



УДК 538.9,621

М. П. Лазарєв, академік НАН України О. С. Бакай

Про первинні радіаційні ушкодження реакторних конструкційних матеріалів

Проводиться порівняльне моделювання утворення первинних радіаційних ушкоджень, температурних і енергетичних залежностей, розподілу кластерів за розмірами в металах, що мають ГЦК, ОЦК і ГЦУ ґратки. Виявляється, що загальна кількість радіаційних дефектів у ґратках різних типів відрізняється неістотно, а розподіли кластерів за розмірами значною мірою залежать від типу ґратки. Порядок збільшення схильності ґраток до розпухання збігається зі збільшенням частки міжвузлових атомів у рухливих кластерах.

У багатостадійних і багатомасштабних процесах структурних і фазових перетворень, які розвиваються в реакторних матеріалах внаслідок опромінення, первинні (атомарного рівня) радіаційні пошкодження відіграють ключову роль. Домінуючим видом первинних радіаційних пошкоджень є каскади зіткнень атомів, що утворюються внаслідок непружного розсіювання високоенергетичних нейтронів. Вибитий таким нейтроном атом, маючи досить високу енергію, зміщує з рівноважного положення один або більше атомів з найближчого оточення, а далі вже ці атоми спричиняють подальші зміщення своїх сусідів. Каскади зміщень розвиваються за короткий час, $\sim 10^{-12}$ – 10^{-10} с, і охоплюють просторову область $\sim 10^{-6}$ см [1].

В результаті довготривалих, дорогих і складних досліджень структурної еволюції матеріалів в реакторах виявлено, що характер цих процесів істотно залежить від будови і симетрії кристалічної ґратки матеріалу. Неодноразово висувалися вірогідні припущення стосовно ролі симетрії кристалічної ґратки в процесах структурних і фазових перетворень, зокрема, первинних пошкоджень під опроміненням, але через швидкоплинність останніх їх дослідження стало можливим лише завдяки застосуванню комп'ютерного моделювання.

Метою проведеного нами моделювання було дослідження еволюції первинних радіаційних ушкоджень конструкційних реакторних матеріалів на основі заліза, нікелю та цирконію. Саме матеріали цих типів використовуються в реакторобудуванні і для поліпшення їх радіаційної стійкості необхідне поглиблене вивчення особливостей радіаційних ушкоджень. Показово, що ці класи конструкційних матеріалів відрізняються за структурою кристалічної ґратки. Матеріали на основі α -заліза є об'ємноцентрованими кубічними кристалами

© М. П. Лазарєв, О. С. Бакай, 2013

(ОЦК), на основі нікелю, як правило, — графентровані кубічні кристали (ГЦК). Цирконієві реакторні сплави мають гексагональну щільно упаковану структуру (ГЦУ).

Не розв'язаною на сьогодні проблемою є природа якісно різної поведінки сплавів ГЦК, ОЦК та ГЦУ під опроміненням [2–4]. Якщо характеризувати дозу опромінення кількістю зміщень на один атом (ЗНА), а за характеристику структурних змін сплаву взяти його розпухання внаслідок утворення пор, то середня величина розпухання залежить від дози таким чином. Сплави ГЦК звичайно мають швидкість розпухання приблизно 1%/ЗНА у стаціонарному стані після деякої інкубаційної дози. Сплави ОЦК більш стійкі до розпухання та мають типову швидкість розпухання приблизно 0,1–0,2%/ЗНА. В свою чергу відомо, що сплави з ГЦУ ґратками майже не пухнуть. Можливою причиною такої реакції на опромінення є внутрішньокаскадна кластеризація та різний розмірний розподіл кластерів у цих ґратках [2]. Ми показуємо, що дослідження шляхом порівняльного моделювання дозволяє виявити співвідношення радіаційних пошкоджень з типом ґраток.

Метод. Моделювання радіаційних каскадів, коли енергії атомів на 3–6 порядків перевищують рівноважні, має декілька особливостей. Враховуючи те, що високоенергетичні нейтрони в теплових реакторах мають спектр до 20 МеВ, а енергія дейтерій-тритієвого синтезу в термоядерних реакторах становить приблизно 14 МеВ, енергії первинноударених атомів (ПВА) можуть досягати 200–300 кеВ. Для адекватного моделювання процесів у такій області енергій необхідно мати розмір системи до 20–30 млн атомів. Оскільки при енергіях понад 10–30 кеВ є високою ймовірність розвитку субкаскадів, то, як правило, при моделюванні енергію ПВА задають до 30 кеВ, що дозволяє обмежуватися системам, які нараховують лише декілька мільйонів атомів.

