиационных повреждений
конструкционных реакторных материалов зондовыми
мессбауэровскими атомами**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
д.ф.-м.н. Андрианов В.А.
МГУ им. М.В.Ломоносова
Российская Федерация

к.ф.-м.н., Озерной А.Н.
РГП Институт ядерной физики
Республика Казахстан

к.т.н., Дегтярева А. С.
КазНИТУ им. К.А. Сатпаева
Республика Казахстан

Республика Казахстан
Алматы, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ И ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	12
1.1	Закономерности процессов, происходящих в материалах при облучении	12
1.2	Влияние нейтронного и ионного облучения на аустенитные стали	14
1.3	Мессбауэровские исследования облученных материалов	17
	Выводы по разделу 1	23
2	МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	25
2.1	Основные сведения о реакторных материалах. Обоснование выбора объектов исследования	25
2.2	Диаграммы состояния систем Fe – Mo и Fe – Ta	30
2.3	Моделирование ионами ^{57}Fe радиационных повреждений в материалах	33
2.4	Расчеты радиационных повреждений при облучении ионами ^{57}Fe	35
2.5	Методика приготовления образцов	39
2.5.1	Прокатка образцов	39
2.5.2	Режимы термической обработки	39
2.5.3	Облучение мишеней на электростатическом перезарядном ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1	40
2.5.4	Пострадиационные отжиги	43
2.6	Мессбауэровская спектроскопия	43
2.6.1	Способы регистрации (КЭМС и МС) спектров	44
2.6.2	Обработка и анализ мессбауэровских спектров	45
2.6.3	Модельная расшифровка спектров программой SpectrRelax	46
2.7	Рентгеновская дифрактометрия	48
2.8	Электронная сканирующая микроскопия	50
2.9	EXAFS спектроскопия	51
2.10	Измерение твердости материалов методом склерометрии	53
	Выводы по разделу 2	56
3	РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (МОЛИБДЕН, ТАНТАЛ)	57
3.1	Моделирование процесса облучения ионами ^{57}Fe молибдена и тантала	57
3.1.1	Определение концентрации ионов ^{57}Fe и точечных дефектов от глубины по программе SRIM – 2008	57
3.1.2	Глубина выхода электронов из молибдена и тантала	60
3.2	Радиационные повреждения в матрице молибдена при облучении ионами ^{57}Fe	63
3.2.1	Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах	

^{57}Fe в молибдене	63
3.2.2 Мессбауэровский спектр пропускания (МС) ^{57}Fe в молибдене	64
3.2.3 Рентгеновская дифрактометрия молибдена	67
3.2.4 Сканирующая электронная микроскопия молибдена	70
3.2.5 EXAFS спектроскопия молибдена	71
3.3 Радиационные повреждения в матрице тантала при облучении ионами ^{57}Fe	74
3.3.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в тантале	74
3.3.2 Мессбауэровский спектр пропускания (МС) ^{57}Fe в тантале	75
3.3.3 Рентгеновская дифрактометрия тантала	79
3.3.4 Сканирующая электронная микроскопия тантала	81
3.3.5 EXAFS спектроскопия тантала	82
Выводы по разделу 3	87
4 РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗЦОВ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ	88
4.1 Общие сведения о влиянии облучения на коррозионно-стойкие стали аустенитного класса	88
4.2 Структурно-фазовые превращения в стали марки 12X18H10T при облучении ионами ^{57}Fe	89
4.2.1 Определение концентрации ионов ^{57}Fe и точечных дефектов от глубины по программе SRIM – 2008	89
4.2.2 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей стали 12X18H10T	90
4.2.3 Рентгеновская дифрактометрия стали 12X18H10T	91
4.2.4 Сканирующая электронная микроскопия стали 12X18H10T	93
4.3 Структурно-фазовые превращения в стали марки AISI 316 при облучении ионами ^{57}Fe	94
4.3.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей стали AISI 316	94
4.3.2 Рентгеновская дифрактометрия стали AISI 316	96
4.3.3 Сканирующая электронная микроскопия стали AISI 316	97
4.4 Структурно-фазовые превращения в стали марки AISI 304 при облучении ионами ^{57}Fe	98
4.4.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей стали AISI 304	98
4.4.2 Рентгеновская дифрактометрия стали AISI 304	100
4.4.3 Сканирующая электронная микроскопия стали AISI 304	101
4.5 Измерение нанотвердости сталей марок 12X18H10T, AISI 316, AISI 304 методом склерометрии	104
Выводы по разделу 4	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	118
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список публикаций по теме исследования	126

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно – исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 5632-72 "Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки".

ASTM A959-09 Standard Guide for Specifying Harmonized Standard Grade Compositions for Wrought Stainless Steels

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

КЭМС – мессбауэровская спектроскопия в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (конверсионная мессбауэровская спектроскопия по электронному каналу)

КЭ – конверсионные электроны

МС – мессбауэровская спектроскопия в режиме на поглощение

ЯГРС – ядерная гамма-резонансная спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

УКП-2-1 – электростатический перезарядный ускоритель тяжелых ионов
сна (DPA) – смещение на атом

f – фактор, вероятность эффекта Мессбауэра

SRIM – The Stopping and Range of Ions in Solids

МА – межузельный атом

РГП ИЯФ-Республиканское государственное предприятие «Институт ядерной физики»

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure

ОЦК – объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка

ГЦК – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка

ГПУ – гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка

ОЦК (Т) – объемно-центрированная тетрагональная кристаллическая решетка

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи)

В данное время разрабатывается новая концепция реактора на быстрых нейтронах под названием Traveling Wave Reactor (TWR). В качестве материала топлива выступает обедненный или природный уран. Планируемое выгорание топлива в таком реакторе 20, а возможно и 30 %, в результате повреждающие дозы будут вызывать 400...500 смещений на атом (сна), что гораздо выше, чем в современных реакторах на медленных (тепловых) нейтронах. Такое положение требует разработки и исследования материалов, способных сопротивляться сверхвысоким дозам облучения не только непосредственно в тепловыделяющей сборке, но и в элементах первого контура.

До недавнего времени в качестве основных реакторных материалов использовались стали ферритно-мартенситного класса типа ЭП-450 и НТ-9. Однако в ряде работ, в том числе, и в работе [1], показано, они пригодны для эксплуатации в реакторах на медленных нейтронах. При переходе к реакторам нового поколения стали ферритного и ферритно-мартенситного класса слабо сопротивляются вакансионному распуханию, в том числе и с инъекцией газовых ионов (He, H) при повреждающих дозах 200 сна и выше.

В качестве материалов-кандидатов для их замены предлагается использовать нержавеющие стали аустенитного класса. В настоящее время они являются наиболее перспективными материалами для оболочек и чехлов ядерных реакторов и первой стенки термоядерного реактора. Традиционно, основными конструкционными материалами элементов активной зоны реактора являются стали аустенитного класса, эффективно работающие в условиях высокодозного облучения. Аустенитные стали характеризуются малой наведенной радиоактивностью, слабым вакансионным распуханием, высокой устойчивостью к ползучести, а также высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию.

Необходимость постепенного перехода к ядерной и термоядерной энергетике приводит к тому, что синтез реакторных материалов повышенной надежности, активно сопротивляющихся радиационному разрушению, управление их структурой и свойствами является важной научно-технической задачей. Из материалов, представляющих интерес в качестве конструкционных для различных элементов термоядерных реакторов, согласно [2], максимальными значениями пороговой энергии распыления характеризуются вольфрам, тантал, молибден и их карбиды.

Сдерживающим фактором для интенсификации работ в этом направлении является исключительная сложность изучения отработанных в реакторе конструкционных материалов. Из-за наведенной радиоактивности, которая может сохраняться очень длительное время и представляет большую опасность для исследователя, а также длительного периода наработки необходимой дозы

облучения (до нескольких лет), требуется принципиально новый подход к методическому обеспечению экспериментов с облученными материалами [3, 4].

Одним из эффективных методов исследования радиационных воздействий является метод Мессбауэра. Высокая разрешающая способность метода ядерного гамма-резонанса позволяет зафиксировать очень малые изменения энергии ядерных переходов (10^{-9} эВ), вызванных перераспределением электронной плотности вблизи резонансного ядра. Поэтому по изменению энергии ядерных уровней с помощью эффекта Мессбауэра удается изучать локальную электронную, атомную и «дефектную» структуру материалов. Это – определение местоположения внедряемых атомов и структуры образующихся дефектов, изучение стабильности и подвижности некоторых типов дефектов, идентификации малых количеств фаз, изучение параметров электрического и магнитного взаимодействия имплантированных атомов примеси и матрицы. Именно образование дефектной структуры (деформация кристаллической решетки, дополнительные внутренние напряжения, избыточные вакансии и межузельные атомы, неравновесные фазы и др.) приводит к снижению надежности и работоспособности реакторных материалов.

Проблема разработки безопасных способов облучения до величин повреждающих доз 200 и более смещений на атом и сокращения сроков наработки необходимого количества повреждений в реакторных материалах до сих пор полностью не решена. Поиск альтернативных способов облучения и отработка эффективных методик, моделирующих процессы, протекающие в материалах активной зоны атомных реакторов, относится к наиболее актуальным направлениям радиационного материаловедения. Приоритетные позиции в разработке конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики занимают имитационные испытания, которые сокращают сроки ресурсных испытаний, ускоряют процесс разработки радиационно-стойких материалов и обеспечивают радиационную безопасность проведения научных исследований.

Основание и исходные данные для разработки темы

В настоящее время рассматривается вопрос о строительстве новой атомной электростанции мощностью 600 МВт в г. Актау. В стране эксплуатируются около 5 исследовательских ядерных реакторов. Поэтому задача усовершенствования уже существующих и разработки новых перспективных конструкционных материалов в области ядерной и атомной энергетики стоит достаточно остро. Единственная атомная электростанция в Казахстане находилась в городе Актау с реактором на быстрых нейтронах с мощностью в 350 МВт и работала более 20 лет – с 1973 по 1999 годы. В настоящий момент атомная энергия в Казахстане не используется, несмотря на то, что запасы (по данным МАГАТЭ) урана в стране оценены в 900 тысяч тонн. Невосполнимость природных источников энергии и их относительно слабая теплотворная способность заставляет многие страны переходить на атомную и термоядерную энергетику. Рано или поздно эта задача будет стоять и перед Республикой Казахстан.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы

Необходимость выполнения комплекса научно-исследовательских работ с облученными материалами обусловлена наращиванием мощности атомных реакторов с высокодозным облучением элементов и конструкций активной зоны. Повышение их работоспособности и эксплуатационной надежности является основой исследований в области радиационного материаловедения. В данное время активно развиваются различные международные программы, направленные на разработку перспективных реакторов 4-го поколения, а также термоядерных реакторов. В этих программах предусматривается использование аустенитных сталей, способных эксплуатироваться в широком интервале температур, при уровнях повреждающих доз 200 и выше смещений на атом (сна), а также в большинстве случаев при наработке высоких уровней поглощенных газов (гелия и водорода). В свете имеющихся мировых тенденций Казахстану целесообразно принять активное участие в решении вопроса разработки и усовершенствования конструкционных материалов для ядерной энергетики.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки

Поиск безопасных способов воздействия на реакторные материалы, которые оказывают действие аналогичное продуктам ядерного распада, является актуальным в свете неизбежного перехода к атомной и термоядерной энергетике и относится к приоритетным направлениям радиационного материаловедения. Перспективными в этом отношении являются имитационные испытания, позволяющие моделировать радиационные повреждения путем облучения высокоэнергетическими потоками заряженных частиц (ионов) металлов или инертных газов.

Патентные исследования и выводы из них

Проведен анализ патентных исследований и научно-технических публикаций, включающий 10 наименований литературных источников в области имитационных экспериментов, методов и методик исследования-3, принципов разработки реакторных материалов повышенной надежности и работоспособности в условиях высокодозного облучения-5. Патентов по моделированию радиационных повреждений-2.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

Экспериментальные исследования проводились с использованием приборов, прошедших государственную поверку в период эксплуатации, обеспечивающие соответствующие «Закону об обеспечении единства измерений». В графических зависимостях использованы единицы измерений, соответствующие метрологическим правилам и нормам Международной системы единиц СИ.

Для проведения научно-исследовательских работ было использовано следующее метрологическое обеспечение:

мессбауэровский спектрометр MS-110Em производство России лаборатории ядерно-гамма резонансной спектроскопии; дифрактометр D 8 ADVANCE

фирмы BRUKER (Германия) лаборатории ионно-плазменных технологий; нанотвердомер «Наноскан-компакт» производства России лаборатории прикладного и теоретического материаловедения РГП Института ядерной физики (Казахстан, Алматы);

электронный растровый сканирующий микроскоп LYRA3 TESCAN производства Чехии НИИЯФ им. Д.В. Скобельцина Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова отдела «Физики атомного ядра» (Российская Федерация, Москва).

Всё используемое оборудование и приборы сертифицированы и имеют документальное подтверждение соответствующими контрольными организациями (Алматинский филиал АО «НаЦЭкС» номер аттестата аккредитации KZ.P.02.0687 от 04.05.15 г). Метрологические исследования выполнялись на контрольно-измерительных аппаратах, проверенных в соответствии с нормативными документами РК.

Актуальность темы

Актуальность темы обусловлена изменением энергетической политики мировых держав и постепенным переходом от не возобновляемых источников природного топлива (торф, уголь, нефть, газ) к ядерной и термоядерной энергетике нового поколения. Для ее эффективного функционирования с более жесткими условиями эксплуатации необходимо усовершенствование традиционных и разработки перспективных реакторных материалов повышенной надежности. Это достигается применением экспрессных и безопасных методов радиационного воздействия излучения на материалы активной зоны реактора и обработкой имитационных способов, позволяющих моделировать процессы взаимодействия материалов с облучением.

Новизна темы

Разработана имитационная методика испытаний с использованием мессбауэровских атомов ^{57}Fe , позволяющая моделировать радиационные повреждения на ускорителе тяжелых элементов в чистых тугоплавких металлах и конструкционных сталях. Особенность данной методики состоит в том, что внедренные атомы железа создают радиационные повреждения того же типа, что и при распаде ядерного горючего в активной зоне реактора. Одновременно они является своеобразным «зондом», дающим информацию о своем ближайшем окружении в кристаллической решетке облучаемого материала. Такой подход к исследованию реакторных материалов позволяет исключить наведенную радиоактивность, сократить сроки набора повреждающих доз, определить влияние облучения на их структурно-фазовое состояние и свойства, а также идентифицировать тип радиационных повреждений.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами

Диссертационная работа выполнена в РГП Институт ядерной физики Республики Казахстан в лаборатории ядерной гамма-резонансной спектроскопии в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» подпрограммы «Разработка метода моделирования высокодозных радиационных повреждений в металлах и

сплавах на ускорителях заряженных частиц с использованием зондовых ядер и ядерно-физические исследования структурно-фазового состояния конструкционных реакторных материалов», а также государственного гранта Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № 0381/ГФ4).

Часть исследований проводились в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова в отделе физики атомного ядра НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына (Российская Федерация) в рамках совместных исследований по взаимодействию облучения с веществом.

Цель исследования – разработать имитационный метод моделирования радиационных повреждений, аналогичных образующимся при распаде ядерного горючего, при облучении реакторных материалов на ускорителях заряженных частиц высокодозными зондовыми атомами ^{57}Fe .

Объект исследования: фольги модельных образцов металлического молибдена и тантала, конструкционные нержавеющие стали аустенитного класса-12X18H10T, AISI 304 и AISI 316.

Предмет исследования: влияние высокодозного облучения тяжелыми ионами ^{57}Fe на тип радиационных повреждений, структурно-фазовое состояние и свойства молибдена и тантала и реальных конструкционных сталей 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316, используемых в активной зоне атомного реактора.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом

– изготовить опытные образцы чистых металлов (молибден, тантал) и сталей трех марок 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 в виде тонких фольг и провести облучение ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ и дозой 5×10^{16} ион/см²;

– рассчитать основные характеристики взаимодействия имплантированных ионов ^{57}Fe матрицами молибдена и тантала по программе SRIM – 2008 и определить их структурно-ориентационное распределение в кристаллических решетках обоих металлов;

– получить мессбауэровские спектры молибдена и тантала двумя методами: регистрацией γ -квантов в геометрии на поглощение (МС) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС), провести рентгенографические и электронографические исследования в исходном и облученном состоянии;

– получить мессбауэровские спектры аустенитных сталей марок 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 в режиме регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС), провести рентгенографические и электронографические исследования всех сталей в различных состояниях (исходном, облученном и отожженном);

– измерить нанотвердость поверхностного слоя сталей 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 до и после облучения ионами ^{57}Fe , оценить влияние состава и состояния на величину радиационного наклепа в зависимости от глубины погружения индентора.

Методологическая база исследований

Для решения задачи и достижения поставленной цели использованы следующие методы и методики исследования:

- высокодозное облучение ионами ^{57}Fe на ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1-для создания радиационных повреждений;
- конверсионная мессбауэровская спектроскопия по электронному каналу (КЭМС) и в режиме на поглощение (МС)-для получения экспериментальных спектров;
- рентгеноструктурный анализ-для определения фазового состава образцов;
- оптическая и сканирующая электронная микроскопия-для проведения структурного анализа и определения элементного состава приповерхностных слоев;
- компьютерный пакет программы STRIM – 2008-данная программа задает начальные условия облучения;
- измерение нанотвердости поверхностных слоев-для оценки радиационного воздействия;
- EXAFS-спектроскопия-для определения типа радиационных повреждений.

Положения, выносимые на защиту

- результаты моделирования взаимодействия имплантированных ионов железа (проективного пробега, числа вакансий/ион, общего количества смещений и сна) по программе SRIM-2008 и их зависимости от свойств молибдена и тантала;
- строение мессбауэровских спектров электронов конверсии (КЭМС) и МС на ядрах ^{57}Fe и результаты EXAFS спектроскопии по определению дефектности и характера распределения ионов железа в матрицах молибдена и тантала;
- строение мессбауэровского спектра электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей аустенитных промышленных сталях 12X18H10T, AISI 316, AISI 304 в зависимости от содержания никеля;
- результаты рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии сталей 12X18H10T, AISI 316, AISI 304 в различных состояниях – до, после облучения и после отжига, образование «мартенсита напряжения»;
- результаты электронной микроскопии приповерхностных слоев и определения величины радиационного наклепа методом нанотвердости сталей 12X18H10T, AISI 316, AISI 304 в зависимости от глубины внедрения индентора.

1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ И ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Имитационные эксперименты, использующие облучение тяжелыми ионами, достаточно эффективны при предварительном отборе перспективных материалов и прогнозировании результатов реакторных испытаний. По этой причине эксперименты на ускорителях тяжелых ионов заряженных частиц с целью имитации реакторных повреждений проводятся во многих научных центрах [4].

1.1 Закономерности процессов, происходящих в материалах при облучении

Легирование металлов при облучении их ионами с энергией более 10 КэВ имеет ряд характерных особенностей, отличающих его от обычных методов приготовления сплавов.

– приводит к образованию в приповерхностной области материала атомных смесей, состав которых не лимитируется принципами термодинамики.

– профиль концентрации внедренных атомов по глубине мишени при увеличении флюенса ионов может варьироваться от долей процента до десятков процентов. В значительной мере предельное содержание примеси в легированном слое определяется коэффициентом распыления, а иногда диффузионными процессами.

– одновременно с ионно-лучевым легированием генерируется большое количество смещенных атомов (дефектов структуры), которые сильно влияют на местоположение вводимых атомов в решетке кристалла и могут вызывать перемещение атомов как на малые, так и на большие расстояния.

– поскольку ионная имплантация является атермическим процессом, термоактивируемые явления могут независимо регулироваться температурой мишени.

Это позволяет (с высокой степенью контролируемости и воспроизводимости) создавать в приповерхностной области имплантируемого материала протяженностью от 0,01 до 1 мкм сплавы с весьма различными свойствами. Изменяя сорт и дозу ионов, температуру мишени или скорость набора дозы, удастся получать равновесные сплавы, пересыщенные твердые растворы, метастабильные, промежуточные фазы или аморфные материалы. Для определения этого нового научно-технического направления авторами работы [5] было введено название «ионно-лучевая металлургия». Данный термин охватывает вопросы структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах как при ионной имплантации, так и при ионном перемешивании. Последний метод в ряде случаев оказывается более гибким, так как позволяет устранить ограничения по предельной концентрации примеси, величина которой зависит от процессов распыления имплантируемой поверхности, а также в ряде случаев отказаться от применения дорогостоящих и часто

неэкономичных источников ионов металлов и перейти к обычным источникам ионов инертных газов.

Имплантированные атомы первоначально оказываются диспергированными на атомном уровне так, что дискретные преципитаты и кластеры в общем не наблюдаются, даже если сплав оказывается термодинамически пересыщенным. Такие условия растворения примеси часто наблюдаются при комнатной температуре. Это положение обычно оказывается единственным и строго локализованным, в частности, когда концентрация имплантированной примеси не превышает нескольких процентов. Такое местоположение может быть или замещающим или межузельным. Распределение внедренных атомов в решетке кристалла зависит от ряда факторов, таких как: влияние диффузионных процессов на стадии остывания каскада замещающих столкновений, захват точечных дефектов примесными атомами и т.д. Если облучение проводят при температуре, когда межузельные атомы и вакансии подвижны, то система стремится к термодинамическому равновесию. В этом случае выделение фаз происходит в соответствии с диаграммами состояний, а дефекты структуры отжигаются.

В поле ионизирующих излучений в материалах протекают процессы, приводящие к изменениям их физико-механических свойств, которые вызваны ионизацией и смещением атомов из узлов кристаллической решетки. Облучение обычно влечет за собой повышение твердости и хрупкости, изменяя температуру вязко-хрупкого перехода металлов и сплавов, причем характер нарушений определенным образом зависит от конкретного вида излучения, его энергии, дозы, температуры облучения и множества других факторов.

Например, при облучении электронами с энергиями 0,1-3 МэВ в металле образуются пары Френкеля «вакансия-межузельный атом». Дальнейшее поведение этих типов элементарных дефектов будет зависеть от их подвижности, способности к рекомбинации или взаимодействию с примесными атомами [6]. Если же атом, испытавший столкновение с налетающей частицей, приобрел достаточный запас кинетической энергии, он будет служить инициатором целого каскада смещений, в результате которого в кристалле появится группа пространственно связанных межузельных атомов и вакансий. Конечный этап каскада часто рассматривается как тепловой пик [7]. В зоне торможения такого первично-выбитого атома возможен локальный разогрев материала до температур, значительно превышающих температуру плавления [8].

Основную часть информации о разбавленных имплантационных сплавах получают из экспериментов по местоположению, используя эффект Мессбауэра. С его помощью было обнаружено, что в металлах наблюдаются как замещающие, так и межузельные внедренные атомы.

Как уже отмечалось, физическое состояние имплантационных сплавов характеризуется существенным отклонением от равновесного состояния. В литературе чаще всего рассматриваются два подхода при объяснении состояния формируемых структур. Первый из них [9] основывается на кинетическом

приближении и связывает степень замещаемости с существованием замещающих столкновений. Второй базируется на основах термодинамики. В сплавах, приготовленных в равновесных условиях, элементы, которые образуют сплавы замещения с матрицей, должны соответствовать требованиям и правилу Юма-Розери. Согласно этому правилу элементы таких сплавов должны иметь атомные радиусы, различающиеся не более чем на 15 %, а различие электроотрицательности не должно превышать $\pm 0,4$. Суд [10] сформулировал эмпирическое правило, согласно которому метастабильные твердые растворы замещения образуются в тех случаях, когда, во-первых, атомный радиус имплантированных атомов отличается на $(-15\div+40)$ % от радиуса атомов мишени и, во-вторых, электроотрицательность их отличается от электроотрицательности атомов мишени не более чем на $\pm 0,7$. В целом модифицированное правило пригодно для 90 % из 63 сплавов на основе Cu, Fe, Ni, V и Be.

Гамма-резонансная спектроскопия позволяет, как бы изнутри, взглянуть на процессы образования дефектов, так как радиоактивные ядра мессбауэровских нуклидов образуются в результате какой-либо ядерной реакции (захват нейтрона или заряженной частицы) или кулоновского возбуждения, и дают информацию о состоянии и свойствах их локального окружения. В любой из этих реакций атому сообщается кинетическая энергия отдачи, достаточная, чтобы сместить его из узла решетки. С другой стороны, в большинстве исследований мессбауэровский атом-это примесный атом в кристаллической решетке. Поскольку примесные атомы обычно служат ловушками для элементарных дефектов, то гамма-резонансная спектроскопия и здесь оказывается весьма необходимым инструментом для изучения их свойств.

1.2 Влияние нейтронного и ионного облучения на аустенитные стали

Сталь марки 12X18H10T является наиболее широко применяемой в промышленности и атомной энергетике конструкционной нержавеющей хромоникелевой сталью российского производства. Она находится в зоне постоянного внимания, как со стороны исследователей, так и практиков реакторного материаловедения.

В работе [11] исследовано распределение границ зерен в нержавеющей аустенитной стали 12X18H10T по разориентировкам, формирующееся в процессе динамической или статической рекристаллизации. Показано преобладание двойниковых границ в структуре, полученной путем статической рекристаллизации. Отличия в спектрах границ зерен после различных обработок определяют особенности механических свойств исследованной стали.

Исследовано [12] влияние всестороннего давления на дефектность структуры и фазовые переходы в стали X18H10T. Установлено, что в зависимости от величины давления реализуются $\gamma \rightarrow \epsilon$ или одновременно $\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ переходы. Образование ϵ -фазы сопровождается значительным уменьшением концентрации дефектов упаковки в аустените. Формирующаяся

под давлением α -фаза возникает при наличии 5-10% ϵ -фазы и имеет менее дисперсную структуру, чем мартенсит деформации, образующийся в процессе осадки при $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Высказано предположение, что формирование α -мартенсита инициируется не скомпенсированными растягивающими напряжениями, возникающими при образовании ϵ -фазы.

Известно, что аустенитные стали под действием нейтронного и ионного облучения подвержены изменениям структурно-фазового состояния с выделением в них мартенситной α' -фазы и блистерингу при облучении ионами инертных газов [13].

В работе [14] авторы исследовали сверхтонкие взаимодействия и фазовые превращения в аустенитных коррозионностойких сталях, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению, сварке и коррозии. Обнаружили концентрационную неоднородность распределения аустенита по глубине в сварных швах и зонах термического влияния сталей 06X16H15M3B и 12X18H10T. Выявлено совместное воздействие холодной пластической деформации и облучения на развитие прямого и обратного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения. Этот вывод подтвержден в работе [15] при имплантации ионов гелия в нержавеющие стали 12X18H10T. Было обнаружено сходство структуры облученной стали и подвергнутой пластической деформации, что указывает на единый механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, вызванного высокими неоднородными полями напряжений от имплантированного гелия.

В работе [16], проведено абсорбционное ЯГР-исследование облученных образцов перспективной оболочечной стали OX16H15M3T1 в потоке нейтронов исследовательского реактора ИВВ-2 после криогенного облучения при 80 К и температуре теплоносителя 350 К. Авторами впервые обнаружена субструктура парамагнитной резонансной линии и исследованы закономерности изменения изомерного сдвига и соотношения площадей линий спектра в зависимости от условий облучения. Для исследования ими были выбраны образцы с флюенсами по быстрым нейтронам $1,7 \times 10^{18}$, $1,5 \times 10^{19}$ нейтр/см² для криогенного облучения и 1×10^{19} нейтр/см² при температуре теплоносителя. Авторами также определена методическая граница чувствительности ЯГР-спектроскопии для диагностики поведения аустенитных сталей на начальных стадиях изменения физических свойств.

В работе [17] методом мессбауэровской спектроскопии исследовано растворение дисперсных интерметаллидных Ni_3Me ($\text{Me}=\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}$) частиц в матрицах ГЦК Fe-Ni-Me сплавов при 340 К в каскадах смещения нейтронов. Установлено влияние предварительного старения, размеров частиц и конкурирующих радиационно – ускоренных процессов на скорость растворения интерметаллидов. Проведено сопоставление закономерности растворения частиц в каскадах смещения нейтронов и при интенсивной деформации. Полученные авторами результаты подтверждают общность двойственной природы радиационно- и деформационно-индуцированных процессов растворения интерметаллидов в каскадах смещения и при интенсивной

холодной пластической деформации и позволяют с единых позиций объяснить наблюдаемые закономерности.

Некоторые фазовые превращения возникают в результате коллективного смещения атомов решетки. Такие переходы между различными кристаллическими фазами без протекания диффузионных процессов определяют важный тип превращений, характерных для металлических объектов. Например, в стали мартенсит (α -фаза, ОЦК) образуется при бездиффузионном переходе из аустенита (γ -фаза, ГЦК). Это мартенситное превращение может рассматриваться как инициированное напряжениями решетки особое упорядочение кристаллической решетки. В этом случае α -фаза будет иметь определенное кристаллографическое согласование с γ -фазой. Такое мартенситное превращение происходило для некоторых металлов, облученных ионами. Наиболее ярким примером перехода от одной кристаллической решетки к другой при облучении чистого металла является ГЦК-ГПУ-превращение в никеле [18,19].

В работе [18] с использованием ПЭМ и ОРР были рассмотрены мартенситные фазовые превращения γ (ГЦК) \rightarrow α (ОЦК) в стали AISI 316 (весовой состав 70 Fe; 17 Cr; 13 Ni), облученной ионами фосфора ($E=40$ кэВ, $D=5 \times 10^{16}$ см²) и сурьмы ($E=80$ кэВ, $D=5 \times 10^{16}$ см²) при комнатной температуре. Дифракционная картина от имплантированных слоев содержит рефлексы, дополнительные к пикам для ГЦК-аустенита. Облученные области оказываются сильно поврежденными и содержащими области ОЦК-фазы с диаметром $\sim 0,1-0,15$ мкм. Созданные облучением частицы с ОЦК решеткой выявляют мартенситоподобное кристаллографическое соотношение с аустенитной матрицей в соответствии с правилом Нишияма-Вассермана. Это мартенситное превращение в стали может быть инициировано имплантацией различных ионов и создавать высокий процент ($\geq 50\%$) мартенсита в облученной области.

По мнению авторов работы [20], образование фазы со структурой ГПУ вызвано специфическими радиационными факторами, такими, как возбуждение электронной подсистемы и накопление радиационных дефектов. Роль атомов фосфора заключается в том, что они, создавая упругие напряжения, способствует не только закреплению, но и накоплению радиационных дефектов. При низких плотностях ионного тока это накопление с увеличением дозы приводит к аморфизации пленки. При больших плотностях тока j происходит значительный нагрев пленки ионным пучком, что вызывает распад твердого раствора фосфора в никеле на стабильные фазы ГЦК-никеля и фосфиды состава Ni_3P и $Ni_{12}P_5$.

В работе [21] фазовый переход такого же типа в стали AISI 304, бомбардируемой ионами гелия с $E=40$ кэВ и $D=8 \times 10^{17}$ см² при 200 °С, изучали методом мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов. Обратный $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход наблюдался в образцах стали AISI 304 (весовой состав: 18,2 Cr; 8,5 Ni; 0,05 N; 73,25 Fe). В результате предварительной прокатки структура была полностью мартенситной при внедрении ионов N^+ и Ni^+ [22].

Такой переход мартенситной фазы в аустенит не замечено при облучении образцов ионами Ne^+ (дозу во всех случаях выбирали одинаковой: $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Аустенит в стали AISI 304 является метастабильной фазой. Образующийся при прокатке мартенсит стабилен примерно до 500°C . Только путем уменьшения свободной энергии аустенитной фазы становится возможным переход мартенсита в аустенит при $t < 500^\circ\text{C}$. Как азот, так и никель, а также марганец и углерод, являющиеся сильными стабилизаторами аустенита, присутствуют в достаточных концентрациях в имплантационных слоях и обеспечивают фазовое превращение при содействии потока точечных дефектов, генерируемых облучением. Неон не обладает стабилизирующими аустенит свойствами и не приводит к изменению фазового состава

В работе [23] магнитометрическим способом определено количество мартенсита в нержавеющей стали, содержащей 16,5-19% Cr и 7-11,5% Ni, после прокатки при различных температурах (от комнатной до 200°C). Показано, что в стали с нестабильным аустенитом с понижением температуры прокатки образуется больше мартенсита, образование которого обусловлено напряжениями. Повышение температуры прокатки на 10°C аналогично увеличению содержания Ni на 0,3%.

Методом высокотемпературной рентгенографии исследована [24] кинетика фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в стали X18H10T. В области 400°C начинается выделение γ -фазы в виде мелкодисперсных, когерентно связанных с матрицей частиц, сопровождающееся аномалией в температурном ходе периода элементарной ячейки α -фазы. Выше 400°C когерентная связь нарушается, что проявляется в уменьшении полуширин дифракционных пиков α -фазы, происходит коагуляция частиц γ -фазы и дальнейшее $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение.

При эксплуатации опытно-промышленных реакторов на быстрых нейтронах для оболочек чехлов были использованы аустенитные стали ЭИ-847 и AISI 316, которые по совокупности свойств-коррозионным, прочностным, жаростойкости-удовлетворяли конструкционным и технологическим требованиям, предъявляемым к твэлам активной зоны промышленного реактора на быстрых нейтронах (РБН). Однако уже на начальном периоде эксплуатации промышленного реактора БН-600 скорость набухания материала оболочек чехлов на основе стали ЭИ-847 оказалась значительно выше проектной, что потребовало в дальнейшем модернизации активной зоны. Следует отметить, что на сегодняшний день материала оболочек чехлов, который позволил бы в полной мере реализовать экономичную, длительную и безопасную работу реактора на быстрых нейтронах, разработать не удалось.

1.3 Мессбауэровские исследования облученных материалов

Открытие Р.Л. Мессбауэром [25] явления, когда атомное ядро связано в кристалле, часть переходов ядра из возбужденного состояния в основное (или из основного в возбужденное) с излучением (или поглощением) γ -кванта происходит без отдачи испускающего ядра, дало экспериментаторам весьма тонкий метод исследования вещества. Несложный расчет подтверждает

возможности метода. Ширина Γ резонансной линии в большинстве случаев $\sim 10^8$ эВ. Энергия E резонансных γ -квантов $\sim 10^4$ эВ. Тогда разрешающая способность метода характеризуется отношением $\Gamma/E \sim 10^{-12}$ [26]. Поэтому, появляется возможность регистрации изменений энергии γ -излучения, обусловленных взаимодействием ядра с электронной оболочкой собственного атома и электронным окружением атома в молекуле или кристалле, величина которого $\sim 10^8 \div 10^9$ эВ.

Эффект Мессбауэра очень чувствителен практически к любому изменению окружения исследуемого резонансного ядра. Этот факт делает возможным применение мессбауэровской спектроскопии для изучения нарушений кристаллической решетки твердых тел.

Появление компактных сильноточных ускорителей заряженных частиц [27-30], обладающих достаточно высоким КПД и позволяющих получать пучки как электронов, так и ионов практически любого химического элемента с кинетической энергией от нескольких десятков до нескольких сотен килоэлектронвольт дало уникальные возможности для воздействия на состав, структуру и физические свойства поверхности твердых тел. Использование методов электронно- и ионно-лучевой обработки материалов позволяет формировать поверхностные свойства практически независимо от состояния объема. Физика воздействия пучков заряженных частиц на твердые тела существенно отличается от всех известных ранее физических процессов.

Торможение ионов указанных выше энергий в твердых телах обусловлено двумя основными процессами [31-33]: упругими столкновениями с атомами (ядрами) мишени, с образованием каскадов выбитых из своих устойчивых положений атомов; неупругими взаимодействиями со связанными электронами (эффекты возбуждения и ионизации). Вклад остальных известных процессов пренебрежимо мал. Передаваемая при этом энергия исходно локализуется вблизи траекторий отдельных ионов (время существования каскада около $10^{-14} \div 10^{-12}$ с; средний проективный пробег R_p ионов указанных энергии составляет значения от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров).

Среди физических процессов, имеющих место при ионной имплантации, можно выделить следующие [31-33, 34-36]: 1) прямое распыление (выбивание) атомов поверхностного слоя; 2) образование первичных дефектов в процессах столкновения; 3) возникновение, по мере эволюции каскадов атомных столкновений, ионизационных пиков, пиков атомных смещений, а также сильно разогретых областей (или термических пиков) с последующей их закалкой со скоростью $10^{10} \div 10^{15}$ К/с и, в некоторых случаях, дополнительным термическим распылением поверхности; 4) легирование поверхностного слоя (с переходом внедряемых и матричных атомов как в позиции замещения, так и в позиции внедрения), в том числе до концентраций, существенно превышающие равновесные; 5) образование различных комплексов из примесных и матричных атомов и дефектов; 6) протекание радиационно-стимулированной диффузии, изменение состава поверхностного слоя мишени (в числе и по основным компонентам), образование скоплений, предвыделений, фаз;

7) формирование обусловленных внедрением примесей высоких поверхностных статических напряжений, способных вызывать фазовые превращения. Этот перечень, очевидно, не охватывает всех физических процессов, связанных с ионной бомбардировкой. Их классификация является достаточно сложной задачей, тем более, если учитывать наложение и взаимное влияние различных процессов.

Высокая разрешающая способность метода ядерного гамма-резонанса позволяет зафиксировать очень малые изменения энергии ядерных переходов (10^{-9} эВ), вызванные перераспределением электронной плотности вблизи резонансного ядра. Поэтому по изменению энергии ядерных уровней с помощью эффекта Мессбауэра удается изучать локальную электронную и атомную, включая «дефектную» структуру материалов.

Эффект Мессбауэра наблюдают двумя методиками: эмиссионной и абсорбционной. В первой методике источником информации о состоянии твердых тел являются излучающие γ -кванты мессбауэровского ядра, образующиеся в результате радиоактивного распада материнских ядер. Поглотитель в этом случае остается неизменным, изучается состояние источника после тех или иных предшествующих процессов.

В случае адсорбционной методики источником информации об исследуемом поглотителе являются нерадиоактивные поглощающие мессбауэровские ядра, содержащиеся в нем естественным образом или вводимые в качестве примесей. Адсорбционная методика проводится в двух геометриях: на пропускание-с регистрацией мессбауэровских γ -квантов, и на рассеяние-с регистрацией любого вида излучения.

Впервые изучали имплантированные примеси с помощью мессбауэровской спектроскопии в 1965 г.

Уже в первых работах по исследованию имплантированных слоев эффектом Мессбауэра была показана его высокая информативность в отношении определения мест локализации, параметров электрического и магнитного взаимодействия внедренных атомов. Авторы [37] обнаружили два состояния ионов ^{57}Fe , имплантированных в алюминий. В работе было показано, что с использованием разных мессбауэровских методик можно анализировать состояние имплантированных мессбауэровских ядер селективно по глубине [38]. Приведенный спектр пропускания и спектр конверсионных электронов заметно различаются, тем что, в первом есть линия, связанная с ядрами ^{57}Fe , расположенными на большей глубине.

В работе [39] методом просвечивающей мессбауэровской спектроскопии изучалось местоположение инжесктированных атомов ^{57}Fe в Al, Zr, Sn, а также термодинамическая устойчивость разных позиций внедрения. Атомы отдачи ^{57}Fe с энергией 50 МэВ после реакции кулоновского возбуждения имплантировались в металлические фольги при температурах 5÷650 К. После имплантации при низких температурах в спектрах γ -излучения атомов отдачи фиксировались две линии, одна из которых соответствовала раствору замещения, другая-раствору внедрения. При повышении температуры

интенсивность второй линии уменьшалась, это можно объяснить высокой подвижностью внедренных атомов железа в междуузлиях металлических матриц. Выше $250\div 300$ К линия, отвечающая раствору внедрения, не наблюдалась.

Эффект исчезновения подспектра (квадрупольного дублета), соответствующего атомам железа, в ближайших междуузлиях которых имеются внедренные атомы углерода, впервые наблюдали в 1968 г. авторы работы [40] для ГЦК γ -фазы сплава Fe-C. Ввиду того, что при повышении температуры частота диффузионных перескоков имплантированных в междуузелья атомов углерода резко возрастает локальное атомное окружение, возбужденного состояния ядра резонансного изотопа ^{57}Fe , для всех мессбауэровских ядер становится кубически симметричной, и квадрупольное расщепление в спектре углеродистого аустенита исчезает. Отличие вышеописанной ситуации состоит в том, что подвижными являются сами междуузельные атомы.

В работе [41] рассмотрено влияние температуры на параметры мессбауэровского резонанса для атомов ^{57}Fe , внедренных в междуузелья монокристалла кремния. Измерения проводились в диапазоне температур $300\div 850$ К. Имплантация быстрых ионов железа в кремний проводилось после реакции кулоновского возбуждения ядер ^{57}Fe ионами аргона с энергией 89 МэВ. Выше температуры 550 К было замечено резкое увеличение ширины резонансной линии, что объясняется увеличением скорости диффузии внедренных атомов. При температурах $700\div 800$ К избыточная ширина линии близка к 2 мм/с. Полученные значения коэффициента диффузии подтверждаются данными, полученными другими методами. Температурная зависимость скорости диффузии показывает независимость механизма диффузии от температуры. Изомерный сдвиг мессбауэровской линии для атомов Fe в междуузлиях кремния соответствует 0,84 мм/с при температуре 300 К.

Авторы [42] методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии изучили расположение радиоактивных атомов ^{57}Co после их внедрения в монокристалл алюминия. При комнатной температуре были измерены параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров-излучения атомов ^{57}Co при 14,4 кэВ. В спектрах получили синглетную линию, соответствующую образованию твердого раствора замещения, и квадрупольный дублет. Отмечено, что квадрупольное расщепление второй компоненты спектра меняется в зависимости от изменения направлений пучка внедряемых атомов относительно кристаллографических осей. Расщепление составляло 0,21 мм/с при внедрении вдоль оси $\langle 111 \rangle$ и 0,15 мм/с при внедрении вдоль оси $\langle 100 \rangle$, что объясняется локализацией примесных атомов в дефектных узлах разного типа.

В [43] при комнатной температуре в импульсном режиме (10 мкс, 5 мА/см², 50 Гц) отоженные образцы высокочистой меди (99,999 % Cu) облучались ионами Fe с энергией 50 кэВ до доз $(0,3\div 6,5)\times 10^{16}$ см⁻². Авторы акцентируют внимание на то, что плотность ионного тока на 3-4 порядка

превышала токи, используемые при имплантации в непрерывном режиме. После облучения материал исследовался методом МСКЭ, эффективная толщина изученного слоя равнялась 100 нм. При анализе спектров не обнаружили в имплантированных слоях выделений α -Fe, хотя средняя концентрация Fe в Cu при дозах 10^{16} и 6×10^{16} см⁻² составляла 4 и 11 ат %, соответственно. Структура мессбауэровских спектров зависит от расположения атомов Fe в следующих состояниях: в виде одиночных атомов, кластеров, выделений γ -Fe, а также в виде соединения FeCuO₂. Акцентируется внимание на то, что при режиме имплантации железа в медь при повышенной плотности ионного тока наблюдается увеличение количества изолированных атомов железа практически в 2 раза, чем при обычной имплантации, за счет более сильного перемешивания компонентов в легированном слое.

