

6. РАДИАЦИОННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Раздел физики, занимающийся исследованием поведения твердых тел под облучением, получил название радиационная физика твердого тела.

Практически все материалы, из которых изготавливаются различные конструктивные узлы и рабочие части атомных и термоядерных установок, подвергаются действию этих излучений во время их работы. Поскольку длительность работы ядерных реакторов и проектируемых термоядерных аппаратов должна быть не менее 10 лет (иначе они будут экономически невыгодными), то в течение этого же времени должны бесперебойно "работать" и материалы конструкций. Излучения реакторов, воздействуя на материалы, изменяют их структуру, а значит, и их прочностные, электрические и другие свойства. Поэтому проблема выбора или создания новых конструкционных радиационноустойчивых материалов приобретает принципиальное значение в дальнейшем прогрессе человечества в освоении новых источников энергии.

6.1. Радиационные дефекты

Радиационные дефекты — дефекты кристаллической структуры, образующиеся при их облучении потоками частиц или квантов электромагнитного излучения.

Энергия, переданная твёрдому телу (мишени), может при вести к разрыву межатомных связей и смещению атомов с образованием первичного радиационного дефекта типа Френкелевской пары (вакансия и междоузельный атом).

Электромагнитное излучение (оптические фотоны, γ -кванты, рентгеновские кванты) непосредственно возбуждает электронную систему кристалла, и лишь на следующем этапе включаются различные механизмы смещения атомов. Это — взаимодействие атомов с электронами, энергия которых достаточна для смещения атома; смещение ионизированного электронным ударом атома из-за электрического отталкивания от одноименного заряженного, близко расположенного примесного иона; смещение соседних, одновременно ионизированных атомов, и др. Возможно также смещение атомов из-за отдачи при фотоядерных реакциях (γ , n).

При нейтронном облучении налетающая частица смещает атом в том случае, если передаёт ему в упругих соударениях (без возбуждения электронной системы энергию, ε , превышающую некоторую пороговую ε_n . Типичные значения ε_n составляют 10—80 эВ. Вылет из ядра продуктов ядерных реакций, инициируемых нейтронами, также может вызвать смещение атомов.

в результате отдачи. Облучение заряженными частицами (электронами, позитронами, протонами, ионами) сопровождается как неупругой (передача энергии электрона), так и упругой передачей энергии атомам мишени. Соответственно образование радиационных дефектов при таких воздействиях протекает по механизмам, характерным для облучения как нейтронами, так и электромагнитными квантами.

Образование радиационных дефектов при передаче энергии электронам возможно главным образом в диэлектриках и полупроводниках. В металлах энергия, «растроченная» радиацией на возбуждение атомарных электронов, преим. превращается в тепло, не создавая дефектов структуры.

Если энергия, которой обладает первичный смещённый в междоузелье атом, значительно превосходит ε_n , такой атом в свою очередь может при движении генерировать пары Френкеля вблизи своей траектории и т. д. Результатом каскада соударений является образование дефектных разупорядоченных областей — радиационных кластеров с характерным линейным размером $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ см. При этом концентрация компонентов пар Френкеля в кластере может достигать $10^{21} - 10^{22}$ см⁻³. При ионной имплантации (энергия ионов $\sim 10^2$ кэВ) локализация кластеров в тонких слоях, определяемых пробегом ионов (10^{-4} см), ведёт к образованию слоев с большей концентрацией дефектов.

Во многих случаях образование пар Френкеля и кластеров является лишь первой стадией формирования устойчивых радиационных дефектов. После возникновения вакансии и междоузельные атомы частично рекомбинируют, частично начинают движение по мишени, вступая в квазихимические реакции друг с другом и с др. дефектами структуры мишени (примесными атомами, дислокациями или границами раздела фаз).

Типы и концентрация устойчивых радиационных дефектов определяются как условиями облучения, так и свойствами самих твёрдых тел. При этом для лёгких частиц и фотонов не слишком высоких энергий наиб. характерно образование устойчивых точечных дефектов (изолированные вакансии или междоузельные атомы, дивакансии, комплексы компонентов пары Френкеля с примесными атомами и т. п.). При облучении нейтронами устойчивый кластер представляет собой дивакансионное ядро, окружённое примесно-дефектными комплексами. При ионной бомбардировке плотность точечных дефектов в кластере больше, чем при нейтронной, и она тем выше, чем больше масса иона. При этом важную роль в формировании устойчивых кластеров играет процесс простран-

ственного разделения вакансий и междоузельных атомов, предшествующий стадии квазихимических реакций. В силу этого устойчивые кластеры, возникающие при ионной бомбардировке, имеют более сложную структуру и состоят из вакансионных комплексов с различным числом вакансий, примесно-дефектных комплексов, а также атомов внедрённой примеси. При облучении кристаллов тяжёлыми ионами устойчивые кластеры представляют собой локальные аморфные области.