При моделюванні використовувалася класична молекулярна динаміка (МД). Були використані емпіричні потенціали Mishin та ін. для Ni [5], Mendeleev та ін. для Fe [6] та Mendeleev–Ackland для Zr [7]. Атомні взаємодії плавно зшиваються з відштовхувальним універсальним потенціалом Ziegler–Biersack–Littmark [8] на малих відстанях. Рівняння руху атомів чисельно інтегруються за допомогою алгоритму Verlet [9]. Для отримання необхідної точності та прискорення моделювання застосовувався метод зі змінним кроком за часом [10] так, щоб мати максимальне зміщення атомів менше, ніж 0,01 Å за один часовий крок, і за максимальний крок у часі було взято $2 \cdot 10^{-15}$ с.

При моделюванні каскаду зіткнень використовувалися періодичні граничні умови. Каскад ініціювався шляхом передачі кінетичної енергії довільному атому ґратки. Як правило, час моделювання каскаду дорівнював 10^{-10} с. Для перевірки завершення еволюції первинних дефектів в каскадах деякі зразки були додатково відпалені протягом $2 \cdot 10^{-9}$ с. Моделювання виконувалося в мікροканонічному ансамблі з фіксованою кількістю частинок, фіксованим об'ємом та фіксованою енергією протягом часу, поки кінетична енергія найшвидшого атома не знизилася до ~ 1 еВ, після чого моделювання продовжувалося в умовах термостату. Розміри системи коливаються від 0,2 до 3 млн атомів залежно від енергії та температури ПВА. Під час розвитку каскаду підвищення температури не перевищувало 60 К. Проміжні та кінцеві конфігурації сформованих вакансій та атомів між вузлами були проаналізовані методом комірок Вігнера–Зейтца (деталі див., наприклад, в [11]).

Використовувалось просте визначення кластера точкових дефектів: якщо два точкових дефекти знаходяться у сусідніх комітках Вігнера–Зейтца, то вважається, що вони пов'язані. Безперервний ланцюг пов'язаних точкових дефектів утворює кластер. Для кожної температурно-енергетичної точки було сформовано щонайменше 50 каскадів.

Результати та обговорення. Загальні уявлення про розвиток каскадів зіткнень склалися вже давно [12]. Еволюція каскадів має три характерні етапи. Протягом першої пікосекунди розвивається так звана балістична фаза, коли ПВА передає кінетичну енергію оточуючим атомам шляхом численних зіткнень. Збуджені атоми залишають вузли ґратки та віддаляються від початкової точки каскаду, що спричиняє утворення зони збідніння в центрі каскадної області та витиснення надлишкових атомів назовні.

Наступний етап, що називається температурним спалахом (піком), характеризується усталенням локальної теплової рівноваги в області збудження, яка виявляється дуже неоднорідною за температурою, густиною та тиском. Протягом декількох наступних пікосекунд більшість вибитих атомів повертається на регулярні вузли ґратки, після чого впродовж декількох десятків пікосекунд температурні ті інші неоднорідності зменшуються. На цей час відбувається створення стабільних вакансій, власних міжвузлових атомів та їхніх комплексів. Як правило, центральна частина каскадної області виявляється збагаченою вакансіями, а периферійна — міжвузловими атомами.

Треба розуміти, що розвиток каскаду співударянь є вельми стохастичний процес, тому наведений сценарій стосується деякого “ефективного” каскаду, тобто усередненого за великою кількістю випадкових подій. Характеристики окремих каскадів можуть суттєво відрізнятися. Тому для отримання надійних результатів треба проводити моделювання десятків і навіть сотень каскадів для кожної температури і енергії каскаду [11].

Третім є кінетичний етап. Він включає дифузійний перерозподіл та анігіляцію сформованих точкових дефектів та комплексів. Два початкових швидких динамічних етапи також називаються первинними процесами пошкодження та вивчаються методом молекулярної динаміки, який дозволяє одержати не тільки якісний, а й кількісний опис утворення дефектів. Результати моделювання перших двох етапів є вхідними параметрами при описанні третього етапу.

