

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.12.043

### РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ СПЛАВАХ V–Fe

© 2022 г. С. И. Поролло<sup>а</sup>\*, А. М. Дворяшин<sup>а</sup>, Ю. В. Конобеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Акционерное общество “Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского”, пл. Бондаренко, 1, Обнинск, 249033 Россия  
\*e-mail: porollo@ippe.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 31.05.2022 г.

Исследовано распухание, микроструктура и состав границ зерен в облученных нейтронами сплавах V–Fe. Установлено, что распухание сплавов V–Fe, фиксируемое после облучения при температуре 370°C до повреждающей дозы 1.3 сна, непрерывно снижается при увеличении концентрации железа от 0.7 до 5 ат. %. Показано, что на границах зерен в сплавах V–2Fe и V–5Fe наблюдается повышенное содержание железа.

*Ключевые слова:* ванадий, сплавы V–Fe, микроструктура, сегрегация, распухание

DOI: 10.31857/S0015323022080071

#### ВВЕДЕНИЕ

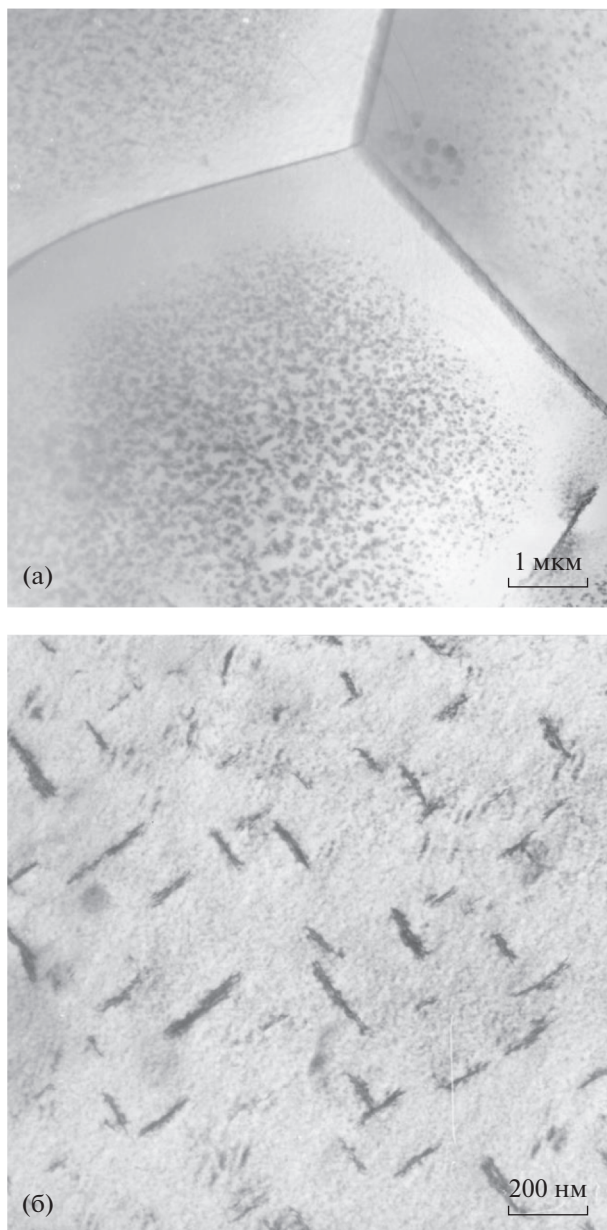
Совокупность таких свойств как высокая жаропрочность и низкая наведенная активность позволяют рассматривать сплавы на основе ванадия как перспективные материалы для ядерных энергетических установок и реакторов термоядерного синтеза [1, 2]. Изначально предполагалось, что сплавы ванадия, как и все ОЦК-металлы имеют высокое сопротивление к вакансионному распуханию. Вместе с тем было установлено, что некоторые сплавы ванадия, в частности, бинарные сплавы V–Fe, показывают аномально высокие скорости распухания, превышающие распухание сплавов аустенитного класса [3–9]. Причинами такого поведения сплавов V–Fe могут быть изменение характера взаимодействия смешанной гантели V–Fe с краевой дислокацией, приводящее к увеличению фактора предпочтения междоузельных атомов к дислокациям, и сегрегационные процессы на стоках точечных дефектов [3, 4, 10].