Радиационные дефекты — метастабильные образования, их концентрацию и природу можно изменить нагревом (термический отжиг дефектов). Такая термообработка иногда может сопровождаться полным восстановлением исходной структуры. В то же время в зависимости от условий отжига (температура, скорость её изменения, время, газовая среда, характер возбуждения электронной системы атомов и дефектов) квазихимические реакции могут сопровождаться появлением новых типов дефектов. Например, типичный для технологии микроэлектроники отжиг бездислокационного кремния, имплантированного большими дозами ионов фосфора, сопровождается образованием дислокаций, плотность которых особенно высока, если нагрев осуществляется в окислительной атмосфере. При термическом отжиге радиационных дефектов приобретают энергию, достаточную для разрыва связи между ними, миграции освободившихся частиц и протекания реакций с их участием.

В качестве источника энергии при отжиге иногда может служить облучение (радиационный отжиг). При этом механизмы радиационного отжига могут быть обусловлены как повышением температуры мишени (радиационный разогрев), так и реакциями взаимодействия рождающихся компонентов пар Френкеля с ранее образовавшимися радиационными дефектами. Примером радиационного отжига является стимулированная ионами кристаллизация, благодаря которой аморфный слой, образующийся в кристаллических полупроводниках в результате ионной бомбардировки, вновь кристаллизуется при продолжении облучения.

Взаимодействие излучений с твёрдым телом сопровождается рядом радиационных эффектов. В их числе: распыление; изменение коэффициента диффузии; удаление атомов с облучаемой поверхности; трансмутационное легирование (образование примесных атомов в результате ядерных реакций); ионный синтез (хим. реакции, приводящие к образованию новых соединений, в имплантированных химически активными ионами объектах в процессе облучения или последующего отжига).

Генерация радиационных дефектов в твердотельных материалах сопровождается изменением их свойств. Так изменяются форма и размеры облучённых образцов (радиационное распухание), причём анизотропный характер этих изменений зависит как от концентрации, так и от конфигурации радиационных дефектов. Изменяются механические свойства твёрдых тел, что проявляется в увеличении предела текучести пластичных материалов, некотором повышении модуля упругости, ускорении ползучести. Накопление радиационных дефектов изменяет степень упорядоченности структуры сплавов и ускоряет фазовые переходы. Электропроводность облучённых тел изменяется прежде всего из-за появления заряженных дефектов. Особенно сильно это проявляется в полупроводниках, где радиационные дефекты не только выступают как центры рассеяния носителей заряда, но способны изменить концентрацию и природу основных носителей заряда. Нейтральные дефекты также влияют на проводимость, т. к. являются центрами рассеяния носителей. Для оптических свойств характерно появление новых областей поглощения в различных спектральных областях. Специфически влияет облучение на поверхность твёрдых тел, не только вызывая образование иных, не свойственных объёму дефектных структур, но и изменяя физико-химические свойства поверхности (например, кинетику окисления и адсорбции).

Инициированные радиационными дефектами изменения свойств материалов нередко затрудняют их практическое использование. Так, изменение механических свойств, однородности состава и геометрических размеров конструктивных элементов ограничивает срок работы ядерных реакторов. Особенно сильно влияет радиация на полупроводниковые материалы и приборы. В силу высокой чувствительности электрических характеристик полупроводников к появлению малой концентрации радиационных дефектов облучение полупроводников даже при низких дозах радиации может сопровождаться сущест., изменениями параметров полупроводниковых приборов.

В то же время образование радиационных дефектов в твёрдых телах, особенно в сочетании с др. воздействиями (с изменением температуры, механической нагрузки, электрического поля, освещения), позволяет направленно регулировать свойства твердотельных материалов.

Примерами применений радиационно-технологических процессов, основанных на использовании свойств радиационных дефектов, являются повышение коррозионной стойкости металлов под влиянием ионной имплантации, деформационное упрочнение облучённых ионных кристаллов, ускоренная полимеризация пластмасс, нейтронное трансмутационное легирование кремния

и др. Совокупность методов для создания материалов, устойчивых к облучению, а также для придания материалам нужных свойств под действием облучения составляют предмет радиационного материаловедения.

