

ризующим процесс развала гидридов, движение атомов в решетке металла и его десорбцию путем рекомбинации на поверхности образца.

Библиографический список

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкленджа и Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973. – 432 с.
2. Максимов Е.Г., Панкратов О.Л. Водород в металлах // УФН. – 1975. – Т.116. – Вып.3. – С.385-412.
3. Redhead P.A. Thermal desorption of gases // Vacuum. – 1962. – V. 12. – №3. – PP. 203-211.
4. Жуков А.И., Толстоуцкая Г.Д., Рыбалко В.Ф. и др. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций

// ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. – 1992. – Вып. 1(58). – 2(59). – С. 133-135.

5. Шарапов В.М., Захаров А.П. Особенности проникновения водорода через молибден в условиях тлеющего разряда // ЖТФ. – 1976. – Т.46. – №3. – С.611-614.

6. Scherzer V.M.V., Borgesen P. Do H-SIA complexes interact with implanted He in Mo., Rad. Eff. Lett., 1983. – V. 76(5). – PP. 169-172.

7. Кирюхин Н.М., Мчедлов-Петросян П.О., Слезов В.В. О диффузии водорода под облучением, индуцированном междоузельными атомами // ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. – 1989. – Вып. 3(50). – С.23-27.

8. Огородникова О.В., Писарев А.А. Расчет проницаемости ионно-внедренного водорода через металлы // Известия РАН. Сер. физич. – 1996. – Т.60. – N7. – С.143-151.

УДК 621.039

ОСНОВНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ДИФФУЗИЯ В СПЛАВАХ

*А.М.Паршин, Р.Н.Кикичев, Н.Б.Кириллов, И.Е.Колосов,
М.И.Криворук, О.В.Николаева, А.П.Петкова*

г. С.-Петербург, С.-Петербургский государственный технический университет

Равновесные и надравновесные вакансии (закалка металла от высокой температуры, радиационное облучение) имеют определяющее влияние на процессы самодиффузии и диффузии металлов. В условиях радиационного облучения в каждый момент времени образуется практически одинаковое надравновесное количество междоузельных атомов и вакансий. В результате слияния точечных радиационных дефектов в кристалле могут образовываться их скопления, кластеры. При росте вакансионных скопления (вакансия, бивакансия и т. д.) превращаются в поры. Сферические поры могут захлопываться, в итоге различных преобразований они переходят в дислокационные петли вакансионного типа.

Подобно вакансиям могут конденсироваться и междоузельные атомы, которые непосредственно образуют дополнительные экстраплоскости, ограниченные краевыми дислокациями. Вырастая до определенных размеров, петли могут взаимодействовать друг с другом, образуя дислокационную сетку.

Описанные простые и сложные дефекты радиационного происхождения ускоряют

диффузионные процессы, способствуют их протеканию при более низких температурах, интенсифицируют распад твердых растворов с образованием карбидных, нитридных и интерметаллидных избыточных фаз. Это дает основание говорить о стимулировании структурно-фазовых превращений при облучении сталей и сплавов. Но, по мнению авторов, радиационная повреждаемость многофакторна и оказывает большее, чем рассмотрено выше, влияние на протекание диффузионных процессов в облученных материалах. Основное внимание следует уделить влиянию радиационного воздействия на температурно-временные факторы, определяющие работоспособность изделий в условиях облучения.

Рассмотрению этих вопросов и будет посвящена настоящая работа. Ниже приводятся основные доводы в подтверждение выдвинутой концепции.

1. Диффузия происходит в направлении падения концентрации вещества и приводит к ее выравниванию по объему, т. е. к выравниванию химического потенциала. В твердом теле могут одновременно действовать несколько механизмов диффузии: обмен

местами атомов (ионов) с вакансиями, одновременное циклическое перемещение нескольких атомов, прямой обмен местами двух соседних атомов, перемещение атомов по междоузлиям и т.п. Однако необходимо учитывать, что вакансионный механизм является основным при образовании твердых растворов замещения, интерметаллидов и подобных соединений; при образовании же твердых растворов внедрения основным механизмом диффузии является междоузельный.