В настоящей статье приводятся результаты микроструктурных и микрорентгеноспектральных исследований ванадия и трех бинарных сплавов V–Fe после нейтронного облучения в реакторе БР-10 при температуре 370°C до повреждающей дозы 1.3 сна. Основной целью проведенного исследования являлось определение механизмов влияния добавок железа на эволюцию микроструктуры и распухание сплавов V–Fe при низкотемпературном нейтронном облучении.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы на основе ванадия состава V–0.7Fe, V–2Fe и V–5Fe были получены электронно-лучевой плавкой. В качестве исходных материалов использовали фольги ванадия технической чистоты (C – 0.06; O<sub>2</sub> – 0.06; N – 0.022; P – 0.0146; Al – 0.048; Ti – 0.002; Si – 0.128; S – 0.0015; B – 0.0003; Cr – 0.0002; Nb – 0.003; Mo – 0.01; Fe – 0.078 вес. %) и железа чистотой 99.5 вес. %. Содержание железа в сплавах ванадия составило 0.7; 2 и 5 ат. %. Контроль состава полученных сплавов и степени их гомогенности проводили методом рентгеноспектрального анализа на установке Camebax-R с точностью ±2%. Микроструктурные исследования были проведены на образцах, вырубленных из фольг толщиной 200–250 мкм, которые на заключительной стадии термообработки подвергали отжигу в вакууме 10<sup>-5</sup> торр в течение 2 ч при температуре 1100°C.

Исследование микроструктуры проводили на электронном микроскопе JEM-100CX со сканирующей приставкой ASID-4D при ускоряющем напряжении 100 кВ. Точность определения размеров вакансионных пор и дислокационных петель составляла ±10%. Остальные микроструктурные характеристики были измерены с точностью ±30%. Анализ микрохимического состава образцов сплавов V–Fe проводили на энергодисперсионной рентгеновской приставке для микроанализа “Кевекс” в просвечивающем сканирующем режиме (STEM) работы электронного



**Рис. 1.** Микроструктура (а) и пластинчатые выделения (б) в необлученном сплаве V–5Fe.

микроскопа. Для исследования использовали приготовленные и предварительно просмотренные образцы исходных и облученных сплавов. Для получения максимальной интенсивности характеристического рентгеновского излучения исследуемый образец наклоняли относительно падающего электронного пучка на угол  $40^\circ$ – $45^\circ$ . Для достижения статистически достоверного числа импульсов рентгеновского излучения железа время экспозиции анализируемого участка образца при диаметре электронного зонда равном 50 нм составляло  $\sim 200$  с.

Образцы ванадия и сплавов V–Fe облучали в составе материаловедческой сборки реактора БР-10. Сборка была изготовлена на базе стандартного облучательного устройства реактора. Основными элементами этого устройства являются две трубы из нержавеющей стали 12Х18Н10Т: внутренняя диаметром 16 мм и толщиной стенки 0.3 мм и внешняя диаметром 26 мм и толщиной стенки 0.5 мм. Внутренняя труба использовалась в качестве ампулы для размещения образцов. Подготовленные для облучения образцы заворачивали в молибденовую фольгу и загружали во внутреннюю трубу, которую затем заполняли смесью гелия и аргона в соотношении 85 : 15 и заваривали. После проверки на герметичность ампулу с образцами закрепляли внутри внешней трубы, к которой приваривали концевые детали для установки в активной зоне реактора. В процессе облучения внутренняя труба омывалась теплоносителем – натрием. Облучение образцов проводили в стационарном режиме в ячейке, отстоящей от оси активной зоны реактора на расстоянии 145 мм. Плотность нейтронного потока в этом месте составляла  $4.95 \times 10^{14}$  н/см<sup>2</sup> с ( $E > 0$ ) при доле быстрых нейтронов с энергией ( $E > 0.1$  МэВ) равной 82%. За время облучения в течение 60 эфф. суток образцы набрали суммарный флюенс нейтронов  $2.56 \times 10^{21}$  н/см<sup>2</sup> ( $E > 0$ ), что соответствует повреждающей дозе 1.3 сна, рассчитанной по модели TRN–стандарт. Температура облучения образцов, определенная расчетным путем с точностью  $\pm 10\%$ , составляла  $370^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование микроструктуры сплавов.** В структуре исходных образцов ванадия и всех сплавов V–Fe наблюдались многочисленные пластинчатые выделения с базисной плоскостью  $\{100\}$ . Выделения имели форму дисков с размером в поперечнике  $\sim 100$  нм и толщиной 1–5 нм, концентрация выделений составляла  $4 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup> (рис. 1а, 1б). Размеры и концентрация этих выделений были примерно одинаковыми в образцах ванадия и сплавов с различным содержанием железа. Вблизи границ зерен в ванадии и в сплавах V–Fe наблюдается зона шириной до 2 мкм, свободная от выделений (рис. 1а). Кроме этого, присутствуют многочисленные крупные выделения пластинчатой или стержнеобразной формы, максимальные размеры которых достигали 5 мкм. Вокруг этих выделений также наблюдалась зона свободная от мелких пластинчатых выделений. Ширина этой зоны зависела от размера самого выделения.