Результаты термообработки на пересыщенный твердый раствор Fe в Cu, полученный в результате облучения меди ионами железа при суммарной дозе внедренных ионов 10^{16} см⁻², изучались авторами работы [44] с помощью метода мессбауэровской спектроскопии. При температуре отжига меньше 440° С происходит постепенный распад твердого раствора с выделением α -Fe. До этого процесса, при температурах около 300° С, наблюдается распад комплексов примесь-вакансия. Выше температуры 520° С наблюдалось увеличение растворимости железа в меди, которое проявляется в частичном растворении α -Fe.

Интересным фактом является то, что в случае, когда атомы металла-мишени и внедряемой примеси проявляют сильную тенденцию к образованию упорядоченного твердого раствора, процесс атомного упорядочения при ионной бомбардировке может превалировать над деструктивными процессами, приводящими к образованию дефектов и хаотизации. Авторы в работе [45] методом МСКЭ исследовали железо облученное разными дозами ионов алюминия ($5 \times 10^{16} \div 5 \times 10^{17}$ см⁻²) с энергией 50, 100 и 200 кэВ. Известно, что дозы, превышающие 1×10^{17} см⁻², достаточны для получения абсолютно разупорядоченного слоя, в зависимости от дозы и энергии имплантированных ионов наблюдался ближний атомный порядок типа Fe₃Al, FeAl. При отжиге в интервале температур 400÷600 С, ближний порядок типа FeAl переходит в ближний порядок типа Fe₃Al. Основной регистрируемой фазой при температуре отжига 700С является неупорядоченный твердый раствор алюминия в железе.

В работе [46] в образцы молибдена высокой чистоты (99,999 %) диффундировали мессбауэровский изотоп Co⁵⁷ до концентрации 0,001 ат %. Полученный данным способом разбавленный сплав MoCo облучался протонами с энергией 70 кэВ с флюенсом 2×10^{18} см⁻² при температуре 300 К, а затем проводился изохорный отжиг в интервале температур 300÷1300 К, в процессе которого измеряли мессбауэровский спектр. На γ -резонансных спектрах помимо синглета характерного атомам Co в позиции замещения, обнаружены еще шесть дополнительных компонент, пять из которых (2-6) представляют собой симметричные дублеты с исходной шириной, а компонент

1-синглетную уширенную линию. Компонент 1 характеризует комплексы: (собственный межузельный атом)-(атом Co). Компоненты 2-4 появляющиеся после отжига в интервале температур 400÷500 К, характеризуют комплексы (вакансия)-(атом Co), а компоненты 5 и 6-с неравновесными сегрегациями атомов Co.

В работе [47] аустенитная нержавеющая сталь 17/7 имплантировалась ионами инертных газов Kr⁺ и Ar⁺, или ионами собственных элементов Fe⁺, Cr⁺, Ni⁺. Данные мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что облучение стали ионами Ni, Fe или Cr вызывает образование в поверхностном слое α' -мартенсита, несмотря на то, что химические действия этих элементов различно: никель стабилизирует γ -фазу, железо стимулирует образование α' -мартенсита, а легирование хромом должно приводить к выделению α -феррита. Сделан вывод о том, что образование мартенсита связано, главным образом, с полями напряжений от вторичных радиационных повреждений.

Установлено, что при внедрении высоких доз ионов в металлы и сплавы образуются метастабильные твердые растворы, химические соединения или аморфные фазы. Такие материалы могут обладать уникальными механическими, химическими или электронными свойствами (например, сверхпроводимостью), которые невозможно достигнуть с помощью стандартных методов обработки. С научно-практической точки зрения открываются перспективы создания материалов нового поколения улучшенного качества и свойств. Накопление дефектов и образование дефектной структуры (деформация кристаллической решетки, дополнительные внутренние напряжения, избыточные вакансии и межузельные атомы, неравновесные фазы и др.) приводит к снижению надежности и работоспособности реакторных материалов.

Выводы по разделу 1

В литературном обзоре показано, что использование интенсивных потоков имплантируемых ионов в конструкционные материалы ядерных установок позволяет решать, как научные, так и практические вопросы реакторного материаловедения. Понимание закономерностей образования радиационных дефектов, их перестройки и взаимодействия с веществом открывает возможности направленного изменения свойств материалов, повышение их надежности и работоспособности в течение длительного времени. Это является особенно важным фактором безопасности эксплуатации атомных установок различного назначения, поскольку замена каждого узла из-за наведенной радиоактивности связана с большим риском для здоровья и жизни обслуживающего персонала и состояния окружающей среды.

Анализ научно-технических публикаций [12, 15, 17, 23], проведенный в работе, показал общность двойственной природы радиационно- и деформационно-индуцированных процессов при облучении и интенсивной холодной пластической деформации. Этот факт позволяет с единых позиций объяснить наблюдаемые закономерности и использовать их в практических целях. Согласно этим литературным данным, к таким процессам относятся:

- формирование α -мартенсита, которое инициируется не скомпенсированными растягивающими напряжениями, возникающими в кристаллической решетке при образовании ϵ -фазы;

- сходство структуры и свойств облученной и пластически деформируемой стали, что указывает на единый механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, вызванного высокими полями напряжений, создаваемых имплантированными атомами;

- структурно-фазовый переход ГЦК \rightarrow ГПУ при интенсивной пластической деформации и облучении чистого никеля, что обусловлено специфическими радиационными факторами, такими, как возбуждение электронной подсистемы и накопление радиационных дефектов;

- превращение мартенситного типа γ (ГЦК) \rightarrow α (ОЦК) в стали AISI 316 (весовой состав 70 Fe, 17 Cr, 13 Ni), облученной ионами фосфора ($E=40$ кэВ, $D=5 \times 10^{16}$ см⁻²) и сурьмы ($E=80$ кэВ, $D=5 \times 10^{16}$ см⁻²) при комнатной температуре, создаёт высокий процент (≥ 50 %) мартенсита в облученной области.

- радиационный наклеп, полученный материалами в результате облучения, имеет все признаки деформационного наклепа и при отжиге выше температуры рекристаллизации полностью или частично снимается.

Эффект Мессбауэра является одним из эффективных методов исследования радиационных повреждений материалов. Высокая разрешающая способность метода ядерного гамма – резонанса позволяет зафиксировать очень малые изменения энергии ядерных переходов (10^{-9} эВ), вызванных перераспределением электронной плотности вблизи резонансного ядра. В результате с помощью эффекта Мессбауэра по изменению энергии ядерных уровней удастся изучать локальную электронную, атомную и дефектную

структуру материалов без их разрушения. Высокая дефектность структуры, заключающаяся в деформации кристаллической решетки, возникновении дополнительных внутренних напряжений, избыточных вакансий и межузельных атомов, образование неравновесных фаз и т.п., приводит к снижению надежности и работоспособности реакторных материалов.

Анализируя содержания опубликованных работ [36-47], можно сделать вывод о том, что в настоящее время с помощью эффекта Мессбауэра может быть получена очень важная информация о процессах, протекающих в металлических материалах при ионной имплантации (а также при последующей обработке). Это-определение местоположения, типа и структуры образующихся дефектов, их стабильности и подвижности, идентификация малых количеств новых фаз, изучение параметров электрического и магнитного взаимодействия имплантированных атомов примеси и матрицы.

Постановка задачи работы

На основании имеющихся литературных данных по взаимодействию радиационных излучений с веществом [27-35] в работе сформулирована следующая задача:

Исследование закономерностей образования и влияния радиационных повреждений при высокодозном облучении тяжелыми ионами на структурно-фазовое состояние и свойства тугоплавких металлов (молибден, тантал) и конструкционных аустенитных сталей 12X18H10T, AISI 304, AISI 316, используемых в активной зоне атомного реактора.

Решение поставленной в работе задачи позволит смоделировать радиационные повреждения того же типа, что и при распаде ядерного горючего, сократить сроки накопления повреждающих доз без приобретения наведенной радиоактивности, оценить ресурсные характеристики свойств конструкционных реакторных материалов, их надежность и работоспособность, а также прогнозировать поведение при эксплуатации атомных реакторов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В отличие от подходов к исследованиям, развиваемых в ведущих ядерных центрах, располагающих передовыми инструментальными возможностями, в настоящей работе сделан акцент на возможности применения мессбауэровской спектроскопии как метода неразрушающего анализа. Информационный потенциал данного метода позволяет исследовать динамику и механизмы реализации радиационно-стимулированных структурно-фазовых превращений в материалах. Для решения поставленной в работе задачи при использовании ускоренных металлических ионов мессбауэровского изотопа ^{57}Fe он радикально модернизирован и адаптирован. Благодаря этому, впервые появилась возможность исследовать результаты внутрикристаллического воздействия каскадообразующих атомов на материал. По спектральным характеристикам мессбауэровского атомного зонда (^{57}Fe) получена информация о поведении имплантированных атомов железа, создаваемых непосредственно при облучении, поскольку для их формирования использован изотоп атома-растворителя.

Для получения объективной информации к методике проведения эксперимента и выбору объектов исследования предъявлялись определенные требования.

а) Обоснование выбора ионов ^{57}Fe :

– возможность проведения мессбауэровских исследований материалов, изначально не содержащих атомов железа;

– исследования на ионах, которые сами непосредственно создают радиационные повреждения, т.е. мессбауэровский изотоп ^{57}Fe является неким «зондом» дающим информацию о своем ближайшем окружении;

– мессбауэровский изотоп ^{57}Fe одновременно является источником повреждений и их индикатором (анализатором);

– облучение материалов заряженными частицами с гораздо большим сечением взаимодействия с веществом, чем нейтроны;

– отсутствие наведенной радиоактивности.

б) Выбранные материалы не должны химически взаимодействовать с ионами железа при температуре облучения:

– при облучении в условиях комнатной температуры железо, согласно диаграммам состояния, практически не растворяется ни в молибдене, ни в тантале;

– при облучении сталей имплантированное количество ионов железа не изменяет их элементный и фазовый состав.

2.1 Основные сведения о реакторных материалах. Обоснование выбора объектов исследования

На этапе планирования эксперимента важным являлся выбор подборки модельных образцов металлов, являющихся основой конструкционных

материалов ядерной и термоядерной энергетики. По совокупности свойств выбраны молибден и тантал.

Молибден обладает высоким удельным весом $10,2 \text{ г/см}^3$, важным свойством молибдена является его тугоплавкость, температура плавления составляет $2623 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет ОЦК решетку, радиус атома равен 139 пм . Молибден и его сплавы обладают рядом преимуществ:

- жаропрочность;
- хорошая электропроводность;
- низкое термическое расширение;
- высокая механическая прочность и жаропрочность;
- высокая антикоррозионная способность;
- малым сечением захвата тепловых нейтронов.

Электропроводность данного металла ниже, чем у меди, но выше, чем у железа. По механической прочности он несколько уступает вольфраму, но легче поддается обработке давлением. Молибден занимает второе место после вольфрама и его сплавов по прочностным свойствам. Однако, по удельной прочности при температурах ниже $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$ молибден и его сплавы занимают первое место.

Тантал — ценный металл, который по химическим свойствам немного уступает благородным металлам, температура плавления составляет $3017 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет ОЦК решетку, радиус атома равен 149 пм , плотность- $16,65 \text{ г/см}^3$.

Достоинства:

- обладает высокой температурой плавления;
- имеет хорошие механические и технологические свойства-твердый, прочный и пластичный металл;
- стоек к коррозии во многих химически агрессивных средах;
- обладает способностью поглощать газы;
- имеет хорошую совместимость с биологическими тканями.

Основные направления использования металла следующие:

- электровакуумные приборы;
- электроника;
- медицина;
- химическая и атомная промышленность;
- металлургия.
- атомная энергетика.

Тантал является одним из самых тугоплавких материалов, одновременно очень твердым и пластичным, что делает его незаменимым в областях, связанными с высокими температурами, а вместе с коррозионной стойкостью, определилось его использование в ядерной промышленности в качестве конструкционного материала.

В таблице 1 приведены некоторые физические и химические свойства чистых металлов молибдена, тантала и железа.

Таблица 1 – Физические свойства молибдена, тантала и железа

	Mo	Ta	Fe	
тип решетки	ОЦК	ОЦК	ОЦК	
радиус атома, пм	139	149	126	
атомная масса (молярная масса)	95,96	180,95	55,845	
параметр кристаллической решетки, Å	3,147	3,310	2,866	
температура плавления, °С	2623	3017	1539	
температура кипения, °С	4639	5458	2861	
плотность, г/см ³	10,22	16,65	7,874	
радиус поры, пм	октаэдри- ческая	R=0,15R _{ат} =20,85 (вдоль короткой оси) R=0,63R _{ат} =87,57 (вдоль длинной оси)	R=0,15R _{ат} =22,35 (вдоль короткой оси) R=0,63R _{ат} =93,87 (вдоль длинной оси)	R=0,15R _{ат} =18,9 (вдоль короткой оси) R=0,63R _{ат} =79,38 (вдоль длинной оси)
	тетраэдри- ческая	R=0,291R _{ат} =40,45	R=0,291R _{ат} =43,4	R=0,291R _{ат} =36,67

В качестве основных объектов исследования выбраны перспективные хромоникелевые стали аустенитного класса, которые по своим эксплуатационным характеристикам превосходят стали ферритного и феррито-мартенситного класса. Объектами исследования являются стандартная сталь 12X18H10T (таблица 2) и стали американских производителей AISI 304 (таблица 3) и AISI 316 (таблица 4).

Таблица 2 – Химический состав стали в масс. % 12X18H10T (ГОСТ 5632-72)

Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Ti
основа	до 0,12	до 0,8	до 2	9 - 11	до 0.02	до 0,035	17 - 19	до 0,3	0,5

Нержавеющие стали аустенитного класса широко используются в качестве конструкционных материалов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах (РБН). Так сталь 12X18H10T использовалась в качестве материала для изготовления чехлов тепловыделяющих сборок (ТВС) реактора БН350 Мангышлакского атомного энергокомбината в г. Актау. Данную марку стали выплавляют в дуговых электропечах. Рассмотрим более тщательно влияние легирующих компонентов на характеристики нержавеющей стали. Её основными легирующими элементами являются Cr (хром) и Ni (никель).

– Высокое содержание хрома в марке 12X18H10T (от 17 до 19 %) обеспечивает способность металла к пассивации и обуславливает сильные антикоррозийные характеристики стали.

– Добавление никеля (от 9 до 11%) переводит сталь в класс аустенитов. Это свойство имеет исключительное значение, позволяя сочетать технологичность нержавеющей стали с расширенным комплексом эксплуатационных характеристик. Такие стали хорошо прокатываются в холодном и горячем состоянии, обладают высокой, по сравнению с ферритными сталями, коррозионной устойчивостью в агрессивных средах, в том числе серной кислоте.

– Содержание никеля и хрома в сплаве оказывает специфическое влияние на стабильность аустенита при охлаждении температуры обработки (1050–1100° С) на твердый раствор.

– Для того чтобы сталь имела полностью аустенитную структуру при температуре, превышающей 900° С, достаточно присутствия 0,1% углерода (С). Это обусловлено сильным аустенитообразующим воздействием данного химического элемента. Помимо воздействия основных легирующих элементов следует учитывать наличие в сплаве титана, алюминия и кремния, которые усиливают ему ферритные свойства.

– Добавление в состав сильного карбидообразующего элемента-титана-(Ti) позволяет устранить склонность стали к межкристаллитной коррозии. Вступая в реакцию с углеродом (С), он образует тугоплавкий карбид TiC, исключая уменьшение концентрации в сплаве хрома (Cr) путем образования его карбидов (подавляет образование нестойких карбидов хрома).

– Кремний (Si), содержание которого в 12X18H10T не более 0,8%, повышает плотность стали и дегазирует его. Добавление данного элемента увеличивает прочность материала и предел текучести, однако немного снижает пластичность, что затрудняет холодную прокатку.

– Введением марганца (Mn) вызывается замедление скорости роста зерна, что способствует получению мелкозернистой стали.

– Предельное содержание фосфора (P) в стали марки 12X18H10T не может превышать 0,035%. Этот показатель имеет критичное значение, так как данный вид стали используется в криогенной технике, а фосфор отрицательно влияет на механические свойства сплава. Возникает сильная первичная ликвация при кристаллизации, при низких температурах снижаются пластические характеристики металла.

Основными преимуществами стали марки 12X18H10T являются высокая ударная вязкость и пластичность. К недостатку можно отнести относительно низкую устойчивость к коррозии в средах, содержащих ионы хлора, а также серную и соляную кислоты. Хромоникелевая нержавеющая сталь 12X18H10T занимает лидирующие позиции на рынке современного металлопроката. Благодаря исключительному сочетанию прочностных характеристик и свойств нержавеющей стали этой марки, она успешно применяется практически во всех

отраслях промышленности. Изделия из нее характеризуются длительным сроком службы.

Сталь марки AISI 304 (The American Iron and Steel Institute) — это аустенитная сталь с низким содержанием углерода. В России согласно ГОСТ её аналогом является сталь марки 08X18H10. Сталь AISI 304 имеет высокие показатели устойчивости коррозии в агрессивных средах, высокое сопротивление окислению и отличные низкотемпературные свойства. Температурный диапазон эксплуатации стали AISI 304 без изменения основных свойств, составляет от -196 до +600 °С. Закалка нержавеющей стали AISI 304 осуществляется при 1020-1100°С. Кроме того, нержавеющая сталь AISI 304 устойчива к негативному воздействию воды (соленая, пресная, водопроводная) и растворов кислот в высоких концентрациях (уксусная, муравьиная, азотная).

AISI 304 представляет собой основной сорт в семействе нержавеющих сталей и содержит минимум 18 % Cr и 8% Ni. Такое содержание Cr обеспечивает формирование на поверхности оксидного слоя, что придает стали устойчивость к воздействию разнообразных химических веществ. Также данное соотношение элементов в составе сплава позволяет ему проявлять антиферромагнитные свойства. Состав стали AISI 304 согласно ГОСТу (USA ASTM A959-09) приведен в таблице 3:

Таблица 3 – Химический состав в масс. % стали AISI 304 (USA ASTM A959-09)

Fe	C	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
66,345-74	max 0,08	max 2	8 – 10,5	max 0,03	max 0,045	18 - 20	max 1

Нержавеющая сталь AISI 304 легирована никелем, марганцем, медью и хромом, что обеспечивает ей аустенитную структуру, повышенную прочность и устойчивость в коррозионных средах. Краткое обозначение AISI 304-18 Cr-8 Ni.

Нержавеющая хромоникелевая молибденовая сталь американского производства AISI 316 является улучшенной модификацией стали AISI 304 за счет добавления 2,5 % молибдена, который снижает склонность таких сталей к отпускной хрупкости. Помимо этого, молибден защищает сталь AISI 316 от питтинговой и щелевой коррозии в хлористой среде и в парах уксусной кислоты. Сталь этой марки особенно устойчива к коррозии, высоким температурам и агрессивным средам, что позволяет широко использовать её для производства чехлов активной зоны промышленных реакторов на быстрых нейтронах. Нержавеющая сталь AISI 316 характеризуется отличной прочностью, жаростойкостью, пластичностью и устойчивостью к любым кислотам. Особенную устойчивость она проявляет в среде серной кислоты и ее солей. Нержавеющая сталь AISI 304 и сталь AISI 316 имеют важное отличие - последняя обладает лучшим сопротивлением ползучести в более

высоких температурах. Также в стали AISI 316 отсутствуют магнитные свойства.

Таблица 4 – Химический состав в масс. % стали AISI 316 (USA ASTM A959-09)

Fe	C	Mn	Ni	S	P	Cr	Si	Mo
65	max 0,08	max 2	10,0 – 14,0	max 0,03	max 0,045	16 - 18	max 1,0	2,5 - 3

2.2 Диаграмма состояния систем Fe – Mo и Fe – Ta

Обобщенная диаграмма состояния системы Fe-Mo приведена на рисунке 1. Данные о взаимодействии Fe и Mo приведены в экспериментальных работах [48-52] и обзорах [53-55], в которых были сделаны попытки построить диаграмму состояния расчетным методом по результатам металлографического, рентгеновского, термического анализом в сочетании с термодинамическими данными.

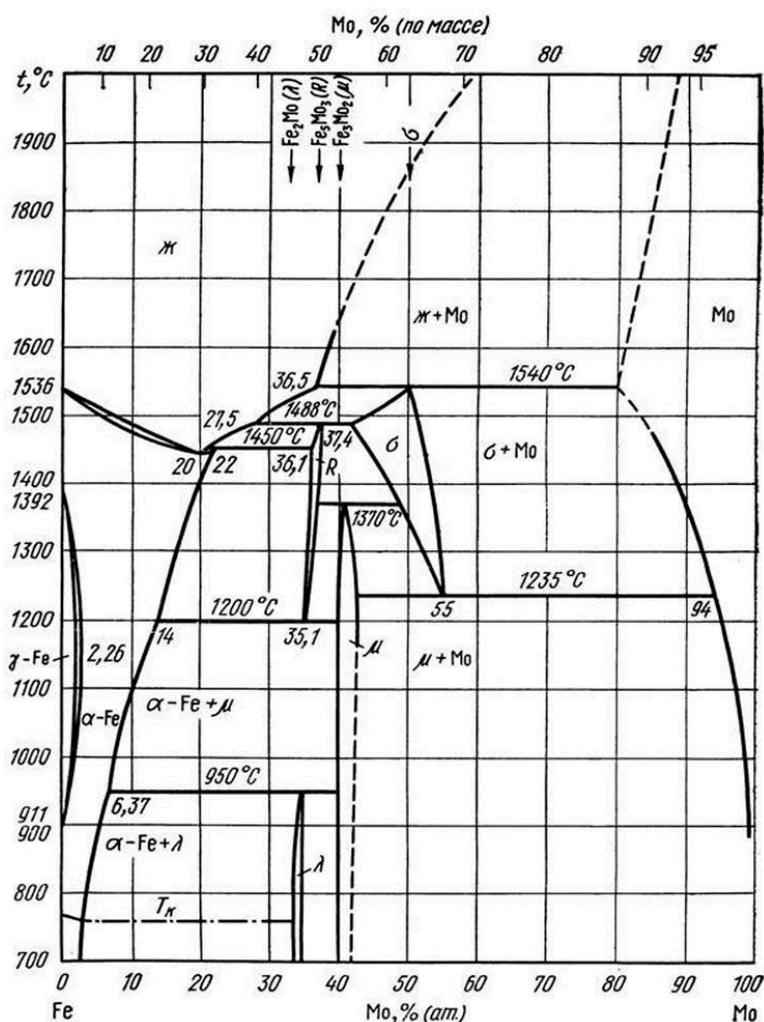


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Mo-Fe [57].

Диаграмма состояния системы Fe-Mo: В системе Fe-Mo образуются четыре промежуточные фазы (σ , μ , R, λ) и твердые растворы на основе Mo, (α Fe) и (γ Fe). Параметр ОЦК решетки (Mo) меняется от 0,3147 нм для чистого Mo до 0,3118 нм для сплава с 20 % (ат.) Fe [53, 54].

Предельная растворимость Fe в (Mo) при температурах 1540 и 1235°C составляет 22 (+2) и 6 (+1) % (ат.) [54]. По данным работы [55] максимальная растворимость Fe в (Mo) имеет место при температуре 1611°C и составляет 31,3 % (ат.), а при 1235°C - 6,2 % (ат.). Соединение MoFe(σ) образуется по перитектической реакции из (Mo) и расплава при температуре 1540°C и содержании 49±2% (ат.) Fe [54] (1611°C и 53,6 % (ат.) Mo [55,56]) и распадается на (Mo) и фазу μ по эвтектической реакции при температуре 1235±20°C и содержании 44 % (ат.) Fe [53] (43,3 % (ат.) Fe [50,55]), интервал гомогенности составляет 44-58 % (ат.) Fe. Соединение Mo₃₈Fe₆₂ (R) образуется по перитектической реакции при температуре 1488 °C [54, 55] и содержании 62 % (ат.) Fe, распадается по эвтектической реакции на (α Fe) и фазу μ при температуре 1200±10 °C и содержании 65 % (ат.) Fe, имеет область гомогенности, которая находится при (61-65)±1 % (ат.) Fe [50,54,55]. Соединение Mo₆Fe₇ (μ) образуется по перитектической реакции при температуре 1370 °C и содержании 59 % (ат.) Fe, интервал гомогенности составляет (56-61)±1 % (ат.) Fe [51].

Соединение MoFe₂ (фаза Лавеса, λ) образуется по перитектической реакции при температуре 950±50 °C [54] или 977 °C [55], интервал гомогенности составляет 66,3±0,2 (ат.) Fe [48, 51, 54, 55]. Твердый раствор на основе (γ Fe) стабилен в интервале концентрации 0 – 1,7 % (ат.) Mo. Наиболее тщательное определение протяженности области (γ Fe) в работе [52] дает максимальные значения 1,65±0,05 % (ат.) Mo для границы (γ Fe) и (γ Fe)+ (α Fe) и 2,26±0,05 % (ат.) Mo для границы (γ Fe)+(α Fe) и (α -Fe)- при температуре 1137°C. Растворимость Mo в (α – Fe) составляет 23±2, 13±1 и 6±1 % (ат.) при температурах 1450, 1200 и 950 °C соответственно [50,55, 56].

Параметр ОЦК решетки (Mo) меняется от 0,3147 нм для чистого Mo до 0,3118 нм для сплава с 20 % (ат.) Fe [54,55]. При комнатной температуре растворимость железа в молибдене ничтожно мала и считается практически равной нулю.

Диаграмма состояния системы Fe – Ta была неоднократно изучена методами физико-химического анализа с применением металлов высокой чистоты, кинематическими методами и рассчитана на ЭВМ с использованием литературных данных по термодинамическим свойствам сплавов [58-61]. Обобщенная диаграмма состояния приведена на рисунке 2, согласно наиболее полному обзору [61].

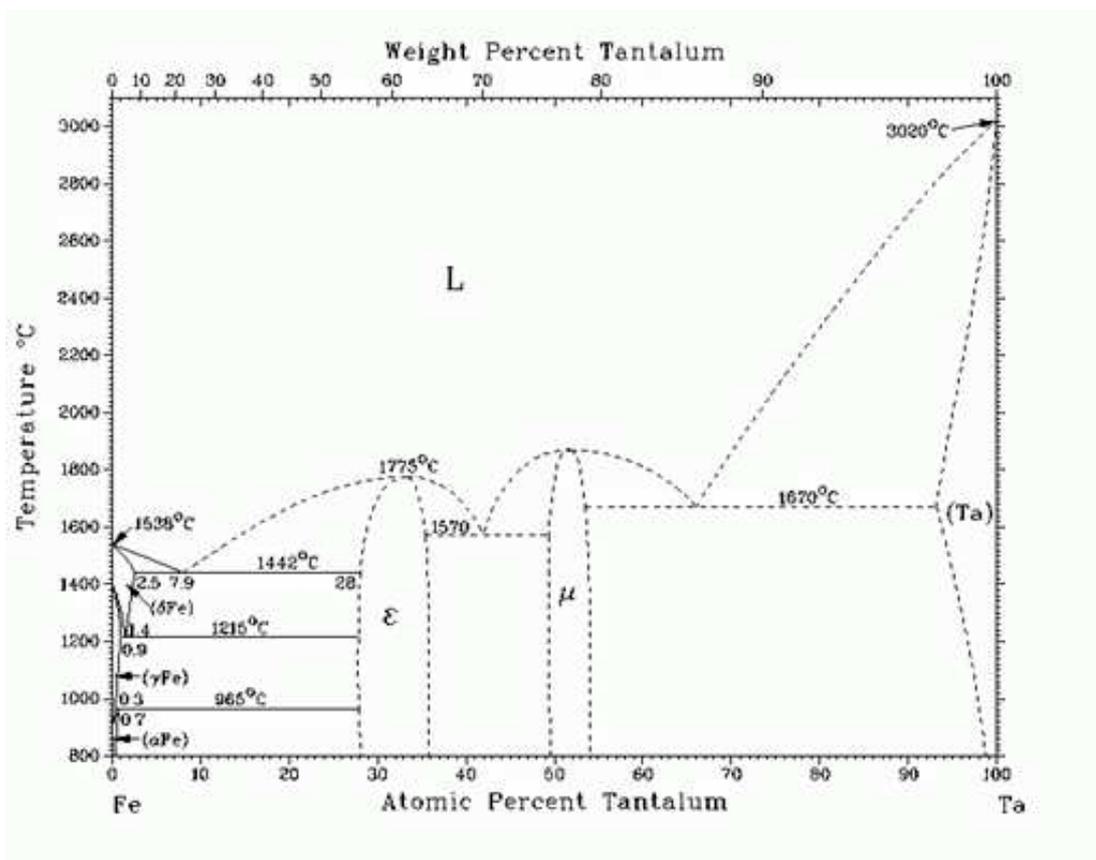


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Та-Fe [61].

В системе образуются две промежуточные фазы: Fe₂Ta-фаза Лавеса и Fe Ta-фаза μ [58, 59, 61]. Фаза Fe₂Ta плавится конгруэнтно при ~1775 °С и при температуре 1300 °С имеет область гомогенности от 28 до 36 % (ат.) Та [61]. Фаза Fe Ta стабильна в интервале концентрации 49-54 % (ат.) Та. В соответствии с большинством данных она плавится конгруэнтно в интервале температур 1800-1900 °С [59]. По данным работы [60], в системе Fe-Ta имеется, кроме названных, соединение FeTa₄ при содержании 80 % (ат.) Та. Однако в других работах оно не найдено [58,59,61].

В области богатой Fe, температура эвтектической реакции $\delta \text{Fe} \Leftrightarrow (\delta \text{Fe}) + \text{Fe}_2\text{Ta}$ принята равной 1442 °С [61]. Эвтектическая точка расположена при концентрации 7,9 % (ат.) Fe [58,59,61]. Растворимость Та в (δ Fe) при эвтектической температуре составляет 2,8 % (ат.) [59] (в работе [61] принято 2,5 % (ат. Та). При температуре 1215 °С и концентрации 1,38 % (ат.) Та протекает эвтектоидная реакция $(\delta \text{Fe}) \Leftrightarrow (\gamma \text{Fe}) + \text{Fe}_2\text{Ta}$ [59]. Растворимость Та в (γ Fe) при этой температуре составляет 0,86 % (ат.) [59, 62]. В работе [61] концентрация эвтектоидной точки принята равной 1,4 % (ат.) Та, а растворимость Та в (γ Fe)-0,9 % (ат.).

При температуре 965 °С в системе имеет место перитектоидная реакция $(\gamma \text{Fe}) + \text{Fe}_2\text{Ta} \Leftrightarrow (\alpha \text{Fe})$ с концентрацией Та в (α Fe)-0,71 % (ат.) и в (γ Fe) \Leftrightarrow 0,4 % (ат.) [59, 62]. В работе [61] для этой реакции приняты концентрации Та в (α Fe)-0,7 % (ат.) и в (γ Fe)-0,3 % (ат.).

Часть диаграммы со стороны Та указана как гипотетическая на основании экспериментальной работы [63]. Максимальная растворимость Fe в (Ta) близка к 7 % (ат.) [64].

Таким образом, обоснованием выбора молибдена, тантала, а также нержавеющей аустенитных сталей в качестве объектов исследования являлись их специфические ядерные и физико-химические свойства, а также широкое применение в атомной и ядерной энергетике. Из тантала и его сплавов изготавливают жаропрочные и коррозионностойкие сплавы, из трубы (марка ТВЧ) теплообменники для ядерно-энергетических систем, устойчивые к перегретым расплавам и парам цезия, диффузионные барьеры для сверхпроводников термоядерных реакторов. Молибден активно используется для производства легированных сталей, а также применяется в тех случаях, когда необходимо сохранение прочности при высоких температурах. Новые стали HPSS, содержащие до 7,5% молибдена, в состоянии утроить срок службы теплообменных труб парогенераторов в атомной промышленности. Аустенитные нержавеющие стали успешно применяются в качестве материала оболочек твэлов и других деталей тепловыделяющих сборок в исследовательских и энергетических реакторах, охлаждаемых водой. Широко распространенные аустенитные хромоникелевые стали типа 12X18H10T (ГОСТ 5632-72) и марок 304 и 316 (США) обладают важными преимуществами перед цирконием, алюминием и их сплавами: высокой жаропрочностью и жаростойкостью вплоть до 600 °С, хорошей коррозионной стойкостью в воде вплоть до критических параметров и в перегретом паре высокого давления до 600 °С, хорошей свариваемостью. Стали этих марок успешно применяются в качестве оболочек дисперсионных твэлов в исследовательских и энергетических ядерных реакторах.

2.3 Моделирование ионами ^{57}Fe радиационных повреждений в материалах

Развитие атомной энергетике и реакторного материаловедения требует разработки нового класса материалов, устойчивых к действию поражающих факторов разного рода излучений. Самое сильное влияние на материалы оказывает нейтронное облучение. Последствия облучения α -частицами, протонами, β -частицами и γ -лучами менее существенны. Материалы, эксплуатирующиеся в условиях облучения должны быть радиационно-стойкими, т.е. противостоять воздействию интенсивных потоков радиоактивного излучения, изменяющих их структуру и свойства. В наибольшей степени это воздействие отражается на механических свойствах и коррозионной стойкости. Принципы создания радиационно-стойких материалов основаны на подавлении радиационных эффектов, которые возникают в них под действием потока частиц разных энергий.

Виды и механизмы радиационных повреждений. Все виды излучения условно можно разделить на две основные группы:

- а) легкие - рентгеновские лучи, позитроны, β -частицы и γ -лучи;

б) тяжелые- α -частицы, нейтроны, протоны и ускоренные ионы.

В результате взаимодействие легких частиц с веществом происходит ионизация и потеря части энергии. При попадании легких частиц в атом твердого вещества он не только ионизируется, но выбивается из узла кристаллической решетки, при этом образуется вакансия и межузельный атом. В таблице 5 приведены сравнительные характеристики количества образующихся вакансий при разных видах облучения-нейтроны, α -частицы, протоны, ионы ^{57}Fe .

Таблица 5 – Число вакансий в металле, созданных одной частицей

Металл	Нейтрон ($E=3,2 \times 10^{-13}$ Дж)	α -частица ($E=1,6 \times 10^{-12}$ Дж)	Протон ($E=1,6 \times 10^{-12}$ Дж)	Ионы ^{57}Fe ($E=1,6 \times 10^{-13}$ Дж)
Al	6030		48	4927
Be	4540		32	3303

Из таблицы 5 следует, что ионы ^{57}Fe обладая меньшей энергией, чем нейтроны создают в материалах число вакансий того же порядка, что и нейтроны. Число вакансий, образовавшихся в алюминии, больше, чем в бериллии, что определяется большей энергией межатомной связи в последнем. Степень изменения свойств и число дефектов в металле при облучении зависит от суммарного потока частиц, температуры облучения и температуры рекристаллизации металла.

Более тяжелые заряженные частицы, в числе которых и ионы ^{57}Fe также теряют значительную часть своей энергии в результате ионизации, но они могут также испытывать упругие столкновения с ядрами вещества. Кроме того, тяжелые ионы железа передают атомам решетки значительную энергию, вызывая каскады атомных столкновений и смещений с образованием двойных, тройных и более крупных скоплений вакансий и межузельных атомов (кластеров), областей разупорядочения, дислокационных петель и т.п. Таким образом, за период от одного до двух суток облучения мессбауэровскими ионами железа определенной энергии (1 МэВ) и величиной флюенса 5×10^{16} ион/см² в тугоплавких металлах и сталях появляется возможность создать повреждения, аналогичные образующимся при ядерном распаде в течение (нескольких лет). Преимуществом такого рода облучения, кроме экспрессного образования дефектов, является отсутствие в них наведенной радиоактивности.

Длина пробега заряженных частиц (электронов, позитронов, протонов и ионов ^{57}Fe) мала, поэтому они повреждают лишь поверхностный слой. Число вакансий, создаваемых одной частицей, зависит от ее вида и энергии, а также от свойств облучаемого вещества (таблица 5). Ионы ^{57}Fe , проходя через металлические материалы, отдают значительную часть своей энергии в небольшие области решетки, вызывая плавление в микроскопических объемах. Отвердевание этих объемов происходит чрезвычайно быстро, что приводит к образованию сильно напряженных участков. Они оказывают такое же действие

на свойства металла, как и обычная закалка, а именно: увеличиваются твердость и прочность, снижается пластичность, падает плотность.

Таким образом, основное содержание работы состоит в отработке режимов облучения, при которых в материалах создаются (моделируются) радиационные повреждения того же типа, что и при радиоактивном распаде ядерного горючего в действующем атомном реакторе. С этой целью опробовано три режима облучения, которые отличаются величиной энергии пучка ионов железа-50 кэВ, 1 МэВ и 2 МэВ.

2.4 Расчеты радиационных повреждений при облучении ионами ^{57}Fe

Для оценки степени воздействия ионного пучка на кристаллическую решетку облучаемого материала использовали компьютерную программу SRIM-2008 [65], предназначенную для моделирования процессов распыления и перемещения ускоренных ионов в веществе.

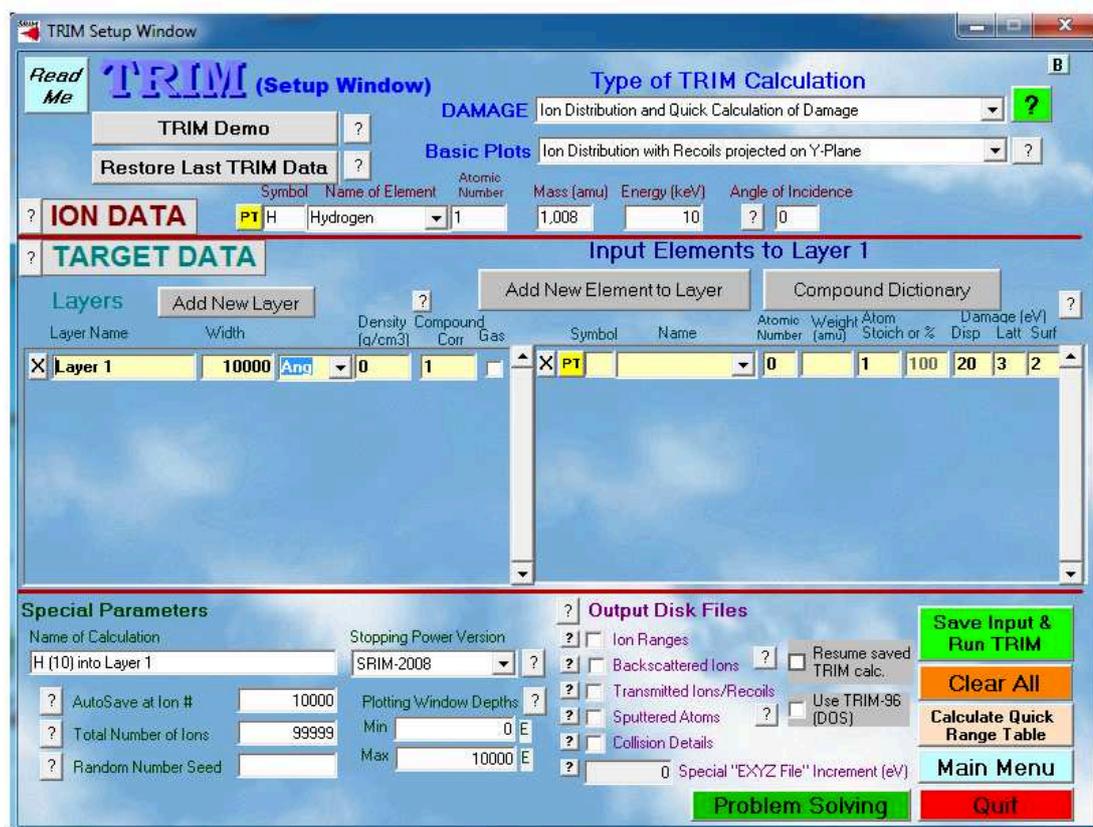


Рисунок 3 – Меню выбора параметров расчета

В правой верхней части окна необходимо выбрать тип расчета из нескольких приведенных:

– Ion Distribution and Quick Calculation of Damage-этот режим используется, если производится расчет конечного распределения ионов в мишени, потери энергии иона на ионизацию атомов мишени, передача энергии атомам отдачи, а также отслеживаются упруго отраженные и прошедшие ионы.

При этом не рассматриваются детально процессы, связанные с распылением мишени и поведением атомов отдачи;

– Detailed Calculation with full Damage Cascades-в этом режиме дополнительно отслеживается каждый атом отдачи до тех пор, пока его энергия не станет меньше энергии смещения какого-либо атома мишени из равновесного положения;

– Monolayer Collision Steps/ Surface Sputtering-в этом режиме дополнительно производится учет распыления поверхностных атомов и процессов их взаимодействия с падающими ионами.

Остальные режимы не использовались в научной работе, поэтому здесь не будут рассмотрены.

В следующем выпадающем списке Basic Plots можно выбрать следующие режимы визуализации траектории ионов:

Следует отметить, что система координат SRIM предполагает, что ось X направлена вглубь мишени перпендикулярно ее поверхности, оси Y, Z-в латеральной плоскости.

Ниже располагается раздел Ion Data, в котором задается тип бомбардирующего иона, его энергия (в кэВ), а также угол наклона первичного пучка относительно поверхности. Выбор иона производится путем нажатия на кнопку PT, которая вызывает Периодическую таблицу, а выбор угла-путем ввода значения (0–89,9°) в поле Angle of Incidence. В случае использования изотопа вещества имеется возможность изменить его молекулярную массу (поле Mass).

В разделе Target Data задаются характеристики мишени. Слева, в разделе Layers, задается количество слоев мишени. Добавление слоя производится с помощью кнопки Add New Layer, а удаление-крестиком слева от названия слоя. В поле Layer Name вводится название слоя, в поле Width-толщина слоя (в ангстремах, нм, мкм, мм, см, км), в поле Density-плотность мишени, Compound Correction-поправка, связанная с образованием химических соединений между атомами мишени.

Для выбора веществ мишени есть два пути. Первый-это создание мишени из отдельных веществ. Для добавления нового вещества в имеющийся слой используется кнопка Add New Element to Layer, для удаления-крестик слева от названия удаляемого вещества. Другой путь предполагает выбор соединения из списка имеющихся в программе. Для добавления вещества служит кнопка Compound Dictionary.

В левом нижнем углу окна на рис 1 располагается область Special Parameters. Здесь происходит изменение количества расчетных ионов Total Numbers of Ions и интервала сохранения результата AutoSave at Ion. Увеличение количества ионов повышает точность расчета, однако существенно увеличивает время расчета. Оптимальным количеством для расчета является несколько десятков тысяч ионов.