2. Коэффициент диффузии весьма чувствителен к дефектам кристаллического строения, наличию напряжений, протеканию распада твердых растворов и другим факторам, влияющим на качественные и количественные стороны дефектности и структурных превращений. Увеличение числа дефектов, особенно вакансий, облегчает миграцию атомов в твердом теле и приводит к проявлению и ускорению диффузии. Для коэффициента диффузии в твердых кристаллах характерна резкая экспоненциальная зависимость от температуры. Так, коэффициент диффузии цинка в медь при повышении температуры от 20 до 300°C возрастает в 10^{14} раз [1, 2].

3. В условиях равновесия каждой температуре соответствует определенная (равновесная) концентрация вакансий. Количество их в твердых телах при температуре плавления резко увеличивается и может достигать 1-2 % от числа атомов. С понижением температуры число вакансий значительно уменьшается, и при комнатной температуре, например, у алюминия одна вакансия приходится на 10^{12} атомов. У серебра и меди их еще меньше.

4. Быстрое охлаждение с высокой температуры обычно используется для сохранения большого количества надравновесных вакансий, которое почти соответствует их равновесному количеству при температуре нагрева. Это указывает на частичную аннигиляцию вакансий, определяемую скоростью охлаждения.

Одна из проблем закалочных экспериментов состоит в том, чтобы определить, в каком виде закаленные вакансии находятся в материале: в виде моновакансий или их сегрегатов. Полагается, что в процессе закалки

количество вакансионных скоплений, особенно бивакансий, увеличивается за счет моновакансий [3]. Но при этом необходимо учитывать, что общее количество бивакансий при комнатной температуре будет меньше, чем при более высоких температурах.

Выше было показано, что в закаленном металле возникает надравновесная, т. е. превышающая термодинамически равновесную, концентрация вакансий. В таком случае появляется термодинамическая движущая сила, которая стремится уменьшить концентрацию дефектов до равновесной величины, соответствующей данной температуре кристалла [4, 5]. Подвижность точечных дефектов резко уменьшается с понижением температуры. Это время обычно исчисляется секундами [5]. В связи с отмеченным, кинетика этого процесса более часто определяется такой физической величиной, как электросопротивление.

Следует еще сказать об уменьшении количества закалочных точечных дефектов при комнатной температуре во времени. Эти процессы связываются со стоками и рекомбинацией точечных дефектов. Если в кристалле имеются дефекты только одного типа, например, вакансии, то они исчезают только в стоках, простейшим из которых является внешняя поверхность [5]. Однако в реальном кристалле всегда присутствуют внутренние поверхности, такие, как границы зерен и дислокации. Даже в совершенном кристалле точечные дефекты могут порождать дислокации, на которых сами же затем исчезают. Например, возможно образование дискообразных скоплений вакансий, которые, достигнув достаточно большого размера, захлопываются и порождают дислокационные петли. Последние растут вследствие присоединения новых вакансий.

5. В отличие от теплового (закалка с высоких температур) и механического (пластическая деформация) воздействий при облучении твердых тел высокоэнергетическими частицами (ионами, нейтронами и т. д.), в каждый момент времени образуется практически одинаковое надравновесное количество междоузельных атомов и вакансий.

Однако рекомбинировать в момент облучения способны только неустойчивые пары Френкеля, находящиеся в зоне неустой-

чивости (или спонтанной рекомбинации). В этом случае за время 10^{-11} – 10^{-12} с междоузельный атом вернется в свободный узел кристаллической решетки, и вакансия перестанет существовать. В процессе облучения возникают и устойчивые пары Френкеля, хотя концентрация их оказывается на два и более порядков меньше, чем неустойчивых. Однако именно эти относительно устойчивые пары разноименных точечных дефектов вызывают при определенных температурно-временных условиях радиационное набухание и другие негативные эффекты.

Вследствие более сильного взаимодействия междоузельных атомов с другими структурными дефектами и большей их подвижности в кристаллической решетке они быстрее уходят на стоки, чем вакансии. Присоединяясь к структурному дефекту (кроме пор и дислокационных вакансионных петель), междоузельные атомы наращивают и достраивают существующие атомные плоскости кристалла, увеличивая тем самым его объем и вызывая набухание. Нескомпенсированные вакансии в определенной температурной области образуют зародыши пор, развивающиеся со временем в поры.

В зависимости от природы структурно-фазового состояния материала и условий облучения температурная область проявления набухания находится в интервале температур 0,2–0,6 $T_{пл}$. При более низких температурах поры не могут расти из-за малой подвижности вакансий, при более высоких температурах поры растворяются. С увеличением скорости дефектообразования (например, при ионном облучении) максимум набухания смещается на 100–150 °С в сторону более высоких температур. Таким образом, радиационное набухание, например, аустенитных сталей и сплавов при нейтронном облучении имеет место в интервале температур 350–600 °С.