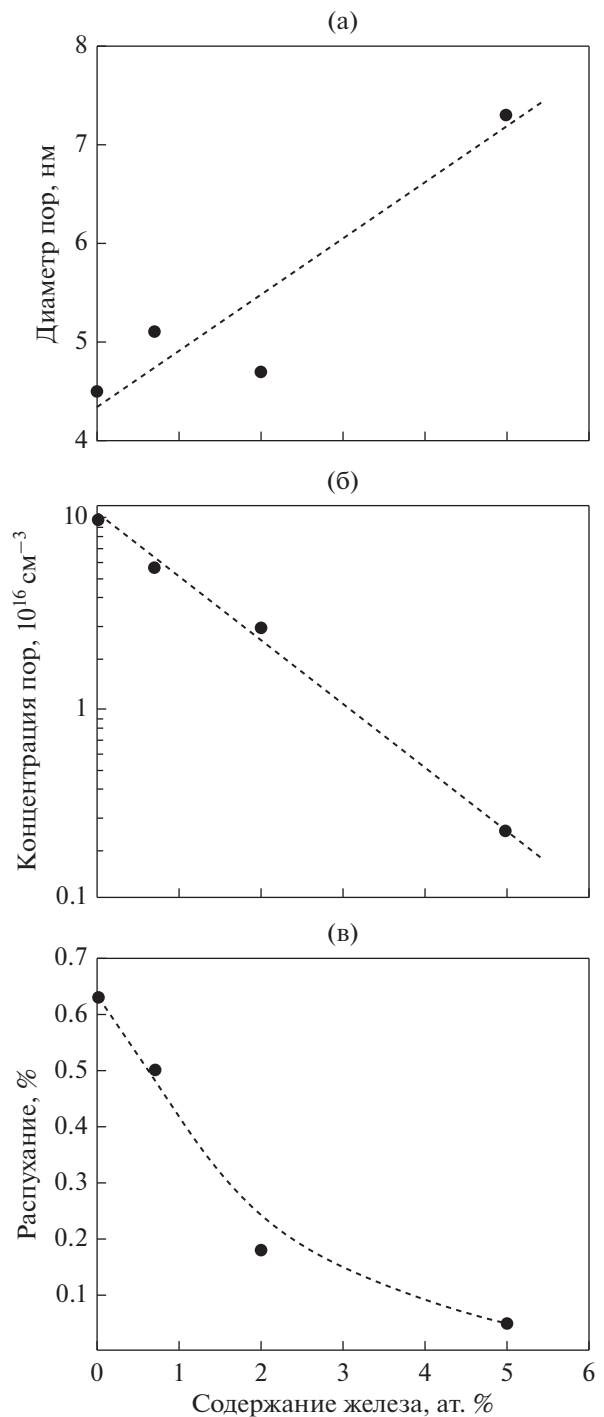
Нейтронное облучение дозой 1.3 сна при температуре  $370^\circ\text{C}$  привело к практически полному растворению пластинчатых выделений во всех исследованных образцах ванадия и сплавов V–Fe, и лишь в некоторых образцах наблюдались остат-

ки крупных не растворившихся выделений. Микроструктура облученного ванадия и сплавов V–Fe содержала вакансионные поры, дислокационные петли и дислокации. Результаты количественного электронно-микроскопического анализа микроструктуры облученных образцов вместе с данными по набуханию приведены в табл. 1 и представлены графически на рис. 2. Набор данных включает в себя средний диаметр ( $d_v$ ), концентрацию ( $N_v$ ) и объемную долю ( $\Delta V/V$ ) вакансионных пор, средний диаметр ( $d_l$ ) и концентрацию ( $N_l$ ) дислокационных петель и суммарную плотность дислокаций ( $\rho_d$ ).