В разделе Output Disk Files выбираем те файлы, которые требуется сохранить:

– ion Ranges-распределение ионов в матрице;

- backscattered Ions-данные об упруго отраженных ионах;
- transmitted Ions/ Recoils-данные об ионах, пролетевших мишень насквозь;
- sputtered Atoms-распыленные атомы мишени;
- collision Details-информация о каскадах атомов отдачи.

После того, как были выбраны все вышеперечисленные параметры, нажимаем кнопку Save Input&Run Trim. В результате запускается окно вычислений.

–ion distribution-распределение ионов в мишени. Измеряется в (атом/см³)/(атом/см²). Для получения концентрации ионов необходимо эту величину умножить на их дозу. Для сохранения данных необходимо пользоваться следующим режимом;

– ion/recoil distribution-распределение ионов и атомов отдачи. Сохраненный файл имеет имя Range.txt;

– lateral range-распределение ионов в латеральной плоскости. Сохраненный файл имеет имя Lateral.txt;

– Ionization-энергия, переданная электронам мишени. Данные, обозначенные «Ions» отвечают за передачу энергии напрямую от ионов, «Recoils»-от атомов отдачи. Сохраненный файл-IONIZ.TXT;

– phonons – энергия переданная ионами и атомами отдачи на образование фононов. Сохраненный файл-Phonon.txt;

–energy to recoils-энергия, переданная ионами атомам мишени. Данные сохраняются в файле E2REC.TXT;

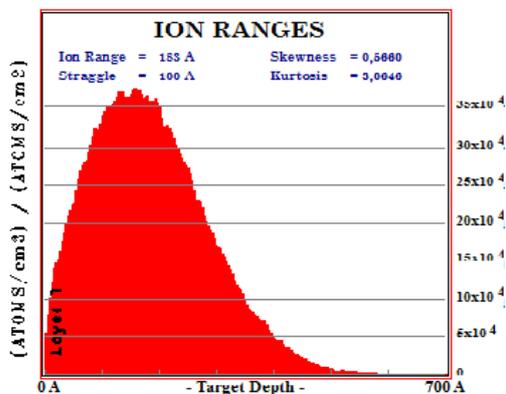
– damage events-распределение вакансий в мишени. Данные сохраняются в файле VACANCY.TXT.

Остальные режимы дублируют перечисленные при выборе сохраняемых файлов в разделе Output Disk Files.

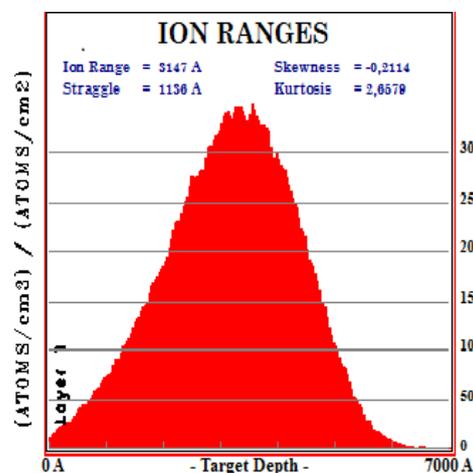
На основании этой программы определено число смещений на атом (СНА) и средний проективный пробег ионов. Из вычислений, выполненных по программе SRIM-2008, определена длина проективного пробега ионов ⁵⁷Fe в облученном материале (А) и рассчитано общее число атомов мишени, которых могло затронуть это воздействие (В). Общее число смещенных атомов в поврежденном слое (D) будет равно числу (В), умноженному на число вакансий (С), которые, согласно расчетам по SRIM, будет создавать каждый ускоренный до энергии 1 МэВ и попавший в мишень ион ⁵⁷Fe. Тогда число смещений на атом (Е) будет рассчитано путем деления общего числа смещенных атомов в поврежденном слое (D) на число атомов мишени (В), которых могло затронуть это воздействие.

Благодаря возможностям данной программы, изменяя материал (атом мишени) и энергию бомбардируемой частицы, можно регулировать глубину проникновения налетающей частицы. На рисунке 4 приведены профили распределения ионов ⁵⁷Fe в зависимости от глубины проникновения их в молибденовую матрицу. На рисунке 4 а при облучении молибдена 50 кэВ ионами ⁵⁷Fe, глубина проникновения составила порядка 600 Å, а при облучении того же материала 2 МэВ ионами железа, они внедрились на глубину более 1,1 мкм. В данной работе облучение мишеней из молибдена, тантала и трех

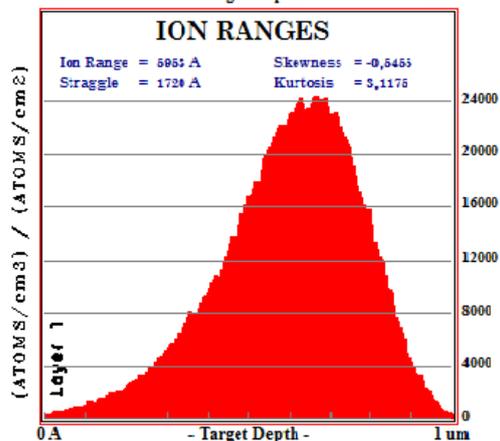
марок сталей 12X18H10T, AISI 304, AISI 316 проводилось 1 МэВ ионами ^{57}Fe и глубина проникновения составило порядка 600 нм. Выбор глубины проникновения ионов железа определялась использованием КЭМС методики мессбаэровской спектроскопии, так как электроны конверсии дают информацию именно с глубины порядка 300÷400 нм.



а – при облучении ионами ^{57}Fe с энергией 50 кэВ



б – при облучении ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ



в – при облучении ионами ^{57}Fe с энергией 2 МэВ

Рисунок 4 – Профили распределения ионов ^{57}Fe разных энергии в матрице молибдена, рассчитанной по программе SRIM-2008

Обнаружена четкая тенденция роста глубины проникновения имплантированных ионов ^{57}Fe в материал с ростом энергии падающего пучка. Из сопоставления полученных результатов в качестве основного параметра энергии выбрано значение, равное 1 МэВ. Для получения достоверных данных

на одну экспериментальную точку были использованы три фольги каждого образца.

2.5 Методика приготовления образцов

Приготовление образцов для исследований включает в себя следующие операции:

- Прокатка массивных образцов до фольг необходимой толщины;
- Рекристаллизационные отжиги прокатанных образцов;
- Высокодозное облучение этих мишеней на электростатическом перезарядном ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1 в РГП ИЯФ (г. Алматы) с энергией 1 МэВ и дозой 5×10^{16} ион/см²;
- Проведение термической обработки облученных образцов молибдена, тантала и сталей марок 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316.

2.5.1 Прокатка образцов

В качестве мишеней использовались тонкие фольги молибдена, тантала, сталей марок 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 размером (10x10x0,03) мм³. Чистота исходных тантала и молибдена была не хуже 99,9 ат %. Химические составы сталей соответствовали стандартным значениям. На ⁵⁷Fe имеется сертификат качества фирмы «Изоотоп». Фольги получались путем холодной прокатки их исходных массивных образцов до необходимых толщин с помощью валцов из закаленной углеродистой стали. Толщины 10 – 30 мкм считаются оптимальной толщиной для мессбауэровских исследований в геометрии на пропускание и рентгеноструктурного анализа. После каждого этапа прокатки фольги очищались ацетоном, техническим спиртом и четыреххлористым этанолом.

2.5.2 Режимы термической обработки

После прокатки проводился рекристаллизационный отжиг в вакууме 5×10^{-6} мм.рт.ст в течение 2 ч при температуре 850°C (рисунок 5).

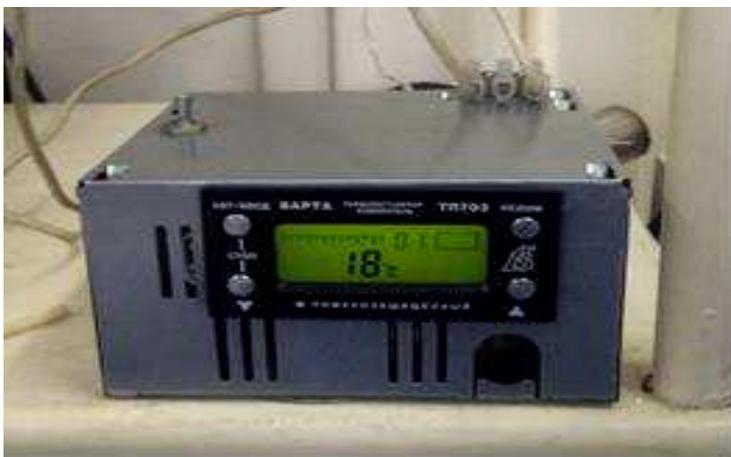


Рисунок 5—Прецизионный программируемый терморегулятор ТП-403

Безмасляный вакуум (1×10^{-6} мм.рт.ст.) в рабочем объеме камеры из нержавеющей стали достигался с помощью магниторазрядного диодного охлаждаемого насоса НОРД-100. Скорость выхода на температуру и её стабилизацию с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ осуществляли с помощью программируемого терморегулятора ТП-403 (рисунок 5). Предварительная откачка рабочего объема камеры осуществляется с помощью адсорбционного цеолитового агрегата ЦВА-1-2. Диапазон рабочих температур вакуумной печи составляет ($20 \div 1100$) $^\circ\text{C}$. Охлаждение образцов производилось с печью для исключения дополнительных термических напряжений.

2.5.3 Облучение мишеней на электростатическом перезарядном ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1

Облучение ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ проводилось на ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1 в Институте Ядерной Физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Ионы ^{57}Fe инжектировались из металлического железного диска, обогащенного до 95 % изотопом ^{57}Fe . Плотность ионного тока поддерживалась в диапазоне 50-100 нА. Флюенс ионного потока для всех образцов составил 5×10^{16} ион/см², что обеспечивает создание идентичных условий проведения эксперимента по величине дозы облучения.

Структурная схема канала транспортировки пучка ^{57}Fe представлена на рисунке 6. В состав канала транспортировки высокодозного потока ионов железа входят следующие элементы:

- источник тяжелых ионов с цезиевым распылением мишени MS-SNICS (NEC, США), позволяющий загружать одновременно в вакуумный объем до 40 мишеней.

- вакуумная система, компоновка которой включает два форвакуумных, турбомолекулярный и семь магниторазрядных насосов, позволяет обеспечить рабочий вакуум в канале $\sim 5 \times 10^{-5}$ Па;

- магнит источника, который предназначен для предварительной сепарации пучка, выходящего из ионного источника. В случае проведения имплантации на низкой энергии мишенное устройство располагалось непосредственно после магнита источника;

- анализирующий магнит используется для разделения ускоренных ионов по массе/заряду и вместе с поворотным магнитом обеспечивают транспортировку пучка к мишенной камере;

- перезарядный каскадный генератор типа Кокрофта-Уолтона обеспечивает ускоряющее напряжение на терминале до 1 МВ. Энергетический разброс в экспериментах не превышает 100 эВ при энергии ускоренного пучка 1 МэВ.

- электростатические линзы предназначены для формирования ускоренного пучка,

- электростатический сканер-для сканирования пучка по поверхности облучаемого образца.

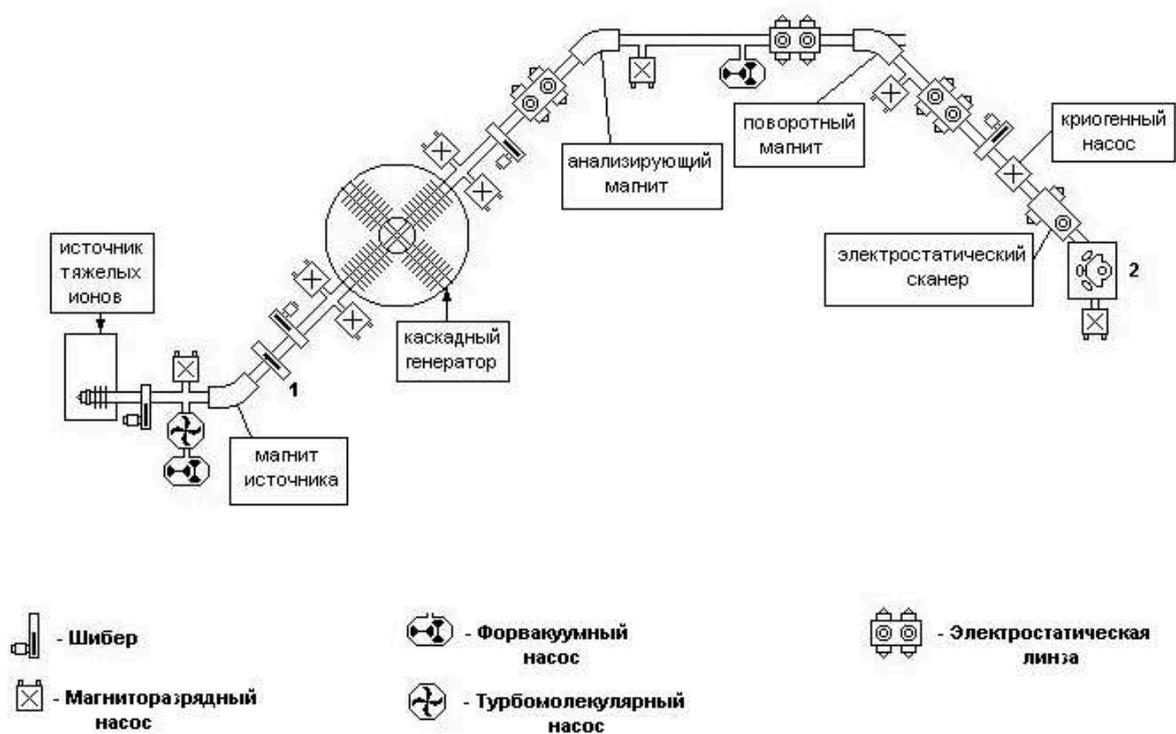


Рисунок 6 Структурная схема канала транспортировки пучка ^{57}Fe

Все элементы и узлы канала транспортировки управляются от компьютера, который обеспечивает автоматическое поддержание параметров ускорения в соответствии со значениями, установленными оператором. Мишенная камера, в которую загружались облучаемые образцы, располагалась в позиции 1, показанной на рисунке 6.



Рисунок 7 – Мишенная камера для имплантации ионов ^{57}Fe

На рисунке 7 показан внешний вид мишенной камеры для имплантации

^{57}Fe . Камера сконструирована на основе цилиндра Фарадея. Облучаемая мишень располагается внутри латунного цилиндра. Перед мишенью устанавливается металлическое кольцо, к которому прикладывается напряжение около-200 В, запирающее вторичные электроны, вылетающие из мишени. Это позволяет корректно измерять ток пучка на мишени.

Сканирующее устройство в используемой конструкции отсутствует. Поэтому увеличение размера пучка для засветки всей облучаемой мишени осуществлялось смещением местоположения фокуса инжекторной линзы по отношению к положению мишени.

Качественное проведение имплантации предполагает экспрессные сбор и обработку параметров ускорителя, а также компьютерное управление параметрами узлов тандема. Это объясняется необходимостью постоянного контроля и стабилизации параметров ускоренного пучка. Для этой цели используется система сбора информации, преобразующая аналоговые сигналы с нижнего плеча делителя каскадного генератора, с датчика Холла магнитного анализатора, электростатических линз в цифровой код. В дальнейшем преобразованные сигналы сравниваются с параметрами установок, определенными оператором, и сигнал рассогласования через цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) подается на систему питания соответствующего устройства ускорителя, подстраивая его рабочие параметры под требуемые значения.

Кроме того, через ЦАП контролируется ток пучка на одном из цилиндров Фарадея системы транспортировки пучка. Управление системой сбора и обработки информации осуществляется с помощью персонального компьютера IBM PC. Управляющая программа написана в среде разработки National Instruments Labview. Все контролируемые оператором параметры могут быть экспрессно изменены через управляющую программу.

Для ускорителя УКП-2-1 изготовлен источник тяжелых ионов, состоящий из алюминиевого держателя, внутрь которого помещено металлическое железо, обогащенное до 95 % изотопом железа-57 для дальнейшей его ионизации в источнике тяжелых ионов и последующего ускорения.

Ранее [66] проводилось облучение ряда металлических материалов пучком ионов ^{57}Fe , экстрагированного из источника тяжелых ионов с энергией 50 кэВ и током пучка на мишени ~ 20 нА. Доза облучения варьировалась от 5×10^{16} до 1×10^{17} ион/см². Вакуум в области мишени составлял $\sim 6 \times 10^{-5}$ Па. Как показали последующие электронно-микроскопические и мессбауэровские исследования, такой уровень вакуума оказался недостаточным при долговременном облучении. Наличие в вакуумном объеме углерода приводило к образованию на поверхности мишени тонкой углеродной пленки, препятствующей взаимодействию ионного пучка с телом мишени и способствующей образованию карбидов железа на ее поверхности. В работах [67, 68, 69] было подробно изучено условия образования аморфной фазы карбидов железа, мессбауэровские параметры ($\delta = -0.178 \pm 0.001$ мм/с) и условия возникновения которой, не соответствуют экспериментальным результатам данной работы.

Для решения поставленной задачи была произведена модернизация ускорителя УКП-2-1, что дает возможность перейти на облучение высокоэнергетическими однозарядными ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ и током ~ 100 нА. Это также позволило сократить время облучения в пять раз.

Кроме того, мишенная камера дополнительно была оснащена магниторазрядным безмасляным насосом. Такая конструкция системы откачки обеспечивает получение вакуума в мишенной камере $\sim 2 \times 10^{-5}$ Па, в результате уменьшается скорость нарастания углеродной пленки. Доза облучения составила 5×10^{16} ион/см². Для измерения дозы облучения использовался интегратор тока ORTEC 439.

2.5.4 Пострадиационные отжиги

Для исследования поведения облученных материалов при температурах эксплуатации, близких в температуре активной зоны реактора, были проведены пострадиационные отжиги. Для сталей марок 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 отжиг проводился в вакууме 5×10^{-6} мм.рт.ст в течение 2 ч при температуре 850°C. Для молибдена и тантала-при 700-1000°C.

Отжиг образцов осуществлялся по методике, описанной в пункте 2.4.2. В качестве неразрушающих методов анализа использовались мессбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, EXAFS-спектроскопия и измерение нанотвердости.

2.6 Мессбауэровская спектроскопия

Совокупность численных значений параметров мессбауэровских спектров и их сочетание строго индивидуально для каждого химического соединения и фазы, что позволяет однозначно определять состав исследуемого образца. Перечислим основные параметры мессбауэровского спектра и ту информацию, которую может «нести» в себе каждый из параметров [70-72].

– Интенсивность линий и общая площадь мессбауэровского спектра. В случае «тонкого образца», когда справедлив принцип суперпозиции, интенсивность мессбауэровского спектра I может быть использована для проведения качественного и количественного фазового анализа вещества, а также для получения данных об атомном распределении по неэквивалентным позициям в веществе;

– IS – Сдвиг мессбауэровской линии δ позволяет идентифицировать валентное состояние атомов, получать информацию, с одной стороны, о фазовом составе исследуемого вещества, а с другой, об особенностях электронной и кристаллической структур исследуемого соединения;

– QS – Квадрупольное смещение компонент спектра ϵ может дать полезную информацию как о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер и о числе неэквивалентных позиций, так и об электронной конфигурации и валентности атомов;

– Сверхтонкое магнитное поле H_n зачастую является самым чувствительным параметром к дефектам кристаллической структуры,

примесным атомам, локальной неоднородности. Величина и направление сверхтонкого магнитного поля H_n несут в себе информацию об особенностях электронной и магнитной структур исследуемого объекта и могут быть использованы, в частности, для идентификации парциальных спектров и определения числа магнитных подрешеток;

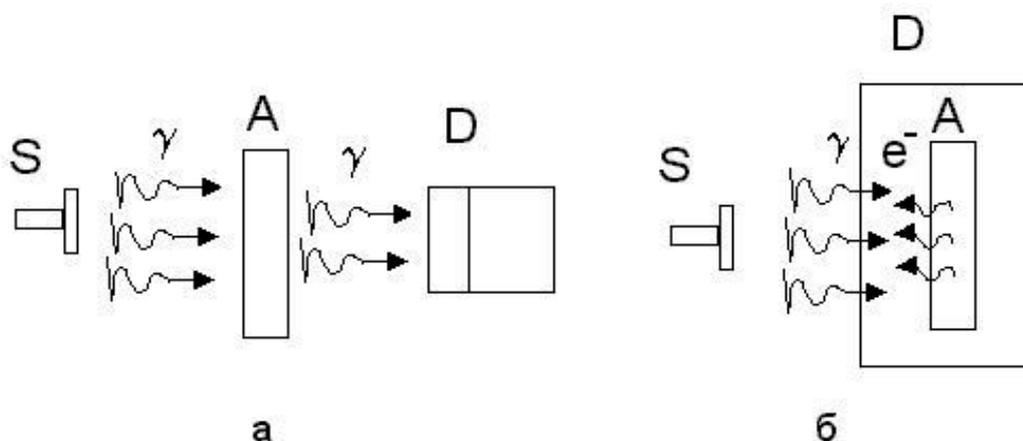
– Ширина компонент спектра G может содержать в себе информацию о таких факторах, как неоднородность состава, отклонение от стехиометрии, нарушение структурного и магнитного упорядочения.

2.6.1 Способы регистрации (КЭМС и МС) спектров

Гамма-резонансный спектр представляет собой зависимость интенсивности прошедшего через образец или рассеянного мессбауэровского излучения от его энергии.

Для исследуемых облученных фольг мессбауэровские спектры снимались двумя методами: регистрацией γ -квантов в геометрии на поглощение (МС) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС). В первом случае мессбауэровская спектроскопия дает информацию о фазовом состоянии, усредненную по всей толщине образца, во втором случае – о фазовом состоянии приповерхностного слоя образца толщиной $\sim 0,1 - 1$ мкм.

Схемы регистрации мессбауэровских спектров, полученных путем регистрации γ -квантов в геометрии на прохождение (МС-спектры) и регистрации электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС-спектры) представлены на рисунке 8.



а – регистрация γ -квантов в геометрии на прохождение, б – регистрация электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния

Рисунок 8 – Схемы регистрации мессбауэровских спектров

МС-спектры были получены при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре типа МС-1104Ем в режиме постоянных

ускорений с пилообразной формой временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Экспериментальный спектр, соответствующий восходящей части «пилы», регистрировался в 1024 каналах анализатора, а затем, при подготовке спектра к обработке и анализу, в нем осуществлялось суммирование по соседним четырем каналам так, чтобы оставалось 256 каналов с учетверенной интенсивностью в каждом из оставшихся каналов. Особенностью спектрометра МС-1104Еm является движение поглотителя относительно источника и детектора, что позволяет выбрать эффективную геометрию опыта и избежать, при этом, побочного геометрического эффекта [70]. Для регистрации прошедших через поглотитель γ -квантов использовался детектор со сцинтилляционным кристаллом NaJ(Tl).

КЭМС-спектры, полученные регистрацией конверсионных электронов, были сняты в геометрии обратного рассеяния. В качестве детектора конверсионных электронов был использован герметичный газонаполненный счетчик со смесью $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ при давлении ~ 100 мм. рт. ст. Сколламированный пучок γ -квантов через тонкое алюминиевое окно падал на образец. На вольфрамовую нить, диаметром 30 мкм, протянутую в двух миллиметрах от образца, подавалось напряжение ~ 500 В, с нее же и снимался сигнал-регистрировались электроны конверсии, которые вышли из образца после излучения при распаде возбужденного состояния мессбауэровского ядра [71, 72]. При регистрации конверсионных электронов толщина исследуемой части образца определялась пробегом этих электронов в веществе образца.

В мессбауэровских исследованиях использовались источники ^{57}Co в матрице Cr активностью ~ 18 мКи. Калибровка спектрометра осуществлялась с помощью эталонного образца $\alpha\text{-Fe}$.

2.6.2 Обработка и анализ мессбауэровских спектров

Применение методов мессбауэровской спектроскопии в исследовании облученных фольг предполагает решение ряда конкретных задач при анализе и обработке мессбауэровского спектра. Формулировка этих задач зависит как от конкретного объекта исследования, так и от той априорной информации, которой обладает исследователь [73]. В свою очередь каждая из этих задач предполагает наличие вполне определенного метода (или методов) обработки мессбауэровского спектра.

Одна из задач, возникающая при исследовании облученных материалов-модельная расшифровка спектров. Суть этой задачи-поиск или уточнение значений сравнительно небольшой совокупности физических параметров, которые в рамках выбранной модели однозначно описывают состояние мессбауэровских ядер в твердом теле, а значит и мессбауэровский спектр. В основе метода обработки-метод наименьших квадратов (МНК), используемый для наилучшего описания огибающей экспериментального спектра и наложения так называемых "нежестких" связей, а также принцип суперпозиции парциальных спектров, который справедлив для случая достаточно "тонких" образцов (п 2.3.1).

2.6.3 Модельная расшифровка спектров программой (SpectrRelax)

Для модельной расшифровки мессбауэровских спектров в комплексе MSTools предусмотрена программа SpectrRelax [73], которая позволяет в широких пределах варьировать модельные представления как об условиях проведения эксперимента, так и об объекте исследования, в качестве которой могут выступать сведения о мессбауэровском изотопе, о кристаллической и магнитной структуре, химическом и фазовом состоянии образца, о катионном распределении и валентном состоянии атомов и особенностях их электронной структуры. Возможность в широких пределах варьировать модельные представления об объекте исследования реализуется благодаря использованию различных форм резонансной и базовой линий, наложению «жестких» и «нежестких» связей на варьируемые параметры, реализации условий типа неравенств, задание областей игнорирования.

Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском значений физических параметров $\{a_i\}$, которые однозначно определяют огибающую спектра-зависимость ожидаемой интенсивности счета γ -квантов от доплеровской скорости v движения источника излучения относительно исследуемого образца. В том практически важном случае, когда эксперимент по эффекту Мессбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно «тонкий» огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент, где

$$N(v) = N_{\infty}(v) - \sum_{k=1}^p A_k \cdot Z(v; v_k, \Gamma_k) \quad (1)$$

Здесь $N(v)$ – интенсивность счета гамма – квантов при доплеровской скорости v движения источника относительно исследуемого образца, $N_{\infty}(v)$ – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствие резонанса, так называемая, базовая линия; p -число резонансных линий в спектре; $Z(v; v_k, \Gamma_k)$ -функция, описывающая форму резонансной линий; A_k , v_k и Γ_k -амплитуда, положение и ширина k -ой линии в спектре.

Форма резонансной линии. В соответствии с квантово-механическим описанием процессов резонансного поглощения, испускания и рассеяния гамма-квантов ядрами в твердом теле, резонансная линия описывается функцией Лоренца. Однако существует ряд факторов, которые могут привести к изменению формы резонансной линии. К основным из них можно отнести неоднородность локального окружения мессбауэровского ядра, как в источнике, так и в поглотителе, резонансное самопоглощение в источнике, «эффект насыщения», геометрия эксперимента, качество работы аппаратуры.

В программном комплексе MSTools при анализе и обработке мессбауэровских спектров могут быть использованы следующие формы резонансной линии:

функция Лоренца –

$$Z_L(v) = \frac{1}{1+(x)^2}; \quad (2)$$

модифицированная функция Лоренца –

$$Z_{ML}(v) = \frac{1}{1 + x^2 + \alpha x^3 + \beta x^4};$$

$$Z_{pV}(v) = (1 - \alpha)Z_L(v) + \alpha Z_G(v) \quad (3)$$

$$x = \frac{v - v_k}{\Gamma_\kappa/2}$$

функция Гаусса –

$$Z_G(v) = \exp[(-x)^2 \cdot \ln 2]; \quad (4)$$

и функция псевдо-Фойгта –

$$Z_{pV}(v) = (1 - \alpha)Z_L(v) + \alpha Z_G(v), \text{ где } x = \frac{v - v_k}{\Gamma_\kappa/2}. \quad (5)$$

Форма базовой линии. В общем случае базовая линия не является постоянной, а зависит от доплеровской скорости v . При близком расположении источника и поглотителя возникает так называемый «геометрический эффект», при котором форма базовой линии $N_\infty(v)$ в первом приближении может быть описана симметричной параболой с экстремумом в точке, соответствующей нулевой скорости движения источника относительно поглотителя v_0 :

$$N_\infty(v) = N_0 + c(v - v_0)^2. \quad (6)$$

Здесь N_0 – интенсивность счета гамма – квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости v_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента. В процессе анализа и обработки экспериментальных спектров с помощью программ комплекса MStools могут быть найдены оптимальные значения параметров N_0 , c и v_0 .

Необходимость использования априорной информации об объекте исследования в процессе анализа и обработки мессбаэровских спектров приводит к необходимости устанавливать различные связи между варьируемыми параметрами. В программе SpectrRelax реализованы два типа связей – «жесткие» и «нежесткие». «Жесткие» связи фиксируют значение любой линейной комбинации однородных параметров мессбауэровского спектра. «Нежесткие» связи используются тогда, связь между однородными параметрами спектра не однозначна и фиксируется с некоторой точностью.

«Жесткие» связи. При поиске оптимальных значений параметров мессбауэровского спектра методом наименьших квадратов в программе SpectrRelax предусмотрен линейный переход от «старых» параметров $\{a_i\}$ к таким «новым» параметрам $\{b_i\}$ спектра, которые имеют физический смысл, удобный для интерпретации результата обработки. Это, в первую очередь, сдвиг мессбауэровской линии δ , квадрупольное смещение компонент спектра ϵ и сверхтонкое магнитное поле в области расположения мессбауэровского ядра N_n . Этот переход дает также возможность реализовать «жесткие» связи между любыми варьируемыми параметрами.

«Нежесткие» связи. Удобство введения «нежестких» связей состоит в том, что они могут быть использованы в тех случаях, когда соотношения между интенсивностями резонансных линий (и парциальных спектров) не является по тем или иным причинам вполне однозначным и устанавливается лишь с некоторой точностью.

Функционал «хи-квадрат». В программе SpectrRelax проблема модельной расшифровки экспериментального спектра, т.е. нахождения оптимальных значений параметров спектра, соответствующих выбранной модели, решается с помощью минимизации составного функционала χ^2 :

$$\chi_W^2(\{b_i\}) = \sum_{i=1}^r \left[\frac{W_i(\{b_i\}) - 0}{\Delta W_i} \right]^2 \quad (7),$$

где

$$\chi_N^2(\{b_i\}) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{N(v_i, \{b_i\}) - N_i}{\Delta N_i} \right]^2, \quad (8)$$

$$\chi_W^2(\{b_i\}) = \sum_{i=1}^r \left[\frac{W_i(\{b_i\}) - 0}{\Delta W_i} \right]^2, \quad (9)$$

где, ΔN_i -стандартное отклонение для интенсивности счета гамма-квантов N_i в экспериментальном спектре, ΔW_i - «жесткость» «нежестких» связей, $W_i(\{b_i\})$, r - полное число «нежестких» связей.

2.7 Рентгеновская дифрактометрия

Для получения дополнительной информации о фазовом составе исследуемых образцов и определения параметров элементарных ячеек фаз использовался метод рентгеноструктурного анализа. Работа выполнена на рентгеновских дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения $\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 0,154051$ нм. Графитовый монохроматор устанавливался на пути дифрагированного луча. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов 2θ : $30 \div 90^\circ$ с шагом $0,02 \div 0,05^\circ$, скорость съемки составляла $1,2 \div 2$ град/мин при напряжении $35 \div 40$ кВ и токе $20 \div 40$ мА. Для идентификации рефлексов использовалась база данных, International Center for Diffraction Data (JCPDS).

Исследование кристаллической структуры вещества методами рентгеновского анализа позволяет определить тип кристаллической решетки, количество и состояние фаз. Определение свойства твердого тела по строению его кристаллической решетки, величине кристаллитов, степени искаженности решетки, характеру и величине сил взаимодействия между атомами, представляет конечную цель рентгеновского анализа.

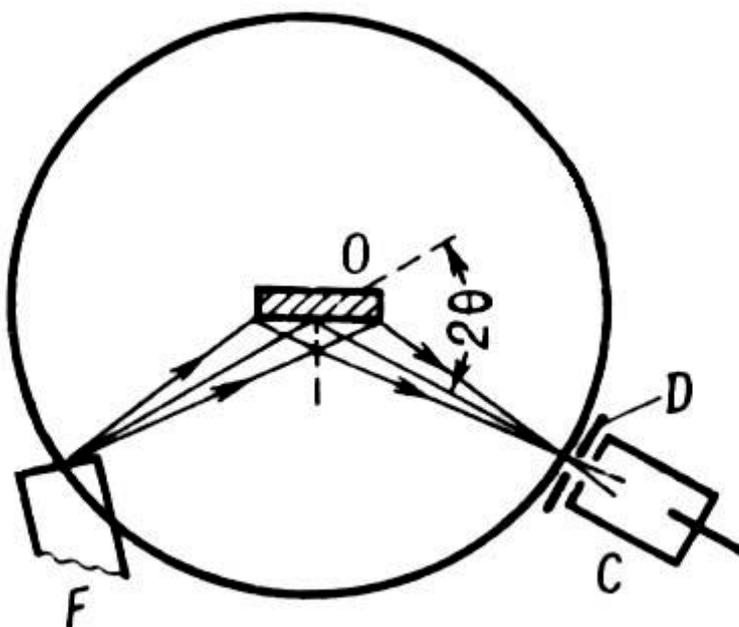
Формула Вульфа-Брэгга для отражения рентгеновских лучей атомной плоскостью имеет вид:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (10)$$

где n -порядок отражения, λ -длина волны падающего рентгеновского излучения, d -межплоскостное расстояние, θ -угол отражения дифрагированного луча (2θ -угол дифракции), является основной в рентгеноструктурном анализе, с помощью которой определяются межплоскостные расстояния в кристаллах.

При рассеянии рентгеновских лучей пространственной решеткой отраженные от параллельных атомных плоскостей лучи не гасятся, а усиливают друг друга при соблюдении условия, выраженного формулой Вульфа-Брэгга (10). Произведение $2d_{hkl}\sin\theta$ равно разности хода лучей, отраженных парой соседних параллельных плоскостей описываемых индексами Миллера (hkl). Для того чтобы эти лучи совпадали между собой по фазе, разность хода должна содержать целое число n длин волн.

Обычно для получения рентгенограмм поликристаллических образцов используется схема регистрации Брэгга-Брентано (рисунок 9). В соответствии с этой схемой регистрируется интенсивность дифрагированных лучей в зависимости от угла дифракции 2θ . Наблюдаемые в дифрактограмме дифракционные линии соответствуют различным семействам плоскостей (hkl), для которых межплоскостное расстояние d и угол отражения θ связаны соотношением (10). По углу θ с помощью формулы (10) определяются межплоскостные расстояния для различных плоскостей кристалла.



F — фокус рентгеновской трубки; O — плоский образец;
D — щель счетчика; C — счетчик; 2θ — угол отражения

Рисунок 9 – Схема фокусировки лучей в рентгеновском гониометре по Брэггу — Брентано для исследования поликристаллических образцов

Наибольшее значение для получения информации об образце имеют положение и интенсивность линий на дифрактограмме. Чаще всего приходится измерять положение линий. Конечной целью при таком измерении является определение межплоскостных расстояний, соответствующих каждой линии. Для этого необходимо сначала определить угол отражения θ , а затем вычислить d при помощи уравнения Вульфа-Брэгга.

Результатом обработки дифрактограммы поликристаллического вещества является таблица межплоскостных расстояний для всех линий и их относительная интенсивность и полуширина. В случае кристаллического вещества удастся расшифровать атомную структуру-определить параметры и положение всех атомов в элементарной ячейке. Значение параметров решетки вычисляли как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицированной фазы.

2.8 Электронная сканирующая микроскопия

Элементный состав приповерхностного слоя образцов до облучения и после определяли с помощью электронного растрового микроскопа LYRA3 TESCAN.

Электронный сканирующий микроскоп LYRA3 TESCAN производства Чехии (г. Брно). Ускоряющее напряжение $U=20$ кВ, ток зонда $I=20$ нА, вакуум в колонне- 1×10^{-6} мм рт. ст. Снабжен автоэмиссионным катодом Шоттки, позволяющим увеличивать разрешение до 5 нм. Электронно-зондовый микроанализатор снабжен тремя кристаллодифракционными спектрометрами. Установлены детекторы SE-вторичных электронов и BSE-электронов обратного рассеяния, позволяющих получать, соответственно, топологический и фазовый контрасты изображения. Все управление прибором осуществляется с компьютера под управлением операционной системы Windows 7. Кроме того, прибор укомплектован ионной колонной, позволяющей осуществлять ионную литографию посредством распыления ионов Ga.

Дополнительной опцией прибора является возможность элементного анализа с использованием энергодисперсионного анализатора спектров характеристического рентгеновского излучения отдельных элементов, реализованного в отдельном блоке детектирования от фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Особенностью данной модификации прибора является наличие большой рабочей камеры, снабженной автоматическим мультипозиционным столиком с возможностью поворота, наклона и функциями запоминания положений, облегчающей работу с образцами. В комплекте к столику идут сменные насадки, имеющие различные варианты геометрической реализации, отличающиеся как по числу рабочих точек, так и по конфигурации. Также в комплекте к микроскопу идет детектор на просвет, с помощью которого может быть осуществлена возможность просвечивания электронно-проницаемых образцов при относительно малых энергиях электронного зонда (до 30 кЭв). Электронный микроскоп имеет официальный

метрологический сертификат прибора для измерения линейных размеров исследуемых образцов с использованием электронного зонда.

2.9 EXAFS спектроскопия

Тонкая структура зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения от энергии излучения

Интенсивность прошедшего рентгеновского излучения экспоненциально падает с толщиной образца, что можно описать выражением:

$$I_x = I_0 \exp(-\mu x), \dots \dots \dots (11)$$

где I_x -интенсивность прошедшего пучка, I_0 -интенсивность входящего излучения, x -толщина образца, μ -линейный коэффициент поглощения. Когда энергия рентгеновского фотона превышает энергию связи электронов атома, в материале происходит резкий рост коэффициента поглощения μ . Увеличения поглощения наблюдается для энергий, S-, L- и M- оболочек. После скачка поглощения коэффициент поглощения уменьшается. Для изолированного атома-монотонно, а для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, за краем поглощения наблюдается тонкая структура, имеющая осциллирующий характер (рисунок 10).

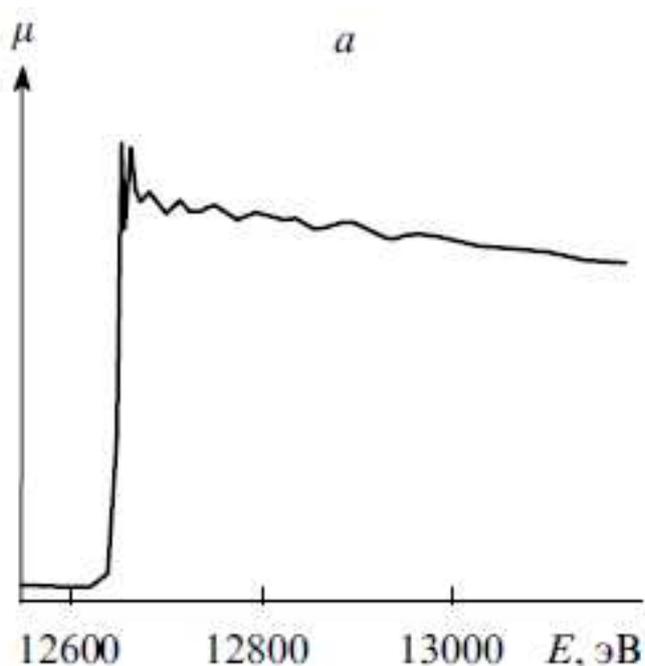


Рисунок 10 – Типичный спектр коэффициента рентгеновского поглощения в области К-края.

EXAFS-спектроскопия [74] анализирует осциллирующую часть зависимости коэффициента поглощения от энергии, простирающуюся на 400-2000 эВ за краем поглощения. Физической причиной тонкой осциллирующей

структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения.

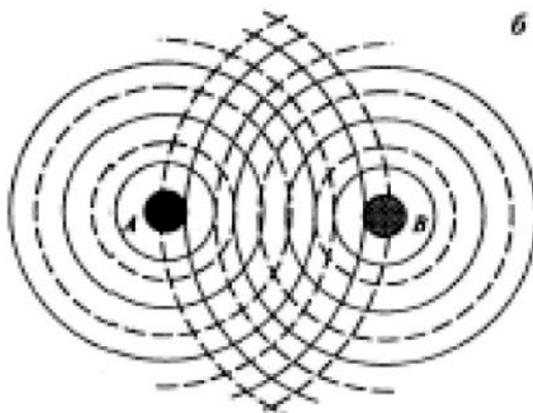


Рисунок 11 – Интерференция выходящей и обратно рассеянной волны

В тонкой структуре спектров поглощения можно выделить высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой-EXAFS, где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

Осциллирующая часть коэффициента поглощения описывается формулой:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad 12$$

где $\mu(k)$ -экспериментально измеренный коэффициент поглощения, $\mu_0(k)$ -коэффициент поглощения свободного атома, k -волновой вектор фотоэлектрона (рисунок 11).

В гармоническом приближении колебаний атомов для EXAFS-функции получена формула:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S(k)N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \quad 13$$

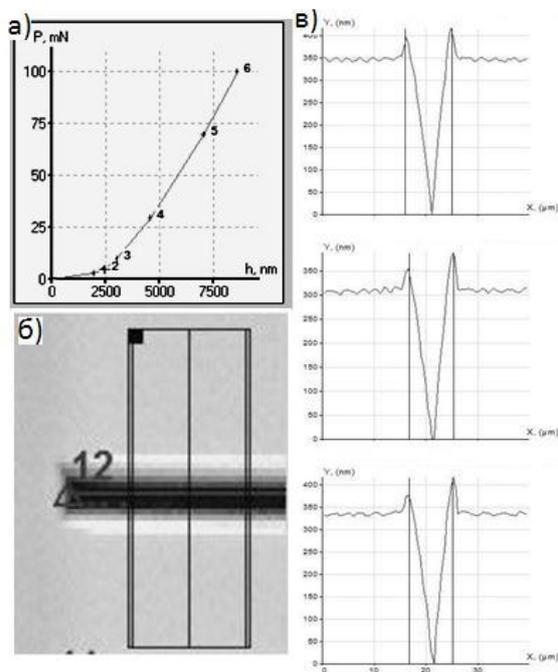
Здесь суммирование производится по всем окружающим координационным сферам, N_j -число атомов в j -ой сфере, $S(k)$ -шкальный множитель, учитывающий ненулевую вероятность многоэлектронных процессов, r_j -расстояние до j -й сферы, $f_j(k, \pi)$ -амплитуда рассеяния назад атомами j -й сферы фотоэлектрона с волновым вектором k , σ_j^2 -фактор Дебая-Валлера. Фазовый сдвиг вторичной волны складывается из геометрического набега фазы $2kr_j$, возникающего на пути до атома j -й сферы и обратно, φ_j -фазовый сдвиг за счет движения электрона в потенциале соседних атомов, λ -длина свободного пробега электрона до неупругого столкновения.