6.2. Радиационная стойкость материалов

Главное, на что принято обращать внимание при рассмотрении поведения материалов в радиационных полях, - это на их способность противостоять воздействию излучений и сохранять исходные свойства, что определяют термином «радиационная стойкость». По своей радиационной стойкости вещества и материалы значительно отличаются. Это обусловлено различиями их физико-химических характеристик: элементного состава, фазового состояния, химического и электронного состояния молекул, дефектности структуры. Радиационная стойкость существенно зависит от радиационной обстановки, вида излучений, мощности дозы, температуры окружающей среды, условий эксплуатации.

Радиационная стойкость материалов - способность материалов сохранять свойства (механические, электрические, оптические и др.) при воздействии радиации.

Первые замеченные человеком изменения материалов под действием излучений оказались вредными, поэтому появился термин «радиационные повреждения материалов». Теперь, однако, возможно с помощью быстрых частиц целенаправленно видоизменять строение материалов с помощью быстрых частиц при определенных условиях, тем самым, управляя их макроскопическими свойствами. Это открывает широкие возможности для применения радиационных технологий при получении, например, кристаллов, а иногда и готовых изделий из них со специальными заданными свойствами.

Развитие современных технологий, совершенствование имеющихся энергетических установок и проектирование термоядерных аппаратов требуют, чтобы конструкционные материалы вырабатывали свой ресурс при различных внешних воздействиях, в том числе и при облучении быстрыми частицами.

Частицы излучений ядерных и термоядерных реакторов взаимодействуют с конструктивными элементами установок (оболочки ТВЭЛ, корпуса, первая стенка и др.), выбивают атомы, изменяя структуру используемых материалов. При этом свойства материалов также изменяются. Изменение свойств обусловлено смещениями атомов в кристаллической решётке, ядерными реакциями, разрывами химических связей и др. Изменения могут быть обратимыми и необратимыми. Последние обусловлены преимущественно химическими превращениями молекул. Наибольшее воздействие оказывают нейтронное и γ -излучение. На практике изменение свойств материала сопоставляется с величиной, характеризующей воздействующее излучение, например, с флюенсом нейтронов или поглощённой дозой γ -излучения.

Развитие процесса радиационного повреждения зависит от исходной структуры материала и условий, при которых проводится облучение. Под условиями облучения понимают следующие факторы: 1) тип, энергия и спектр бомбардирующих частиц, 2) плотность потока частиц, 3) продолжительность облучения (доза, нейтронный флюэнс), 4) температура облучения, 5) иные внешние воздействия. В основном условия облучения определяются типом установок.

Перечислим экстремальные условия работы конструкционных материалов в современных облучательных аппаратах: 1) максимальная энергия бомбардирующих частиц - 14,1 МэВ, 2) максимальная плотность потока - 10^{16} - 10^{17} нетр.см⁻²с⁻¹, 3) флюэнс - 10^{22} см⁻², 4) максимальная температура облучения - 12000 С.

Многие свойства кристаллов чувствительны к повреждениям кристаллической решётки. Одиночные дефекты обычно упрочняют металл, но снижают его пластичность. Электросопротивление металлов или сплавов возрастает за счёт образования дефектов, хотя в сплавах возможно уменьшение электросопротивления, если радиационное воздействие приводит к упорядочению структуры. В полупроводниках под действием облучения концентрация точечных дефектов увеличивается, что приводит к изменению электрических и оптических свойств.

Изменение свойств органических веществ связано с процессами возбуждения и ионизации молекул. При этом образуются неравновесные электроны, ионы, ионные радикалы, молекулы в возбуждённом состоянии. Взаимодействие излучения с органическими веществами сопровождается газовыделением. Радиационная стойкость органических веществ зависит от количества растворённого в них O_2 и скорости его поступления из окружающей среды. В присутствии O_2 происходит радиационно-химическое окисление вещества. В результате изменяется химическая и термическая стойкость вещества, возрастает его химическая агрессивность по отношению к конструкционным материалам. «Сшивание» и деструкция полимеров — необратимые процессы, которые приводят к наиболее значительным изменениям структуры.

Обратимые изменения обусловлены установлением стационарного равновесия между генерацией нестабильных продуктов радиолитического распада и их гибелью, поэтому они зависят от мощности дозы.

Сопротивление органических изоляционных материалов падает с увеличением мощности дозы на несколько порядков. При больших дозах снижение остаточного электрического сопротивления металлов носит необратимый характер. У многих полимерных материалов, облучённых до доз 10^6 Гр, исходная электрическая проводимость изменяется в несколько раз (при дозе $\sim 10^4$ Гр изменения, как правило, незначительны).

Табл. 5.