**Вакансионные поры.** Наибольшее набухание наблюдалось в образцах нелегированного ванадия и составляло 0.63% при среднем диаметре пор 4.5 нм и концентрации  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Поры имели форму, близкую к сферической со слабо выраженной огранкой, и были достаточно равномерно распределены по объему (рис. 3а). В облученных сплавах V–Fe концентрация пор была заметно меньше, чем в нелегированном ванадии и по мере увеличения содержания железа снижалась с  $5.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 0.7% Fe до  $2.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 5% Fe. Средний диаметр пор в сплавах V–0.7Fe и V–2Fe был примерно одинаковым (5.1 и 4.7 нм, соответственно), а в сплаве V–5Fe возрастал до 7.2 нм. Набухание сплавов уменьшалось с 0.5 до 0.05% при увеличении содержания железа с 0.7 до 5%. Распределение пор по объему материала в облученных сплавах V–Fe было менее однородным, чем в ванадии, причем степень неоднородности усиливалась с повышением содержания железа. Так, в сплаве V–0.7Fe наблюдались небольшие локальные области размером 100–150 нм, свободные от пор (рис. 3б). В сплаве V–2Fe количество и размер таких областей увеличивались (рис. 3в), а в сплаве V–5Fe неоднородность в распределении пор приводила к значительному разбросу значений плотности пор от участка к участку (рис. 3г).

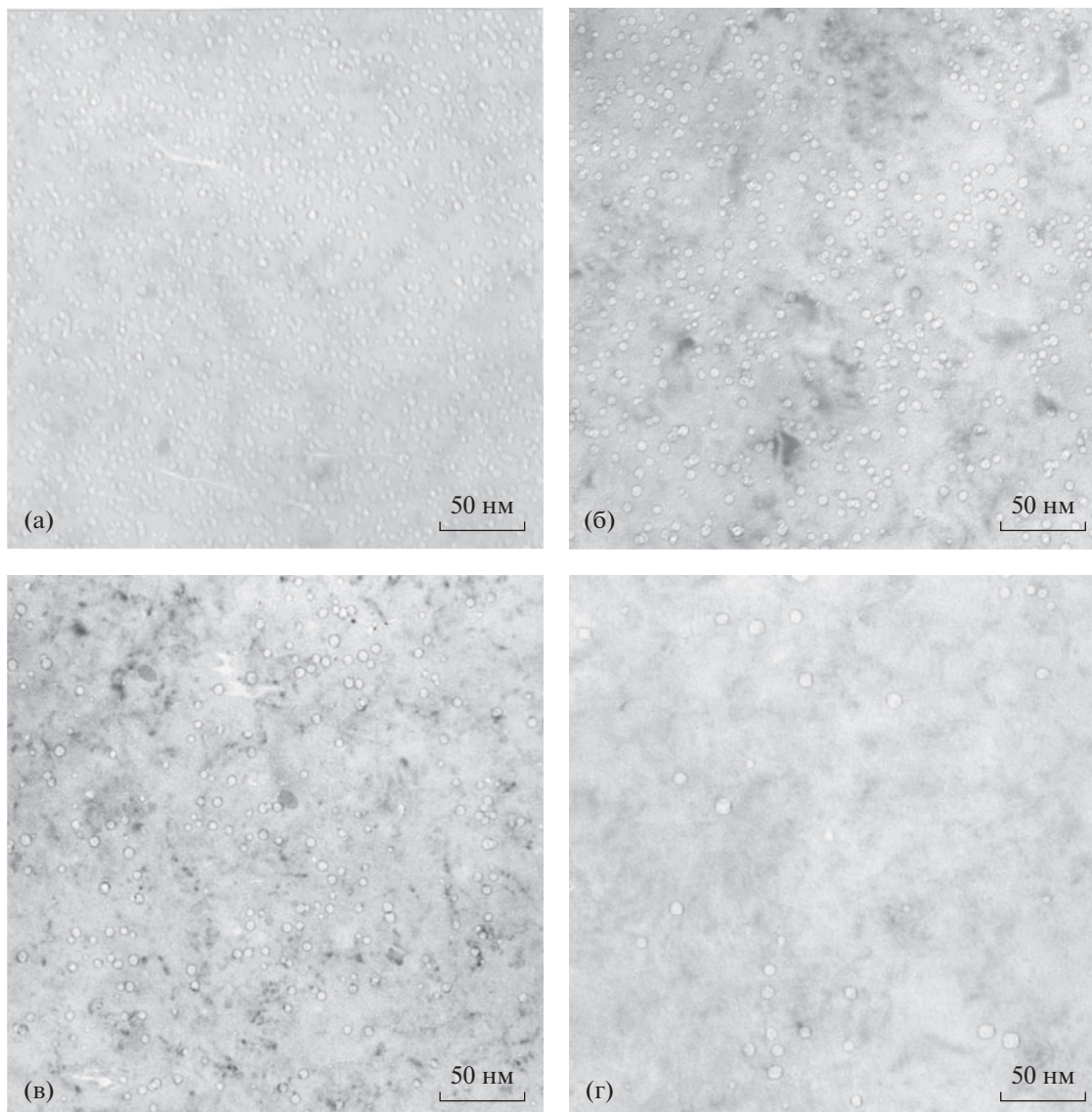
**Дислокационная структура.** В образцах нелегированного ванадия после облучения дислокационная структура состоит из достаточно развитой сетки дислокаций плотностью  $5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и мелких (диаметром 3.8 нм) петель с высокой концентрацией (рис. 4а). Петли распределены по телу зерен неравномерно, образуя вблизи дислокаций зоны повышенной концентрации. Часть петель наблюдаются в непосредственной близости от линий дислокаций.