Из экспериментально полученных спектров EXAFS методом нелинейной подгонки спектра извлекают информацию о том, какие атомы и на каких расстояниях окружают выбранный атом т.е. N_j , r_j и σ_j для каждой координационной сферы. В качестве исходных данных при этом берутся значения f , φ и λ , взятые из квантово-химических расчетов.

2.10 Измерение твердости материалов методом склерометрии

Измерение твердости методом склерометрии заключается в анализе профиля царапин, нанесенных на поверхность материала. Значение твердости исследуемого материала определяется относительно известного значения твердости стандартного образца по соотношению нагрузок и ширин царапин, полученных на исследуемом и стандартном образцах.

Перед измерением с помощью эталонного образца (плавленый кварц, $H=9,5$ ГПа) создаётся серия калибровочных кривых соответствующих определённым нагрузкам (рисунок 12, а). Процедура измерения нанотвёрдости заключается в определении зависимости ширины царапины от приложенной нагрузки после нанесения серии царапин при различной приложенной нагрузке с последующим их сканированием (рисунок 12, б). Ширина царапин определяется по мультипрофилю царапины как среднее значение (рисунок 12, в).



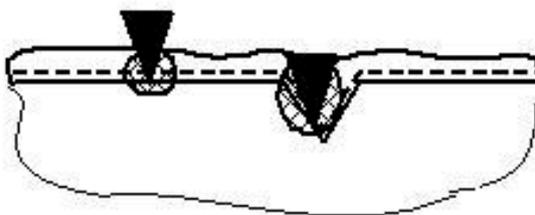
а – калибровочная кривая (100 мН); б – измерение ширины царапины;
в – мультипрофиль царапины

Рисунок 12 – Методика измерения нанотвёрдости образца

Расчёт нанотвёрдости образца проводится по формуле (14) при ширине царапины $d = d_{\text{эт}}$ [75].

$$H = H_{\text{эТ}} \times P/P_{\text{эТ}} \quad (14)$$

При измерении нанотвёрдости глубина измерения определяется глубиной профиля царапины, при этом значение нанотвёрдости соответствует объёму материала вовлечённого в эксперимент.

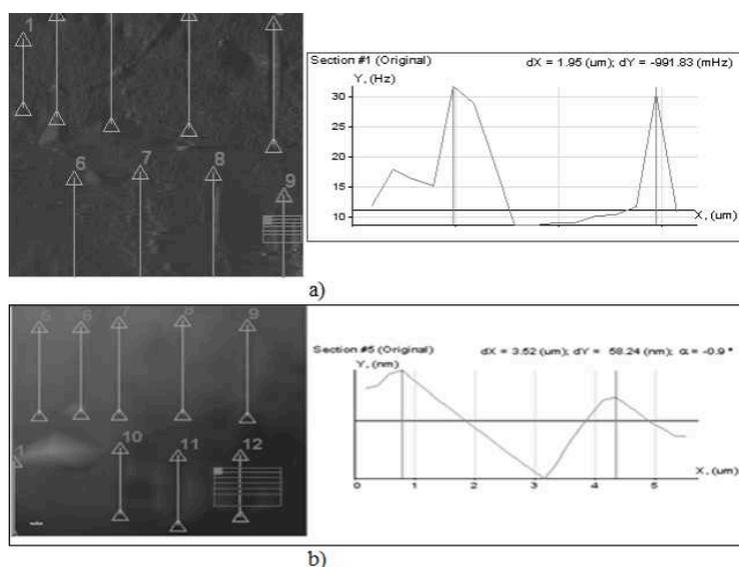


○ - Объем материала, вовлеченного во взаимодействие с острием зонда

Рисунок 13 – Измерение нанотвёрдости приповерхностных слоёв

На рисунке 13 видно, что при изменении глубины внедрения индентор взаимодействует с различными приповерхностными слоями.

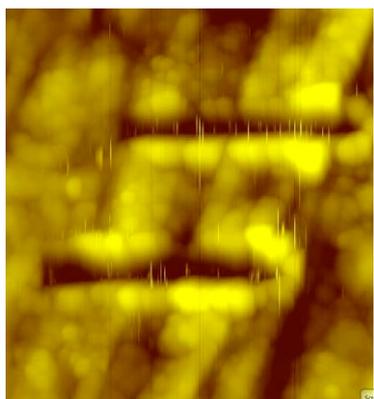
Место для нанесения царапин выбирается на предварительно отсканированном участке поверхности с определёнными параметрами шероховатости.



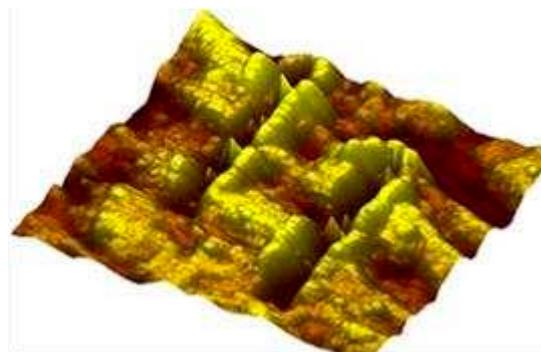
Принцип получения изображений [76]

Рисунок 14 – Профили царапин на поверхности с разной шероховатостью

Шероховатость влияет на геометрию краев царапины, особенно при исследовании ближайших к поверхности слоев (рисунок 14, 15). Это увеличивает погрешность при измерении твердости, поскольку на разных участках царапины её ширина и глубина отличаются [77].



а



б

а – оптическое изображение; б - 3D изображение

Рисунок 15 – Скан царапин на поверхности образца стали AISI 316

Выводы по разделу 2

В работе использованы следующие методы и методики:

- ускоритель тяжелых ионов УКП-2-1
- прецизионный программируемый терморегулятор ТП-403
- мессбауэровская спектроскопия в режиме регистрации γ -квантов в геометрии на поглощение (МС);
- мессбауэровская спектроскопия с регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС);
- компьютерный пакет программы STRIM – 2008;
- рентгеноструктурный анализ;
- сканирующая электронная микроскопия;
- EXAFS спектроскопия для уточнения геометрии возможной локализации внедренных ионов ^{57}Fe в матрицы тантала и молибдена;
- определение нанотвердости сталей марок 12X18H10T, AISI 304, AISI 316 методом склерометрии;
- комплекс обработки экспериментальных данных MStools с программой SpectrRelax, которая позволяет обрабатывать мессбауэровский спектр;
- база данных Pattern PDF № 06-0696 по стандартным образцам-для сопоставления состава облученных образцов и стандартных образцов.

Совместное применение используемых методов и методик позволяет получить объективные и достоверные данные по моделируемым радиационным повреждениям, которых достаточно для решения поставленных в работе задач.

3 РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (МОЛИБДЕН, ТАНТАЛ)

Для моделирования радиационных эффектов, которые вызываются потоками нейтронов и гамма квантов, в научной практике широко применяется облучение материалов заряженными частицами (ионами) [3].

– Ионы имеют существенно большие сечения взаимодействия с веществом, чем нейтроны, возможность легко варьировать массу ионов облучения, энергию и дозу облучения позволяет при достаточно кратковременном цикле облучения (несколько десятков часов) получить такое количество дефектов, которое создавалось бы в материалах в течение нескольких лет при активной работе реактора.

– Имитация явлений, происходящих в материалах активной зоны реактора, на ускорителях заряженных частиц, приводит к значительному сокращению сроков ресурсных испытаний и, соответственно, к снижению сроков разработки радиационно-стойких реакторных материалов.

– Ионы ^{57}Fe , используемые при облучении материалов, не меняют состава стали, а в случае металлического молибдена и тантала не образуют дополнительных фаз, как будет показано в настоящей работе.

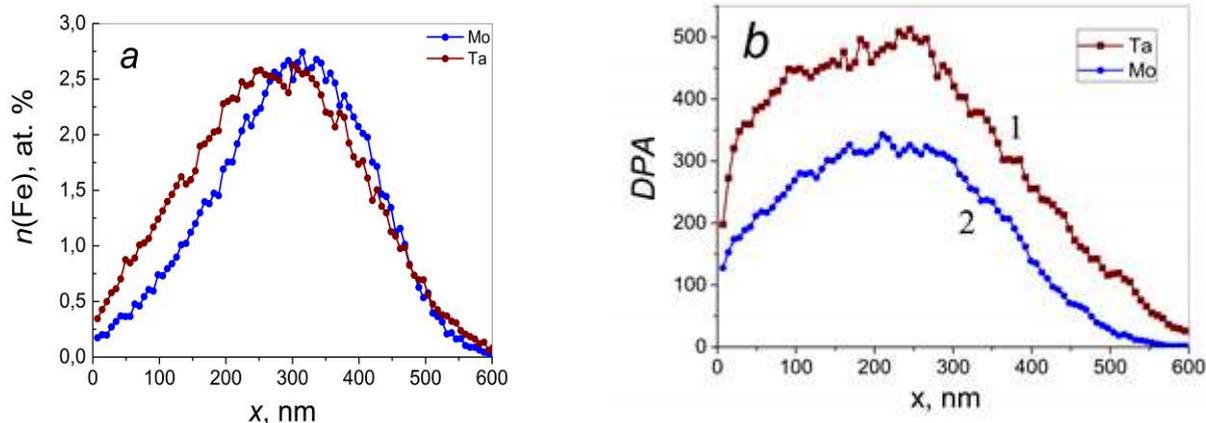
3.1 Моделирование процесса облучения ионами ^{57}Fe молибдена и тантала

Для лучшего понимания процессов, происходящих при имплантации ионов ^{57}Fe в вещество, проведены имитационные эксперименты на модельных металлах-молибдене и тантале высокой чистоты. Отсутствие взаимодействий между ними и железом [57,59] исключает возможность физико-химических реакций и позволяет более четко регистрировать процессы, происходящие собственно при облучении.

3.1.1 Определение концентрации ионов ^{57}Fe и точечных дефектов от глубины по программе SRIM – 2008: ($n_{\text{Fe}}(x)$, $n_{\text{v}}(x)$, $\text{DPA}(x)$), распыление атомов молибдена и тантала.

Профиль концентрации ионов ^{57}Fe , глубина проникновения, а также концентрации вакансий в молибденовых и танталовых мишенях были рассчитаны в работах [78, 79] с помощью компьютерной программы SRIM-2008.

Проективный пробег ионов ^{57}Fe с энергией 1 МэВ в матрице молибдена составляет $\text{Range}=310$ нм, а в матрице тантала-270 нм. График концентрации атомов железа в молибдене и тантале, рассчитанный на основе программы SRIM-2008, приведен на рисунке 16.



- а: кривая 1 (синяя)– концентрация (ат %) имплантированных атомов железа, $n(\text{Fe})$, в матрице молибдена от глубины x ; кривая 2 (коричневая)– концентрация железа $n(\text{Fe})$ в матрице тантала;
- б: параметр сна (DPA) – число смещений на ион, как функция глубины x для молибдена и тантала

Рисунок 16 – График концентрации атомов железа в молибдене и тантале

Из рисунка 16 а следует, что атомы железа имплантированы в слой толщиной около 600 нм. Максимальная концентрация железа в матрице молибдена составляет $\approx 2,6$ ат.% и локализована на глубине ≈ 350 нм.

Поверхностное распыления молибдена в нашем случае невелико и равно 2,24 атомов Мо/ион. Соответственно, флюенс 5×10^{16} ат./см² приводит к распылению слоя толщиной равной 17,4 нм, что существенно меньше толщины имплантированного слоя 600 нм. Поверхностная концентрация атомов железа согласно рисунку 16 а около 0,2 ат. %.

Аналогичные расчеты были проведены для тантала. Атомы железа имплантированы в танталовый слой толщиной также около 600 нм. Максимальная концентрация железа в матрице тантала составляет $\approx 2,5$ ат.% и локализована на глубине ≈ 300 нм (рисунок 16 а кривая 1). Коэффициент распыления тантала равен 3,09 атомов Та/ион. Тогда, при флюенсе 5×10^{16} ат./см² происходит распыление слоя металла толщиной 28 нм, что также существенно меньше толщины имплантированного слоя.

Анализ полученных результатов показывает, что определяющую роль в величине проникновения имплантируемых ионов ^{57}Fe играет различие в массах, атом тантала в 2 раза тяжелее атома молибдена 180,95 и 95,96 а.е.м., соответственно (таблица 1). При столкновении атома железа с молибденом или танталом, передача энергии определяется прицельным параметром и соотношением масс Fe-Мо/Та. При соударении с более тяжелым атомом (тантал), передача энергии будет меньше, т.е. в среднем передача энергии в тантал происходит меньшими порциями, чем в молибден. Но исходная энергия имплантируемого иона железа в 1 МэВ, одна и та же. Кроме того, из-за

большого размера атома тантала и, соответственно, пор, среднее сна в нем будет выше, чем в молибдене-270 против 190 (таблица 6).

Одной из важных характеристик радиационного воздействия, которые используются при исследовании изменений физических и механических свойств материалов при каскадообразующем облучении, является так называемая повреждающая доза. Эта величина выражается в количестве атомных смещений в кристаллической решетке материала, приходящихся на один атом (сна — смещение на атом).

Сна (смещение на один атом матрицы) или же DPA (английская версия слова)-это величина может быть рассчитана путем деления общего числа вакансий (V_0) в поврежденном слое (D) на общее число атомов мишени (N) в этом слое.

Таким образом, параметр сна представляет степень разрушения или деструкции матрицы при облучении.

Расчет сна (DPA) среднее для мишени из Mo:

ион железа создает $V=14360$ vac/ion;

общее число вакансий $V_0=V \times (5 \times 10^{16})= 7,2 \times 10^{20}$ vac

число атомов Mo в слое толщиной, равной проективному пробегу R:

$N(\text{Mo})=3,78 \times 10^{18}$,

тогда средняя $\text{DPA}=V_0/N(\text{Mo})=190$.

Расчет сна (DPA) для мишени из тантала проводился ранее в работе [80] аналогичным образом. Результаты расчета приведены в Таблице 6.

Таблица 6 – Расчет параметра сна из программы SRIM-2008

Материал	Проективный пробег, R, нм	Число вакансий/ион	Общее число смещенных атомов	сна
Mo № 1	310	14360	$7,18 \times 10^{20}$	189,9
Mo № 2	312	14365	$7,18 \times 10^{20}$	189,9
Mo № 3	309	14355	$7,17 \times 10^{20}$	189,8
Mo (среднее)	310	14360	$7,2 \times 10^{20}$	190
Ta № 1	270	18099	$9,0 \times 10^{20}$	271
Ta № 2	275	18100	$9,0 \times 10^{20}$	270
Ta № 3	265	18101	$8,99 \times 10^{20}$	270
Ta (среднее)	270	18100	$9,0 \times 10^{20}$	270

Из таблицы 6 следует, что разброс экспериментальных данных составляет доли процента, что указывает на высокую достоверность полученных результатов. В графическом и табличном материале приведены усредненные данные для обоих металлов (молибдена и тантала).

На рисунке 16 б приведены результаты изменения параметра сна-числа смещений на ион в зависимости от глубины проникновения x . Установлено, что в тантале величина смещения на ион в максимальной точке (в интервале

200÷300 нм) составляет примерно 500 сна, а в молибдене немного больше 300 сна. При этом величина смещения выше в тантале, чем в молибдене, и разница между этими значениями составляет около 70% или больше, чем в 1,5 раз.

Среднее значение параметра сна по образцу-190 для молибдена и 270 для тантала означает предельно сильное радиационное воздействие на материал. Установлено, что число образовавшихся вакансий в тантале выше, чем в молибдене. При этом количество выбитых атомов многократно превышает число атомов матрицы в имплантированном слое. Очевидно, что при использованных дозах облучения характерно многократное пересечение трэков ионов железа.

В процессе облучения одновременно происходят процессы релаксации радиационных повреждений, а именно рекомбинация вакансий и межузельных атомов, выход вакансий и межузельных атомов на границы зерен, образование кластеров из атомов матрицы и дислокационных петель, а также образование вакансионных полостей [81]. Процессы радиационного отжига сильно зависят от температуры облучаемого материала. В нашем случае облучение проводилось при комнатной температуре. С учетом большой радиационной дозы, очевидно, что радиационный отжиг в заметной степени происходит и в микрообъемах исследуемых образцов.

Из литературных источников [81,82] известно, что большие дозы облучения могут приводить к следующим эффектам:

а) аморфизация материала, что характерно для полупроводниковых материалов;

б) фазообразование-этот процесс характерен для некоторых марок сталей;

в) формирование дефектных квазистационарных состояний, аккумулирующих несколько типов различных дефектов-блистеринг и флекинг поверхностей. Такие состояния характерны для одноатомных металлических систем и сталей.

3.1.2 Глубина выхода электронов из молибдена и тантала

На данный момент существуют два направления в мессбауэровской конверсионной спектроскопии при исследовании поверхностных слоев. Первое направление позволяет энергии регистрируемых конверсионных электронов сопоставить глубину слоя, из которого они вышли. В настоящей работе использовалось второе направление, основанное на регистрации всех электронов, возникающих при мессбауэровском поглощении и достигающих поверхности образца. Эти электроны можно разбить на две группы: электроны, возникающие в результате процесса конверсии, и Оже-электроны, возникающие после испускания конверсионных электронов или характеристического рентгеновского излучения.

При анализе данных по мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах необходимо определить глубину выхода электронов из материала поглотителя. Согласно оценкам 90 % электронов, дающих вклад в площадь под

мессбауэровским спектром от рассеивателя из α -Fe и его сплавов, выходит из слоя толщиной около 300 нм [82]. Для более тяжелых атомов молибдена и тантала глубина выхода электронов заметно меньше.

Основной вклад в сигнал детекторов конверсионных электронов дают следующие группы электронов ^{57}Fe :

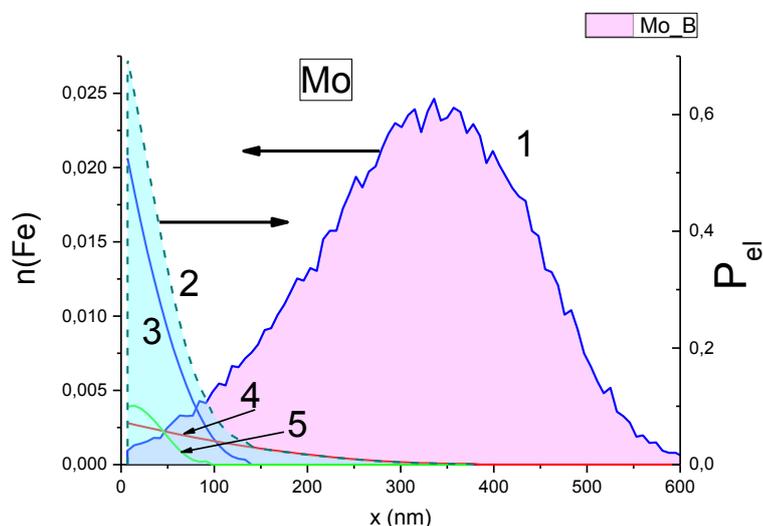
– К-конверсионные электроны, энергия $E_{\text{КК}} = 7,3$ кэВ, вероятность образования $P_{\text{КК}} = 0,81$;

– L-конверсионные электроны, энергия $E_{\text{LK}} = 13,6$ кэВ, вероятность образования $P_{\text{LK}} = 0,09$;

– Оже-электроны KLL, образующиеся при заполнении дырки в К-оболочке атома после испускания К-конверсионного электрона, энергия $E_{\text{KLL}} = 5,6$ кэВ, вероятность образования $P_{\text{KLL}} = 0,63$.

При этом дополнительно возникают K_{α} -рентгеновские кванты (6,3 кэВ и 0,24) и γ -кванты (14,4 кэВ и 0,09).

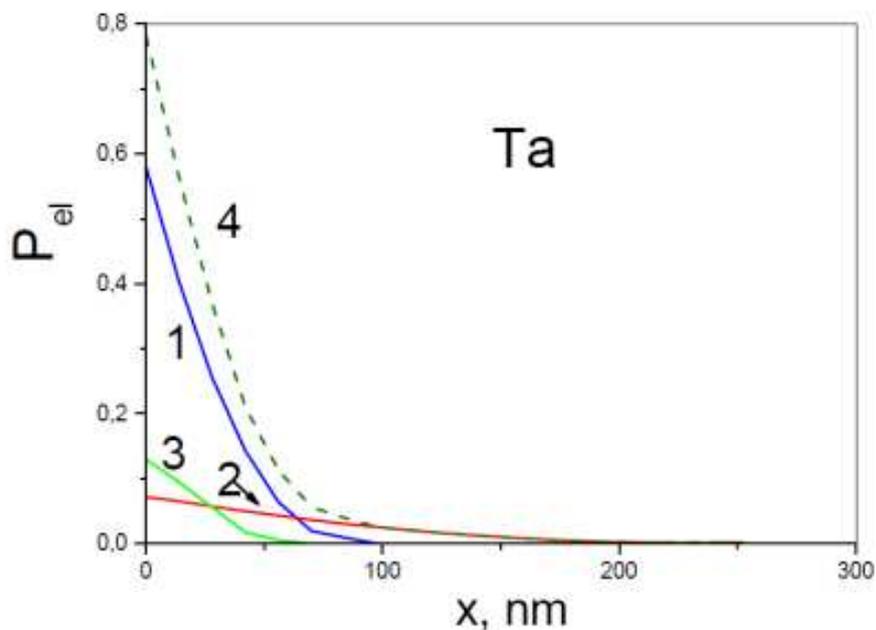
Расчеты вероятности выхода различных типов электронов из молибдена и тантала в зависимости от глубины испускания x были выполнены, следуя методике [82,83,84]. На рисунке 17 приведены расчеты для металлического молибдена. Показаны вероятности выхода для К-конверсионных электронов-кривая 3, для L-конверсионных электронов-кривая 4, для Оже-электронов-кривая 5 и суммарная вероятность-кривая 2. Отметим, что вклад Оже-электронов учитывался только в том случае, если выход К-конверсионных электронов отсутствовал. Из рисунка 17 видно, что глубина выхода электронов из молибдена примерно равна 150 нм.



- 1 – профиль распределения ионов ^{57}Fe в матрице молибдена,
- 2 - суммарная вероятность,
- 3 – вероятность выхода конверсионных К-электронов,
- 4 – вероятность выхода конверсионных L-электронов,
- 5 – вероятность выхода Оже-электронов

Рисунок 17 – Вероятности выхода вторичных электронов из глубины молибденовой фольги

Важно отметить, что глубина имплантированного слоя ^{57}Fe в молибдене, составляет около 600 нм, а метод КЭМС дает информацию о более тонком слое толщиной порядка 150 нм. Традиционный мессбауэровский эксперимент на пропускание (МС) дает информацию обо всех атомах ^{57}Fe в исследуемом слое.



- 1 – вероятность выхода конверсионных K-электронов,
- 2 – вероятность выхода конверсионных L-электронов,
- 3 – вероятность выхода Оже-электронов,
- 4 – суммарная вероятность

Рисунок 18 – Вероятности выхода вторичных электронов из глубины танталовой фольги

На рисунке 18 приведены расчеты для металлического тантала. Показаны вероятности выхода для K-конверсионных электронов-кривая 1, для L-конверсионных электронов-кривая 2, для Оже-электронов-кривая 3 и суммарная вероятность-кривая 4. Отметим, что вклад Оже-электронов учитывался только в том случае, если выход K конверсионных электронов отсутствовал. Из рисунка 18 следует, что глубина выхода электронов из тантала примерно равна 100 нм, что меньше, чем у молибдена-150 нм. Такая разница значений глубины выхода электронов (примерно 1,5 раз) хорошо коррелирует с величиной плотности обоих металлов $16,7 \text{ г/см}^3$ и $10,6 \text{ г/см}^3$, соответственно.

Чувствительность метода КЭМС зависит от концентрации железа в приповерхностных слоях и отношения числа конверсионных электронов к фону. Главный вклад в фон дает фотоэффект на других элементах (кроме ^{57}Fe), входящих в состав образца. Он возникает при поглощении гамма-квантов, испущенных источником облучения. Чувствительность этого метода можно улучшить, в частности применяя многослойные образцы и счетчики с большой

площадью, а также более мощные мессбауэровские источники. Отношение сигнал/шум можно увеличить за счет снижения фона от фотоэлектронов, применяя более совершенные экспериментальные устройства.

3.2 Радиационные повреждения в матрице молибдена при облучении ионами ^{57}Fe

Для исследуемых облученных фольг мессбауэровские спектры снимались двумя методами: регистрацией γ -квантов в геометрии на поглощение (МС) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС).

3.2.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в молибдене

На рисунке 19 приведен спектр мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (спектр КЭМС). Данный спектр был получен после имплантации ионов ^{57}Fe в фольгу металлического молибдена (энергия ионов ^{57}Fe составляла 1 МэВ; флюенс- 5×10^{16} ионов/см² [85,86]). Температура имплантации равнялась 20 °С.

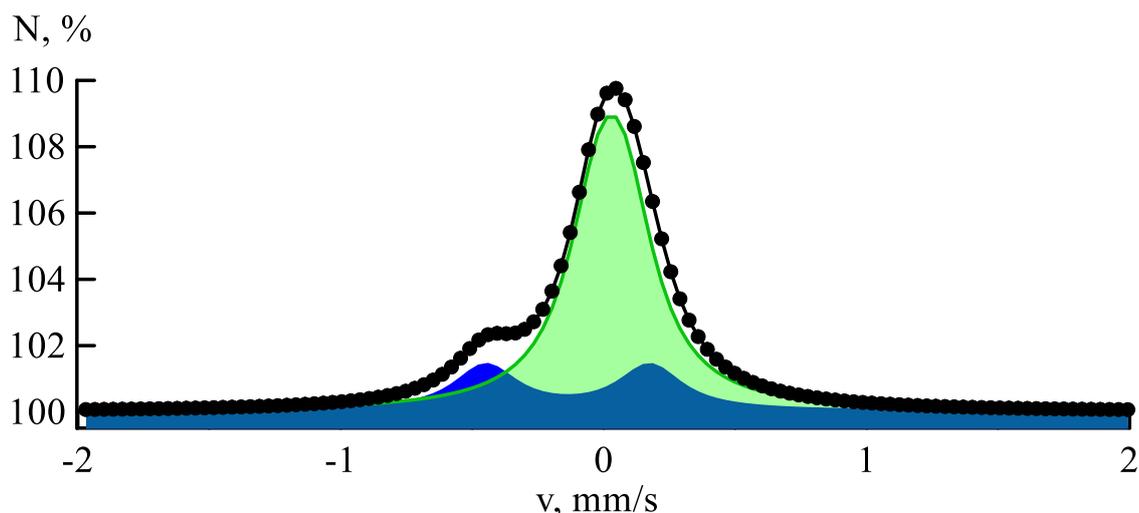


Рисунок 19 – КЭМС спектры молибдена

Спектр разлагается на две компоненты: уширенного «синглета», который соответствовал симметричным позициям в кристаллической решетке молибдена, и сильно уширенного «дублета», соответствующего низко симметричным позициям железа (на рисунке 19 обозначены зеленой и синей линиями, соответственно). Предполагается, что симметричный синглетный вклад соответствует замещению атомов молибдена на ионы железа, а низко симметричный дублетный вклад-образованию дефектных позиций. Спектр КЭМС соответствует атомам ^{57}Fe , находящимся в приповерхностном слое на глубине до ≈ 150 нм.

Параметры обработки спектров приведены в таблице 7, где IS -изомерный сдвиг (относительно α -Fe), QS -квадрупольное расщепление, G_S и G_D -ширины линий спектра (FWHM), I -интенсивности подспектров в %. В скобках даны ошибки параметров; буква F означает фиксацию параметра.

Таблица 7– Параметры мессбауэровских спектров молибдена

Матрица	Синглет-1			Синглет-2			Дублет			
	IS , mm/s	G_{S1} , mm/s	I_{S1} , %	IS , mm/s	G_{S2} , mm/s	I_{S2} , %	IS_D , mm/s	QS , mm/s	G_D , mm/s	I_D , %
Мо, КЭМС	0,042 (18)	0,30 (2)	64 (15)	-	-	-	- 0,08 (11)	0,55 (22)	0,61 (18)	36 (15)
Мо, МС	0,042 (F)	0,30 (F)	19 (2)	0,038 (3)	0,27 (2)	70 (4)	- 0,08 (F)	0,55 (F)	0,61 (F)	11 (2)

Отметим, что компоненты спектра сильно уширены, что свидетельствует о дефектах структуры молибдена в ближнем окружении атомов железа. Интенсивности синглетной и дублетной компонент спектра равны 64 % и 36 %, соответственно. Уширенный дублет соответствует сильному искажению кристаллической решетки облученного молибдена, а синглет меньшему искаженному положению атомов железа в матрице металла. Изомерные сдвиги относительно α -Fe (IS) для синглетной компоненты равен 0,042 мм/с, а для дублетной- -0,08 мм/с.

3.2.2 Мессбаэровский спектр пропускания ^{57}Fe в молибдене

На рисунке 20 показан мессбаэровский спектр ионов ^{57}Fe , имплантированного в молибден, полученный методом пропускания. В работе проводился согласованный анализ спектров конверсионных электронов (КЭМС) и спектров на пропускание (МС). При обработке спектров пропускания (МС) учитывалось, что они должны содержать спектр КЭМС, а также дополнительный вклад от глубоко расположенных атомов железа. С учетом этого, модель обработки спектра пропускания содержала спектр КЭМС (синглет+дублет), в котором фиксировались все параметры, кроме суммарной интенсивности, и плюс дополнительный синглетный спектр. Параметры этого синглетного спектра в пределах ошибок совпадали с синглетом спектра КЭМС. Суммарная интенсивность синглетной линии (Синглет-1 и Синглет-2) равна 89 %.

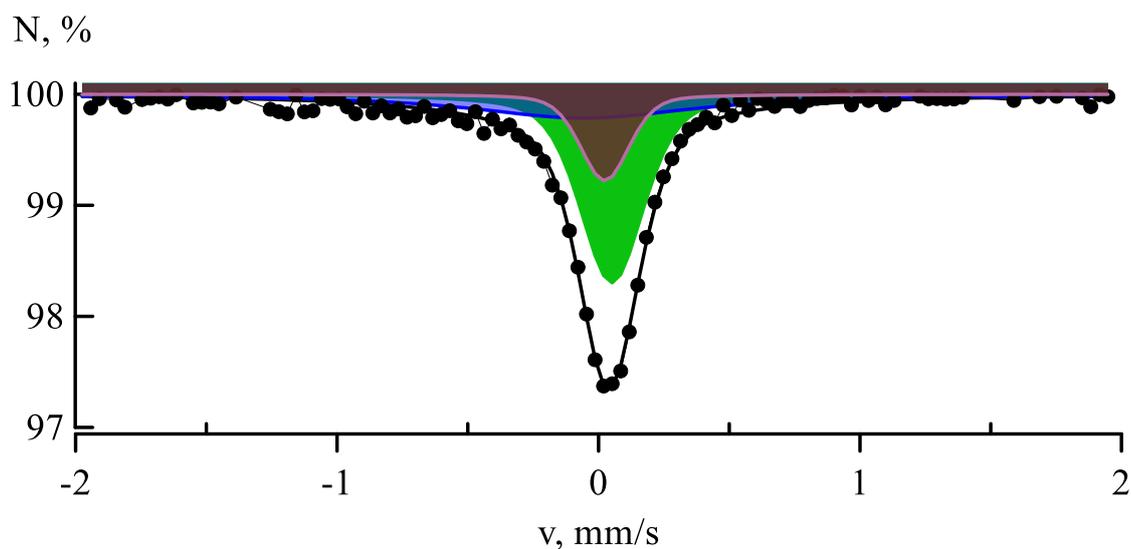


Рисунок 20 – МС спектры ^{57}Fe , имплантированного в матрицу молибдена

Подспектры синглетов S1 и S2 обозначены коричневым и зеленым цветом, а дублета-синим. Обработка спектров показывает, что вблизи поверхности ($x \approx 100 \text{ nm}$) присутствуют как дублетная, так и синглетная составляющие. На больших глубинах преимущественно образуется синглетная компонента. Такое неоднородное по глубине распределение состояний железа характерно для молибдена, для которого одиночная линия в спектрах пропускания доминирует и составляет 89%. Эта линия имеет изомерный сдвиг близкий к литературным данным для изолированной примеси железа в молибдене [70]. В спектре МС эта линия имеет ширину $G_s = 0,27 \text{ мм/с}$, что лишь незначительно превышает естественную ширину мессбауэровской линии для ^{57}Fe , которая составляет $G=0,22 \pm 0,23 \text{ мм/с}$ [68]. На основании этих данных можно сделать вывод, что синглетная составляющая спектров отвечает атомам железа, которые замещают атомы молибдена в кубических узлах кристаллической решетки.

Следовательно, даже при сильном радиационном воздействии ($\text{сна}=200$), в матрице молибдена в основном образуется твердый раствор замещения железа в молибдене.

Известно, что при облучении одновременно образуются вакансии и эквивалентное количество межузельных (МУ) атомов. Вакансии и межузельные атомы обладают повышенной подвижностью по сравнению с обыкновенными атомами в кристаллической решетке. При этом МУ атомы имеют существенно меньшие энергии связи, чем вакансии. Соответственно эти атомы имеют большую подвижность, которая проявляется уже при низких температурах.

В ряде работ было показано [81], если металл облучать при гелиевых температурах, а затем нагревать, то дефекты станут подвижными в различных температурных интервалах. Так подвижность МУ атомов проявляется уже при температурах выше азотных. Подвижность вакансий возникает при существенно более высоких температурах. Энергии связи МУ атомов и вакансий сильно зависят от конкретного материала.

В настоящей диссертации облучение проводилось ионами ^{57}Fe . Очевидно, энергии связи для примесных атомов, существенно больше, чем у вакансий и МУ атомов. Поэтому подвижностью атомов железа в молибдене и тантале при температурах ниже $800\text{ }^\circ\text{C}$ можно пренебречь.

В работах [87,88] сообщалось, что в разбавленных сплавах междоузлия могут эффективно захватываться примесями уже при достаточно низких температурах. Структура образующихся комплексов обсуждалась в работе [89].

Захват междоузлий примесными атомами ^{57}Co в молибдене, ниобии, вольфраме и ванадии также приводит к появлению в спектрах дополнительных дефектных линий [90]. В ОЦК металлах обнаружены довольно большие квадрупольные расщепления. Это сделало возможным выделить отдельные конфигурации междоузлий вокруг примеси $^{57}\text{Co}(\text{Fe})$. В молибдене, например, в зависимости от условий облучения и последующего отжига наблюдали пять таких конфигураций, имеющих близкие изомерные сдвиги, но разные по величине расщепления [90]. В таблице 8 приведены экспериментальные данные этой работы [90].

Таблица 8 – Изомерные сдвиги (относительно поглотителя Pd^{57}Fe при комнатной температуре) и квадрупольные расщепления дефектных линий в Mo^{57}Co при температуре измерения $4,2\text{ K}$ [90]

Дефектная линия	IS , мм/с	QS
1	0,48(1)	1,82(1)
2	0,45(1)	1,14(1)
3	0,45(1)	1,48(1)
4	0,47(1)	0,81(1)
5	0,47(1)	0,39(1)

Следует отметить, изомерные сдвиги, полученные в работах с радиоактивными источниками ^{57}Co , отличаются знаком от данных, полученных в экспериментах с поглотителями с ^{57}Fe . Это означает, знаки изомерных сдвигов, приведенные в таблице 8 и 9, должны быть изменены. Отрицательные изомерные сдвиги таблицы 8 указывали бы на то, что атомы железа имеют повышенную электронную плотность в области ядра, и это соответствует локализации вблизи атомов $^{57}\text{Co}(\text{Fe})$ междоузельных атомов молибдена [90].

Следует, однако, отметить, большие отрицательные изомерные сдвиги появляющиеся за счет большой плотности заряда на ядре железа в работе [83], не соответствуют нашим экспериментальным данным.

Авторы другой работы [91] диффузионным методом внедряли изотоп ^{57}Co в молибден, а затем облучили протонами с энергией 70 кэВ до флюенса $2 \times 10^{18}\text{ см}^{-2}$ при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$. Мессбауэровские исследования проводились после изохронных отжигов при температурах в интервале $300\text{-}1300\text{ K}$. Было обнаружено, что в спектре источника кроме исходной одиночной линии,

отвечающей положению атома кобальта в позиции замещения, существуют еще шесть дополнительных линий. Пять из них представляют собой симметричные дублеты с исходной шириной линий, а одна компонента-одиночная уширенная линия ($G=0,36$ мм/с). Предполагалось, что она отвечает захвату собственных межузельных атомов на примесных атомах кобальта с образованием соответствующих комплексов, поскольку при 25°C только межузельные атомы являются подвижными. Действительно при низких дозах нейтронного или электронного облучения, образуются комплексы разной структуры, содержащие 1-2 собственных межузельных атомов, захваченных на примесном атоме кобальта в молибдене [91]. В таблице 9 приведены дефектные линии и соответствующие им изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления.

Таблица 9 – Мессбауэровские параметры дефектных линий [46]

Дефектная линия	IS , мм/с	QS
1	0,030(5)	-
2	-0,048(5)	0,72(5)
3	0,014(5)	1,09(5)
4	0,13(5)	0,58(5)
5	-0,22(5)	0,51(5)
6	0,053(5)	1,12(5)

Следует, однако, отметить, что значения мессбауэровских параметров в работе [46] не совпадают данными [91]. Кроме того, в обеих работах точно не определены атомные конфигурации, отвечающие разным дублетам. Несовпадение мессбауэровских параметров [46] и [91], по-видимому, обусловлено различным флюенсом и различными температурами облучения.

Полученные в настоящей работе данные качественно близки к данным [90].

3.2.3 Рентгеновская дифрактометрия молибдена

Рентгеновские дифрактограммы полученные методом Брэгга-Брентано, были измерены в диапазоне углов 2θ : $30 \div 90^\circ$ как со стороны облученной поверхности, так и с обратной стороны фольг молибдена. Дифрактограммы до и после облучения представлены тремя хорошо разрешенными рефлексами от плоскостей (110), (200), (211) при значениях углов: $40,55^\circ(40,539^\circ)$, $58,65^\circ(58,673^\circ)$, $73,69^\circ(73,746^\circ)$. Анализ снятых дифрактограмм не обнаружил дополнительных фаз. В таблице 10 приведены результаты определения параметра ОЦК кристаллической ячейки и размера кристаллитов (ОКР).

Значение параметра a облученной и исходной сторон составляет $a_{\text{лт}} = 3,14194 \text{ \AA}$ и $a_{\text{back}} = 3,14471 \text{ \AA}$, соответственно. Ошибка при расчете параметра элементарной ячейки составляет $0,0010 \text{ \AA}$.

Таблица 10 – Рентгенометрические характеристики структурного состояния образцов Мо

Образец	Размер кристаллитов (метод Шеррера), Å (ОКР)*	Параметр решетки, Å
PDF# 03-065-7442 Мо		3,14700
исходный Мо	957	3,14471
облученный Мо	590	3,14194

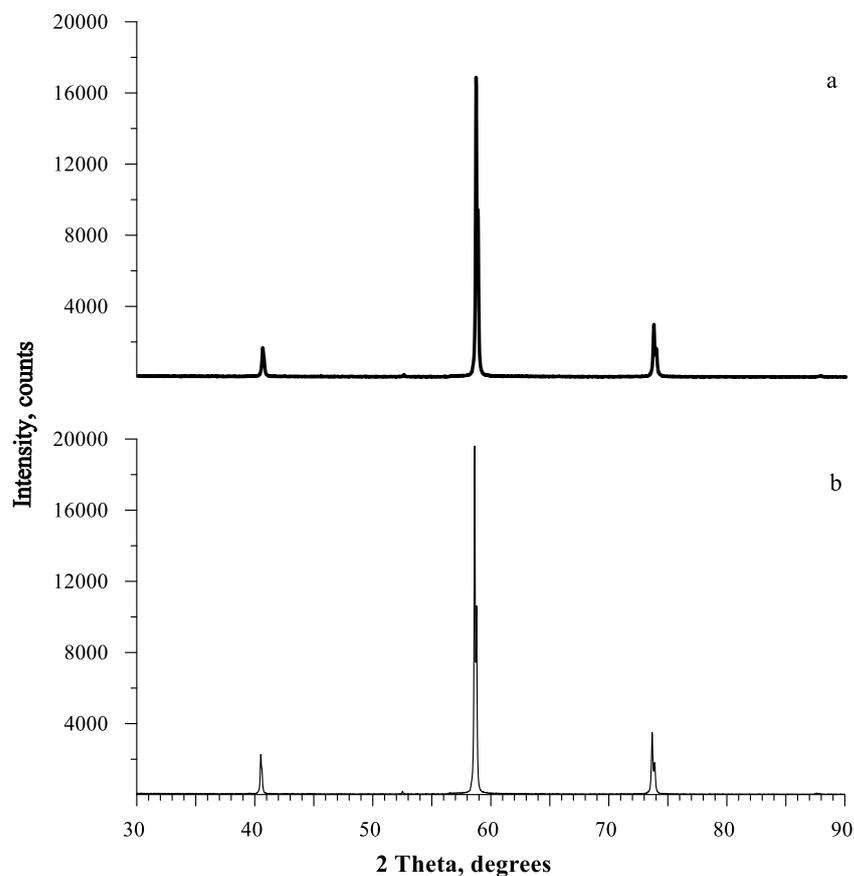
***Область когерентного рассеяния (ОКР)**-это некая, обычно связная, область, рассеивающая падающее излучение когерентно (согласованно). Падающее излучение может быть в любой области спектра. Понятие ОКР используется в оптике, радиолокации, рентгенодиагностике и др. Например, в рентгенодифрактометрических методах ОКР - это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи когерентно и независимо от других таких же областей. Размер ОКР измеряется экспериментально на основании данных дифракции рентгеновских лучей и используется для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах или порошковых наноматериалах. Размер ОКР в этих случаях, обычно, отождествляют со средним размером кристаллитов, хотя реальный размер ОКР меньше, чем сам кристаллит, поскольку вблизи границы кристаллита он обладает аморфным строением.

Отметим, что данные для тыльной стороны облученного образца соответствуют исходному необлученному материалу. Для облученной стороны молибдена зарегистрировано небольшое уменьшение параметров ячейки. Такое уменьшение можно объяснить меньшим размером атомов железа по сравнению с атомом молибдена и образованием в приповерхностном слое твердого раствора замещения железа в молибдене, в соответствии с мессбауэровскими данными.

В отличие от небольших изменений параметра кристаллической решетки наблюдается достаточно сильное уменьшение размера зерна в облученном образце по сравнению с необлученным образцом (таблица 9). Такой характер изменения может быть связан с развитием первичной рекристаллизации при условии, что деформационный наклеп при прокатке не был снят последующим отжигом. В этом случае при облучении высоко энергетическим потоком ионов железа развивается только первичная или рекристаллизация обработки. Собираетельная рекристаллизация, при которой происходит существенный рост зерна, в данных условиях эксперимента не реализуется.