6. В условиях облучения и вакансии, и междоузельный атом обладают достаточно высокой подвижностью даже при комнатной температуре. Важное значение имеют такие характеристики радиационных дефектов, как пространственное расположение атомов, образующих дефект, энергия его образования или увеличение энергии кри-

сталла, вызванное присутствием дефекта, а также энергия, необходимая для миграции дефекта из занимаемого положения в соседнее. Известно, что междоузельный атом имеет большую энергию образования, чем вакансия, в то же время требуется меньше энергии для его миграции. Междоузельные атомы обычно начинают мигрировать первыми, иногда уже при 10 К, а вакансии мигрируют при более высоких температурах.

Вследствие более сильного взаимодействия междоузельных атомов с другими структурными дефектами они быстрее уходят на стоки, чем вакансии. Оставшиеся вакансии ускоряют диффузионные процессы в облучаемых твердых телах.

7. Известно из эксперимента, что коэффициент диффузии по дислокациям значительно превосходит коэффициент объемной диффузии в кристаллах. Наиболее развита диффузия по дислокациям и другим поверхностям раздела при низких температурах. При этом вклад объемной диффузии в общий диффузионный поток пренебрежимо мал.

В условиях нейтронного (и ионного) облучения диффузия ускоряется также и вследствие увеличения плотности дислокаций.

8. Радиационные дефекты, изменяя термодинамические или кинетические условия процесса выделения избыточных фаз, способствуют распаду пересыщенных твердых растворов. Тем не менее однозначно трактовать влияние внесенных облучением дефектов как ускоряющее процессы выделения невозможно, так как процесс распада состоит из многих стадий (особенно в дисперсионно-твердеющих сталях и сплавах), на протекание которых структурные дефекты влияют неодинаково [6, 7].

Если для объяснения ускорения превращений под влиянием облучения во многих случаях достаточно использовать представления о радиационно-стимулированной диффузии, то в настоящее время уже известны случаи, когда превращение в данной системе происходит только при наличии радиации [8]. В этих случаях облучение изменяет положение кривой предельной растворимости легирующего элемента (или примеси) в матрице, что уже свидетельствует о протекании радиационно-индуцированных распадов. Некоторые аспекты рас-

смаатриваемых вопросов могут быть дополнены исследованиями о влиянии облучения на распад пересыщенного твердого раствора дисперсионно-твердеющий стали X12H23T2, дополнительно легированной бором, иттрием и цирконием [9].

Высказанные соображения об ускоряющем воздействии кратковременного ионного облучения на процессы зарождения и обособления вторичных фаз в дисперсионно-твердеющей стали X12H23T2 требуют дальнейшего рассмотрения. Однако следует полагать, что облучение способствует более однородному распаду пересыщенных твердых растворов и увеличению плотности выпадения вторичных интерметаллидных фаз.

Как следует из литературных источников и исследований авторов, влияние облучения на структурно-фазовые превращения весьма разнообразно. Равновесные (в определенных температурно-временных условиях) в отсутствие облучения твердые растворы под воздействием облучения могут стать неравновесными, что обуславливает протекание распада твердого раствора с образованием избыточных фаз. Облучение ускоряет распад пересыщенных (неравновесных) твердых растворов, при этом возможно протекание различных стадий распада при более низких температурах, чем в отсутствие облучения (например, проявление "синеломкости", т. е. низкотемпературного радиационного охрупчивания в аустенитных сталях и сплавах в интервале температур 200-350 °C [9]).

Возможен и обратный процесс растворения ранее выпавших вторичных (или первичных) фаз в условиях нарастающей дозы облучения.

В упорядоченных твердых растворах облучение может вызвать разупорядочение; в случае облучения большими флюенсами возможен переход кристаллического состояния в аморфное.

Весьма внимательного рассмотрения требуют вопросы равномерности распада твердых растворов. Возникновение радиационно-стимулированных сегрегаций на поверхности раздела (границы зерен, двойников, блоков и др.), т. е. проявление избирательности распада, как правило, отрицательно сказывается на деформационной способ-

ности конструкционных материалов. Усиление однородности распада (увеличение числа центров кристаллизации) может обеспечить более изотропное состояние твердого раствора, перераспределять пики напряжений и предотвращать преждевременное разрушение конструкционных материалов.