В облученных сплавах V–Fe дислокационная структура существенно отличается. Добавки железа приводят к значительному увеличению концентрации дислокационных петель и суммарной плотности дислокаций в сплавах после облучения по сравнению с ванадием. В сплаве V–0.7Fe в результате облучения образуется слабо выраженная ячеистая дислокационная структура, в которой



**Рис. 2.** Зависимость среднего диаметра (а) концентрации (б) и относительного объема (в) вакансионных пор от содержания железа в облученных нейтронами сплавах V–Fe.

стенки ячеек состоят из плотных скоплений дислокационных петель (рис. 4б). Такие скопления, как правило, локализуются вокруг дислокаций. Внутри скоплений наблюдаются декорированные петлями дислокации, укрупненные петли не-



**Рис. 3.** Вакансионные поры в ванадии (а), V–0.7Fe (б), V–2Fe (в) и V–5Fe (г) после нейтронного облучения до дозы 1.3 сна при 370°C.

правильной формы, отдельные сегменты и дислокационные линии – результат взаимодействия петель между собой и с дислокациями. Суммарная плотность дислокаций в таких скоплениях достигает значений  $(4–6) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Области,

разделяющие скопления (т.е. ячейки дислокационной структуры), имеют протяженность до 50 нм и содержат достаточно равномерно распределенные дислокационные петли. Средняя концентрация петель в облученном сплаве V–0.7Fe со-

**Таблица 1.** Параметры вакансионной пористости и дислокационной структуры ванадия и сплавов V–Fe, облученных в реакторе БР-10 до повреждающей дозы 1.3 сна при температуре 370°C

Состав сплава	$d_v$ , нм	$N_v$ , $\text{см}^{-3}$	$\Delta V/V$ , %	$d_l$ , нм	$N_l$ , $\text{см}^{-3}$	$\rho_d$ , $\text{см}^{-2}$
V	4.5	$1 \times 10^{17}$	0.63	3.8	$7 \times 10^{16}$	$1.3 \times 10^{11}$
V–0.7Fe	5.1	$5.6 \times 10^{16}$	0.5	3.6	$1.2 \times 10^{17}$	$3.5 \times 10^{11}$
V–2Fe	4.7	$2.7 \times 10^{16}$	0.18	5.3	$8 \times 10^{16}$	$3.5 \times 10^{11}$
V–5Fe	7.3	$2.3 \times 10^{15}$	0.05	6.7	$6 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{11}$