Полученный результат является очень важным для понимания процессов, происходящих в облученных металлах, поскольку в стандартных условиях обработки в чистых металлах температура рекристаллизации составляет 0,2-0,3 $T_{пл}$. Для молибдена она равна примерно 520-780°C. Поскольку облучение происходило при комнатной температуре, то можно утверждать, что оно инициирует развитие процессов рекристаллизации при комнатной температуре.

Этот результат имеет очень большое практическое значение, так как открываются возможности диспергирования зернистой структуры. В обычных условиях при термообработке процессы получения мелкозернистой структуры достаточно трудоемки и энергозатратны.



а – до облучения; б – после облучения ионами ^{57}Fe

Рисунок 21 – Рентгеновские дифрактограммы образца молибдена

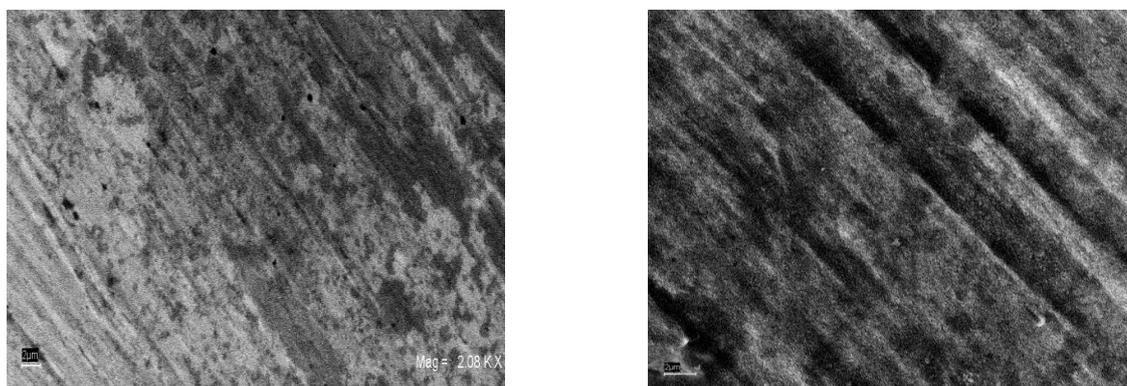
Также было замечено, что значения углов дифракции облученных образцов (рисунок 21 б) несколько сдвинуты в большую сторону, что соответствует уменьшению параметра кристаллической решетки молибдена. Учитывая то, что атомный радиус железа (0,126 нм) несколько меньше, чем у молибдена (0,139 нм) следует, что в процессе имплантации образуется твердый раствор замещения атомов растворителя (молибдена) на атомы растворенного элемента (железа). Кроме того, линии достаточно четкие и узкие, что также может свидетельствовать о развитии процессов по типу первичной рекристаллизации, в ходе которой снимается не только деформационный, но и радиационный наклеп.

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа согласуются с результатами мессбауэровских исследований, что подтверждает выводы о наличии радиационных повреждений кристаллической структуры

интенсивными потоками заряженных частиц при их взаимодействии с молибденовой матрицей.

3.2.4 Сканирующая электронная микроскопия молибдена

Элементный состав и морфология поверхности была исследована растровой электронной микроскопией. На рисунке 22 показаны снимки образца молибдена, подвергнутого облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe .



а) x5000, б) x7000

Рисунок 22 – Электронные фотографии облученного молибдена

Видно, что в исходном состоянии поверхность является гладкой, и имеет зеркальный блеск (рисунок 22 а). После облучения поверхность приобретает шероховатость микроскопических размеров в виде каверн разного размера, и достаточно хорошо наблюдались следы прокатки (рисунок 22 б). Эти результаты еще раз подтверждают предположение о том, что следы предварительной прокатки полностью не были устранены последующим отжигом. На этом основании, можно сделать вывод о том, что исходная неоднородность поверхности образцов при облучении обуславливает разный характер взаимодействия с веществом, в том числе, может приводить к разному проявлению механического разрушения.

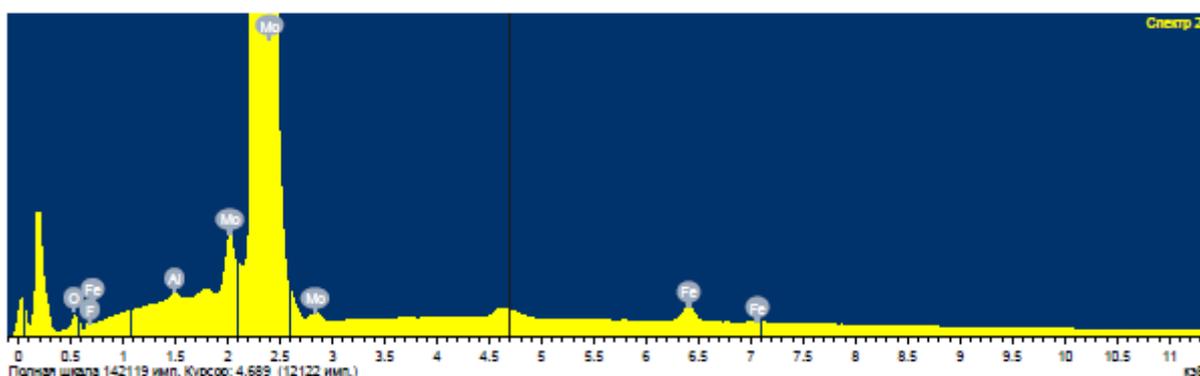


Рисунок 23 – Элементный анализ фольг молибдена после облучения

Обработка спектра дала элементный анализ, данные которого приведены в таблице 11.

Анализ снимков с облученной и обратной стороны фольги показал, что на облученной стороне наблюдается некая сглаженность рельефа облученной поверхности. Можно предположить, что при облучении ионами ^{57}Fe происходит ионное травление поверхности образца на глубину ≈ 30 нм [92], что соответствует коэффициенту распыления поверхности. Образование вакансионных полостей, на поверхности проявляющихся в виде каверн предположительно образующихся в результате высокодозного облучения приповерхностного слоя образца ионами ^{57}Fe . Элементный анализ выполненный методом электроннолучевой флуоресценции фольг молибдена после облучения приведен на рисунке 23.

Таблица 11 – Элементный состав образца металлического молибдена облученного 1 МэВ ионами ^{57}Fe .

Элемент	весовые, %	атомные, %
Fe	1,43	2,01
Mo	98,02	97,70

Растровая электронная микроскопия подтвердила, что в результате облучения в приповерхностном слое образца металлического молибдена содержится более 2 % ^{57}Fe . С тыльной стороны образца железо обнаружено не было.

3.2.5 EXAFS спектроскопия молибдена

Для уточнения возможных локализации внедренных ионов ^{57}Fe в матрицу молибдена была использована EXAFS - спектроскопия, являющаяся неразрушающим методом анализа локального окружения атомов в исследуемом материале (в пределах нескольких координационных сфер).

EXAFS-спектроскопия основана на анализе тонкой структуры коэффициента поглощения рентгеновского излучения в зависимости от энергии.

Спектры EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) были получены на тех же облученных образцах молибдена в энергетической области К-края железа. Измерения проводились в синхротронном центре Курчатовского института (Москва, Российская Федерация) с применением флуоресцентного метода регистрации K_{α} - линии железа.

В методе EXAFS определяется сколько атомов находится на ближайших расстояниях от выбранного атома железа.

В первом приближение: атом железа замещает молибден в кубической ОЦК решетке.

В этом случае:

в 1 – ой координационной сфере находятся 8 атомов на расстоянии $0,5\sqrt{3} \times \frac{a}{2}$;

во 2 – ой координационной сфере-6 атомов на расстоянии a ;

в 3 – ей координационной сфере 12 атомов на расстоянии $(0,5\sqrt{2}) \times a$;

и т.д. Принимается, что атом железа находится в начале координат (0, 0, 0), на рисунке 24 обозначена красным квадратом.

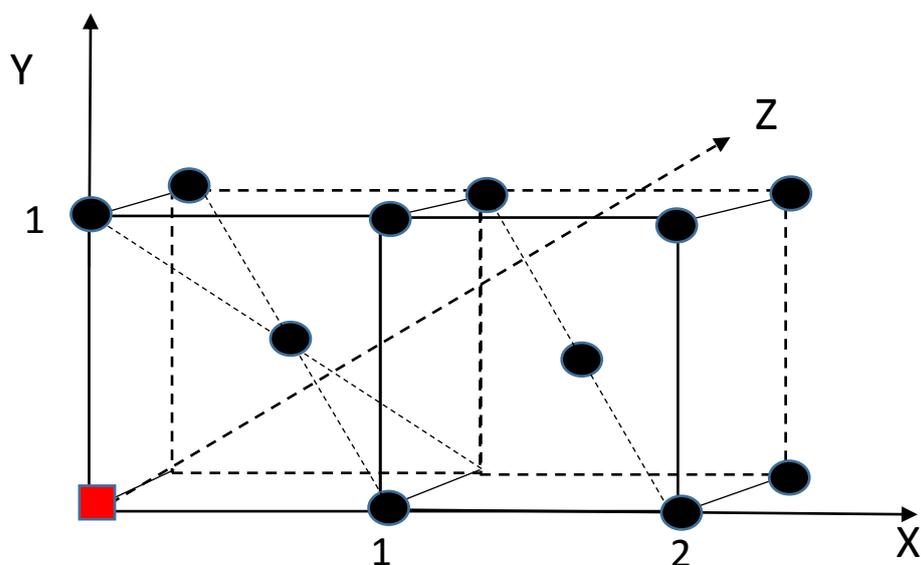


Рисунок 24 – Расположение атома железа в ОЦК решетке молибдена

Таблица 12 – Расчеты расстояния и числа атомов для координационных сфер молибдена и тантала (позиция замещения)

Коорд. сфера	Типичное Положение Мо/Та	Расстояние, r	Число атомов
R1	(0,5; 0,5; 0,5)	$0,5\sqrt{3}$	8
R2	(1; 0; 0)	1	6
R3	(1; 1; 0)	$\sqrt{2}$	12
R4	(1,5; 0,5; 0,5)	$0,5\sqrt{11}$	24
R5	(1; 1; 1)	$\sqrt{3}$	8
R6	(2; 0; 0)	2	6
R7	(2; 1; 0)	$\sqrt{5}$	24
R8	(1,5; 1,5; 0,5)	$0,5\sqrt{19}$	24

На рисунке 25 а приведена экспериментальная зависимость плотности атомов, окружающих атомы железа в облученном молибдене, в зависимости от

расстояния до атомов железа. Эта зависимость получается путем Фурье преобразования экспериментальной зависимости поглощения от энергии рентгеновского излучения [93].

На рисунке 25 b приведена диаграмма числа атомов в различных координационных сферах в ОЦК молибдене от радиуса сферы r . Следует отметить, что экспериментальный EXAFS спектр для облученного ионами ^{57}Fe молибдена практически близок к диаграмме координационных сфер. Данный факт подтверждает предположение, что при облучении молибдена ионами ^{57}Fe происходит процесс замещение атомов матрицы на атомы облучаемого материала.

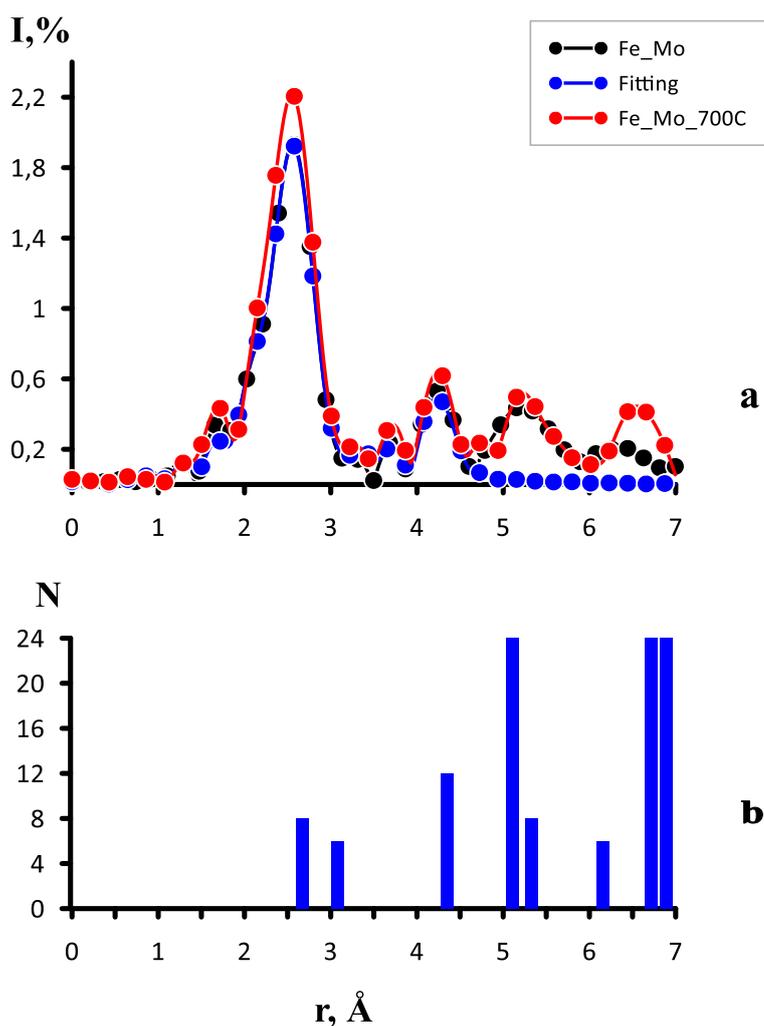


Рисунок 25 – Зависимость интенсивности и координационного числа от расстояния r , Å

Данные мессбауэровской спектрокопии показали, что ионы железа в молибдене находятся в двух состояниях, характеризующихся синглетным и дублетным спектрами. В случае молибдена синглетное состояние (89% интенсивности) имеет узкую линию Мессбауэра, что соответствует замещению атомов молибдена атомами железа. Метод EXAFS подтвердил локализацию атомов железа в кристаллических узлах решеток молибдена. Атомы железа,

имплантированные в молибден, располагаются в узлах кристаллической решетки. Более детальный анализ экспериментальных данных EXAFS показывает (синяя кривая на рисунке 25а), что в 1-ой координационной сфере железа находятся в среднем 5,8 атомов молибдена, 0,3 атомов железа и 1,9 вакансий. Эти значения соответствуют концентрациям 3,75 ат.% железа и 24 ат.% вакансий. 2-ая координационная сфера дает близкие значения для концентрации вакансий-23 ат.%. Можно предположить, что и дублетные состояния железа в молибдене (данные ЭМ) соответствуют регулярным узлам кристаллической решетки, но с большим числом вакансий в ближайшем окружении. Важно подчеркнуть, что метод EXAFS позволил оценить концентрацию вакансий, возникших в результате облучения в молибдене.

3.3 Радиационные повреждения в матрице тантала при облучении ионами ^{57}Fe

Для исследуемых облученных фольг мессбауэровские спектры снимались двумя методами: регистрацией- γ квантов в геометрии на поглощение (МС) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС).

3.3.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в тантале

Мессбауэровские исследования имплантации ^{57}Fe в тантал проводились аналогично исследованиям молибдена. В режиме КЭМС регистрировались только атомы железа, находящиеся в приповерхностном слое толщиной около 0,1 мкм. Толщина определялась глубиной выхода конверсионных электронов ^{57}Fe , имеющих энергии 7,3-13,6 кэВ. Напомним, что общая толщина имплантированного слоя составляла $\approx 0,6$ мкм (рисунок 16 а).

На рисунке 26 показан мессбауэровский спектр конверсионных электронов (КЭМС) ^{57}Fe железа, имплантированного в тантал. Зеленым цветом показан подспектр синглета и синим цветом-дублета.

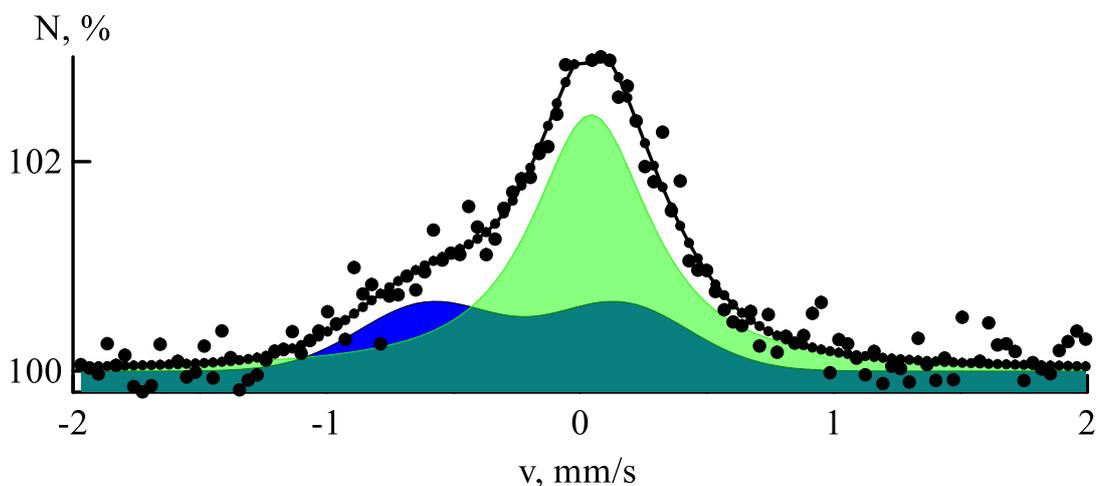


Рисунок 26 – Спектр конверсионных электронов (КЭМС) ^{57}Fe , имплантированного в матрицу тантала

Спектр КЭМС состоит из уширенного синглетной компоненты, и сильно уширенной дублетной компоненты; интенсивности подспектров равны 70% и 30% соответственно. Мессбауэровские параметры, изомерные сдвиги IS , квадрупольные расщепления QS , и относительные интенсивности I приведены в таблице 13. Можно ожидать, что дублетная составляющая соответствует сильному искажению кристаллической решетки, а синглетная менее искаженной. Сильное уширение синглетной компоненты ($G_{S1}=0,56$ мм/с) указывает на присутствие некоторого распределения квадрупольных дублетов. Это означает, эти состояния не обладают кубической симметрией. Можно сделать вывод, что локализация атомов ^{57}Fe в тантале принципиально отличается от локализации ^{57}Fe в молибдене (рисунок 19). Если в молибдене узкая синглетная компонента мессбауэровских спектров соответствовала позициям замещения, то в случае тантала уширение линий с дублетной составляющей соответствует более сложной локализации Fe в позициях внедрения и замещения. Отметим, что и дублетная составляющая также расширена ($G_D = 0,65$ мм/с), что соответствует сильному искажению кристаллической решетки.

3.3.2 Мессбауэровский спектр пропускания (МС) ^{57}Fe в тантале

Мессбауэровский спектр пропускания приведен на рисунке 27. Он также состоит из синглетной и дублетной компоненты. В работе проводился согласованный анализ спектров конверсионных электронов (КЭМС) и спектров на пропускание (МС). При обработке спектров пропускания (МС) учитывалось, что они должны содержать спектр КЭМС, а также дополнительный вклад от глубоко расположенных атомов железа. С учетом этого, модель обработки спектра пропускания содержала спектр КЭМС, в котором фиксировались все параметры, кроме суммарной интенсивности, и плюс дополнительный синглетный спектр.

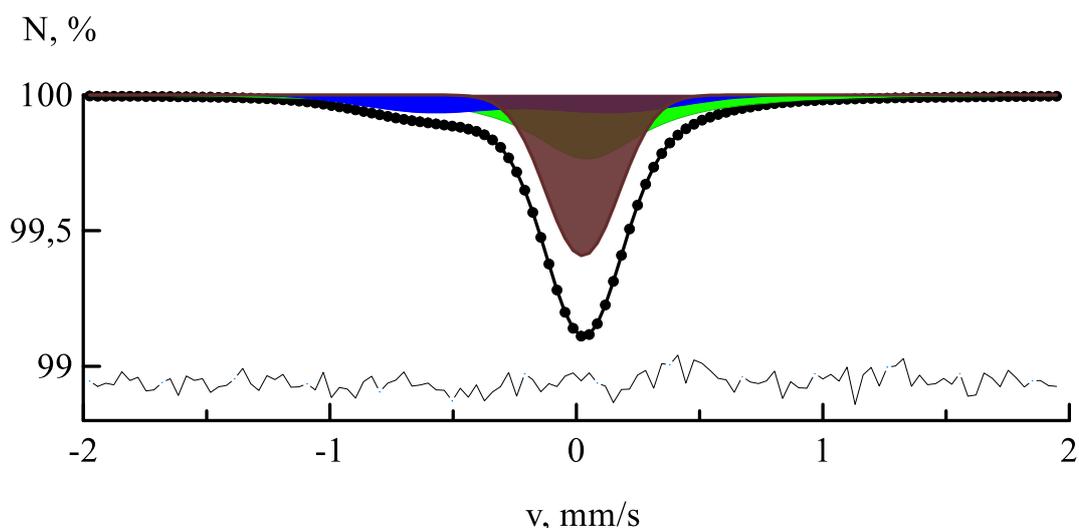


Рисунок 27 – Спектр пропускания (МС) ^{57}Fe , имплантированного в матрицу тантала

На рисунке 27 и таблице 13 показано разложение спектра на спектр КЭМС и дополнительный синглет и приведен расчет параметров мессбауэровских спектров.

В таблице 13 введены следующие обозначения: изомерные сдвиги IS даны относительно α -Fe, QS -квадрупольное расщепление, G_S и G_D -ширины линий спектра, I -интенсивности подспектров в %. В скобках даны ошибки параметров; буква F означает фиксацию параметра.

Таблица 13 – Параметры мессбауэровских спектров тантала

Matrix	Синглет-1			Синглет-2			Дублет			
	IS , mm/s	G_{S1} , mm/s	I_{S1} , %	IS , mm/s	G_{S2} , mm/s	I_{S2} , %	IS_D , mm/s	QS , mm/s	G_D , mm/s	I_D , %
Та, КЭМС	0,04 (2)	0,56 (5)	70 (10)	-	-	-	- 0,22 (4)	0,75 (7)	0,65 (7)	30 (10)
Та, МС	0,04 (F)	0,56 (F)	40 (15)	0,03 (1)	0,35 (5)	43 (15)	- 0,22 (F)	0,75 (F)	0,65 (F)	17 (2)

Таким образом, мессбауэровские измерения показывают, что имплантированные в тантал атомы железа находятся в двух состояниях: синглетном (более симметричном) и дублетном, соответствующем несимметричному окружению. При этом, дублетные состояния преимущественно локализованы в области облученной поверхности. Здесь (примерно 100 нм) линии мессбауэровских спектров сильно уширены, что указывает на значительные нарушения кристаллической решетки.

Мессбауэровские измерения дают для синглетного состояния железа в тантале изомерный сдвиг $IS_S = +0,03$ (1) mm/s. Эти значения практически совпадают с данными, полученными в диссертации А. Н. Озерного [94] при изучении эмиссионных мессбауэровских спектров ^{57}Co , введенного в качестве малой примеси в тантал. Близкое значение изомерного сдвига для ^{57}Co в матрице тантала приводится в справочнике В.И. Гольданского [68]. Важный момент состоит в том, что в эмиссионном эксперименте значения изомерных сдвигов имеют противоположный знак, по сравнению с традиционными мессбауэровскими экспериментами с поглотителями.

Таким образом, можно сделать вывод, что синглетные состояния железа частично соответствуют замещению ими атомов тантала в кристаллических узлах с кубической симметрией. Однако сильное уширение синглетной компоненты означает, что основной вклад дают квадрупольно расщепленные

компоненты, которые не могут соответствовать узлам с кубической симметрией. Эти состояния могут соответствовать дефектным состояниям, связанным с внедренными атомами железа в кристаллической решетке.

Природа возникновения уширенной синглетной и дублетной компонент в спектре примесных атомов ^{57}Co в тантале рассматривалась в работах [95], где авторы приводят результаты исследования радиационных дефектов, наведенных в металлическом тантале при облучении протонами. До облучения кобальт, также как и железо, при малых концентрациях замещал атомы тантала в кристаллических узлах с кубической симметрией. Соответственно, мессбауэровские спектры ^{57}Fe имеют вид узкой линии с изомерным сдвигом $IS = +0,02$ мм/с относительно α -железа.

После облучения с правой стороны от синглетной линии, соответствующей атомам ^{57}Co в узлах решетки тантала, появлялась хорошо заметная дополнительная линия, а основная линия становится значительно шире. В результате вычитания синглетной линии из спектра, измеренного после облучения, получается сложный «остаточный» спектр, состоящий из нескольких линий, причина возникновения которых связана с взаимодействием мессбауэровских атомов с радиационными дефектами, возникающих в материале мишени после облучения. Коррелированное изменение амплитуды этих линий во время изохронных отжигов указывает на то, что они связаны с дублетными компонентами с большим квадрупольным расширением.

Поскольку облучение проводилось при комнатной температуре, что соответствовало температурам выше I стадии отжига радиационных дефектов, предполагалось, что в ОЦК металлах появление «дефектных» линий обусловлено захватом межузельных атомов матрицы примесными атомами ^{57}Co . Действительно, при таких условиях облучения междоузлья подвижны и могут избежать рекомбинации с вакансиями лишь тогда, когда они захвачены примесными атомами [96]. Образование таких комплексов вызывает повышение электронной плотности на ядре мессбауэровского атома, и соответственно уменьшение изомерного сдвига [97].

Анализ эмиссионных спектров облученного протонами образца, дает по крайней мере три расщепленных «дефектных дублета» с ширинами, равными синглетной. Мессбауэровские параметры дублетов приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Мессбауэровские параметры связанных состояний «радиационный дефект-резонансный атом» в облученном протонами металлическом тантале [95]

Обозначение	IS , (мм/с)	G , (мм/с)
дублет I	-0,37 (3)	1,13(3)
дублет II	-0,44(3)	0,46(3)
дублет III	-0,33(3)	0,31(3)

Изомерные сдвиги связанных (дефектных) состояний, приведенные в таблице 14 даны относительно невозмущенной синглетной линии для экспериментов по поглощению. Видно, они примерно одинаковы и близки к величинам, измеренным для комплексов «примесь – междоузлие» как в ОЦК-, так и в ГЦК металлах.

В работе [98] были обнаружены изменения доли дефектных состояний в зависимости от температуры предшествующего измерению изохронного отжига. В интервале температур от комнатной до 350 °С не происходило заметных изменений параметров спектра, и только при температурах выше 350 °С площадь «дефектной» линий начинала уменьшаться. Как отмечалось ранее, при комнатной температуре, было найдено три «дефектных» дублета, которые обнаруживали похожее поведение при изменении температуры отжига.

По-видимому, при облучении тантала в области начала II стадии отжига могут образовываться простейшие конфигурации типа смешанной гантели с различной ориентацией относительно кристаллографических направлений решетки. Кроме того, наряду с реализацией простейших конфигураций на II стадии отжига возможно образование более сложных кластеров дефектов, связанных с мессбауэровским атомом. Оно должно сопровождаться уменьшением расщепления «дефектной» линии, так как максимальные искажения зарядового окружения мессбауэровского атома имеют место в случае гантели.

Дефектные состояния дублет I, дублет II и дублет III при температурах 430-530 °С практически полностью распались, а на их месте возникал новый дублет, с параметрами спектра $IS = -0,12$ (3) мм/с и $G = 0,30$ (3) мм/с, причем с ростом температуры отжига до 527 °С площадь под этой «дефектной» линией несколько увеличивается. Скорее всего такое поведение объясняется тем, что при температурах выше 350 °С в тантале активируется процесс миграции вакансий, которые встречаясь с комплексами «примесь-дефект» рекомбинируют с междоузлиями, а некоторая доля атомов кобальта образует связанные состояния с вакансиями.

Данные выводы совпадают с данными работы [98], в которой методом позитронной аннигиляции была обнаружена стадия отжига, связанная с миграцией моновакансий в тантале, в интервале температур 350-750 °С. Следует, однако, отметить, что в работе [98] не проведена идентификация обнаруженных мессбауэровских дублетов с конкретными дефектными конфигурациями атомов, и анализ данных носит скорее качественный характер.

Наши экспериментальные данные, в отличие от работы [96] получены при значительно больших дозах облучения ($\Phi > 200$) и облучение проводилось собственно мессбауэровскими ионами ^{57}Fe . Концентрация примесных атомов железа достигала концентрации 2,8 ат. %, согласно элементному анализу образцов тантала после облучения. Мессбауэровские данные показывают, что 78 % имплантированных атомов железа в тантале относятся к «синглетному» состоянию и имеют сложную локализацию не только в позициях внедрения, но

и замещения. Дефектные-дублетные состояния локализованы преимущественно в поверхностном слое, что указывает на значительные перемещения вакансий в процессе облучения. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление дефектного дублета близки к данным [46].

Следует отметить, что значения наблюдаемых эффектов Мессбауэра малы: для тантала эффект в МС спектре равен $\varepsilon = 0,9\%$ а для спектра КЭМС $\varepsilon = 3,1\%$. Для матрицы молибдена данная ситуация несколько лучше: в МС-спектре $\varepsilon = 2,6\%$ и в спектре КЭМС, $\varepsilon = 10\%$. Такие небольшие эффекты объясняются малой эффективной толщиной обеспечиваемой имплантацией ^{57}Fe дозой 5×10^{16} ат./см². Принимая вероятность эффекта Мессбауэра, равной $f \approx 0,8$, для эффективной толщины получается значение $t_a = \sigma_0 f N (^{57}\text{Fe}) \approx 0,1$. Расширение спектральных линий приводит к еще большему снижению экспериментального эффекта. В дополнение, были обнаружены только атомы железа, расположенные в тонком поверхностном слое толщиной около 100 нм, регистрируемой в режиме КЭМС, что составило $\approx 20\%$ из общего числа имплантированных атомов. Имея это в виду, обработка спектров не могла претендовать на детальный анализ и дала только основные параметры экспериментальных спектров.

Поскольку атомы железа при равновесных условиях при комнатной температуре не растворяются в тантале, можно предположить, что синглетная составляющая характеризует более сложное состояние облученного образца, когда одновременно сосуществуют зоны с растворенными в тантале атомами железа и кластерными образованиями типа «Fe+Fe», «Fe+Ta+вакансия» или «Fe+Ta+межузельный атом».

3.3.3 Рентгеновская дифрактометрия тантала

Рентгеновские дифрактограммы были измерены как со стороны облученной поверхности, так и с обратной стороны фольг тантала, причем обратная сторона была взята как исходная (рисунок 28).

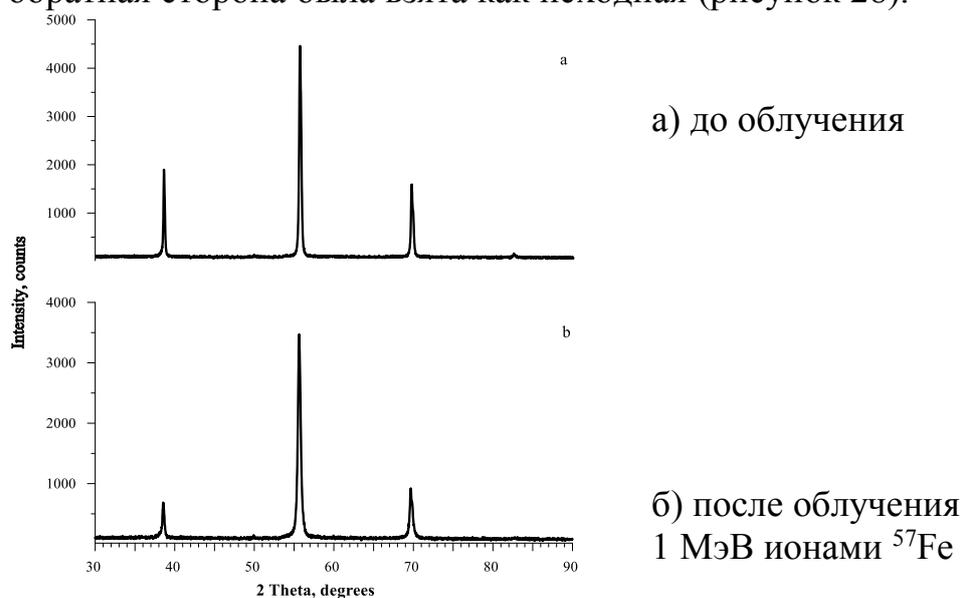


Рисунок 28 – Рентгеновские дифрактограммы образца тантала

Дифрактограммы рентгеновского излучения до и после облучения представлены тремя хорошо разрешенными рефлексами от плоскостей (110), (200), (211) при значениях углов: $38,67^\circ$ ($38,68^\circ$), $55,75^\circ$ ($55,75^\circ$), $69,81^\circ$ ($69,80^\circ$). Экспериментальные результаты, полученные на облученных образцах (рисунок 28 б), приведены в скобках. Анализ снятых дифрактограмм не обнаружил дополнительных фаз.

В таблице 15 приведены результаты определения параметра ОЦК кристаллической ячейки и размера кристаллита (ОКР).

Таблица 15 – Рентгенометрические характеристики структурного состояния образцов тантала

Образец	Размер кристаллита (по методу Шеррара), Å (ОКР)*	Параметр решетки, Å
PDF# 00-004-0788 Ta		3,2990
исходный Ta	616	3,30314
облученный Ta	282	3,30385

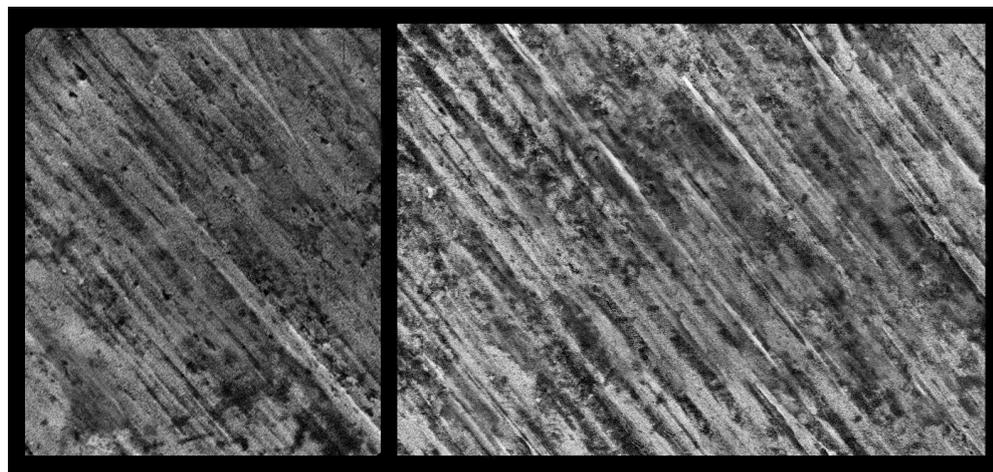
Значение параметров решетки вычисляли как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицированной фазы. Для тантала были получены следующие параметры кристаллической ячейки: облученная сторона $a_{\text{ит}} = 3,30385 \text{ \AA}$ и исходная сторона $a_{\text{backr}} = 3,30314 \text{ \AA}$. Ошибка при расчете параметра элементарной ячейки составляет $0,0010 \text{ \AA}$. Параметры решетки в облученном и необлученном образцах практически совпадают (рисунок 28 и рисунок 21). Это коррелирует с мессбауэровскими данными о том, что атомы железа не образуют в тантале твердый раствор замещения. Данные выводы достаточно хорошо согласуются с результатами мессбауэровского анализа, а также с литературными сведениями о нерастворимости железа в тантале при температурах ниже 500°C . Отметим также, что дифрактограммы тантала с облученной стороны показывает заметное дополнительное уширение линий, обусловленное уменьшением размеров кристаллитов.

Определение размера кристаллита (ОКР) (таблица 15) показало, что для тантала оно сильно измельчается (282 \AA и 616 \AA), заметно в большей степени, чем у молибдена (таблица 10). Поскольку температура рекристаллизации тантала в зависимости от чистоты и степени предварительной деформации колеблется в интервале $1050\text{-}1500^\circ\text{C}$, то говорить о развитии тепловой рекристаллизации довольно сложно.

Полученные данные рентгеноструктурного анализа согласуются с результатами мессбауэровских исследований.

3.3.4 Сканирующая электронная микроскопия тантала

Элементный состав и морфология поверхности металлических фольг тантала была исследована с помощью растровой электронной микроскопии. На рисунке 29 показаны электронные фотографии образца металлического тантала, подвергнутого облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe . Левая фотография – облученный тантал, правая – обратная сторона образца. Полосчатая структура поверхности является результатом прокатки.



а) x5000, б) x7000

Рисунок 29 – Электронные фотографии облученного тантала

Исследования морфологии поверхности металлических фольг тантала приведенные на рисунке 29 показали, что поверхность фольг имеют несовершенства в виде вакансионных полостей, которые частично выходят на внешнюю поверхность, образуя каверны, появившиеся в результате высокодозного облучения приповерхностного слоя образца ионами ^{57}Fe . Можно предположить, что дефектные положения атомов железа связаны с локализацией вакансий в ближайшем окружении. Из приведенных рисунков видно, что облучение вскрыло особенности структуры прокатанного тантала. Чередующиеся полосы иллюстрируют исходную полосчатую структуру тантала, которая является типичной для многих тугоплавких металлов, в том числе, для молибдена и тантала. Для такой структуры характерно чередование крупно и мелкозернистых участков, вытянутых вдоль направления деформации. Мелкозернистая структура является более устойчивой к внешним воздействиям, чем крупнозернистая, и в обнаруженном рельефе она возвышается над поверхностью шлифа, а крупнозернистая находится ниже ее.

Элементный анализ, выполненный методом электроннолучевой флуоресценции фольг тантала после облучения, приведен на рисунке 30, где достаточно четко обнаруживаются рефлексии, принадлежащие фазам на основе тантала и железа. При этом доля имплантированного железа составляет немногим больше двух процентов.

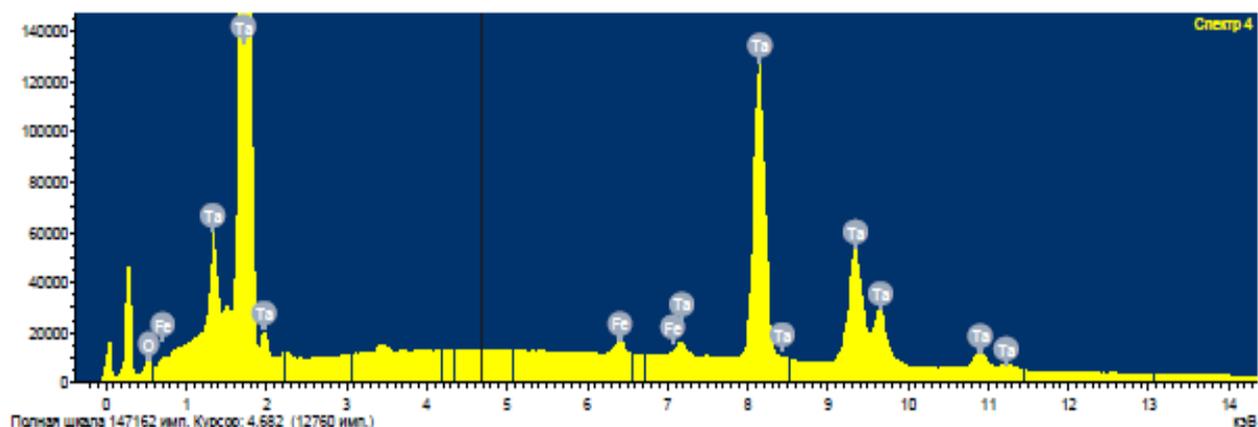


Рисунок 30 – Элементный анализ фольг тантала после облучения

Таблица 16 – Элементный состав образца металлического тантала облученного 1 МэВ ионами ^{57}Fe

Элемент	весовые %	атомные %
Fe	1,11	2,83
Ta	96,50	95,93

Обработка спектра флуоресценции дала элементный анализ, данные которого приведены в таблице 16.

Проведенный элементный анализ подтвердил, что в результате облучения в приповерхностном слое образца металлического тантала содержится около 2,8 % ^{57}Fe . Железо с обратной стороны отсутствовало.

3.3.5 EXAFS спектроскопия тантала

Спектры EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) были получены на облученных образцах тантала. Измерения проводились в синхротронном центре Курчатовского института (Москва, Россия) с применением флуоресцентного метода регистрации на K_{α} - линии железа. В методе EXAFS определяется, сколько атомов находится в ближайшем окружении от выбранного атома железа.

В случае молибдена имплантированные атомы железа преимущественно занимали положения замещения. Для матрицы тантала следуют рассмотреть также позиции внедрения. Авторы [99, 100] описывая эволюцию микроструктуры после облучения, показали, что структура межузельных атомов с наименьшей энергией универсальна для всех немагнитных ОЦК-металлов и обладает $\langle 111 \rangle$ симметрией. Единственным исключением является $\langle 110 \rangle$ – межузельная дефектная конфигурация в α -железе. Также были оценены энергии формирования различных конфигурации межузельных атомов и вакансий в ОЦК – металлах молибдена и тантала. Авторы утверждают, что в

тантале и молибдене межузельные атомы предпочтительно занимают конфигурацию гантели вдоль направления $\langle 111 \rangle$.

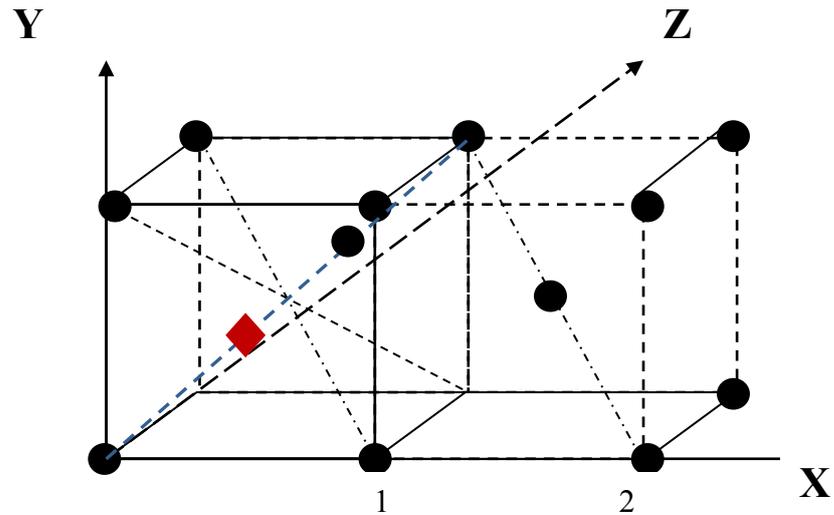


Рисунок 31 – Решетка тантала с внедренным ионом ^{57}Fe

В этой модели, предполагается, что внедренный атом железа (красный ромб на рисунке 31) располагается на $\frac{1}{3}$ диагонали $\langle 111 \rangle$, т.е. внутри куба находятся 2 атома: железо и тантал (рисунок 31).