Середню кількість точкових дефектів у каскаді корисно порівняти з наближеною теорією Norgett–Robinson–Torrens (NRT), що базується на моделі бінарного зіткнення [13]. Відповідно до стандарту NRT, кількість зміщень на атом (ЗНА) під опроміненням є лінійною функцією енергії ПВА:

$$N_{\text{NRT}} = 0,8 \frac{E_D}{2E_d}, \quad (1)$$

де E_D — еластична частина енергії пошкодження, що передається через зіткнення; E_d — ефективне значення енергії порогового зміщення, усередненого за всіма кристалографічними напрямками. Оскільки електронні втрати тут не розглядаються, ми приймаємо, що E_D дорівнює енергії $E_{\text{РКА}}$. На рис. 1 показано залежність кількості пар Френкеля від енергії каскаду при різних температурах в ОЦК залізі. Можна бачити, що має місце не лінійна, а більш складна залежність від енергії ПВА, яку в першому наближенні апроксимуємо функцією $N_{\text{ФР}} = A E_{\text{РКА}}^m$, де показник m є меншим за одиницю. В модельованому залізі значення показника m становить $\sim 0,75$. В інших кристалах цей параметр дорівнює 0,7–0,8 [2].

В ядерних реакторах швидкі нейтрони генерують більшість ПВА з енергією ~ 10 кеВ, які дають основний внесок до утворення дефектів. При цій енергії кількість стабільних точкових дефектів виявляється у 5–10 разів меншою за кількість зміщених атомів (за оцінками стандарту NRT). Каскад зміщень, як правило, розпадається на просторово розділені субкасади при збільшенні енергії ПВА. В цьому випадку залежність $N_{\text{ФР}}(E_{\text{РКА}})$ виявляється ближчою до лінійної функції [2]. Тобто дефектоутворення при $E_{\text{РКА}} \gg 10$ кеВ

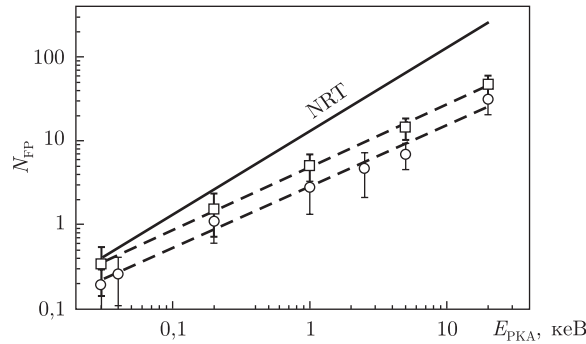


Рис. 1. Залежність кількості пар Френкеля від енергії ПВА у модельному залізі для двох температур опромінення: 300 К (квадратики) та 900 К (кружечки) відповідно. Штрихові лінії показують припасування одержаних даних до співвідношень $N_{FR} = 4,9(E_{PKA})^{0,75}$ та $N_{FR} = 2,8(E_{PKA})^{0,73}$ для температур 300 та 900 К відповідно. Суцільна лінія — залежність NRT при визначеній пороговій енергії $E_d = 30$ еВ в модельному залізі

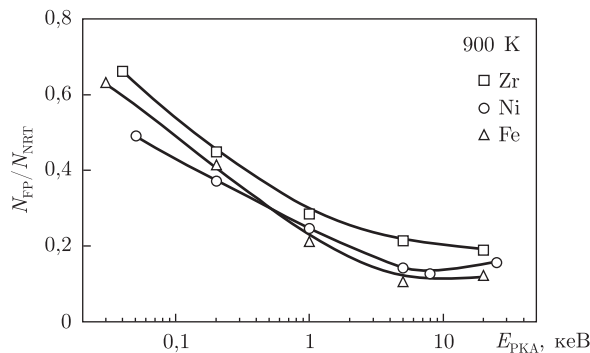


Рис. 2. Ефективності утворення пар Френкеля в ґратках ГЦК (Ni), ОЦК (Fe) та ГЦУ (Zr). Лінії проведені для зручності сприйняття результатів обчислень

можна розглядати як просту суперпозицію каскадів з меншою енергією. Цей факт підкреслює важливість діапазону енергії ПВА ~ 10 кеВ при дослідженні радіаційних пошкоджень.