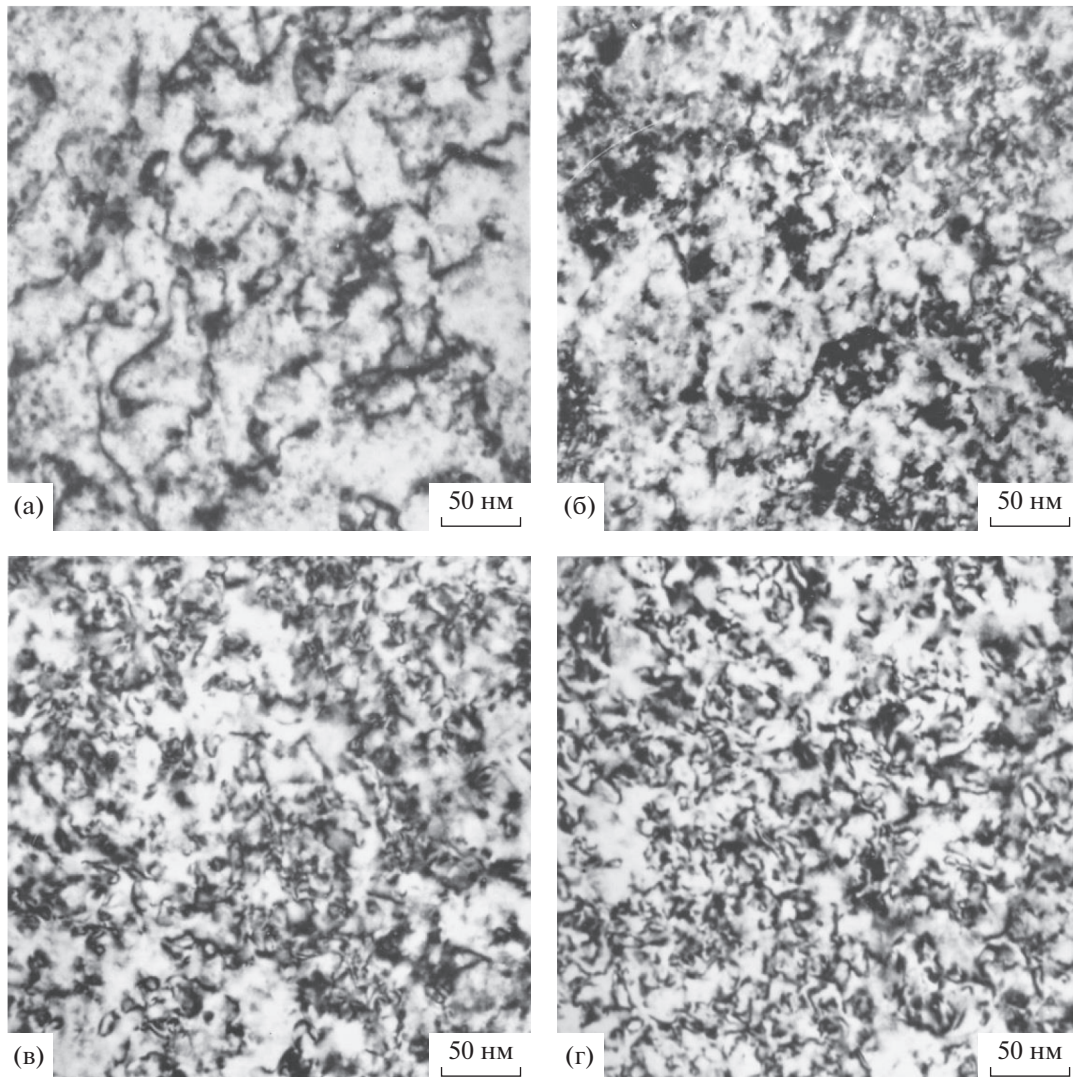


Рис. 4. Дислокационная структура ванадия (а), V–0.7Fe (б), V–2Fe (в) и V–5Fe (г) после нейтронного облучения до дозы  $1.3 \text{ снэ}$  при  $370^\circ\text{C}$ .

ставляет  $1.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при среднем диаметре петель  $3.6 \text{ нм}$ . Подобная ячеистая дислокационная структура формируется также в облученных сплавах V–2Fe и V–5Fe (рис. 4в, 4г). В образцах сплава V–2Fe участки скопления петель увеличиваются в размерах, а в сплаве V–5Fe происходит их слияние. Увеличение содержания железа в сплавах вызывает рост среднего диаметра петель при одновременном снижении их концентрации. Последнее обстоятельство является следствием усиливающегося взаимодействия петель друг с другом и с дислокациями. В сплаве V–5Fe средний диаметр петель возрастает до  $6.7 \text{ нм}$ , концентрация петель снижается до уровня  $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Суммарная плотность дислокаций во всех облученных сплавах имеет примерно одинаковое значение  $(3\text{--}3.5) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Из-за высокой плотности дислокаций в облученных образцах ванадия и

сплавов V–Fe определить вектор Бюргера и природу дислокационных петель не удалось.

**Результаты микрондового анализа сплавов.** Для исследования радиационно-стимулированной сегрегации были выбраны необлученный сплав V–5Fe, а также все три облученных сплава V–Fe. Исследование необлученного сплава V–5Fe показало, что в пределах точности измерений содержание железа в теле зерен и областях, прилегающих к границам зерен, не изменяется. Для облученного сплава V–0.7Fe малая интенсивность  $K_\alpha$ -пика железа не позволила получить статистически достоверное значение содержания железа в теле зерен и на границах. Результаты исследования сплавов V–2Fe и V–5Fe после облучения приведены на рис. 5. Из представленных результатов следует, что в обоих случаях зафиксировано повышенное содержания железа в областях,

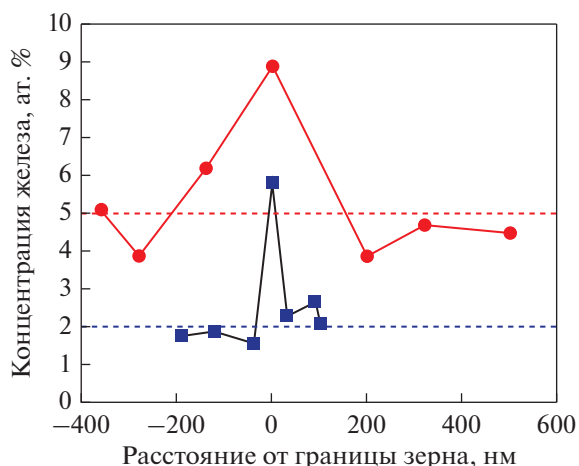


Рис. 5. Концентрационные профили железа вблизи границ зерен сплава V–2Fe (■) и V–5Fe (●) после нейтронного облучения до дозы 1.3 сна при 370°C.