Радиационно-стимулированные процессы, как показано на примере мартенситно-стареющих сталей, в определенных условиях могут ослабить пагубное влияние структурных превращений при длительном облучении [10].

Формоизменение вторичных фаз, например замена пластинчатых гидридов титана на глобулярные в α -сплавах титана в процессе облучения, также благоприятно сказывается на равномерности протекания пластической деформации в специфических условиях эксплуатации.

В таком случае положительные и отрицательные последствия нейтронного облучения могут быть соответственно усилены или ослаблены, т. е. при понимании природы и механизма структурных превращений можно в некоторой мере управлять процессами рекомбинации радиационных дефектов. Это вселяет уверенность в возможности создания радиационно-стойких конструкционных материалов.

9. Обобщение и анализ экспериментальных данных позволяют утверждать, что не только структурные превращения в сталях и сплавах, как обычно указывается, усиливаются или индуцируются радиацией. Кроме этого в указанных материалах весьма интенсивно развиваются и протекают даже при значительно более низких температурах радиационно-стимулированная диффузия и радиационно-стимулированные и радиационно-индуцированные распады пересыщенных твердых растворов. Это связывается со значительным количеством надравновесных вакансий, и особенно междоузельных атомов, а также с увеличением плотности дислокаций и другими дефектами, вызываемыми нейтронным (ионным) облучением. С учетом изложенного, качественные и количественные аспекты радиационного воздействия весьма значительны и усиливаются с увеличением времени выдержки и дозы облучения.

Теперь рассмотрим вопросы влияния нейтронного облучения на некоторые критерии работоспособности конструкционных материалов.

В материалах, облученных нейтронами при относительно низких температурах, когда ползучесть, обусловленная термической активацией, практически отсутствует, проявляется радиационная ползучесть. Особенно широко исследовано влияние облучения на циркониевые сплавы, которые подвержены формоизменению даже вследствие изотропного роста зерен, т. е. без внешних нагрузок [11]. Имеются экспериментальные данные о проявлении радиационной ползучести в аустенитных сталях и сплавах. Отмечается, что с понижением температуры ниже 380 °С происходит увеличение скорости ползучести, свидетельствующее о совершенно ином механизме накопления пластической деформации в этих условиях по сравнению с механизмами, обусловленными термической активацией процессов ползучести [12].

Опыт эксплуатации показал, что под действием напряжений в поле излучений происходит пластическая деформация оболочек твэлов и чехлов тепловыделяющих сборок реакторов на быстрых нейтронах при температурах 300–500 °С, т. е. когда термическая ползучесть в аустенитных сталях практически отсутствует, а проявляется радиационная ползучесть [13]. При этом напряжения в оболочках твэлов обусловлены как распуханием топлива, так и давлением газов, образовавшихся в результате ядерных реакций.

Последствия радиационной ползучести могут быть весьма существенными. Так, шестигранное сечение аустенитной нержавеющей трубы может приблизиться к кругу. Это приведет к нежелательному перераспределению потока натрия внутри сборки, а также к контакту с соседними тепловыделяющими сборками активной зоны, что вызовет серьезные затруднения в эксплуатации реактора, особенно при перегрузках активной зоны.

К основным отрицательным последствиям нейтронного облучения при ползучести относят: ускорение ползучести и проявление ее при более низких температурах;

вырождение третьего периода ползучести, т. е. развитие хрупкости и проявление внезапного разрушения. Закономерности этих процессов и интенсивность их развития в каждом случае должны подтверждаться длительными внутриреакторными экспериментами. При изучении внутриреакторной ползучести высоконикелевых сплавов с твердорастворным упрочнением (типа 03X20H45M4Б) А.М. Паршиным обнаружено новое явление – сокращение второго (установившегося) периода ползучести при развитии третьем периоде. Это приводит к усилению временной зависимости прочности при относительно вязком разрушении. В таком случае (при сохранении высокой деформационной способности) нейтронное облучение оказывает менее пагубное влияние на длительную прочность и сопротивление ползучести.