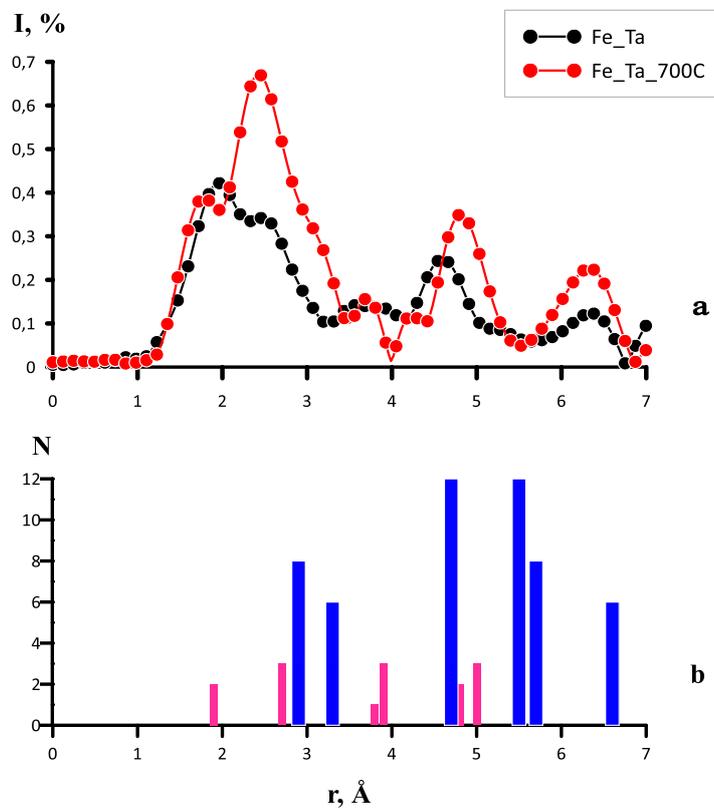


Рисунок 32 – EXAFS спектр облученного и отожженного образца тантала

На рисунке 32 а приведены экспериментальные данные, полученные методом EXAFS для имплантированных атомов железа в тантал. Черная кривая соответствует данным облученного тантала, а красная кривая – данным для того же образца, но подвергнутого отжигу в вакууме при $t=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2-х часов (при этой температуре можно ожидать заметную подвижность и упорядочение вакансий, возникших в результате облучения). Из рисунка 32 видно, что обе кривые подобны, однако сильно отличаются от EXAFS данных для железа в молибдене (рисунок 25). Для тантала кривые EXAFS имеют существенно меньшую интенсивность и другое расположение пиков.

На рисунке 32 б приведены расчетные данные для числа атомов в различных координационных сферах вокруг атома железа в матрице тантала. Синяя диаграмма соответствует локализации атомов железа в позициях замещения (таблица 12). Из сравнения с экспериментальными данными (рисунок 13 а) видно, что модель замещения не соответствует эксперименту.

Розовая диаграмма на рис. 32 б описывает локализацию внедренных атомов железа на диагонали $\langle 111 \rangle$ (таблица 17). Из сравнения графиков 32 а и 32 б видно, что модель внедрения лучше соответствует экспериментальным данным. К сожалению, полное описание экспериментальных данных для тантала в модели замещения, согласно таблице 17, где приведены расчеты расстояний от внедренного атома железа, расположенного на диагонали $\langle 111 \rangle$, до ближайших атомов тантала не проходит. Сложности состоят в том, внедренные атомы вызывают дополнительные смещения соседних атомов тантала, что еще больше снижает симметрию окружения. В результате спектр EXAFS имеет необычную структуру и малую интенсивность.

Таблица 17 – Расчеты расстояния и числа атомов в координационных сферах молибдена и тантала, окружающих внедренный атом железа, расположенный на диагонали $\langle 111 \rangle$ с координатами $(1/3, 1/3, 1/3)$.

Коорд. сфера	Координаты атомов матрицы Mo/Ta	Расстояние, а	Расстояние, Å, $a(\text{Ta})=3.304\text{Å}$	Число атомов
R1	(0; 0; 0)	0,57677	1,90566	2
R2	(1; 0; 0)	0,8165	2,69771	3
R3	(0,5; 0,5;-0,5)	0,86583	2,86071	3
R4	(1; 1; 0)	1,00033	3,3051	3
R5	(1; 1; 1)	1,15528	3,81704	1
R6	(-0,5;-0,5; 0,5)	1,18982	3,93116	1
R7	(1,5; 0,5; 0,5)	1,19066	3,93393	3
R8	(-1; 0; 0)	1,41374	4,671	3
R9	(-0,5;-0,5;-0,5)	1,4428	4,76701	2
R10	(-1; 0; 1)	1,52731	5,04622	3

Из-за сложного строения EXAFS спектра тантала, нельзя исключить, что атомы железа в его кристаллической решетке занимают несколько неэквивалентных положений, что затрудняет интерпретацию полученных данных. В то же время данные EXAFS для железа в тантале в целом коррелируют с данными мессбауэровской спектроскопии. В тантале синглетное состояние (83 % интенсивности) характеризуется уширенной мессбауэровской линией, которая соответствует сложной локализации, как в позициях внедрения, так и замещения. Дублетная компонента спектра также сильно уширена.

Рассматривая в целом структуру имплантированного слоя в целом, при облучении ионами ^{57}Fe , возможен следующий характер радиационных повреждений в матрицах образцов. В слой, толщиной около 0,6 мкм, имплантировано ≈ 2 ат. % атомов железа. Согласно расчетам по программе SRIM – 2008, при имплантации должно образоваться гигантское число вакансий и межузельных атомов (МА) матрицы. В частности, число дефектов должно превышает число атомов в слое более, чем в 200 раз. Очевидно, что эти условия не совместимы с сохранением регулярной кристаллической структуры (данные по рентгеновской дифракции) и с локализацией атомов железа преимущественно в узлах с кубической симметрией (данные по ЭМ).

Современные расчеты, выполненные методами молекулярной динамики (МД), показывают, что прохождение заряженных частиц через вещество сопровождается образованием тепловых всплесков (heat spikes) [99]. Эти всплески приводят к локальному перегреву вещества, за которым следует быстрая рекристаллизация, в процессе которой происходит почти полная рекомбинация образовавшихся дефектов. В результате число дефектов уменьшается примерно в 3 раза, а это означает, что параметр сна должен принимать значения равные $M_0=63$ и $T_0=90$. Эти значения также очень высоки.

Следующий момент, который следует учесть, это многократное пересечение треков ионов железа при больших значениях сна. Пересечение треков должно приводить к дополнительной рекомбинации вакансий и МА. В работе [101] указывается, что рекомбинация происходит в объемах заметно превышающих одну кристаллическую ячейку, в частности, в областях объемом 10-20 элементарных ячеек. В результате концентрация дефектов может быть снижена до уровня нескольких атомных процентов или ниже.

Наконец, следует учесть, что в данной работе облучение проводилось при комнатной температуре, когда дефекты уже обладают определенной подвижностью. Известно, что подвижность МА много больше подвижности вакансий. В [102] для энергии активации вакансий и междоузлий для молибдена приводятся следующие значения: $E_V(\text{Mo}) = 1,5 \text{ eV}$ и $E_{\text{MA}}(\text{Mo}) = 0,1 \text{ eV}$, соответственно. Близкие значения даются и для тантала. Следовательно, при комнатной температуре, прежде всего, следует учитывать движение внедренных атомов матрицы. Эти атомы могут рекомбинировать с вакансиями, или уходить на границы зерен. Также возможно формирование кластеров межузельных атомов и наноразмерных вакансионных пор [103].

Примесные атомы железа имеют существенно меньшую подвижность, чем МА и вакансии. Их подвижность сравнима по величине с подвижностью регулярных атомов матрицы. Соответственно, ближайшее окружение железа в значительной степени определяется движением вакансий и межузельных атомов. В частности, уход ближайшего к атому железа межузельного атома матрицы, переводит атом железа в регулярную кристаллическую позицию в согласии с данными мессбауэровского эксперимента.

Дублетные позиции железа в молибдене и тантале, скорее всего, связаны с локализацией в ближайшем окружении железа одной или нескольких вакансий или локализации железа на границе дислокаций [104]. Можно предположить, что разделение дублетного вклада мессбауэровских спектров на несколько дублетов, отвечает различным атомным конфигурациям.

Выводы по разделу 3

– Исследовано влияние имплантации ионов ^{57}Fe , с энергией 1 МэВ и флюенсом 5×10^{16} ион/см² на свойства конструкционных материалов атомной промышленности-металлического молибдена и тантала. С помощью программы SRIM – 2008 были рассчитаны средний пробег ионов железа (проективный пробег, R), концентрация атомов железа, концентрация вакансий и выбитых атомов матрицы. Показано, что имплантация железа происходила в приповерхностный слой толщиной около 600 нм, при этом средний пробег ионов железа примерно одинаков для обеих матриц, $R \approx 300$ нм, но R больше для молибдена и меньше для тантала. Максимальная концентрация атомов железа составляла около 2,7 ат. %. Общее число смещений на атом матрицы (сна) составляло примерно 200.

– Мессбауэровские исследования были выполнены двумя методами: классическим методом на пропускание и методом регистрации электронов конверсии. Для металлических тантала и молибдена ионы железа могут находиться в двух различных состояниях. Основное синглетное состояние ионов железа в молибдене (89%) представляет собой твердый раствор замещения железа в кристаллической решетке молибдена, в тантале синглетное состояние (83%) сильно уширено, что свидетельствует о более сложной локализации Fe в позициях внедрения. Дублетные компоненты мессбауэровских спектров отвечают дефектным позициям атомов железа, которые преимущественно локализованы в приповерхностной области. Данные позиции могут быть связаны с локализацией в ближайшем окружении вакансий, а также соседних атомов железа, или кластеров Fe-вакансия в областях межзеренных границ, либо связаны с областями частичной аморфизации материалов.

– Впервые проведены исследования кристаллического окружения имплантированных атомов железа методом EXAFS. Данные EXAFS согласуются с данными мессбауэровской спектроскопии, а именно: в кристаллической решетке молибдена атомы железа образуют твердый раствор замещение с концентрацией вакансий около 20 ат.%; в решетке тантала атомы железа занимают позиции внедрения и расположены по диагонали $\langle 111 \rangle$. Мессбауэровские измерения и данные рентгеноструктурного анализа показали, что высокодозное облучение Mo и Ta не приводит к образованию дополнительных фаз системы Mo-Fe [69] и Ta-Fe, а также фазы β -Ta [105,106].

– Рентгеноструктурный анализ показал, что в случае Mo облучение вызывает уменьшение параметра решетки имплантированного слоя по сравнению с исходным состоянием. В Ta изменение параметра решетки незначительно, но для обеих матриц наблюдается существенное уменьшение размеров кристаллитов в имплантированном слое, что свидетельствует о развитии рекристаллизационных процессов, инициируемых облучением. С помощью электронной растровой микроскопии обнаружено образование каверн на поверхности мишеней, связанное с формированием вакансионных полостей.

4. РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗЦОВ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Атомные смещения, создаваемые ионным пучком, приводят к формированию дефектов структуры в сплавах, которые часто организуются в дислокационные сетки и скопления [81]. Присутствие разного рода дефектов и высокой концентрации внедренных атомов создает поля упругих искажений, в результате чего возникает избыточный запас упругой энергии в виде энергии напряжений искаженной (деформированной) решетки. Накопление таких напряжений на атомном уровне при облучении кристалла может привести к макроскопическим напряжениям и деформации деталей и узлов. В ряде случаев при соответствующих условиях облучения могут происходить и более сложные структурно-фазовые переходы.

4.1 Общие сведения о влиянии облучения на коррозионно-стойкие стали аустенитного класса

Структурно-фазовое состояние аустенитных коррозионно-стойких сталей и его изменение при облучении характеризуется развитием следующих процессов:

- фазовые превращения;
- модифицирование структуры;
- выделение вторых фаз;
- структурные превращения и др.

Эти изменения во многом определяют эксплуатационные показатели свойства изделий и конструкций в условиях воздействия термических, механических, радиационных нагрузок, а также коррозионно – активных сред. В частности, большое внимание уделяется $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, протекающему в аустенитных сталях при механическом и радиационном воздействии. Экспериментальные данные [14] свидетельствуют о том, что существует тесная взаимосвязь между протеканием $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, вызванного холодной деформацией, внешним давлением, выделением оксидных фаз, микролегированием и изменением текстуры сталей, сегрегацией примесей на поверхности и границах раздела, величиной зерна аустенита. Это указывает на необходимость комплексного исследования $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при разных видах обработки и облучении сталей.

Мессбауэровское исследование $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений в приповерхностных слоях аустенитных сталей показало существенное отличие протекания $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в приповерхностных слоях [14] от аналогичного превращения в объеме сталей при холодной пластической деформации и коррозии в различных средах. При термомеханической обработке аустенитных коррозионно-стойких сталей применяются температурные режимы, включающие следующие операции: аустенизацию, различные стабилизирующие отжиги, а также горячую и холодную (при температурах выше и ниже температуры рекристаллизации, соответственно) деформации. В указанных процессах

используется эффект существования $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений. Сущность технологического процесса термомеханической обработки заключается в том, чтобы получить благоприятное структурно-фазовое состояние материала, обуславливающего реализацию требуемых радиационных, коррозионных и механических свойств. Наименее изучены экспериментально эти превращения в приповерхностных слоях сталей.

Холодная деформация при комнатной температуре приводит к развитию в приповерхностных слоях мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, интенсивность которого зависит от состава стали и степени обжатия [81].

Известно [82], что реакторное облучение нейтронами сопровождается испусканием γ -квантов. В активных зонах реакторов поток γ -излучения с энергией более 0,2 МэВ составляет 10^{13} - 10^{16} см⁻², что приводит к радиационному γ -отжигу. При этом соответственно изменяются и свойства облучаемого материала. Для тонких фольг проявляется специфическая особенность при деформировании, играющая важную роль при прокатке тонкой ленты.

4.2 Структурно – фазовые превращения в стали марки 12X18H10T при облучении ионами ⁵⁷Fe

Сталь марки 12X18H10T относится к наиболее распространенным коррозионно-стойким сталям, которые широко применяются в атомной энергетике. В условиях интенсивного радиационного воздействия ее эксплуатационные свойства не обеспечивают необходимой надежности и работоспособности ядерных реакторов нового поколения. Для разработки сталей улучшенного качества и свойств необходимо понимание всех процессов, которые развиваются и инициируются радиационным облучением.

4.2.1 Определение концентрации ионов ⁵⁷Fe и точечных дефектов от глубины по программе SRIM – 2008

Профиль концентрации ионов ⁵⁷Fe, а также концентрации вакансий в мишенях были рассчитаны с помощью компьютерной программы SRIM – 2008. Как показали расчеты, концентрация ионов ⁵⁷Fe в стали составляет примерно 1,9 ат.%. Расчет производился для следующего состава: Fe-72%; Ni-10% и Cr-18%. Результаты расчета программы SRIM – 2008 приведены в таблице 18. Аналогичные расчеты, выполненные для молибдена и тантала, показали (таблица 5), что проективный пробег имеет наибольшее значение для сталей 12X18H10T-354 нм, у молибдена он равен 310 нм, а у тантала 270 нм. Эти результаты еще раз показали, что глубина проникновения в материал зависит от его плотности и атомной массы. В то же время число вакансий, приходящихся на ион и общее количество смещенных атомов в исследованных сталях несколько ниже, чем в обоих металлах. Средняя величина смещений занимает промежуточное положение-200, вместо 190-у молибдена и 270-у тантала. Эта разница, вероятнее всего, обусловлена спецификой взаимодействия с излучением каждого из компонентов.

Таблица 18 – Результаты расчета программы SRIM – 2008

Материал	Проективный пробег, R, нм	Число вакансий/ион	Общее число смещенных атомов	сна
12X18H10T	354	6560	$3,22 \times 10^{20}$	200

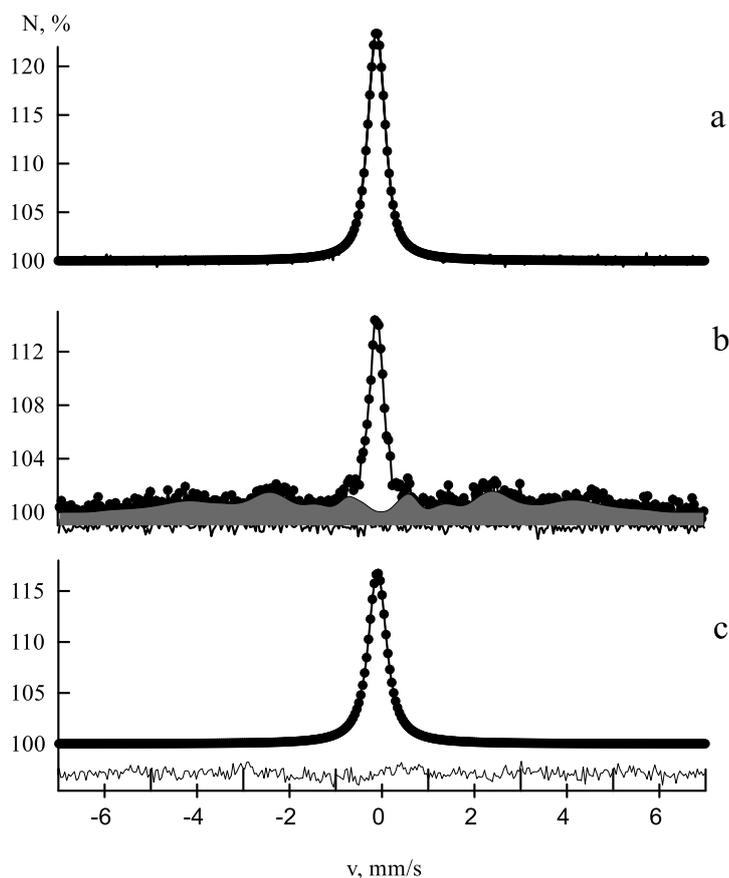
Для повышения точности прогноза возможных взаимодействий облучения с веществом в работе были использованы высокие дозы облучения, создающие в поверхностном слое повреждения, соответствующие примерно 200 смещений на атом, что намного больше, чем вызывает нейтронное облучение, т.е. материал работает на пределе своей работоспособности.

4.2.2 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей стали 12X18H10T

Нержавеющая хромоникелевая сталь 12X18H10T относится к аустенитному классу (не магнитна) является однофазной и имеет ГЦК кристаллическую решетку. Соответственно, мессбауэровский спектр до облучения представляет собой одиночную несколько уширенную линию аустенитного состояния (рисунок 33 а). После облучения мессбауэровский спектр претерпевает существенные изменения (рисунок 33 б): наряду с синглетной линией возникает сильно уширенный секстет. Интенсивность секстета составляет 60 (2)% , сверхтонкое магнитное поле равно $B_{hf} = 25,6$ Т. На рисунке секстет магнитной фазы обозначен серым цветом. Наличие секстета однозначно указывает на образование новой магнитоупорядоченной фазы. Таким образом, облучение нержавеющей стали 12X18H10T привело к образованию в приповерхностном слое новой магнитной фазы, в частности, произошел переход из аустенитной ГЦК-фазы в мартенситную ОЦК (Т)-фазу [107].

Новая магнитная фаза имеет уширенный, «размазанный» мессбауэровский спектр, что указывает на неоднородные свойства этой фазы. Скорее всего, основным механизмом фазового превращения являются поля напряжений от вторичных радиационных повреждений. С учетом этого факта, новая фаза относится не к «мартенситу закалки», а «мартенситу напряжения».

Отжиг образцов при температуре 850°C в течение 2 ч приводит к возврату облученной стали 12X18H10T практически в исходное состояние, т.е. к структуре исходного аустенита [108]. Анализ приведенных на рисунке 33 спектров показывает, что синглет аустенита имеет меньшую интенсивность по сравнению с исходным состоянием, поэтому, нельзя говорить о полном развитии обратного превращения и, соответственно, возврате свойств. Не исключено, что при отжиге происходит частичная диффузия атомов ^{57}Fe вглубь образца, что приводит к уменьшению регистрируемой интенсивности эффекта.



а – до облучения, б – после облучения, с – после отжига при температуре 850° С в течение 2 ч

Рисунок 33 – КЭМС спектры ^{57}Fe в нержавеющей стали 12X18H10T

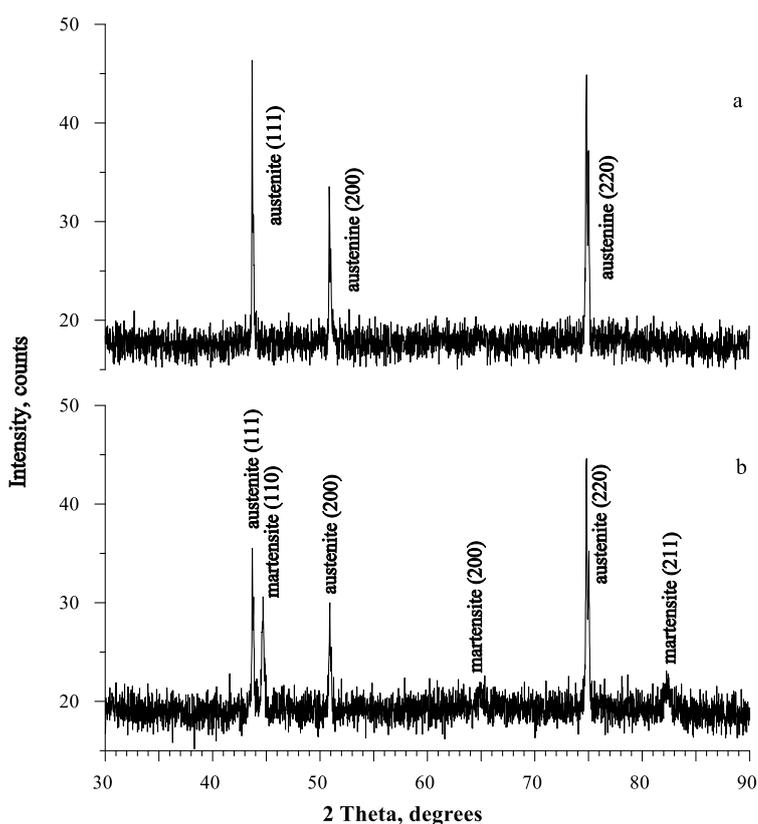
По этой причине при строительстве реактора подбирают конструкционные материалы с парамагнитными свойствами. При облучении эти материалы становятся ферромагнитными, а это создает проблемы при управлении реактора. Но вследствие больших температур (выше точки Кюри) в активной зоне реактора, происходит постоянный переход материалов с ферромагнитными свойствами в парамагнитное состояние.

4.2.3 Рентгеновская дифрактометрия стали 12X18H10T

Рентгеновские дифрактограммы получены методом Брэгга-Брентано, были измерены в диапазоне углов 2θ : $30 \div 90^\circ$ как со стороны облученной поверхности, так и с обратной стороны фольг. Рентгенодифрактометрический анализ стали 12X18H10T показал, что на дифрактограмме исходных сталей присутствуют рефлексы аустенита: $\gamma(111)$, $\gamma(200)$, $\gamma(220)$ при значениях углов: $43,68^\circ(43,78^\circ)$; $50,87^\circ(50,88^\circ)$; $74,81^\circ(74,82^\circ)$, соответственно (рисунок 34 а). Экспериментальные результаты, полученные на облученных образцах (рисунок 34 б), приведены в скобках. Облучение привело к появлению рефлексов $\alpha(110)$, $\alpha(200)$, $\alpha(211)$ мартенсита при значениях углов: $44,65^\circ$; $64,95^\circ$; $82,24^\circ$. Параметр

решетки исходного образца $a=3,5859\pm 0,0016$ и после облучения $a=3,5865\pm 0,0016$ стали 12X18H10T.

Дифракционная картина основной фазы образца 12X18H10T с облученной стороны соответствует кубической ГЦК структуре стандартного образца (γ -фаза), но γ -фаза деформирована по плоскости hkl с индексами 220. Присутствуют также дифракционные рефлексы α -фазы ферритно-мартенситной стали с кубической ОЦК структурой. Распределение интенсивностей дифракционных рефлексов аустенитной и мартенситных фаз соответствует соотношению этих же интенсивностей дифракционных рефлексов стандартного образца.



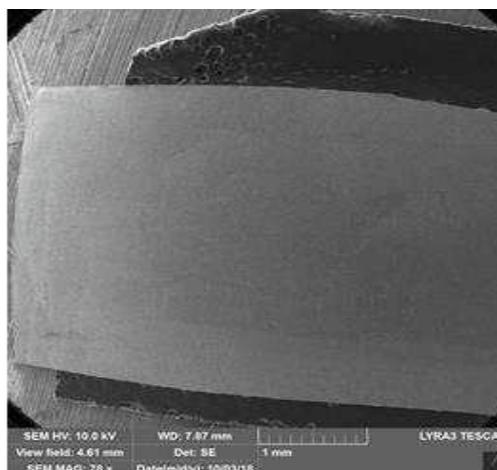
а – до облучения; б – после облучения

Рисунок 34 – Дифрактограммы стали марки 12X18H10T

Дифракционная картина основной фазы образца 12X18H10T с обратной стороны также соответствует кубической ГЦК структуре стандартного (γ -фаза). После облучения наряду с линиями аустенита присутствуют дифракционные рефлексы мартенсита α' -фазы, с ферритно-мартенситной кубической ОЦК структурой. Полученные результаты указывают на протекание структурно-фазового превращения с образованием мартенсита «напряжения» обусловленного возникновением дополнительных внутренних напряжений кристаллической решетки, не только в приповерхностных слоях, но и в объеме образца.

4.2.4 Сканирующая электронная микроскопия стали 12X18Н10Т

Элементный состав и морфология поверхности стали была исследована растровой электронной микроскопией. На рисунке 35 показан снимок образца стали, подвергнутого облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe .



Сталь, подвергнутая облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe

Рисунок 35 – Снимок образца стали 12X18Н10Т, размером 1x0,5см²

В исходном состоянии структура поверхности фольги стали имеет зеркальный блеск, гладкую поверхность. Присутствуют следы деформации в виде линзообразных вытянутых образований, заметные в нижней части снимка. Эти образования могут быть микропорами, вытянутыми при прокатке. Имеющаяся контрастность может быть связана с «полосчатой» структурой прокатанной стали. Исследования морфологии поверхности металлических фольг стали 12X18Н10Т приведенные на рисунке 35 показали, что поверхность фольг имеют также несовершенства в форме каверн образовавшихся в результате высокодозного облучения приповерхностного слоя образца ионами ^{57}Fe .

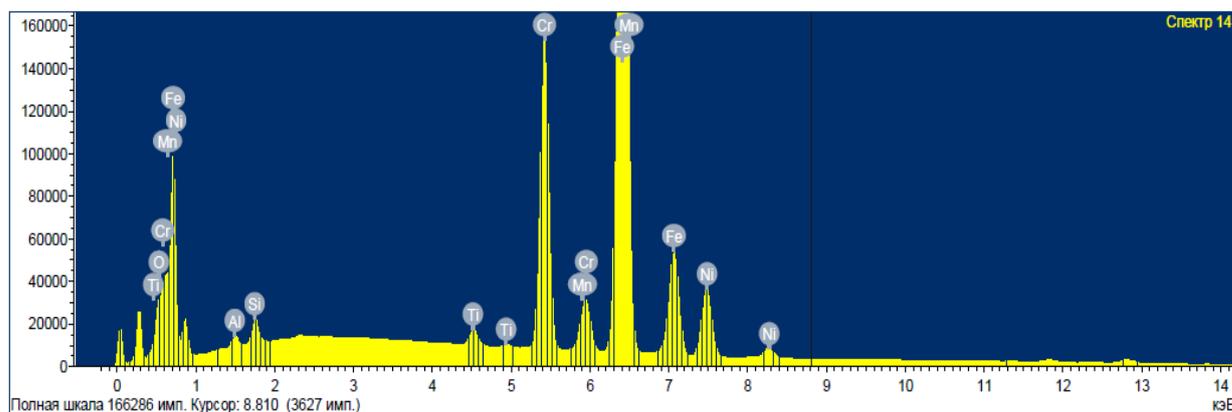


Рисунок 36 – Элементный анализ фольг стали 12X18Н10Т после облучения

Элементный анализ, выполненный методом электроннолучевой флуоресценции фольг стали 12X18H10T после облучения, приведен на рисунке 36. Элементный состав образца стали 12X18H10T, облученного 1 МэВ ионами ^{57}Fe , приведен в таблице 19.

Таблица 19 – Элементный состав образца стали 12X18H10T облученного 1 МэВ ионами ^{57}Fe

Образец	C, вес. %	Ti, вес. %	Cr, вес. %	Fe, вес. %	Ni, вес. %	Mn, вес. %	Si вес. %
12X18H10T необл.	0,12	1,0	15,4	67,6	9,97	1,14	0,92
12X18H10T обл.	0,17	0,9	14,8	66,82	9,81	1,09	1,72

Присутствие углерода можно объяснить его наличием в составе исходной стали согласно ГОСТу, а также захватом небольшого количества из остаточной атмосферы ионного канала ускорителя. Определение концентрации легирующих элементов в облученном образце показало, что наблюдается уменьшение элементного состава по всем элементам, кроме кремния. Эти результаты коррелируют с данными метода мессбауэровской спектроскопии (рисунок 31), так как в целом уменьшается интенсивность мессбауэровского спектра. При облучении за счет генерации дефектов увеличивается диффузионная подвижность легких элементов, таких как углерод и кремний. Они из внутренних слоев диффундируют к поверхности. Растровая электронная микроскопия подтвердила элементный состав нержавеющей стали 12X18H10T после облучения 1 МэВ ионами ^{57}Fe и состав той же стали до облучения по ГОСТу.

4.3 Структурно – фазовые превращения в стали марки AISI 316 при облучении ионами ^{57}Fe

Мессбауэровская спектроскопия образцов стали до облучения, после облучения и пострadiационного отжига была снята по методике регистрации конверсионных электронов.

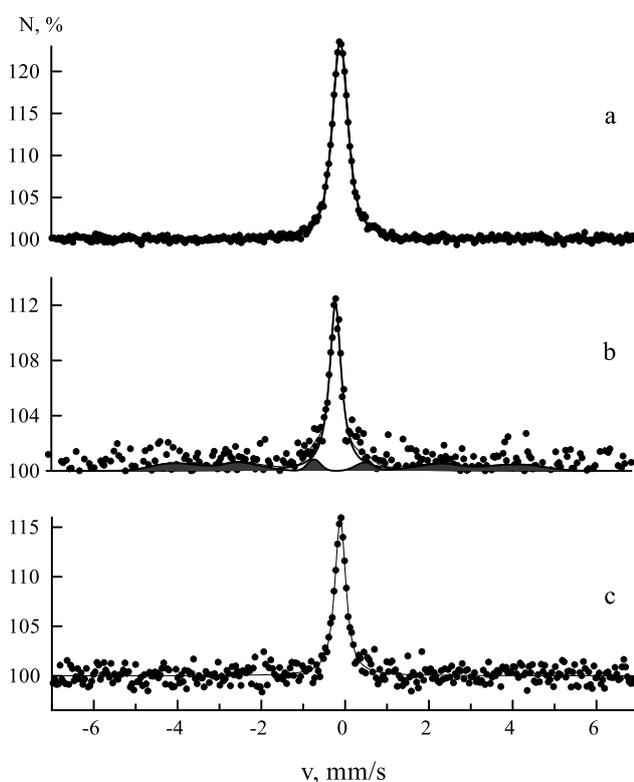
4.3.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей стали AISI 316

Для изучения изменений структуры стали, используемой в качестве конструкционного материала в атомной энергетике, была выбрана также сталь AISI 316. Выполнены расчеты дозы облучения с помощью программы SRIM-2008, которые позволили оценить степень воздействия ионного пучка на кристаллическую решетку облучаемого материала.

Поскольку глубина проникновения ионов в материал была выбрана соизмеримой с толщиной доступной для зондирования методом конверсионной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС), то регистрация электронов внутренней конверсии позволяла детально просмотреть зону, подвергнутую радиационному воздействию.

Сталь является однофазной и находится в парамагнитном состоянии. Структура стали до облучения однофазная и немагнитна. Мессбауэровские спектры конверсионных электронов представлены одиночной уширенной линией (рисунок 37 а). Подобные спектры интерпретируются функциями распределения изомерных сдвигов или квадрупольным расщеплением, что в первом приближении не противоречит сложившимся подходам при анализе атомной структуры неупорядоченных сплавов с кубической решеткой.

На рисунке 37 б представлен спектр облученной стали AISI 316 ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ дозой 5×10^{16} част/см². Наблюдаемое уширение линий в спектрах сталей после облучения связано с упругими напряжениями, причем источниками полей деформации в решетке могут быть вакансии и различные комплексы дефектов [88] вакансионного и межузельного типов. Облучение приводит к разным наборам радиационных дефектов. При комнатной температуре облучения дислокации и неподвижные вакансии являются эффективными стоками точечных дефектов, поэтому наиболее вероятно образование скоплений межузельного типа и мелких вакансионных кластеров.



а - до облучения; б – после облучения;
в – после отжига при температуре 850°C, 2 ч.

Рисунок 37 – КЭМС спектр стали AISI 316

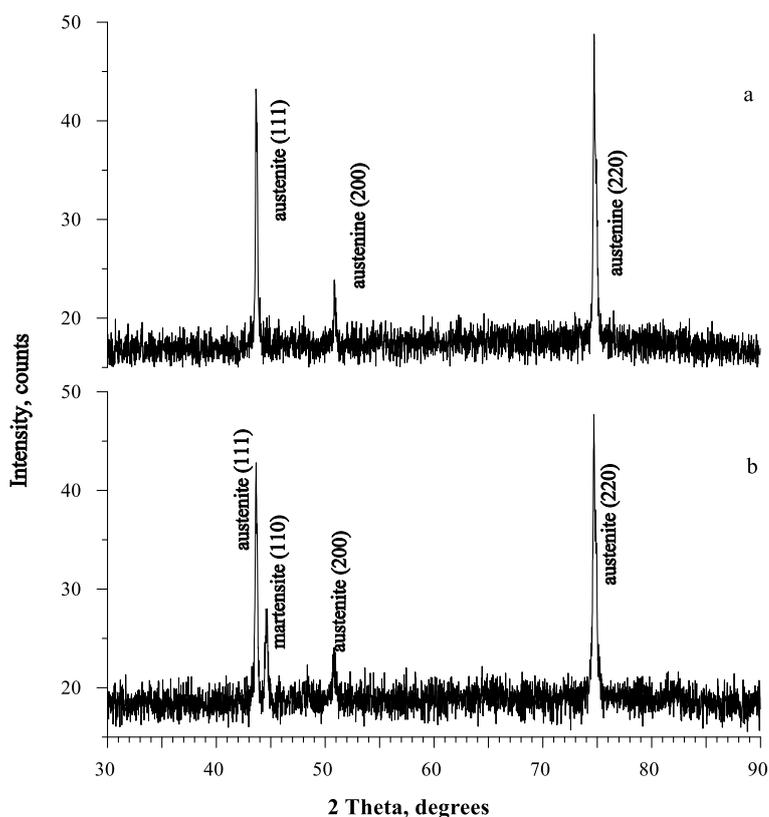
Видно, что спектр также представляет собой суперпозицию парамагнитной линии аустенита и слабого секстета мартенсита.

При имплантации ионов ^{57}Fe в сталь марки AISI 316 наблюдается переход из аустенитной ГЦК фазы в мартенситную ОЦК (Т)-фазу. Фазовый переход был интерпретирован сильными внутренними напряжениями, развивающимися в приповерхностном слое сплава в ходе ионной имплантации и релаксирующими в результате превращения.

Отжиг образцов при температуре 850°C в течение 2 ч приводит к возврату облученной стали AISI 316 практически в исходное состояние, т.е. к структуре исходного аустенита. Известно, что при $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении не наблюдается 100 % перехода из аустенита в мартенсит и обратно [109].

4.3.2 Рентгеновская дифрактометрия стали AISI 316

Рентгеновские дифрактограммы полученные методом Брэгга-Брентано, были измерены в диапазоне углов 2θ : $30 \div 90^\circ$ как со стороны облученной поверхности, так и с обратной стороны фольг стали. Рентгенодифрактометрический анализ стали AISI 316 показал, что на дифрактограмме исходных сталей присутствуют рефлексы аустенита: $\gamma(111)$, $\gamma(200)$, $\gamma(220)$ при значениях углов: $43,64^\circ(43,68^\circ)$; $50,77^\circ(50,87^\circ)$; $74,69^\circ(74,81^\circ)$, соответственно (рисунок 38 а).



а – до облучения; б – после облучения

Рисунок 38 – Дифрактограммы стали марки AISI 316

Экспериментальные результаты, полученные на облученных образцах (рисунок 38 b), приведены в скобках. Облучение привело к появлению рефлексов α (110) мартенсита.

Дифракционная картина основной фазы образца AISI 316 с облученной стороны соответствует кубической ГЦК структуре стандартного образца (γ -фаза). Присутствует также, слабый дифракционный рефлекс α -фазы, ферритно-мартенситной стали с кубической ОЦК структурой, которая соответствует стандартному образцу α -фазы железа.

Дифракционные пики основной фазы образца AISI 316-обратная сторона соответствует кубической ГЦК структуре стандартного образца (γ -фаза), но в исследованном образце γ -фаза текстурирована по плоскости hkl с индексами 220. Следы новой фазы наблюдаются на обратной стороне, т.е. радиационные превращения наблюдаются и в объеме образца.

Значение параметров решетки вычисляли как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицированной фазы. Параметр решетки исходного образца $a=3,5865 \pm 0,0016 \text{ \AA}$ и отожженного после облучения $a=3,5916 \pm 0,0016 \text{ \AA}$ стали AISI 316 демонстрирует заметное увеличение параметра решетки.

4.3.3 Сканирующая электронная микроскопия стали AISI 316

Элементный состав и морфология поверхности стали AISI 316 была исследована растровой электронной микроскопией. На рисунке 39 показан снимок образца стали, подвергнутого облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe .

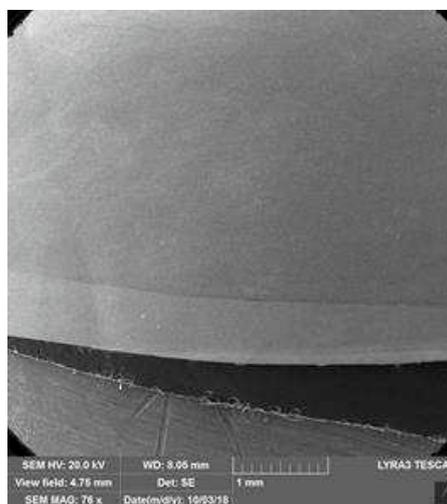


Рисунок 39 – снимок образца стали AISI 316, подвергнутой облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe

В исходном состоянии структура поверхности облученной фольги стали AISI 316 имеет зеркальный блеск, гладкую поверхность. Исследования морфологии поверхности металлических фольг стали AISI 316 показали, что поверхность фольг имеют несовершенства в форме каверн, образовавшихся в результате высокодозного облучения приповерхностного слоя образца ионами

^{57}Fe . Элементный анализ, выполненный методом электроннолучевой флуоресценции фольг AISI 316 после облучения приведен на рисунке 40.

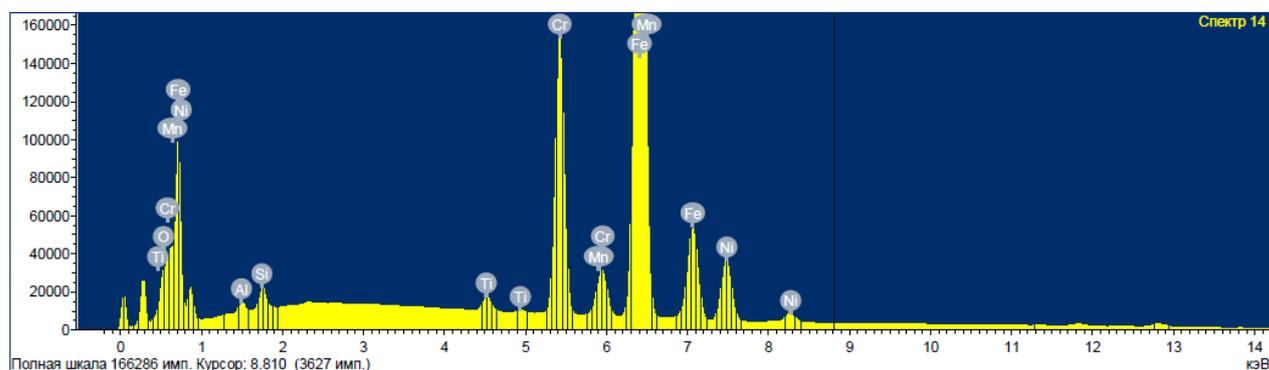


Рисунок 40 – Элементный анализ фольг стали AISI 316 после облучения

Обработка спектра дала элементный анализ, данные которого приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Элементный состав образца стали AISI 316 облученного 1 МэВ ионами ^{57}Fe

Образец	C, вес. %	Si, вес. %	Cr, вес. %	Fe, вес. %	Ni, вес. %	Mo, вес. %
AISI 316 необл.	0,19	0,85	17,65	56,32	12,85	2,63
AISI 316 обл.	0,13	-	18,24	58,28	12,62	2,38

Растровая электронная микроскопия подтвердила элементный состав нержавеющей стали AISI 316 после облучения 1 МэВ ионами ^{57}Fe и состав той же стали до облучения по ГОСТу (USA ASTM A959-09).

4.4. Структурно – фазовые превращения в стали марки AISI 304 при облучении ионами ^{57}Fe

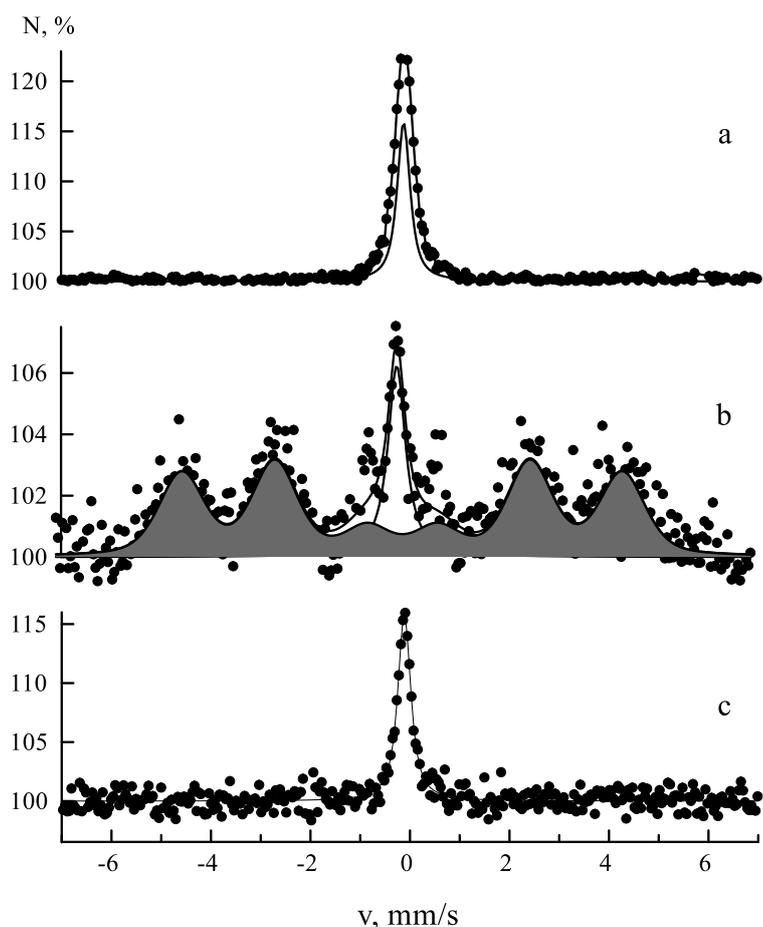
Мессбауэровская спектроскопия исходных, облученных и отожженных образцов стали была снята по методике регистрации конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния.