прилегающих к границам зерен. Для сплава V–2Fe максимальное значение концентрации железа достигает величины 5.8 ат. %, а для сплава V–5Fe – 8.9 ат. %. Анализ химического состава облученных сплавов на стыках границ трех зерен (т.е. в “тройных” точках) показал, что в этом случае значения концентрации железа, как правило, превышают максимальные значения, получаемые на границах двух зерен. Следует также отметить, что на разных участках одной и той же анализируемой границы зерна уровень максимального содержания железа непостоянен, что, по-видимому, обусловлено точностью установки электронного зонда на линию границы зерна и неконтролируемым дрейфом образца в процессе набора спектра.

**Обсуждение результатов.** Как отмечалось выше, в исходной структуре ванадия и всех сплавов V–Fe наблюдаются многочисленные внутризеренные дискообразные выделения. Такие же выделения были обнаружены при исследовании ванадия и его сплавов в более ранних работах [11, 12]. Анализ состава и структуры этих выделений показал, что они являются либо просто карбидами ванадия, либо имеют более сложный состав,

Таблица 2. Плотность стоков точечных дефектов на вакансионных порах ( $S_v$ ) и дислокациях ( $S_d$ ) в ванадии и сплавах V–Fe, облученных в реакторе БР-10 до повреждающей дозы 1.3 сна при температуре 370°C

Состав сплава	$S_v$ , см <sup>-2</sup>	$S_d$ , см <sup>-2</sup>	$Q = S_d/S_v$
V	$3 \times 10^{11}$	$1.3 \times 10^{11}$	0.43
V–0.7Fe	$1.8 \times 10^{11}$	$3.5 \times 10^{11}$	1.94
V–2Fe	$7.6 \times 10^{10}$	$3.5 \times 10^{11}$	4.6
V–5Fe	$1 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{11}$	30

включающий азот и кислород. В любом случае в состав этих выделений не входят атомы железа и, таким образом, можно считать, что присутствие этих выделений в исходной структуре ванадия и сплавов не повлияло на характер изменения их распухания в зависимости от содержания железа. Тем более, что в результате облучения произошло практически полное растворение выделений, скорее всего до момента начала зарождения пор.

Данные работ [3–5] показывают, что максимальная скорость распухания сплавов V–5Fe (1.8–2.7)%/сна приходится на температуру 600°C. При снижении температуры облучения до 410°C скорость распухания уменьшается до (0.19–0.38)%/сна. В данной работе при температуре облучения 370°C скорость распухания сплава V–5Fe составляет лишь 0.038%/сна, что говорит о том, что эффективность действия добавок железа снижается. Более того, при 370°C распухание сплава V–5Fe оказалось ниже, чем чистого ванадия, т.е. добавка железа не увеличила, а подавила распухание сплава. Аналогичный результат был получен при исследовании V и сплава V–5Cr после облучения в реакторе FFTF, когда при температуре облучения 411°C добавка хрома в ванадий практически полностью подавила распухание сплава [7]. Причины подобного поведения сплавов, по всей видимости, связаны с особенностями развития под облучением дислокационной структуры, когда плотность дислокационных стоков в сплавах значительно превышает плотность дислокационных стоков в чистом ванадии (табл. 2). Известно, что максимальная скорость распухания материала при облучении наблюдается в том случае, когда отношение плотности стоков точечных дефектов на дислокациях ( $S_d = \rho_d$ ) и порах ( $S_v = 2\pi d_v N_v$ ) равно единице [13]. В данном случае, как это видно из табл. 2 это отношение растет с увеличением содержания железа в сплавах. При этом равенство плотности стоков на порах и дислокациях и, следовательно, максимальная скорость распухания сплава, приходится на диапазон концентрации железа от 0 до 0.7 ат. %. Этот вывод подтверждают данные табл. 1, где при концентрации железа 0 и 0.7 ат. % наблюдаются близкие значения распухания (0.63 и 0.5%). Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к значительному увеличению коэффициента  $Q$  и резкому снижению распухания сплава. Аналогичный результат был получен при исследовании бинарных сплавов V–Fe после облучения в реакторе Жоуо, когда максимальная скорость распухания наблюдалась при  $Q = 1$  [8].