При оценке длительной прочности в условиях нейтронного облучения необходимо учитывать влияние температуры, а также усиление временной зависимости прочности. Эти факторы должны в большей мере проявляться с увеличением дозы облучения, т. е. с увеличением количества радиационных повреждений. Временной фактор, безусловно, должен быть определяющим в условиях приложения напряжений. При этом нужно учитывать рост клиновидных поробразных межзеренных трещин при развитии процессов вакансионного порообразования, появления и увеличения количества дислокационных петель и т. д.

В связи с изложенным, критерии жаропрочности (длительная прочность, временная, температурная и силовая зависимости длительной прочности, ползучесть и релаксационная стойкость) в поле нейтронного облучения должны оцениваться с учетом развития во времени процессов диффузии. Нужно учитывать также и прогрессирующее во времени с увеличением дозы облучения негативное влияние радиационной повреждаемости на комплекс механических и других свойств конструкционных материалов (жаропрочность, хладноломкость, коррозионную стойкость, распыление и т. д.). В данной работе не ставилась цель – охватить все вопросы радиационной повреждаемости. Однако весьма необходимо уде-

лять большее внимание процессам диффузии в условиях, благоприятствующих ее проявлению.

Библиографический список

1. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1963.
3. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана: Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – Вып. 3.
4. Брут Т., Хам Р.К. Влияние точечных дефектов на свойства металлов // Вакансии и точечные дефекты: Пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1961.
5. Дамаск К.А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965.
6. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Л.: Судостроение, 1972. – 288 с.
7. Лариков Л.Н., Боримская С.Т. Влияние облучения на ячеистую стадию распада в сплаве никель-бериллий // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ХФТИ, 1981. – Вып. 4(18). – С. 65–67.
8. Лариков Л.Н. Влияние облучения на фазовые превращения // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ХФТИ, 1981. – Вып. 3(17). – С. 32–43.
9. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Metallurgia, 1988. – 656 с.
10. Васильков Н.Е., Паршин А.М. Физические аспекты охрупчивания и коррозионного растрескивания нержавеющей мартенситно-старееющей стали // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез / ЦНИИАтоминформ. – М., 1986. – Вып. 3. – С. 48–53.
11. Писаренко Г.С., Киселевский В.Н. Прочность и пластичность материалов в радиационных потоках. – Киев: Наук. думка, 1979. – 284 с.
12. Batem A.L. Irradiation Effects on Structural Materials. I. Radiation Hardening // Romanian j. of physics: Form. Revue roum. de physique. Bucarest, 1972. – Vol. 17. – № 3. – P. 361–380.
13. Физические проблемы радиационного материаловедения / В.Ф. Зеленский, О.Д. Казачковский, Ф.Г. Решетников, В.А. Цыканов // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ХФТИ, 1981. – Вып. 4(18). – С. 3–18.

УДК 620.194:669.018.8

ВЗАИМОСВЯЗЬ УРОВНЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ И МЕЖКРИСТАЛЛИТНОГО КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ МАТЕРИАЛА ШТУЦЕРА ПЕРЕХОДНИКОВ ТОПЛИВНЫХ КАНАЛОВ РБМК

О.А. Голосов, Л.П. Синельников, Т.Л. Кузина

г. Заречный Свердловской области, ГУДП «СФ НИКИЭТ»

Введение. В топливных каналах (ТК) реакторов РБМК используются переходники «сталь-цирконий», изготовленные методом диффузионной сварки из стали 06Х18Н10Т (штуцер ТК) и сплава Zr-2,5%Nb (ниппель ТК). Опыт эксплуатации ТК показал, что большую часть извлеченных по признаку появления трещиноподобных дефектов составляют ТК с дефектами в материале штуцеров переходников. Углубленный анализ случаев межкристаллитного коррозионного растрескивания под напряжением (МКРН) в воде высокой чистоты изделий энергетических установок, изготовленных из аустенитных сталей типа 18-10, привел к выводу [1], что оно возможно и при степени сенсibilизации,

лежащей ниже порога чувствительности стандартных методов (АМ и АМУ, ГОСТ 6032-89), а МКРН происходит в области пластической деформации даже слегка сенсibilизированного состояния. Режимы диффузионной сварки, особенно параметры последующего охлаждения и отжига переходников, не исключают возможности сенсibilизации материала штуцера. Развитие электрохимических методов определения склонности к МКК, в частности метода потенциодинамической реактивации (ГОСТ 9.914-91), позволило увеличить чувствительность тестов и ввести количественную оценку описания процесса МКРН в зависимости от степени склонности стали к МКК [2].