4.4.1 Мессбауэровский спектр электронов конверсии (КЭМС) на ядрах ^{57}Fe в нержавеющей стали AISI 304

Нержавеющая сталь AISI 304 также относится к аустенитному классу и имеет ГЦК кристаллическую решетку. Как правило, сталь немагнитна и имеет однофазный состав. Соответственно, мессбауэровский спектр до облучения представляет собой одиночную несколько уширенную линию (рисунок 39 а). Спектр облученной стали AISI 304 ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ дозой

5×10^{16} част/см² претерпевает существенные изменения (рисунок 39 b): наряду с синглетной линией возникает сильно уширенный секстет. Отжиг образцов при температуре 850°C в течение 2 ч приводит к возврату облученной стали AISI 304 в исходное состояние, т.е. к структуре исходного аустенита (рисунок 39 c). Сделан вывод о том, что образование мартенсита связано, главным образом, с полями напряжений от радиационных повреждений.

Замечено, что при изотермическом отжиге кинетика обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода не монотонная. При температуре отжига облученной стали 400-450°C содержание мартенситной фазы возрастает, затем уменьшается с ростом температуры и при 600°C α -фаза практически полностью отжигается [110].



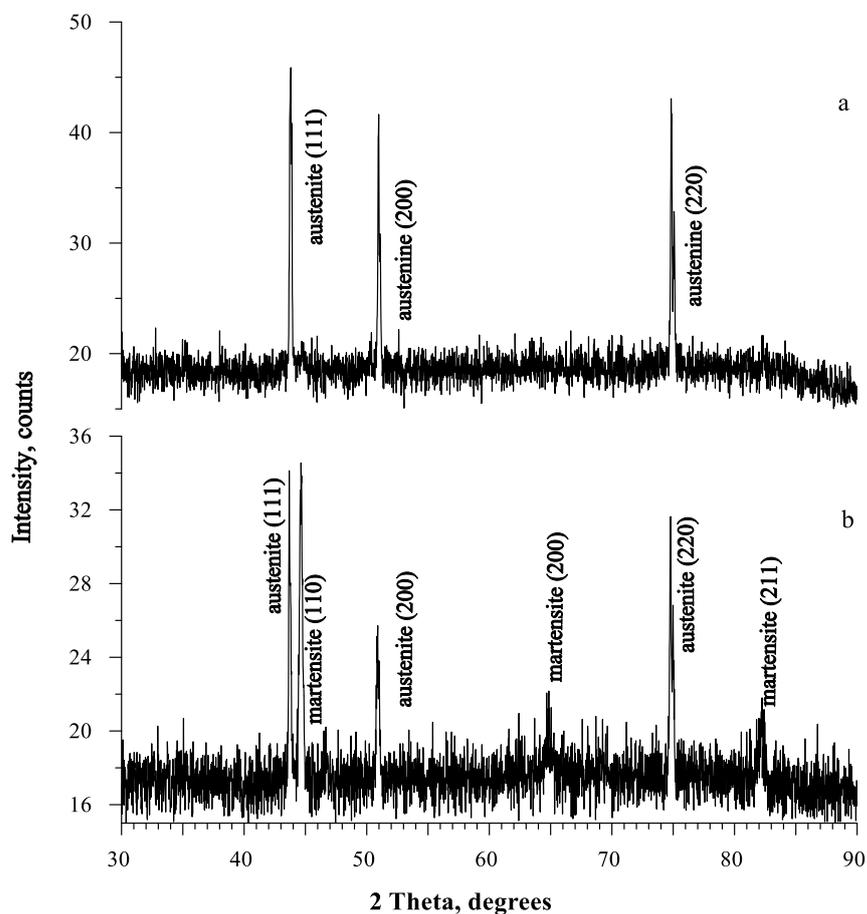
a - до облучения; b – после облучения; c – после отжига при температуре 850°C.

Рисунок 41 – КЭМС спектр стали AISI 304

Анализ мессбауэровских спектров демонстрирует небольшое уширение спектра после облучения по сравнению с исходным состоянием, что указывает на некоторое дополнительное напряжение в приповерхностном слое. Данный факт подтверждает предположение о том, что все радиационные повреждения в результате облучения на ускорителе, в основном создаются в приповерхностном слое. В облученных образцах стали AISI 304 обе фазы-мартенсит и аустенит находятся в сильно дефектном состоянии.

4.4.2 Рентгеновская дифрактометрия образцов стали AISI 304

Рентгенодифрактометрический анализ стали AISI 304 показал, что на дифрактограмме исходных сталей присутствуют рефлексы аустенита: γ (111), γ (200), γ (220) (рисунок 40 а). Облучение привело к появлению рефлексов α (110), α (200) и α (211) мартенсита «напряжения», обусловленного радиационными дефектами (рисунок 40 б).



a - до облучения; b – после облучения

Рисунок 42 – Дифрактограммы стали AISI 304

Дифрактограмма основной фазы образца AISI 304 с облученной стороны соответствует кубической ГЦК структуре стандартного образца (γ -фаза), но отличается типом текстурирования. Присутствуют, также, дифракционные рефлексы (α -фазы), ферритно-мартенситной стали с кубической ОЦК структурой, которая соответствует стандартному образцу α -фазы железа. Дифракционные рефлексы основной фазы образца AISI 304 с обратной стороны соответствует кубической ГЦК структуре стандартного образца (γ -фазы). Распределение интенсивностей дифракционных рефлексов соответствует соотношению интенсивностей дифракционных рефлексов стандартного образца.

Дифракционные рефлексы основной фазы образца AISI 304 с обратной стороны соответствует кубической ГЦК структуре стандартного образца (γ -фазы).

Значение параметров решетки вычисляли как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицированной фазы. Параметр решетки исходного образца $a=3,5836 \pm 0,0016 \text{ \AA}$ и после облучения $a=3,5875 \pm 0,0016 \text{ \AA}$ стали AISI 304 изменяется не столь существенно. Стали до облучения немагнитны и имеют однофазный состав. Соответственно, мессбауэровский спектр до облучения представляет собой одиночную несколько уширенную линию аустенитного состояния. После облучения мессбауэровский спектр претерпевает существенные изменения наряду с синглетной линией возникает сильно уширенный секстет. Результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с мессбауэровскими данными и замечено, что наибольшее уменьшение интенсивности пика наблюдается для облученного образца стали AISI 304 (рисунок 39), где мартенситное превращение проявляется больше, чем в сталях AISI 316 и 12X18H10T.

4.4.3 Сканирующая электронная микроскопия стали AISI 304

Элементный состав и морфология поверхности стали была исследована растровой электронной микроскопией. Изучению физико-химического состояния вещества с помощью электронной микроскопии со всем многообразием ее методических подходов посвящено большое количество монографий и оригинальных статей [111].

На рисунке 43 показан снимок образца стали, подвергнутого облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe .

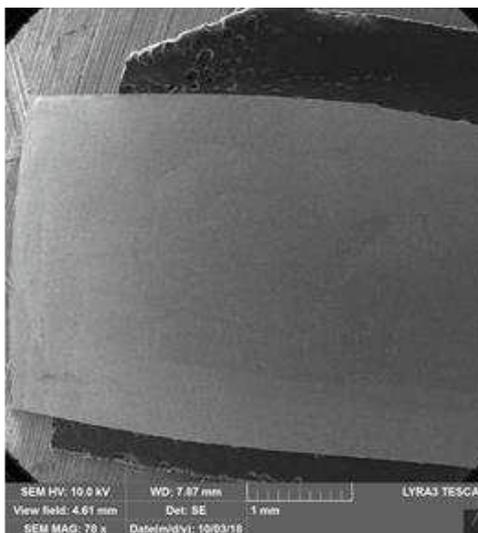


Рисунок 43 – снимок образца стали AISI 304 подвергнутой облучению 1 МэВ ионами ^{57}Fe , размером $1 \times 0,5 \text{ см}^2$

В исходном состоянии во всех случаях структура поверхности фольги стали имеет зеркальный блеск и гладкую поверхность.

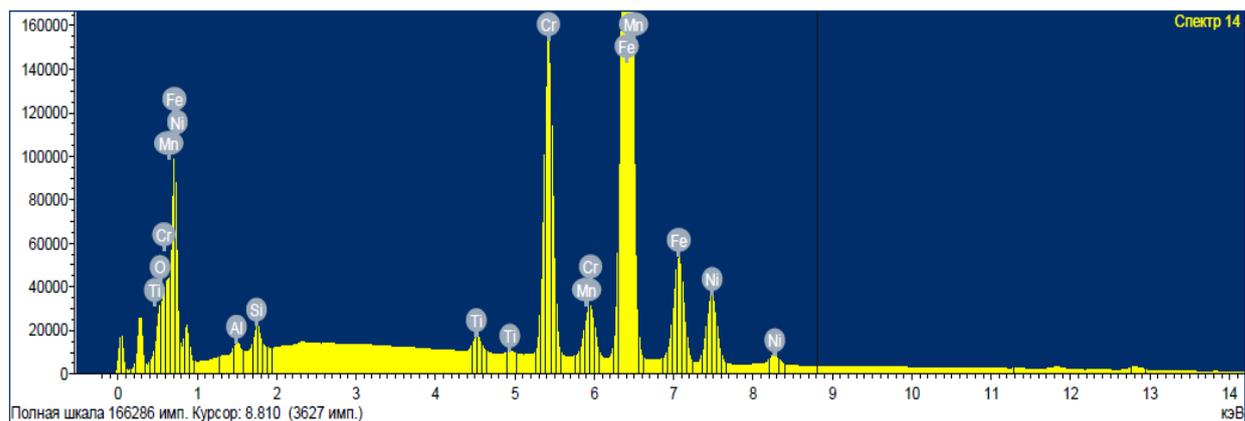


Рисунок 44 – Элементный анализ поверхности фольг стали AISI 304 после облучения

Исследования морфологии поверхности металлических фольг стали AISI 304 показали, что поверхность фольг имеют несовершенства в форме «крупчатости» и каверн образовавшихся в результате высокодозного облучения приповерхностного слоя образца ионами ^{57}Fe . Обработка спектра с помощью растровой электронной микроскопии дала элементный анализ, данные которого приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Элементный состав стали AISI 304 до и после облучения ионами ^{57}Fe

Образец	C, вес. %	Mn, вес. %	Cr, вес. %	Fe, вес. %	Ni, вес. %	Si, вес. %
AISI 304 необл.	0,16	1,83	18,54	53,34	11,08	0,91
AISI 304 обл.	0,21	1,64	21,78	54,74	11,22	0,82

Из таблицы 21 видно, что наблюдается увеличение содержания углерода в облученных образцах, предположительно, за счет его захвата из остаточной атмосферы ионного канала ускорителя. Концентрации железа, никеля и хрома немного возрастают. Такое поведение легирующих элементов, возможно, обусловлено различием их структурно-фазового состояния и повышенной дефектностью облученного слоя.

Эти данные находятся в согласии с мессбуэровскими измерениями. Таким образом, облучение ионами ^{57}Fe создает такой уровень дефектов, который приводит к фазообразованию в приповерхностном слое [107]. Отжиг образцов при температуре 850°C в течение 2 ч приводит к возврату облученных сталей 12X18H10T, AISI 316 и AISI 304 в исходное состояние, т.е. к структуре аустенита (рисунок 31 с, 35 с, 39 с).

Данные полученные электронной микроскопией для необлученных и облученных сталей 12X18H10T, AISI 316 и AISI 304 ионами ^{57}Fe показали, что наблюдается увеличение содержания углерода в облученных образцах, возможно, за счет его небольшого захвата из остаточной атмосферы ионного канала ускорителя. Анализируя все три спектра облученных образцов, можно сделать вывод, чем больше никеля содержится в составе стали, тем меньше она подвергается мартенситным превращениям и тем более устойчива к радиационному воздействию.

В таблицах 19 и 20 приведены мессбауэровские параметры КЭМС спектров нержавеющей сталей до облучения и после. Отличие изомерных сдвигов для данных сталей можно объяснить их различным элементарным составом. Только для стали AISI 316 не наблюдается изменение изомерного сдвига. Сравнив площади мартенситной фазы, можно сделать вывод, что мартенситные превращения идут интенсивнее в стали марки AISI 304, затем в 12X18H10T [112] и наименее слабо проявляются в стали марки AISI 316. В таблице 22 приведены результаты

Таблица 22 – Параметры КЭМС-спектров нержавеющей сталей до облучения ионами ^{57}Fe

Марка стали	Аустенитная фаза			
	I, %	IS, мм/с	QS, мм/с	G, мм/с
12X18H10T	100	-0.104±0.0007	0.064±0.005	0.389±0.011
AISI 316	100	-0.087±0.002	0.065±0.011	0.414±0.026
AISI 304	100	0.127±0.005	0.027±0.005	0.427±0.007

Таблица 23 – Параметры КЭМС-спектров нержавеющей сталей после облучения ионами ^{57}Fe

Марка стали	Аустенитная фаза				Мартенситная фаза	
	I, %	IS, мм/с	QS, мм/с	G, мм/с	I, %	H_{cp} , кЭ
12X18H10T	43.0±1.8	0.116±0.002	0	0.369±0.006	58.0±1.8	256.3±2.0
AISI 316	63.5±3.1	-0.087±0.003	0	0.470±0.040	36.5±3.1	233.86±10.00
AISI 304	18.7±0.9	0.121±0.006	0	0.428±0.023	81.3±0.9	274.63±0.080

В исходном состоянии (таблица 22) все три марки сталей являются аустенитными с достаточно уширенными линиями [113]. Анализируя все три спектра (рисунки 33 б, 37 б, 41 б) облученных образцов сталей, можно сделать вывод, что $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение наименее интенсивно проявляется в стали AISI 316. Этот результат можно объяснить максимальным по сравнению с остальными сталями содержанием никеля. Никель не образует в сталях карбидов. В сталях он является элементом, способствующим образованию и

сохранению аустенита и сдерживающего образование мартенсита. Никель повышает прочностные свойства сталей. В комбинации с хромом и молибденом никель еще больше повышает способность сталей к термическому упрочнению, способствует повышению вязкости и усталостной прочности сталей.

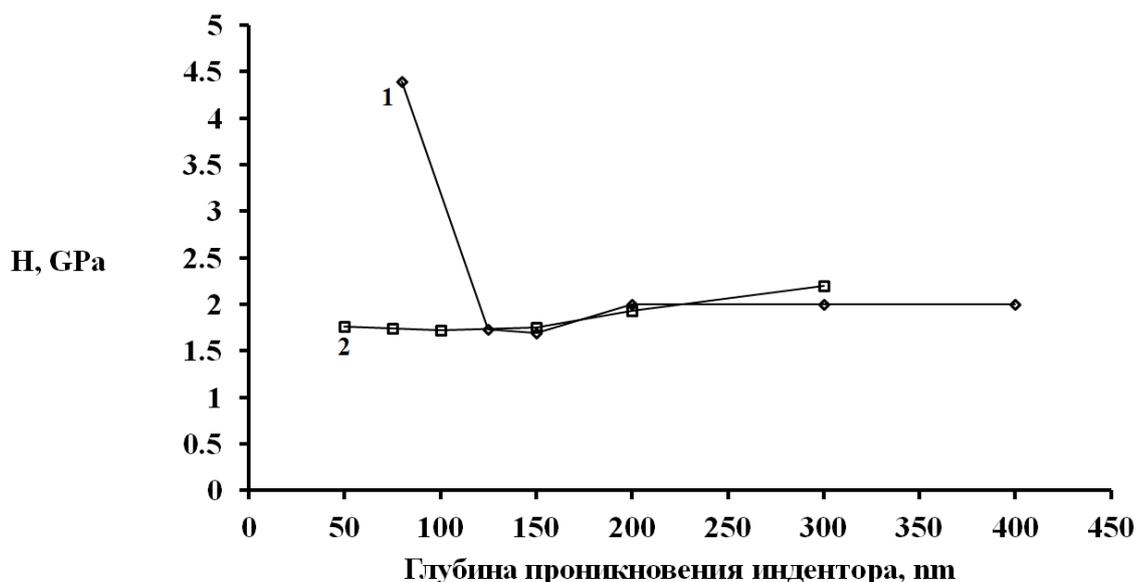
Согласно сложившимся в настоящее время представлениям, мартенситное превращение относится к наиболее распространенным фазовым превращениям 1-го рода в твердом состоянии и подчиняется основным закономерностям фазовых превращений [8, 114, 115].

4.5 Измерение нанотвердости сталей марок 12X18H10T, AISI 316, AISI 304 методом склерометрии

Измерения нанотвердости приповерхностных слоёв сталей марок 12X18H10T, AISI 304, AISI 316 проводили методом склерометрии (царапания) с использованием нанотвердомера «Наноскан-компакт» (Россия) по методике, описанной в [75, 76]. Индентор-алмазная (монокристаллический алмаз) трехгранная пирамида Берковича. Диапазон нагрузок на индентор: 2-100 мН.

Известно, что отличие стали AISI 316 от стали AISI 304 заключается в добавлении 2,5 % молибдена и большем содержании хрома и никеля. Сталь марки AISI 316 считается улучшенным вариантом нержавеющей стали марки AISI 304. Постсоветским аналогом стали AISI 316 является 08X17H13M2. Аналогом стали AISI 304 является сталь марки 08X18H10 [116].

Сталь AISI 316 имеет исходное значение нанотвердости $\sim(2,4\pm 0,3)$ ГПа [118]. На глубине до 40 нм значения твердости могут достигать 4 ГПа, далее по глубине значения нанотвердости снижаются и уже не зависят от глубины (рисунок 45) [76]. Облучение легкими ионами приводит к упрочнению приповерхностных слоев, связанное с образованием дефектов (рисунок 45).



1 – после механической шлифовки, 2 – после химической полировки

Рисунок 45 – Нанотвердость приповерхностных слоев стали 12X18H10T

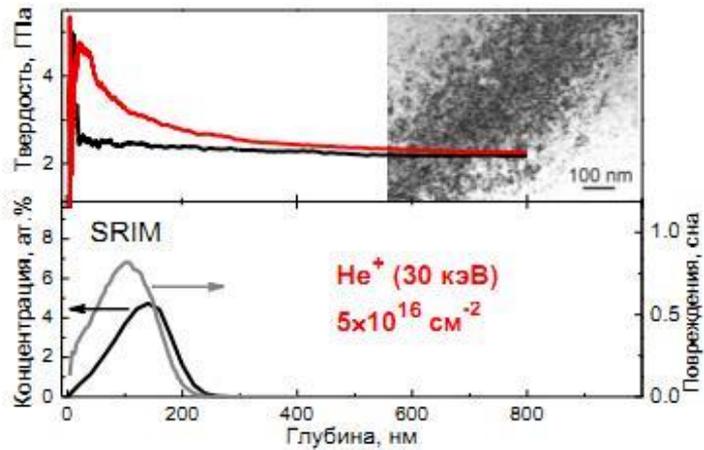


Рис. 6. Твердость стали SS316 исходной (черная) и облученной 30 кэВ He⁺ (красная), микроструктура на глубине 100 нм и расчетные профили дефектов и концентраций

Рисунок 46 – Профили твердости приповерхностных слоев стали AISI 316 [76]

Согласно [117], нанотвердость стали 12X18Н10Т, измеренная методом склерометрии, составляет ~1,55 ГПа. В зависимости от обработки поверхности значение твердости может меняться по глубине (рисунок 43). Сталь AISI 304 имеет близкие к 12X18Н10Т значения нанотвердости-1,5 ГПа [118].

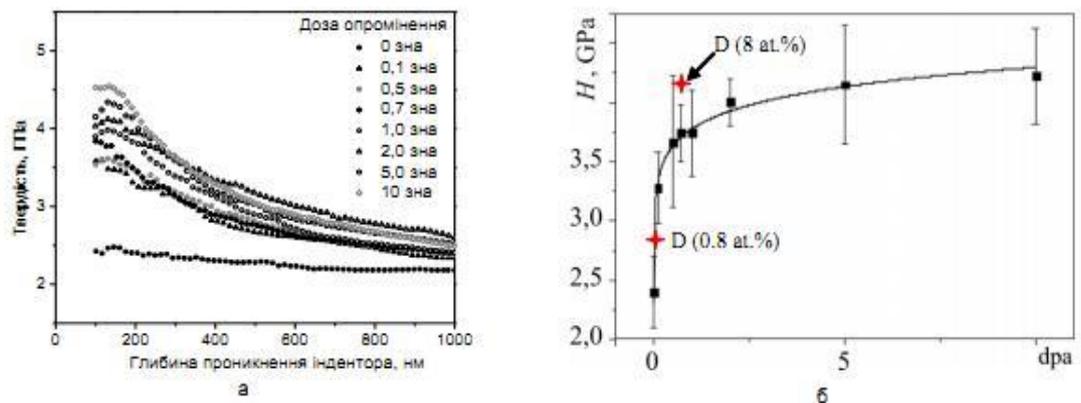
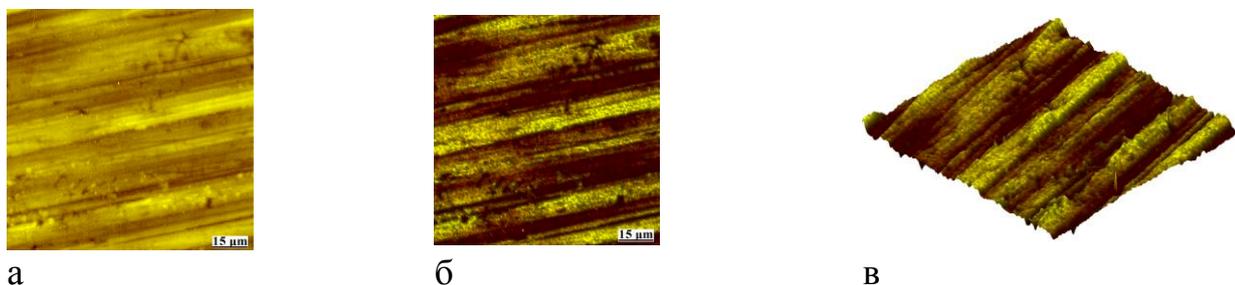


Рис. 3. Профили твердости в стали SS 316 после облучения ионами аргона в интервале доз 0.1-10 сна (а) и зависимость твердости стали от дозы облучения при комнатной температуре (б) (+ - данные по дейтерию)

Рисунок 47 – Упрочнение приповерхностных слоев, связанное с образованием дефектов

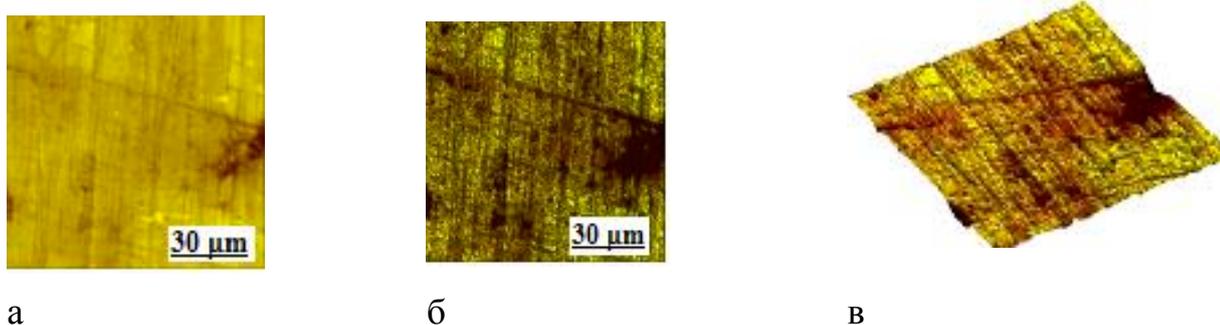
Для выяснения условий фазово – структурной стабильности нержавеющей аустенитных сталей 12X18Н10Т, AISI 304, AISI 316 подвергнутых облучению высокоэнергетическими ионами ⁵⁷Fe на ускорителе УКП-2-1 были исследованы механические свойства, в частности, нанотвердость исходных и облученных сталей.

Поверхность образцов сформирована при механической обработке-прокатке. Характеризуется достаточно большим значением шероховатости (рисунки 48-55, таблица 24). Шероховатость выражена большим количеством царапин глубиной порядка 0,5 мкм и шириной до 1,5 мкм, царапины расположены плотно и имеют общее направление-по направлению прокатки.



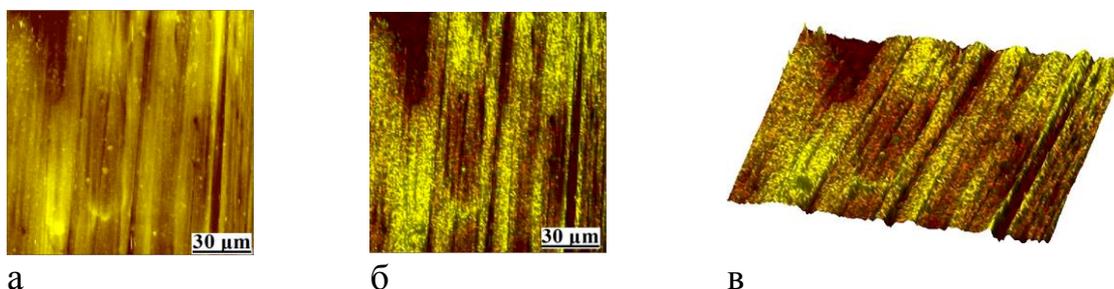
а – оптическое изображение (x2300), б – топография поверхности, в – 3D-изображение (100x100 мкм)

Рисунок 48 – Поверхность стали 12X18H10T в исходном состоянии



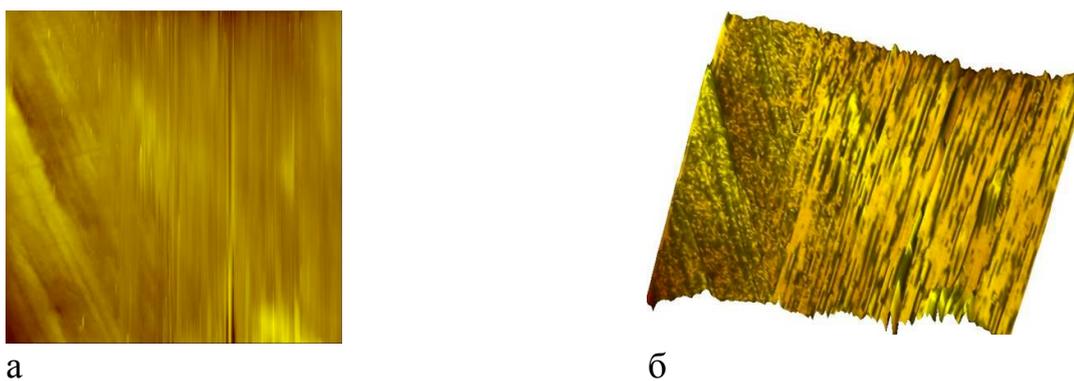
а – оптическое изображение (увеличение x2300), б – топография поверхности, в – 3D-изображение (100x100 мкм)

Рисунок 49 – Поверхность стали 12X18H10T облученный ионами ^{57}Fe



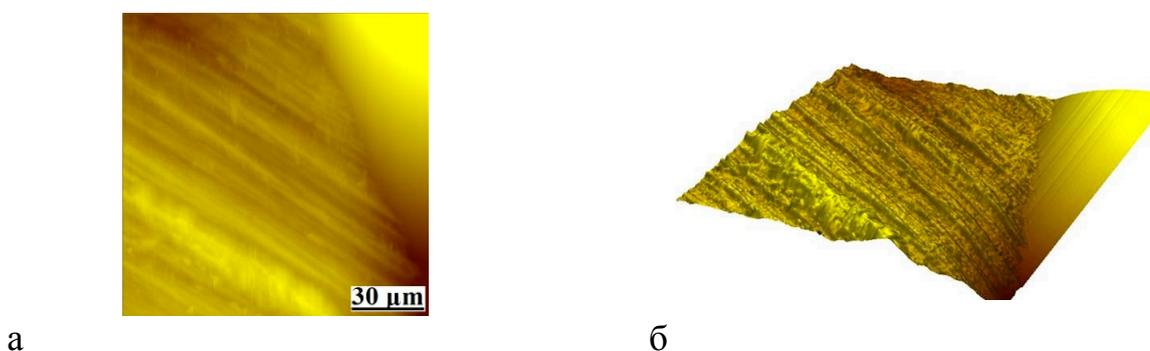
а – оптическое изображение (увеличение x2300), б – топография поверхности, в – 3D-изображение (100x100 мкм)

Рисунок 50 – Поверхность стали AISI 316 в исходном состоянии



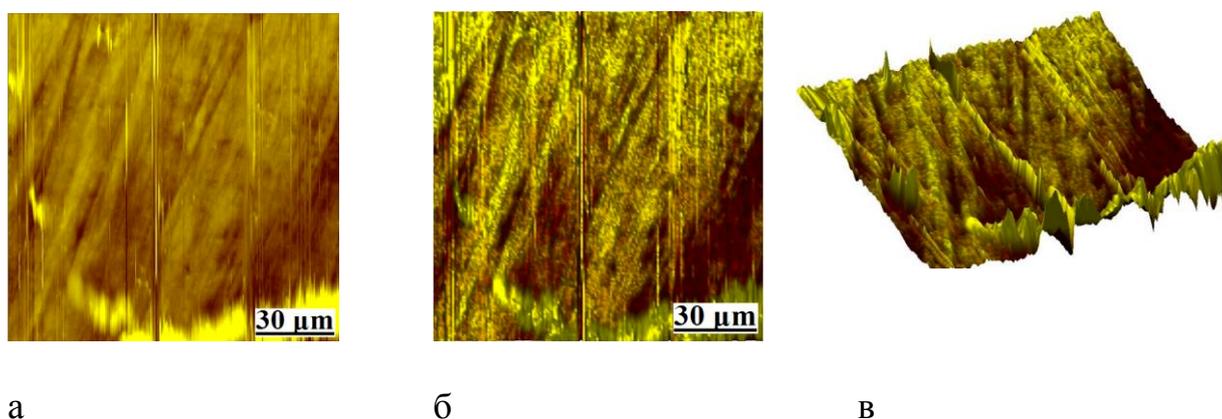
а – оптическое изображение (увеличение $\times 2300$),
 б – 3D-изображение ($100 \times 100 \mu\text{m}$)

Рисунок 51 – Поверхность стали AISI 316 облученный ионами ^{57}Fe



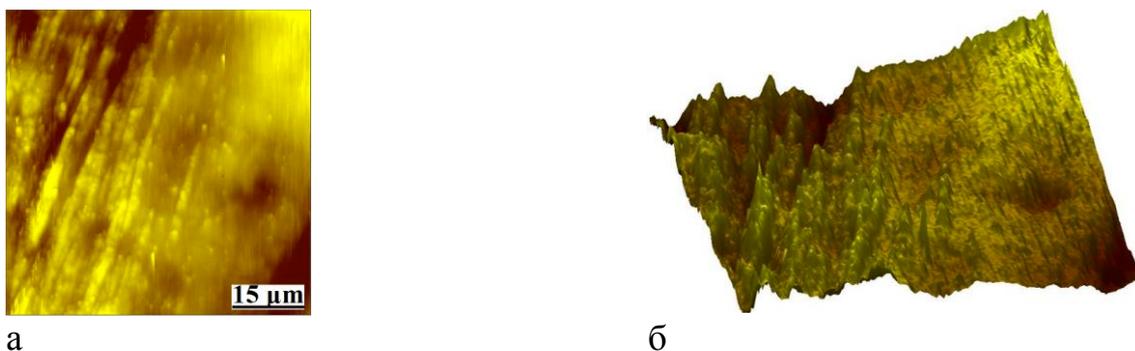
а – оптическое изображение (увеличение $\times 2300$),
 б – 3D-изображение ($100 \times 100 \mu\text{m}$)

Рисунок 52 – Поверхность стали AISI 304 в исходном состоянии



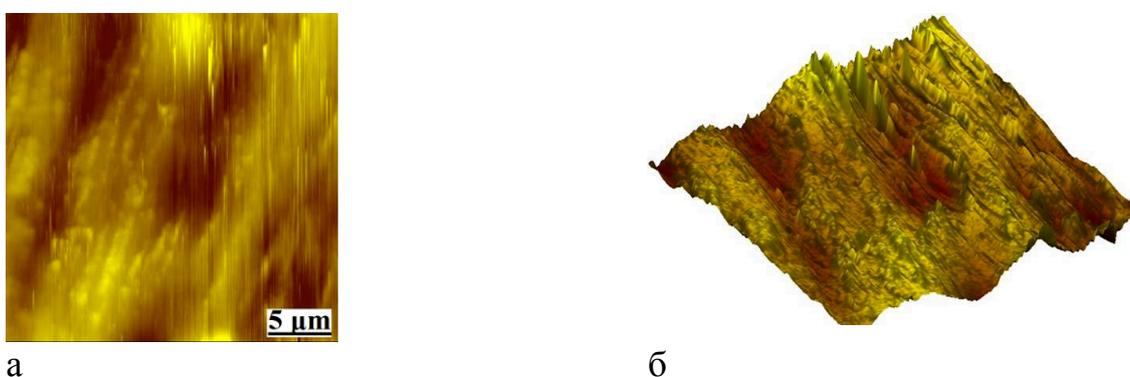
а – оптическое изображение (увеличение $\times 2300$),
 б – топография поверхности, в – 3D-изображение ($100 \times 100 \mu\text{m}$)

Рисунок 53 – Поверхность стали AISI 304 облученный ионами ^{57}Fe



а – оптическое изображение (увеличение $\times 4600$),
б – 3D-изображение ($50 \times 50 \mu\text{m}$)

Рисунок 54 – Поверхность стали AISI 304 облученный ионами ^{57}Fe



а – оптическое изображение (увеличение $\times 9200$),
б – 3D-изображение ($25 \times 25 \mu\text{m}$)

Рисунок 55 – Поверхность стали AISI 304 облученный ионами Fe

Таблица 24 – Среднеарифметическое значение шероховатости образцов аустенитных сталей

Марка стали	12X18H10T		AISI 304		AISI 316	
	исх.	обл.	исх.	обл.	исх.	обл.
Ra, нм	240,79	675,47	349,2	481,43	255,84	541,24

На всех образцах наибольшая погрешность (до 30 %), характерна для значений твердости ближайших к поверхности слоев (с глубиной до 30-40 нм). Высокая шероховатость приводит к низким значениям твердости на глубине

внедрения индентора h до 40 нм. Далее погрешность значений нанотвердости составляет 1-3 %.

Таблица 25 – Значения нанотвердости приповерхностных слоев исследуемых образцов, где h -глубина внедрения индентора, нм; H -твердость, ГПа.

12X18H10T исходный		12X18H10T облученный		AISI 316 исходный		AISI 316 облученный		AISI 304 исходный		AISI 304 облученный	
h , nm	H , ГПа	h , nm	H , ГПа	h , nm	H , ГПа	h , nm	H , ГПа	h , nm	H , ГПа	h , nm	H , ГПа
70	0,83	20	1,19	30	1,3	20	3,49	5	0,8	50	1,1
75	1,06	40	1,27	50	1,6	30	4,07	20	1,05	70	1,6
100	1,00	50	2,74	55	2,03	50	4,08	50	1,07	100	1,5
150	1,14	100	2,52	60	2,59	75	4,21	70	1,27	150	1,44
300	1,11	125	2,51	70	5,51	100	3,86	100	1,31	200	1,4
350	1,3	150	2,39			130	3,56	150	1,42	250	1,59
		200	2,24			150	3,32	200	1,5	300	1,7
		250	2,14			200	3,14	300	1,7		
		300	2,07			250	3,05				
		350	2,08			300	3,00				
		400	2,1								

В таблице 25 приведены численные значения нанотвердости приповерхностных слоев исследуемых образцов. На рисунке 56 показано, что твердость сталей 12X18H10T и AISI 304 имеют близкие значения, и практически не меняются по глубине. Сталь AISI 316 на глубине до 50 нм имеет значения твердости, близкие к 12X18H10T и AISI 304, на большей глубине твердость резко возрастает в ~ 5 раз. Таким образом, можно предположить, что в стали AISI 316 на глубине более 50 нм имеется некий напряженный слой, дальше которого происходит изменение состояния данной стали за счет воздействия самого индентора. По этой причине дальнейшее измерение твердости при выбранной методике затруднено. Измеренные значения нанотвердости исследуемых образцов коррелируют с литературными данными [117, 118, 119].

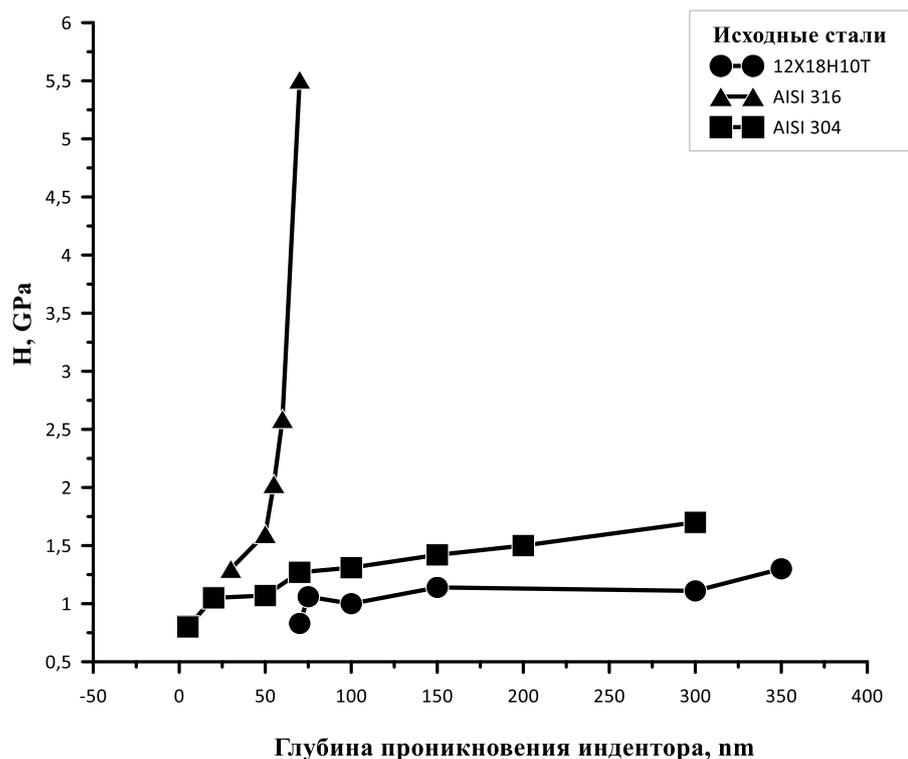


Рисунок 56 – Профили твердости исследуемых образцов до облучения

Облучение образцов приводит к упрочнению всех марок сталей (рисунок 56). При этом в меньшей степени изменились значения нанотвердости стали AISI 304 (таблица 25). Небольшой радиационно-упрочненный слой находится на расстоянии от 50 до 100 нм от поверхности. Его твердость возросла на ~30 %. В то же время упрочнение за счет облучения стали 12X18H10T достигает около ~60 %. Хотя самый верхний слой этой стали имеет заниженные значения твердости. Примерно такой же порядок упрочнения характерен для стали AISI 316 (таблица 25).

В облученной стали AISI 316 (рисунки 55, 56) регистрируется упрочнение верхнего приповерхностного слоя глубиной до 50 нм. Его твердость увеличилась в ~1,8 раза. Следующим радиационным эффектом стало разупрочнение на ~20 % напряженного слоя, расположенного на глубине от 50 до 100 нм. На расстоянии более 100 нм идет снижение твердости до исходных значений, указанных в [119], что в определенной степени указывает на глубину распространения структурных дефектов, обусловивших радиационный наклеп.

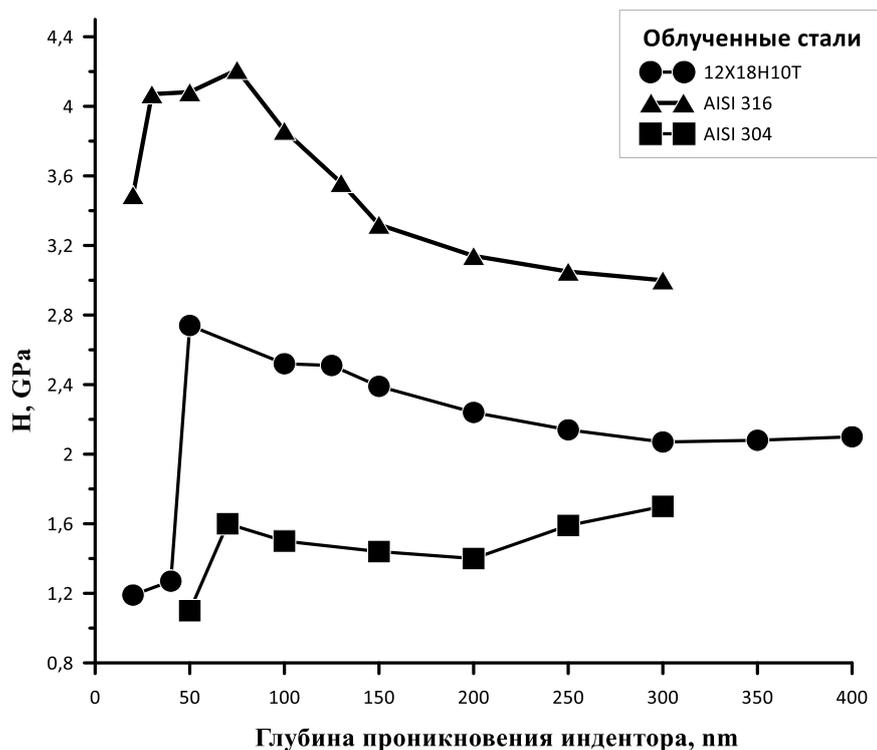


Рисунок 57 – Профили твердости исследуемых образцов после облучения

Анализ полученных результатов показывает, что имеются существенные различия в характере упрочнения исследуемых сталей и способности к радиационному наклепу. Определяющую роль в этом процессе отводится их фазовому и элементному составу. Прежде всего, основному гамма стабилизирующему элементу – никелю, который контролирует $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, количество и состояние образующегося «мартенсита напряжения». Дополнительное легирование стали AISI 316 молибденом также выделяет ее по сравнению со сталями 12X18H10T и AISI 304. В то же время определяющим фактором стабильности и работоспособности аустенитных сталей всех марок при эксплуатации является их способность к минимизации количества дефектного «мартенсита напряжения» при температурах, близких к рабочим температурам активной зоны реактора.