Органические материалы	Доза γ -излучения, Гр
Термореактивные смолы:	
Фенольная смола с наполнителем	$10^6 - 10^8$
Полиэфир с наполнителем	$10^7 - 3 \cdot 10^7$
Эпоксидная смола	$10^6 - 2 \cdot 10^7$
Полиэфирная смола	$3 \cdot 10^3 - 10^4$
Силикон	$10^6 - 5 \cdot 10^6$
Термопластичные смолы:	
Полистирол	$5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$
Поливинилхлорид	$10^6 - 10^7$
Полиэтилен	$10^5 - 10^6$
Полипропилен	$5 \cdot 10^3 - 10^5$
Ацетилцеллюлоза	$10^4 - 3 \cdot 10^5$
Нитроцеллюлоза	$5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^5$
Полиметилметакрилат	$5 \cdot 10^3 - 10^5$
Полиуретан	$10^5 - 10^6$
Тефлон	$2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$
Эластомеры:	
Натуральный каучук	$5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$
Полиуретановый каучук	$10^4 - 3 \cdot 10^5$
Акриловые эластомеры	$10^4 - 7 \cdot 10^5$
Кремнийорганические эластомеры	$10^4 - 10^5$
Бутиловые эластомеры	$10^4 - 3 \cdot 10^5$

В органических материалах может возникать послерадиационное старение, которое обусловлено в основном химическими реакциями свободных радикалов, образовавшихся при облучении полимеров с кислородом воздуха. Радиационная стойкость полимерных диэлектриков определяется их механическими (а не электрическими) свойствами, т. к. большинство полимеров становятся хрупкими и теряют способность нести механические нагрузки после доз, которые ещё не вызывают существенных изменений электрических свойств.

Радиационная стойкость неорганических веществ зависит от их кристаллической структуры и типа химической связи. Наиболее стойкими являются ионные кристаллы. Плотные структуры с высокой симметрией наиболее устойчивы к воздействию излучений. Для стёкол характерны изменение прозрачности и появление окраски, возникновение кристаллизации. Силикаты начинают изменять свойства после облучения флюенсом нейтронов 10^{19} см⁻². В результате облучения происходит анизотропное расширение кристалла, аморфизация его структуры, уменьшение плотности, упругости, теплопроводности и др. Окислы меняют свойства аналогично силикатам, но в меньшей степени. Существенные изменения в свойствах бетонов отсутствуют при облучениях нейтронными потоками с флюенсом до $3 \cdot 10^{19}$ см⁻².

В **Табл. 5** и **6** приведены минимальные уровни облучения, вызывающие заметные (20—30%) изменения свойств некоторых материалов.

Табл. 6.

Неорганические материалы	Доза γ -излучения, Гр	Флюенс нейтронов, см ⁻²
Стекло	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{17}$
Керамика	-	$10^{20} - 3 \cdot 10^{20}$
Железо	-	$2 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{19}$
Сталь конструкционная	-	10^{19}
Бетон	-	$10^{20} - 5 \cdot 10^{20}$
Si (кремниевые транзисторы)	$10^3 - 10^5$	$3 \cdot 10^{11} - 10^{12}$
Ge (германиевые транзисторы)	$10^4 - 10^6$	$4 \cdot 10^{12} - 10^{14}$

Приведем несколько примеров радиационной стойкости материалов, наиболее употребляемых в атомной энергетике. Вода и водные растворы широко используются в активной зоне ядерных реакторов, бассейнах-хранилищах отработанного ядерного топлива, при переработке отработанного ядерного топлива. При радиоллизе воды образуются такие продукты, как водород, кислород и перекись водорода. Образование водорода создает проблему предотвращения возможного взрыва смеси водорода и кислорода. В водной среде в условиях действия радиации ускоряются процессы коррозии

конструкционных материалов, что может повлиять на ядерную и радиационную безопасность работы атомных электростанций.

Предельные дозы для полимерных электроизоляционных материалов лежат в широких пределах от 0,02-0,2 (для некоторых фторсодержащих полимеров) до 10 (радиационно-сшитый полиэтилен) и 100 МГр (полиимиды).

Поскольку металлы представляют собой остов из положительных ионов, погруженных в электронный газ, то возбуждение и ионизация, произведенные излучением, не оказывают никакого влияния на свойства металлов. Существенное воздействие на свойства металлов оказывают дефекты, возникающие при упругих соударениях. Облучение нейтронами приводит к увеличению объема металла (радиационное распухание), которое может достигать 10-20%. Проходящее при облучении упрочнение металлов и сплавов приводит к снижению их пластичности и в результате к охрупчиванию.