Одной из возможных причин ускоренного распухания сплава V–5Fe, как уже отмечалось, может быть сегрегация атомов железа на стоках в результате чего изменяется их способность поглощать точечные дефекты. В данной работе была для сплавов V–2Fe и V–5Fe обнаружена радиаци-

онно-индуцированная сегрегация железа на границах зерен. Атомы железа имеют меньший размер, чем атомы ванадия и, в этом случае, согласно имеющимся представлениям, на границах зерен должно наблюдаться увеличение содержания железа [14]. Действительно, для сплава V–2Fe содержание железа на границе зерна повысилось до 5.8 ат. %, для сплава V–5Fe – до 8.9 ат. %.

### ВЫВОДЫ

Проведенные электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования ванадия и сплавов V–0.7Fe, V–2Fe и V–5Fe после нейтронного облучения при температуре 370°C до повреждающей дозы 1.3 сна позволяют сделать следующие выводы.

Распухание сплавов снижается от 0.63 до 0.05% при увеличении концентрации железа от 0 до 5 ат. %. При этом плотности стоков точечных дефектов на порках и дислокациях становятся равными в диапазоне концентраций железа от 0 до 0.7 ат. %.

На границах зерен в сплавах V–2Fe и V–5Fe наблюдается радиационно-индуцированная сегрегация железа. Содержание железа на границе зерна в сплаве V–2Fe повысилось до 5.8 ат. %, в сплаве V–5Fe – до 8.9 ат. %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muroga T., Chen J., Chernov V., Kurtz R., Le Flem M.* Present status of vanadium alloys for fusion application // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 455. P. 263–268.
2. *Le Flem M., Gentzmittel J., Wident P.* Assessment of a European V–4Cr–4Ti alloys – CEA-J57 // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 442. P. 325–329.
3. *Matsui H., Gelles D., Kohno Y.* Large swelling observed in a V–5 at % Fe alloy after irradiation in FFTF // *Effect of Radiation on Materials: 15th International Symposium, ASTM STP 1125, R.E. Stoller, A.S. Kumar,* D.S. Gelles, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992. P. 928–941.
4. *Matsui H., Nakajima H., Yoshida S.* Microstructural evolution in vanadium alloys by fast neutron irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 205. P. 452–459.
5. *Nakajima H., Yoshida S., Kohno Y., Matsui H.* Effect of solute addition on swelling of vanadium after FFTF irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1992. V. 191–194. P. 952–955.
6. *Fukumoto K., Kimura A., Matsui Y.* Swelling behavior of V–Fe binary and V–Fe–Ti ternary alloys // *J. Nucl. Mater.* 1998. V. 258–263. P. 1431–1436.
7. *Sekimura N., Iwai T., Garner F.* Influence of boron-generated helium on the swelling of neutron irradiated V, V–5Cr and V–5Fe // *J. Nucl. Mater.* 1996. V. 233–237. P. 400–405.
8. *Fukumoto K., Fujita K., Sakio H., Sekio Y., Yamazaki M.* Effect of temperature history on swelling behavior of V–Fe binary alloy irradiated in a fast reactor Joyo // *Nucl. Mater. Energy.* 2020. V. 24. P. 100760.
9. *Garner F., Gelles D., Takahashi H., Ohnuki S., Kinoshita H.* High swelling rates observed in neutron-irradiated V–Cr and V–Si binary alloys // *J. Nucl. Mater.* 1992. V. 191–194. P. 948–951.
10. *Kamiyama H., Rafii-Tabar H., Kawazoe Y., Matsui H.* An MD simulation of interaction between self-interstitial atoms and edge dislocation in bcc transition metals // *J. Nucl. Mater.* 1994. V. 212–215. P. 231–235.
11. *Kawanishi H., Ishinj S.* A TEM Study of V and V–I at % <sup>10</sup>B with Fast Neutron Irradiations // *Reduced Activation Materials for Fusion Reactors, ASTM STP 1047. Klueh R.L., Gelles D.S., Okada M., Packan N.* // American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990. P. 179–189.
12. *Braski D.* Vanadium Alloys with Improved Resistance to Helium Embrittlement // *Effect of Radiation on Materials: 15th International Symposium, ASTM STP 1125, R.E. Stoller, A.S. Kumar, D.S. Gelles,* American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992. P. 897–914.
13. *Golubov S.I., Barashev A.V., Stoller R.E.* Radiation Damage Theory / In: *Comprehensive Nuclear Materials* by ed. Konings R.J.M. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 1. P. 357–389.