Выводы по разделу 4

– Выполнены расчеты дозы облучения с помощью программы SRIM – 2008 [5], которые позволили оценить степень воздействия ионного пучка на кристаллические решетки облучаемых материалов. После облучения нержавеющей стали ионами железа с энергией 1 МэВ и флюенсом 5×10^{16} ион/см² доза облучения составила 200 сна (смещений на атом), а проективный пробег – около 350 нм, это означает предельно сильное воздействие облучения на поверхность образцов, более высокое, чем при радиоактивном распаде за это же время эксплуатации;

– Методами РСА, РЭМ исследованы образцы сталей 12Х18Н10Т, AISI 316 и AISI 304 до и после облучения ионами ⁵⁷Fe. Рентгенодифракционный анализ облученных сталей трех марок показал, что на дифрактограмме присутствуют как рефлексы исходного γ -фазы аустенита, так и рефлексы, характерные для объемоцентрированной магнитной α -фазы [120], мартенсита [120,121]. Эти данные находятся в согласии с мессбауэровскими измерениями;

– Обнаружено, что количество образовавшегося в результате инициированного облучением $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения «мартенсита напряжений», зависит от концентрации основного гамма стабилизирующего элемента никеля, а именно: чем его больше, тем в меньшей степени реализуется мартенситное превращение. При этом стабильность структуры, надежность и работоспособность сталей определяется их способностью к восстановлению исходной структуры и, соответственно, уменьшению доли дефектного «мартенсита напряжения» при эксплуатации в реакторе;

– Показано, что облучение ионами ⁵⁷Fe приводит к изменению элементного состава сталей в приповерхностных областях опытных образцов, при этом в меньшей степени изменяются концентрации более тяжелых элементов-молибдена и никеля, и в большей степени-хрома, имеющего минимальный размер атома, а, следовательно, повышенную диффузионную подвижность, а также железа, имплантируемого в кристаллическую решетку соответствующим облучением.

– Нанотвердость сталей 12Х18Н10Т и AISI 304 в исходном состоянии имеют близкие значения, и практически не меняются по глубине. Сталь AISI 316 на глубине до 50 нм имеет значения твердости, близкие к 12Х18Н10Т и AISI 304, на большей глубине твердость резко возрастает в ~5 раз. Таким образом, можно предположить, что в стали AISI 316 на глубине более 50 нм имеется некий напряженный слой, что может быть связано с наличием в ней дополнительного легирующего элемента – молибдена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Одной из значимых задач разработки и исследования радиационно-стойких материалов является поиск эффективных и безопасных методов облучения, при которых отсутствует наведенная радиоактивность, типичная для материалов, отработанных в активной зоне реактора. Методов, которые позволяют варьировать условия облучения и позволяют заметно сократить длительность облучения. В качестве альтернативных методов моделирования радиационных повреждений широко используются имитационные испытания с использованием высокодозных потоков ионов тяжелых металлов, в частности, ионов ^{57}Fe . По своему повреждающему действию на облучаемый материал они превосходят нейтроны, что позволяет сократить время облучения до необходимой дозы в несколько раз. Выбор эффекта Мессбауэра обусловлен его возможностями создания и оценки повреждений кристаллической решетки имплантированными атомами железа.

На основании проведенных экспериментов и расчетов делается вывод о том, что предложенный имитационный метод облучения ионами ^{57}Fe позволяет моделировать (создавать) радиационные повреждения того же типа, что и ядерном распаде. Кроме того, имеется возможность контролировать процессы взаимодействия в системе «имплантированный атом→облучаемый материал» на уровне кристаллических решеток с изменением их структурно-ориентационного строения, элементного или фазового состава.

В результате проведенных исследований, получены следующие наиболее важные результаты, отражающие научную новизну и практическую значимость:

– показано (программа SRIM-2008), что образующиеся дефекты аналогичны дефектам, возникающим при радиоактивном распаде. При этом количество вакансий, общее число смещенных атомов и средняя величина смещений на один атом в тантале выше, чем в молибдене-18100 вак./ион, $9,0 \times 10^{20}$ смещенных атомов, сна 270 и 14360 вак./ион, $7,2 \times 10^{20}$ и сна 190, соответственно. Такой характер зависимости обусловлен большим размером атома тантала $r_{\text{Ta}}=149$ пм, у молибдена $r_{\text{Mo}}=139$ пм а, следовательно, большим свободным объемом кристаллической решетки и большими возможностями для смещения атомов тантала по сравнению с атомами молибдена;

– установлено, что при уровне смещений на атом сна >200 фронт распространения высокодозного потока ионов ^{57}Fe вглубь молибдена и тантала описывается не монотонной зависимостью, а имеет максимум концентрации внедренных атомов на определенной глубине, зависящей от плотности обоих металлов. При этом, чем плотнее металл (тантал $d = 16,65$ г/см³; молибден $d=10,2$ г/см³), тем на меньшую глубину проникают в него ионы железа (проективный пробег тантала равен 270 нм, а молибдена-310 нм);

– получено, что мессбауэровские спектры молибдена и тантала в облученном состоянии содержат два типа подспектров. Синглетный и дублетный компоненты характеризуют, соответственно, симметричные и низко симметричные позиции атомов железа в кристаллической решетке обоих металлов. Симметричный синглетный вклад обусловлен образованием твердого раствора замещения и твердого раствора внедрения ионов железа в кристаллические решетки молибдена и тантала, соответственно. Низко симметричный дублетный вклад связан с образованием дефектных позиций с участием межузельных смещенных атомов и вакансий;

– обнаружено, что в результате облучения происходит изменение размерных характеристик (параметра) кристаллической решетки молибдена и тантала и сильное почти в 2-3 раза уменьшение размера зерна по сравнению с необлученными образцами. В молибдене с 957 \AA до 590 \AA , т.е. на (38 %), в тантале с 616 \AA до 282 \AA (54 %). Такая ситуация возможна при развитии рекристаллизационных процессов по типу первичной рекристаллизации в условиях локального нагрева и сильно напряженно-деформированного состояния за счет имплантированных в кристаллическую решетку обоих металлов высокоэнергетических ионов железа;

– получено, что мессбауэровские спектры хромоникелевых сталей 12X18H10T, AISI 316 и AISI 304 аустенитного класса в необлученном состоянии представляет собой одиночную несколько уширенную линию аустенита симметричной позиции. После облучения в спектре наряду с «синглетной» линией аустенита регистрируется сильно расширенный «секстет». Его появление связано с возникновением сверхтонкого магнитного поля, характерного для магнито-упорядоченной ОЦК структуры. Большой разброс экспериментальных точек свидетельствует об образовании дефектного «мартенсита напряжения» за счет деформации кристаллической решетки внедренными ионами железа;

– установлено, что количество образовавшегося мартенсита определяется содержанием основного гамма-стабилизирующего элемента-никеля: в стали 12X18H10T после облучения наблюдалось образование 57% мартенсита, в стали AISI 316 образование 36% мартенсита и в стали AISI 304 81% мартенсита. Показано, что дефектность мартенсита наиболее сильно проявляется для стали AISI 304, в которой содержание никеля минимально. Эта дефектность не устраняется даже после высокотемпературного отжига при температурах, близких к рабочей температуре активной зоны реактора. В остальных случаях происходит практически полное восстановление исходного структурно – фазового состояния, что положительным образом сказывается на их надежности и работоспособности при эксплуатации.

– показано, что в облученном состоянии все исследованные стали претерпевают радиационный наклеп, степень которого оценивалась по величине нанотвердости. При этом максимально радиационно-упрочненный слой наблюдается на глубине от 50 до 100 нм. Для стали 12X18H10T нанотвердость увеличилась на 35 %, для AISI 304-21 % и для AISI 316-24 %,

что в полной мере характеризует радиационную стойкость и стабильность их свойств при высокодозном облучении. Из-за существования прямой связи между степенью упрочнения конструкционных материалов и их склонностью к охрупчиванию более предпочтительным является использование высоко никелевых аустенитных сталей типа AISI 316.

Оценка полноты решения поставленных задач.

Анализ полученных результатов показывает, что все поставленные в работе задачи, решены полностью:

– изготовлены опытные образцы чистых металлов и сталей трех марок 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 в виде тонких фольг размером (10x10x0,03) мм³ с оптимальной толщиной для мессбауэровских исследований. Проведено облучение всех образцов ионами ⁵⁷Fe энергией 1 МэВ и дозой 5x10¹⁶ ион/см² на электростатическом перезарядном ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1;

– рассчитаны по программе SRIM-2008 основные характеристики взаимодействия имплантированных ионов ⁵⁷Fe (проективный пробег, число образовавшихся вакансий, параметр сна) и методом EXAFS спектроскопии определено их структурно-ориентационное распределение в кристаллических решетках обоих металлов;

– получены мессбауэровские спектры молибдена и тантала, состоящие из подспектров уширенного синглета-характеризующего регулярные позиции ионов ⁵⁷Fe в кристаллической решетке молибдена и тантала, и дублета – соответствующего дефектным позициям атомов железа. Обнаружено значительное измельчение зерна (областей когерентного рассеяния) в облученных образцах. Рентгенографические данные указывают о развитии рекристаллизационных процессов по типу первичной рекристаллизации инициируемой облучением. На электронографических снимках в облученных образцах фиксируется каверны и поры;

– получены мессбауэровские спектры всех марок сталей 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316, имеющие сложное строение, состоящие из монопика – исходного упорядоченного аустенита и дефектного секстета – «мартенсита напряжения», количество которого лимитируется содержанием никеля. Рентгенографические исследования всех марок сталей показали, что облучение ионами ⁵⁷Fe инициирует $\gamma \rightarrow \alpha$ структурно-фазовый переход. Методом электронографического анализа показано, что на поверхности облученных образцов регистрируются радиационные повреждения в виде пор и каверн;

– измерена нанотвердость поверхностного слоя сталей 12X18H10T, AISI 304 и AISI 316 методом склерометрии до и после облучения ионами ⁵⁷Fe. Установлено, что все стали претерпели радиационный наклеп, максимум которого наблюдается у стали AISI 316, содержащей наибольшее количество никеля и дополнительный легирующий элемент – молибден.

Опубликованные по теме диссертации научные работы в полной мере отражают основное содержание диссертационного исследования и

соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Список публикаций по теме диссертации представлен в Приложении А.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

Молибден и тантал могут использоваться в качестве элементов трубопровода для металлических теплоносителей в первом контуре реактора из-за образования высокодисперсной структуры, которая эффективно сопротивляется коррозионному разрушению. Поскольку стали аустенитного класса с повышенным содержанием γ -стабилизирующего никеля более устойчивы к радиационным повреждениям, вызываемым высокодозным облучением, они имеют неоспоримое преимущество. В качестве дополнительного легирующего элемента целесообразно использование молибдена, как показано на примере стали AISI 316.

Оценка технико – экономической эффективности внедрения

Предложенная методика позволяет существенно сократить время ресурсных испытаний от нескольких лет до десятков часов, снизить продолжительность наработки необходимой дозы облучения, уменьшить затраты на приобретение средств защиты и соблюдение правил техники безопасности при работе с материалами, облученными в атомном реакторе. Моделирование высокодозного облучения относится к неразрушающим методам контроля и испытания, является безопасным для исследователя и позволяет повторное использование образцов, что в целом приводит к значительному сокращению затрат на проведение научных исследований в области радиационного материаловедения.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Проведенный обзор и сравнительный анализ литературных источников о моделировании процессов радиационных повреждений в облученных материалах, показывает их эффективность и безопасность. Полученные в работе и опубликованные в периодической печати материалы подтверждают, что диссертационная работа «Моделирование высокодозных радиационных повреждений конструкционных реакторных материалов зондовыми мессбауэровскими атомами» в теоретическом и экспериментальном плане соответствует современному научно-техническому уровню прогнозирования поведения реакторных материалов в условиях высокодозного облучения. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с опубликованными в открытой печати работами, не противоречат им и имеют определенную новизну.

При выполнении диссертационной работы были получены **новые научные результаты:**

– изготовлены и облучены высокодозным потоком мессбауэровских атомов железа ^{57}Fe фольги чистых металлов (молибден, тантал) и аустенитных

сталей разных марок 12X18H10T, AISI 316 и AISI 304 на ускорителе тяжелых ионов;

– получены мессбауровские спектры и рассчитаны основные характеристики взаимодействия имплантированных ионов железа с кристаллическими решетками молибдена, тантала и аустенитных сталей разных марок. Определены количественные соотношения между образующимися радиационными дефектами и инициированными облучением новыми фазами;

– впервые определена структурно-ориентационная локализация имплантированных ионов железа и тип образующихся твердых растворов-замещения в молибдене и внедрения в тантале. Впервые установлено, что этот процесс сопровождается сильным измельчением зерна по типу первичной рекристаллизации, инициируемой облучением;

– установлено, что при имплантировании (внедрении) ионов железа в кристаллические решетки трех марок аустенитных сталей развивается инициируемое облучением $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение с образованием дефектного «мартенсита напряжения», устойчивость и количество которого лимитируется содержанием никеля;

– показано (по величине нанотвердости), что все исследованные стали претерпевают радиационный наклеп, который при температурах отжига, близких к рабочим температурам активной зоны реактора, в сталях с повышенным содержанием никеля практически полностью снимается, чем обеспечивается более высокая стабильность их эксплуатационных свойств;

Из результатов выполненного исследования следует, что облучение высокодозным потоком ионов ^{57}Fe с энергией 1 МэВ позволяет создавать (моделировать) в реакторных материалах радиационные повреждения того же типа, что образуются при радиоактивном распаде в атомных реакторах. Кроме того имплантированные ионы ^{57}Fe инициируют структурно-фазовые превращения, из-за сильнейшей деформации кристаллических решеток. При высокотемпературном нагреве до рабочих температур, близких к температуре рекристаллизации, большинство дефектов устраняется (отжигается), происходит полный или частичный возврат строения и свойств реакторных материалов в исходное состояние, что обеспечивает стабильность их эксплуатационных характеристик, надежность и работоспособность.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бородин О.В., Брык В.В., Воеводин В.Н., Кальченко А.С., Куприянова Ю.Э., Мельниченко В.В., Неклюдов И.М., Пермяков А.В. Радиационное набухание ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и НТ-9 при облучении металлическими ионами до сверхвысоких доз// Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.–2011.– №2.– С.10-15.
2. Зеленский В.Ф., Казачковский О.Д., Решетников Ф.Т., Цыканов В.А. Физические проблемы радиационного материаловедения. //Вопросы атомной науки и техники, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.–1981.– вып. 4(18).– С.3-18.
3. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В., Рыбалко В.Ф. Поверхностные эффекты при облучении. //Вопросы атомной науки и техники, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.– 1981.– вып. 4(18).– С.35-48.
4. Неклюдов И.М., Матвиенко Б.В. Об использовании источников нейтронов и ускорителей заряженных частиц в исследованиях по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению в научных центрах США //Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.– 1980.–№ 2.-С.92-105.
5. Wang P., Thompson D.A., Smeltzer W.W. // Nucl. Instr. Meth.– 1985.– Vol. 7/8 B.– P. 97-102.
6. Голанд А. Современное изучение точечных дефектов в металлах. Избранные вопросы. – В кн.: Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1979.–С.243-389.
7. Вертхейм Г., Хаусман А., Зандер В. Электронная структура точечных дефектов. – М.: Атомиздат, 1977.–205 с.
8. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах.– М.: Мир, 1971.– 367 с.
9. Brice D.K. // In book: Application of Ion Beams to Materials/ Ed. Carter., Colligon J.S., Grant W.A.– London: Inst. Phys. 1976.– P.334-342.
10. Sood D.K. //Physics Lett.– 1978.– Vol.68 A.– P. 469-470.
11. Мишин О.В., Зарипова Р.Г., Герцман В.Ю., Алябьев В.М. Влияние вида рекристаллизации на структуру, статистику границ зерен и свойства нержавеющей стали 12Х18Н10Т. // Физика металлов и металловедение.– 1993.– Т.76, №1.– С.159-169.
12. Ещенко Р.Н., Демчук К.М., Мартемьянов А.Н., Чарикова Н.И. Исследование фазовых превращений в аустенитной стали Х18Н10Т под давлением. // Физика металлов и металловедение.– 1985.– Т.59, №5.– С.957-963.
13. Кислицин С.Б., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н., Сатпаев Д.А., Тулеушев Ю.Ж. Блистеринг и $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращения при отжиге стали 12Х18Н10Т, облученной низкоэнергетическими альфа-частицами// Вопросы

- атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.–2013.– №2.–С.17-22.
14. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Ядерно-физическое материаловедение сталей // Вестник Харьковского университета. Сер. физическая.– 2009, № 845.–С.39-61.
15. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П. и др. Мессбауэровское исследование фазовых превращений в аустенитных сталях при термомеханической обработке // Матер. междунар. науч. конф. «Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении».– Ижевск, 1989.–С.14.
16. Колосков В.М., Козлов А.В., Семенкин В.А., Мильдер О.Б., Портных И.А. Мессбауэровское исследование конструкционной стали ОХ16Н15М3Т1 после нейтронного облучения // Физика металлов и материаловедение.– 2004.– Т. 97, №3.– С. 39-46.
17. Сагарадзе В.В., Колосков В.М., Шабашов В.А., Лапина Т.М., Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Пархоменко В.Д. Растворение интерметаллидов в каскадах смещения при нейтронном облучении дисперсно-твердеющих сплавов// Письма в ЖТФ.– 2001.– Т.27.– вып.6.–С. 26-33.
18. Johnson E., Wohlenberg T., Grant W.A. // Phase Transitions.–1979.– Vol.1.– P.23-27.
19. Al-Tamimi Z.Y.A., Grant W.A., Carter G. //Nucl. Instr. Meth.–1983.– Vol. 209/210.– P.363-368.
20. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Курильчик Е.В. и др. // В кн.: Труды 12-го Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами.– М.: МГУ.– 1983.– С. 173-175.
21. Hayashi N., Takahashi T. // Appl. Phys. Lett.– 1982.–Vol.41, № 11.– P.1100-1101.
22. Vardiman R.G., Singer I.L. // Materials Lett.–1983.– Vol.2, № 2.– P.150-154.
23. Hirayama T., Ogirima M. Influence of deformation temperature on martensitic transformations of Fe-Cr-Ni stainless steel. // J. Jap. Inst. Metals.– 1970.– Vol.34, №8.– P.826-829.
24. Висков А.С., Крылов В.Д. Рентгенографическое исследование кинетики обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в стали X18H10T. // Известия АН СССР. Металлы.– 1974, №3.– С.173-177.
25. Mössbauer R.L., Kern resonanz Fluoreszens von gamma-strahlung in Ir-191. // Z. Phys.– 1958.– Bd151.– H2.– P.124-133.
26. Эффект Мессбауэра. Сборник статей/ под ред. Ю.Кагана.– М.: ИЛ, 1962.– 444 с.
27. Бугаев С.П., Искольдский А.М., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Электронно – оптическое наблюдение инициирования и развития импульсного пробоя короткого вакуумного промежутка. // ЖТФ. – 1967. – Т. 37 б, №12. – С. 2206.
28. Сильноточные импульсные электронные пучки и технологии/ под. ред. Г.А. Месяца.- Новосибирск: Наука, 1983.–168 с.
29. Источники заряженных частиц с плазменным эмиттером/ под ред. П.М. Щанина Екатеринбург, Наука, 1993.–145 с.

30. Koval N.M., Oks E.M, Schanin P.M. et.al. Broad beam electron sources with plasma cathodes// Nucl. Instr. And Methods Phys. Res.–1992.–Vol.A321.– P.417.
31. Thompson D.A, High Density Cascade Effects. //Radiation Effects. Deffects Solids.–1981.–Vol. 56.– P.105-150.
32. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация/ пер. с англ. под ред. Гусевой М.И. М.: Наука, 1983.–360 с.
33. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987.–184 с.
34. Didenko A.N., Rjabchikov A.I., Isaev G.P. et. al. Dislocation Structures in Near-surface Layers of Pure Metals Formed by Ion Implantation// Mater. Sci. Eng.–1989.– Vol. A115.– P. 337.
35. Kreindel Yu.E., Ovchinnikov V.V. Structural Transformations and Long-Range Effects in Alloys Caused by Gas Ion Bombardment// Vacuum.–1990.–Vol.42, №1/2.– P.81.
36. Zhukov V.P., Demidov A.V., Uspenskii M.N. On the Mössbauer effect probability change in irradiated materials// Phys. Stat. Sol.–1986.–Vol.B136, №2.– P.K91.
37. Sawicka B.D. et. Al. Hyperfine interactions of iron implanted in to aluminium// Hyperfine Interact.–1978.–Vol.5, №2.– P.147.
38. Камзин А.С., Григорьев Л.А., Исследования свойств поверхностных слоев и объема кристалла методами мессбауэровской спектроскопии// Письма в ЖТФ.– 1990.– Т.16.– вып.16.–С.38.
39. Menningen M., Sielemann R., Vogl G. et. Al. Atomic jump processes in metallic systems: in-beam Mössbauer studies// Hyperfine Interact.–1987.–Vol. 35, №1-4.– P.807.
40. Lewis S.J., Flinn P.A. Disappearance of quadrupole splitting of the Mössbauer resonance in iron – carbon austenite at elevated temperatures// Phys. Stat. Sol.–1968.– Vol.26, №1.–P.K51.
41. Schwalbach P., Laubach S., Hartick M. et. al. Diffusion and isomer shift of interstitial iron in silicon observed via in-beam Mössbauer spectroscopy// Phys. Rev. Lett.–1990.– Vol.64, №11.– P.1274.
42. Prasad K.G. Mössbauer studies of ^{57}Co implanted along $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ axes of Al// Hyperfine Interact.–1987.– Vol.34, №1-4.– P.197.
43. Али-Заде И.И., Биннатов К.Г., Грузин П.Л. и др. Мессбауэровское исследование сплавов Cu-Fe, полученных сильноточной имплантацией ионов железа/ Изв. Ан СССР. Сер. Физическая.–1986.–Т.50, №12.– С.2304.
44. Zhang Guilin, Liu Lianfan, Zhou Weinan et. al. A Mössbauer study of ^{57}Fe implanted in Cu (1). The thermal dynamics of iron ion impurity// Nucl. Tech.–1986, №12, Vol.1-5.– P.10.
45. Reuther H. CEMS study of the structure and the annealing behavior of aluminium implanted iron// Nucl. Instrum. and Meth. Phys.Res. B.–1991.–Vol.53, №2.–P.167.

46. Богданов В.В., Быков В.Н., Закуркин В.В., Ключко Г.Г. Исследование высокотемпературных стадий отжига дефектов в облученном молибдене методом мессбаэровской спектроскопии// *Металлофизика*. – 1988. – Т.10, №2. – С.112.
47. Johnson E., Johansen A., Sarholt-Kristensen L. et.al. Mössbauer and TEM study of martensitic transformations in ion implanted 17/7 stainless steel// *Nucl. Instrum. and Meth. Phys.Res.*–1987.–Vol. B19-20, №1.– P.171.
48. Sinha A.K., Buckley R.A., Hume-Rothery W.// *J. Iron Steel Inst. London*. 1976.– Vol.205.– P.191-195
49. Alberry P.J., Haworth C.W.// *Met.Sci.*–1975.–Vol.9.– P.140.
50. Heijwegen C.P., Rieck G.D.// *J. Less-Common Met.* – 1974. – Vol.37. – P.115-121.
51. Higgins J. Wilkes P.//*Philos. Mag.*–1972.– Vol.25.– P.599-623.
52. Kichner G., Harvig H., Uhrenius B.// *Metal Trans.*–1973.–Vol.4.– P.1059-1067.
53. Hawkins D.T., Hiltgren R. // *Constitution of Binary Alloys. Metal Handbook*. Ohio: Am. Soc. Met., Metals Park.–1973.– Vol.8.–P. 265-269.
54. Brewer L., Lamoreaux R.H.// *Atomic Energy Review. Special Issue №7 Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*. Vienna: International Atomic Energy Agency.–1980.– P.244-249.
55. Fernandez A.//*Bull Alloy Phase Diagrams.*–1982.– Vol.3, №3.– P.359-367
56. Ueshima Y., Ichise E., Mori T.// *Testu to Hagane. (J. Iro St. Inst. Jap.)*.–1979.– Vol.65, №11.–P.118-126
57. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник/ под ред. Н.П. Лякишева М.: Машиностроение, 1997.– 1024с.
58. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа./ О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Metallurgia, 1986.– 440 с.
59. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа:пер. с англ. / под ред. Л.А. Петровой.– М.: Metallurgia, 1985.– 183с.
60. Архангельская О.В., Куприна В.В., Полконина О.Ф. // *Диаграммы состояния в материаловедении: Сб. статей*. Киев: Наумова Думка, 1984.– С.106-111.
61. Swartzendruber L.J., Paul E. // *Bull Alloy Phase Diagrams.*–1986.– Vol.7, №3.– P.254-259.
62. Fischer W.A., Lorenz K., Fabritius H., Schlegel D.// *Arch. Eisenhüttenwes.*– 1970.–Bd.41, №5.–P.489-498.
63. Raman A.// *trans. Indian Inst. Met.*–1966.–Vol.19.–P.202-205.
64. Abrahamson E.P., Lopata S.L. // *Trans. AJME.*–1966.–Vol.236, №1.–P.76-87.
65. <http://www.srim.org> (дата обращения 10.06.2019)
66. Manakova I.A., Bedelbekova K.A., Vereshchak M.F., Kireyev A.V., Ozernoy A.N. Ion-induced martensitic transformation in austenitic stainless steel CF8 // *International conference on the applications of the Mössbauer effect. Conference programme.*– Saint-Petersburg, 2017. – P. 205.

67. Шоканов А.К., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н., Тлеубергенов Ж.К., Бедельбекова К.А., Яскевич В.И. Мессбауэровские исследования карбидов железа, сформированных термовакuumным напылением/ Book of Abstracts: XV Mössbauer spectroscopy and applications.– Sochi, 2018.–P.108.
68. Shokanov A.K., Vereshchak M.F., Manakova I.A., Ozernoy A.N., Tleubergenov Zh.K., Bedelbekova K.A., Yaskevich V.I. Mössbauer study of iron carbides formed by thermal vacuum deposition.// Crystallography reports.–2020.–Vol.65, №3.–P.375-378
69. А.К. Шоканов, М.Ф. Верещак, И.А. Манакова, А.Н. Озерной, Ж.К. Тлеубергенов, Бедельбекова К.А., В.И. Яскевич Мессбауэровские исследования карбидов железа, сформированных термовакuumным напылением // Кристаллография.- Т.65, №3.- 2020.- С.375-378
70. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / под ред. В.И. Гольданского и Р. Гербера. – М.: Мир, 1970.–502с.
71. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. – М.: Мир, 1966.–172с.
72. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – М.: Наука, 1969.–408с.
73. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем.–Алматы, 2000.– 430с.
74. Зыкин М.А., Зубавичус Я.В. EXAFS и HANES – спектроскопия. Методическая разработка. – М., МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах.– 2011.– 51с.
75. Ghyngazov, S., Poltavtseva, V., Larionov, A., Satpaev, D. Features of changes in the structure and properties of titanium nickelide irradiated with MeV xenon ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.–2020.–Vol. 464.–P. 23-27.
76. А. Усеинов, К. Кравчук, А. Русаков, И. Маслеников, И. Красногоров. Методы автоматизации измерений механических свойств в нанотвердомерах семейства «НаноСкан» // Наноиндустрия.– 2016, № 7.– С. 72-78.
77. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, А.В. Никитин, Г.Н. Толмачева Взаимодействие дейтерия с аустенитной нержавеющей сталью SS316 // ВАНТ.–2015, №2(96).– С. 29-34.
78. V.A. Andrianov, K.A. Bedelbekova, A.N. Ozernoy, M.F. Vereshchak, I.A. Manakova. Mössbauer studies of ⁵⁷Fe implantation in metal Ta and Mo// Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, Section B.–2020.–Vol. 475.–P.71-76.
79. Верещак М.Ф., Бедельбекова К.А., Киреев А.В., Манакова И.А., Озерной А.Н., Тлеубергенов Ж.К., Яскевич В.И. Мессбауэровские, рентгеновские и электронно-микроскопические исследования сплавов, полученных имплантацией ионов ⁵⁷Fe в ¹⁸¹Ta // International scientific forum «Nuclear science and technologies». Abstracts.–Almaty, 2017. – P.261.
80. Андрианов В.А., Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дегтярёва А.С. Имплантация Fe-57 в металлический Ta и Mo: Мессбауэровские исследования// XXIV Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2019». Т. 2.– С.168- 171.

81. Mariana M. Timm, Italo M. Oyarzabal, Francine Tatsch, Livio Amaral, Paulo F.P.Fichtner. Au and Ag ion irradiation effects on the carbide precipitation and Ar bubble formation in solubilized AISI 316 L alloys// Nucl. Instr. Meth.–2019.–Vol. B458.– P.174-178.
82. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Metallurgia, 1990.– 216с.
83. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. М.: Энергоатомиздат, 1990 г.–352 с.
84. Chemical Mössbauer Spectroscopy, Ed. by R. H. Herber / М.: Mir, 1970.– Academic: New York –1968.–427 p.
85. Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Тлеубергенов Ж.К. Мессбауэровская спектроскопия молибдена, облученного ионами ^{57}Fe // International scientific forum «Nuclear science and technologies». Abstracts. Almaty. – 2017. – P.202.
86. Бедельбекова К.А., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н. «Мессбауэровские, рентгеновские и электронномикроскопические исследования Мо и Та, подвергнутых облучению ионами ^{57}Fe » Book of Abstracts: XV Mössbauer spectroscopy and applications.– Sochi.–2018– С.59.
87. Dworschak F., Lennertz R., Wollenberger H. Interstitial trapping and detrapping in electron irradiated dilute copper alloys. // J.Phys. 1975.–V.F5.– P.400-418.
88. Dworschak F., Monsan Th., Wollenberg H. Interstitial trapping and in irradiated Al alloys.// J. Phys.– 1976.–V.F6.– P.1207-1209.
89. Dederichs P.H., Lehmann C., Schober H.R., Scholz A., Zeller L. Lattice theory of point defects. // J. Nucl. Mater.– 1978.– V.69-70.– P.176-199.
90. Mansel W., Marangos J., Wahl D. Radiation damage studies in BCC metals. // J. Nucl. Mater.– 1982.– V.108-109.– P.137-145.
91. Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. Металловедение вольфрама.- М.: Metallurgia, 1978.– 223с.
92. Bedelbekova K.A. X-ray diffraction and mössbauer studies of Fe-57 implantation into the metallic Ta and Mo// Комплексное использование минерального сырья.– Алматы, 2019.– №3.– С.41-47.
93. Г.В.Фетисов Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ/ под ред. Л.А. Асланова.– Изд. М.: Физматлит, 2007.– 672 с
94. Озерной А.Н. Гамма – резонансная спектроскопия ^{181}Ta и исследование радиационных повреждений в вольфраме и тантале: дис. ... к.ф.–м.н: 01.04.07.– Алма-ата, 1984.–150 с.
95. Zhetbaev A.K., Zinchenko N.N., Ibragimov Sh.Sh., Ozernoy A.N. Radiation damage in proton irradiated refractory metals // Int.Conf. Applic. Mössbauer Effect. Programme and Abstracts.– Alma-Ata: Nauka, 1983.– P.430.
96. Mansel W., Vogl G. Fast neutron radiation damage in aluminium studied by interstitial trapping at ^{57}Co Mössbauer atoms // J. Phys.– 1977.– Vol. F7.– P. 253-271.
97. Van der Kraan, K.H.J. Bushow The ^{57}Fe Mössbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron // Physica.– 1986.– Vol.138B.– P. 55-62.

98. Maier K., Metz H., Hetlach D., Schaefer H.E., Seeger A. Formation and migration energies of monovacancies in tantalum. // *Phys.Rev. Lett.*– 1977.– Vol.39.– P.84-487.
99. D. Nguyen-Manh, A.P. Horsfield and S.L. Dudarev. Self – interstitial atom defects in bcc transition metals: Group – specific trends// *Phys. Rev.* – 2006. – Vol. B73.– P. 020101-020104.
100. Pui – Wai Ma and S.L. Dudarev. Universality of point defect structure in body – centered cubic metals//*Phys. Rev. Mater.*–2019, №3.– P. 013605-1-013605-16.
101. K. Nordlund, St. J. Zinkle and et al., “Primary radiation damage: A review of current understanding and models”// *Journal of Nuclear Materials.*–2018.–Vol. 512.– P.450-459.
102. L. Wei, Y. Li, G. Zhao, Q. Zheng, J.Li, Zhi Zeng “ Key factors in radiation tolerance of BBC metal under steady state”// *Nucl. Inst. Meth.*– 2019.–Vol. 455 B.– P.134-139.
103. M.M. Timm, I.M. Oyarzabal, Fr. Tatsch, L. Amaral, P.F.P. Fichtner Au and Ag ion irradiation effects on the carbide precipitation and Ar bubble formation in solubilized AISI 316L alloys// *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.*– 2019.–Vol.458.–P.174–178.
104. M. E. Downey & B. L. Eyre Neutron irradiation damage in molybdenum // *Philosophical Magazine.*–2006.–Vol.11, № 109.– P. 53-70.
105. A. N. Ozernoy, M. F. Vereshchak, I. A. Manakova, Zh. K. Tleubergenov, and K. A. Bedelbekova. Nuclear Gamma-Resonance Spectroscopy in Study of Nanoscale Composites// *Physics of Atomic Nuclei.*– 2018.– Vol. 81, № 10. P.–1484–1487.
106. Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Тлеубергенов Ж.К., Бедельбекова К.А. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия в исследовании наноразмерных композитов. // *Ядерная физика и инжиниринг.*–2017.–т.8, № 5.– С. 492 – 496.
107. В.А. Андрианов, К.А. Бедельбекова, А.Н. Озерной, М.Ф. Верещак, И.А. Манакова, А.С. Дегтярева. Мессбауэровские исследования имплантации ^{57}Fe в металлические Та, Мо и нержавеющей сталь. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.*–2020, №4.– С. 63-68.
108. Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Дегтярева А.С., Андрианов В.А. Мессбауэровские исследования образцов стали 12Х18Н10Т, подвергнутых облучению ионами ^{57}Fe // *Вестник НЯЦ РК.*– 2019, №3.– С. 19-23.
109. Jiri Pechousek, Lukas Kourie, Petr Novak, Josef Kaslik, Jakub Navarik Austenitemeter-Mössbauer spectrometer for rapid determination of residual austenite in steels // *J. Measurement.*–2019.–Vol.131.–P.671-676.
110. Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дегтярева А.С. Мессбауэровские исследования 304 стали, облученной ионами ^{57}Fe // *Book of Abstracts: 12th International Conference «Nuclear and Radiation Physics».*–Almaty, 2019.–P.109.
111. Colin A. English, Jonathan M. Hyde, G. Robert Odette, Gene E. Lucas, Lizhen Tan. Chapter 4-Research Tools: Microstructure, Mechanical Properties and

Computational Thermodynamics // Structural alloys for Nuclear Energy Applications. –2019.–P.103-161.

112. V. A. Andrianov, K. A. Bedelbekova, A. N. Ozernoy, M. F. Vereshchak, I. A. Manakova and A. S. Dektereva. Mössbauer Study of the Implantation of Fe-57 ions into Metallic Ta and Mo and Stainless Steel// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2020.- Vol. 14.-No. 2.- P. 371-375

113. Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дягтерева А.С. Ионно-индуцированные структурно – фазовые превращения в аустенитных нержавеющей сталях 12X18H10T, AISI 316 и AISI 304// Вестник НЯЦ РК.- №4.- 2019.- С. 17-22

114. Калинин Б.А. Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2008.–Т.5.– 655с.

115. Овчинников В.В. Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. М.: Физмат, 2002.– 256с.

116. ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. Введ. 1975-01-01.–М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1975.– 20 с.

117. Nguyen Thi Hong Improving Nano-Hardness of Stainless Steel Cr18Ni10Ti Through Electrochemical Machining // Nanotechnology Research and Practice.– 2016.– Vol.(9).– Is. 1.– P. 4-11. Ежегодный научный отчет за 2012 год // ФГБУН ИСЭ СО РАН.– Томск.–2013.

118. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец Влияние дефектов микроструктуры на механические свойства и накопление водорода в стали SS316 // Материалы 12-й МНК ВИТТ-2017.– Минск.– 2017.– С. 181-184.

119. Chaoliang Xu, Xiangbing Liu, Fei Xue, Yuanfei Li, Wangjie Qian Comparison of magnetic properties of austenitic stainless steel after ion irradiation. //Nuclear Instruments and methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.–2018.–V.427.–P.87-90.

120. Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дягтерева А.С. Моделирование высокодозных радиационных повреждений в конструкционных реакторных материалах зондовыми мессбауэровскими атомами// Вестник КазНУ.–2019, №5.– С.635-640.

121. Bedelbekova K.A., Ozernoy A.N., Degtyareva A.S. Structural – phase transformations in stainless steels 12Cr18Ni10Ti, AISI 316 and AISI 304, irradiated with ⁵⁷Fe ions//The ninth International conference «Modern problems of nuclear physics and nuclear technologies»: Abstracts.–Tashkent, 2019.– P.231-233.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикации по теме исследования

- 1 Manakova I.A., Bedelbekova K.A., Vereshchak M.F., Kireyev A.V., Ozernoy A.N. Ion-induced martensitic transformation in austenitic stainless steel CF8 // International conference on the applications of the Mössbauer effect. Conference programme, Saint-Petersburg, Russia – 2017. – P. 205
- 2 Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Тлеубергенов Ж.К. Мессбауэровская спектроскопия молибдена, облученного ионами ^{57}Fe // International scientific forum «Nuclear science and technologies». Abstracts. Almaty. – 2017. – P.202
- 3 Верещак М.Ф., Бедельбекова К.А., Киреев А.В., Манакова И.А., Озерной А.Н., Тлеубергенов Ж.К., Яскевич В.И. Мессбауэровские, рентгеновские и электронно-микроскопические исследования сплавов, полученных имплантацией ионов ^{57}Fe в ^{181}Ta // International scientific forum «Nuclear science and technologies». Abstracts. Almaty. – 2017. – P.261
- 4 Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Тлеубергенов Ж.К., Бедельбекова К.А. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия в исследовании наноразмерных композитов. // Ядерная физика и инжиниринг, т.8.- № 5.- 2017.- С. 492 – 496
- 5 A. N. Ozernoy, M. F. Vereshchak, I. A. Manakova, Zh. K. Tleubergenov, and K. A. Bedelbekova /Nuclear Gamma-Resonance Spectroscopy in Study of Nanoscale Composites/ Physics of Atomic Nuclei, 2018, Vol. 81, No. 10, pp. 1484–1487
- 6 Бедельбекова К.А., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н. «Мессбауэровские, рентгеновские и электронномикроскопические исследования Mo и Ta, подвергнутых облучению ионами ^{57}Fe » //Book of Abstracts: XV Mössbauer spectroscopy and applications, Sochi, 2018- С.1
- 7 Шоканов А.К., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н., Тлеубергенов Ж.К., Бедельбекова К.А., Яскевич В.И. Мессбауэровские исследования карбидов железа, сформированных термовакуумным напылением// Book of Abstracts: XV Mössbauer spectroscopy and applications, Sochi, 2018- С.108
- 8 Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дегтярева А.С. Мессбауэровские исследования 304 стали, облученной ионами ^{57}Fe // Book of Abstracts: 12th International Conference «Nuclear and Radiation Physics, 2019, Almaty, P.109
- 9 Bedelbekova K.A. X-ray diffraction and mössbauer studies of Fe-57 implantation into the metallic Ta and Mo// Комплексное использование минерального сырья.-№3.- 2019.- С.41-47
- 10 Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Дегтярева А.С., Андрианов В.А. Мессбауэровские исследования образцов стали 12X18N10T, подвергнутых облучению ионами ^{57}Fe // Вестник НЯЦ РК, №3, 2019.- С. 19-23

11 Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дягтерева А.С. Моделирование высокодозных радиационных повреждений в конструкционных реакторных материалах зондовыми мессбауэровскими атомами// Вестник КазНУ.- №5.- 2019.- С.635-640

12 Андрианов В.А., Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дегтярёва А.С. Имплантация Fe-57 в металлический Та и Мо: Мессбауэровские исследования// XXIV Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2019». т. №2. С.168- 171

13 Bedelbekova K. A., Ozernoy A.N., Degtyareva A.S. Structural – phase transformations in stainless steels 12Cr18Ni10Ti, AISI 316 and AISI 304, irradiated with ^{57}Fe ions//The ninth International conference «Modern problems of nuclear physics and nuclear technologies». Abstracts. Tashkent, Uzbekistan – 2019. – P.231-233

14 Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Дягтерева А.С. Ионно-индуцированные структурно – фазовые превращения в аустенитных нержавеющей сталях 12X18H10T, AISI 16 и AISI 304// Вестник НЯЦ РК.- №4.- 2019.- С. 17-22

15 V.A. Andrianov, K.A. Bedelbekova, A.N. Ozernoy, M.F. Vereshchak, I.A. Manakova. Mössbauer studies of ^{57}Fe implantation in metal Ta and Mo// Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, Section B.-2020.-V. 475.-P.71-76

16 . В.А. Андрианов, К.А. Бедельбекова, А.Н. Озерной, М.Ф. Верещак, И.А. Манакова, А.С. Дегтярева Мессбауэровские исследования имплантации ^{57}Fe в металлические Та, Мо и нержавеющую сталь // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020.-№4.- С. 63-68

17 А.К. Шоканов, М.Ф. Верещак, И.А. Манакова, А.Н. Озерной, Ж.К. Тлеубергенов, Бедельбекова К.А., В.И. Яскевич Мессбауэровские исследования карбидов железа, сформированных термовакуумным напылением // Кристаллография.- Т.65, №3.- 2020.- С.375-378

18 Shokanov A.K., Vereshchak M.F., Manakova I.A., Ozernoy A.N., Tleubergenov Zh.K., Bedelbekova K.A., Yaskevich V.I. Mössbauer study of iron carbides formed by thermal vacuum deposition// Crystallography reports, 2020.- V.65.-No.3.-P375-378

19 V. A. Andrianov, K. A. Bedelbekova, A. N. Ozernoy, M. F. Vereshchak, I. A. Manakova and A. S. Dektereva. Mössbauer Study of the Implantation of Fe-57 ions into Metallic Ta and Mo and Stainless Steel// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2020.- Vol. 14.-No. 2.- P. 371-375