Кількість віпілених точкових дефектів зменшується, коли температура зростає від 300 до 900 К. Це спостереження можна пояснити впливом високої температури на зниження ефективного об'єму каскаду та зростанням тривалості термального піку. Обидва фактори посилюють рекомбінацію дефектів. Якщо провести подальший температурний відпал дефектів, утворених при 300 К, можна побачити, що характер дефектоутворення при 300 К наближається до такого, що спостерігається при 900 К. Тобто в першому наближенні можна нехтувати температурними ефектами утворення первинних дефектів.

Порівнюючи ефективності утворення пар Френкеля в Ni, Fe та Zr, бачимо, що вони мають дуже схожу поведінку (рис. 2). В області енергій $E_{PKA} < 0,1$ кеВ співвідношення N_{FR}/N_{NRT} є близьким до 0,5. Зі збільшенням енергій E_{PKA} це співвідношення монотонно зменшується і при наближенні E_{PKA} до 10 кеВ воно досягає мінімуму, що становить 0,1–0,2 у всіх змодельованих ґратках. Подальше збільшення E_{PKA} майже не змінює ефективність утворення дефектів. Показані на рис. 2 залежності демонструють, що тип ґратки мало впливає на загальну кількість утворених в каскадах точкових дефектів.

Тим часом відомо, що макроскопічна поведінка кристалів з різною симетрією під опроміненням суттєво відрізняється [3]. Різниця визначається властивостями мікроструктури,

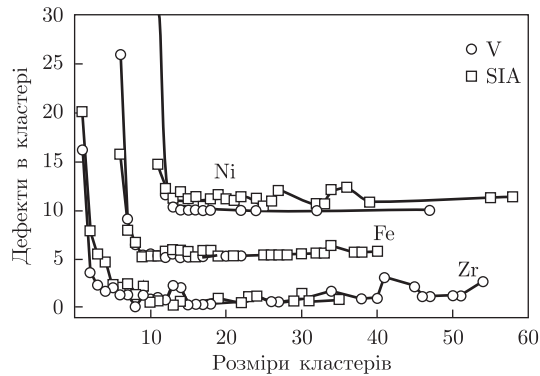


Рис. 3. Розподіли кластерів за розмірами в цирконії, залізі та нікелі, що формуються в каскадах з енергіями ПВА 20 кеВ при $T = 900$ К. Дані переміщені вгору і праворуч на 5 і 10 одиниць для Fe і Ni відповідно. Лінії проведені для зручності сприйняття результатів обчислень

що притаманні кристалам з різною симетрією. Відмінності помітні вже на етапі формування первинних дефектів у каскадах. Можливою причиною різної залежності швидкості розпухання від дози в сплавах з різною симетрією ґратки певно є відмінності *кластеризації* утворених первинних дефектів. Одержані при моделюванні розподіли кластерів точкових дефектів за розмірами в ґратках заліза, нікелю та цирконію показано на рис. 3. Видно, що у всіх типах ґраток більшість точкових дефектів збирається у кластери. Найбільші кластери складаються з понад 50 вакансій (V) або власних міжвузлових атомів (SIA). Частка кластеризованих точкових дефектів досягає 50–90%. Деякі з кластерів міжвузлових атомів присутні у вигляді дислокаційних петель. Ці міжвузлові петлі є досить рухливими. Особливістю є здебільшого одновимірний характер їхньої дифузії, що радикально змінює кінетику релаксації дефектної системи. Наслідком такої одновимірної дифузії первинних міжвузлових петель є так званий преференс при дефектоутворенні (production bias). Це явище розглядається як одне з основних, що відрізняє еволюцію мікроструктури при нейтронному або іонному опроміненні від електронного опромінення [14].

У залізі (ОЦК) кількість вільних (некластеризованих) вакансій значно більша, ніж кількість власних міжвузлових атомів. Кількість вакансійних кластерів приблизно дорівнює кількості кластерів міжвузлових атомів при $N = 2 - 6$. Число великих вакансійних кластерів з $N > 10$ виявляється дуже малим, а розміри великих кластерів міжвузлових атомів сягають $N > 35$. Розподіл кластерів міжвузлових атомів за розміром має локальний максимум при $N = 30$.

Різниця розподілів за розміром кластерів вакансій та міжвузлових атомів у нікелі (ГЦК) є навіть більшою, ніж у залізі. Майже всі міжвузлові атоми знаходяться в кластерах, розміри яких сягають $N = 50$, а у вакансійній підсистемі переважають вільні одиничні вакансії.

Зовсім інша картина спостерігається у цирконію (ГЦУ). Тут кількість кластеризованих вакансій значно більша за кількість міжвузлових атомів у кластерах. Розподіл вакансійних кластерів поширюється до $N = 55$ та має локальні максимуми при $N = 12, 34, 43$.

Таким чином, має місце помітна кореляція між типом ґратки та характером дефектоутворення, а саме, системи, які більш схильні до розпухання, виявляють більшу частку кластеризованих міжвузлових атомів порівняно з вакансійними.

Отже, моделювання первинних дефектів показує збільшення частки кластеризованих точкових дефектів з ростом енергії каскаду у ГЦК, ОЦК і ГЦУ ґратках. В той час як тип

гратки мало впливає на загальну кількість утворених в каскадах точкових дефектів, розподіли кластерів за розмірами значною мірою залежать від типу ґратки. Зменшення схильності до розпухання в послідовності ґраток ГЦК–ОЦК–ГПУ збігається з упорядкуванням ґраток за зменшенням частки міжвузлових атомів у рухливих кластерах (дислокаційних петлях).

1. *Stoller R. E., Greenwood L. R.* Subcascade formation in displacement cascade simulations: implications for fusion reactor materials // *J. Nucl. Mater.* – 1999. – **271–272**. – P. 57–62.
2. *Bacon D. J., Gao F., Osetsky Yu. N.* The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations // *Ibid.* – 2000. – **276**. – P. 1–12.
3. *Garner F. A., Toloczko M. B., Sencer B. H.*, Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure // *Ibid.* – 2000. – **276**. – P. 123–142.
4. *Garner F. A.* Radiation damage in austenitic steels // *Comprehensive Nucl. Mater.* – 2012. – **4**. – P. 33–95.
5. *Mishin Y., Farkas D., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A.* Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations // *Phys. Rev.* – 1999. – **B 59**. – P. 3393–3407.
6. *Mendelev M. I., Han S., Srolovitz D. J. et al.* Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // *Phil. Magazine.* – 2003. – **83**. – P. 3877–94.
7. *Mendelev M. I., Ackland G. J.* Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium // *Phil. Magazine Lett.* – 2007. – **87**. – P. 349–359.
8. *Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Vol. 1. The stopping and ranges of ions in matter. – New York: Pergamon Press, 1985.
9. *Verlet L.* Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard–Jones molecules // *Phys. Rev.* – 1967. – **159**. – P. 98–103.
10. *Nordlund K.* Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1–100 keV energy range // *Comp. Mater. Sci.* – 1995. – **3**. – P. 448–456.
11. *Voskoboinikov R. E., Osetsky Yu. N., Bacon D. J.* Computer simulation of primary damage creation in displacement cascades in copper. I. Defect creation and cluster statistics // *J. Nucl. Mater.* – 2008. – **377**. – P. 385–395.
12. *Dienes G. J., Vineyard G. H.* Radiation effects in solids. – New York: Interscience Publishers, 1957. – P. 6–55.
13. *Norgett M. J., Robinson M. T., Torrens I. M.* A proposed method of calculating displacement dose rates // *Nuclear Engineering and Design.* – 1975. – **33**. – P. 50–54.
14. *Golubov S. I., Barashev A. V., Stoller R. E.* Radiation damage theory / *Comprehensive Nucl. Mater.* – 2012. – **1**. – P. 357–391.

ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут”

Надійшло до редакції 03.08.2012

Н. П. Лазарев, академик НАН України А. С. Бакай

О первичных радиационных повреждениях реакторных конструкционных материалов

Проводится сравнительное моделирование образования первичных дефектов, энергетических и температурных зависимостей, распределений кластеров по размерам в металлах, имеющих ГЦК, ОЦК и ГПУ решетки. Оказывается, что общее количество точечных дефектов в решетках разных типов отличается несущественно, но распределения кластеров по размерам весьма чувствительны к типу решетки. Порядок возрастания склонности к разпуханию совпадает с увеличением доли междоузельных атомов в подвижных кластерах.

N. P. Lazarev, Academician of the NAS of Ukraine **A. S. Bakai**

On the primary radiation damages of reactor structural materials

We perform the comparative simulation of the primary defect formation, energy and temperature dependences, and cluster size distributions in metals possessing the FCC, BCC, and HCP lattices. While the total amounts of point defects in the lattices of different types vary insignificantly, the size distributions of clusters are rather sensitive to the lattice type. The sequence of swelling susceptibilities correlates with increasing the fraction of interstitial atoms in mobile clusters/loops.