

ПОДАВЛЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО РАСПУХАНИЯ СТРУКТУРНО ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИЕЙ

А. М. Паршин,
М. И. Криворук,
В.Г.Теплухин
(СПбГТУ)

В отличие от теплового и механического воздействия (медленный нагрев до высоких температур и пластическая деформация соответственно) при облучении твердых тел высокоэнергетическими частицами (ионы, нейтроны и др.) в каждый момент времени образуется практически одинаковое надравновесное количество межузельных атомов и вакансий. При обеспечении их полной рекомбинации в облученном материале никаких изменений, кроме накопления продуктов ядерных реакций, явлений радиационной тряски и их последствий, не происходит. Однако в момент облучения рекомбинировать способны только неустойчивые пары Френкеля, которые находятся на довольно малом расстоянии друг от друга (несколько параметров решетки), в так называемой зоне неустойчивости, или спонтанной рекомбинации. В процессе облучения возникают и устойчивые пары Френкеля, хотя их концентрация на два и более порядков меньше неустойчивых. Однако этих относительно устойчивых пар разноименных радиационных точечных дефектов оказывается достаточно, чтобы вызвать при определенных температурно-временных условиях значительное увеличение объема твердых тел, то есть радиационное распухание. Вследствие более сильного взаимодействия межузельных атомов с дислокациями и другими структурными несовершенствами, а также большей их подвижности в кристаллической решетке (наличие преференса) они быстрее уходят на стоки, чем вакансии. Присоединяясь к структурному дефекту (кроме пор и дислокационных вакансионных петель), межузельные атомы достраивают существующие атомные плоскости кристалла, вызывая распухание. Нескомпенсированные вакансии в определенной температурной области образуют зародыши, развивающиеся со временем в поры [1, 2]. Замедление ухода дефектов на стоки лежит в основе механизма захвата точечных радиационных дефектов когерентными поверхностями раздела. При этом указывается на важность "отравления" примесями дислокаций и границ раздела. Образование вокруг дислокаций примесных атмосфер и снижение энергий дефектов упаковки при легировании сопровождается релаксацией упругих напряжений вокруг них и уменьшением эффекта предпочтения взаимодействия с межузельными атомами, что может способствовать усилению рекомбинации разноименных точечных дефектов [4-6]. Эти механизмы, разработанные для аустенитных хромоникелевых сталей типов 18-8 и 15-15, учитывают, как правило, только состояние исходного твердого раствора без учета развития в нем струк-

турных изменений во времени при различной температуре. Как известно, такие подходы не обеспечили существенного повышения сопротивляемости материалов радиационному распуханию. Их можно отнести к так называемому твердорастворному упрочнению, то есть когда решетка расширяется (вольфрам, молибден и др.) или сжимается (кремний и др.), в зависимости от принципов легирования твердого раствора [1,3].

В действительности все твердые растворы имеют переменную растворимость в зависимости от температурно-временных факторов, которые могут усиливаться или индуцироваться нейтронным или ионным воздействием. Это значит, что определяющее влияние на повышение способности твердых тел к рекомбинации разноименных точечных радиационных дефектов оказывает не концентрационное и размерное несоответствие, создающееся в объемах исходных твердых тел при определенном их легировании (твердорастворное упрочнение), а несоответствие, возникающее при распаде пересыщенных твердых (метастабильных) растворов, а также интенсивность их распада [1,2].

Широко применяемые в тепловой и ядерной энергетике в качестве жаропрочных коррозионностойких материалов аустенитные хромоникелевые стали типа 18-8, 16-15, 16-11 весьма склонны к радиационному распуханию (рис.1), которое, в зависимости от повреждающей дозы, в несколько раз превышает допускаемые пределы [1-3].

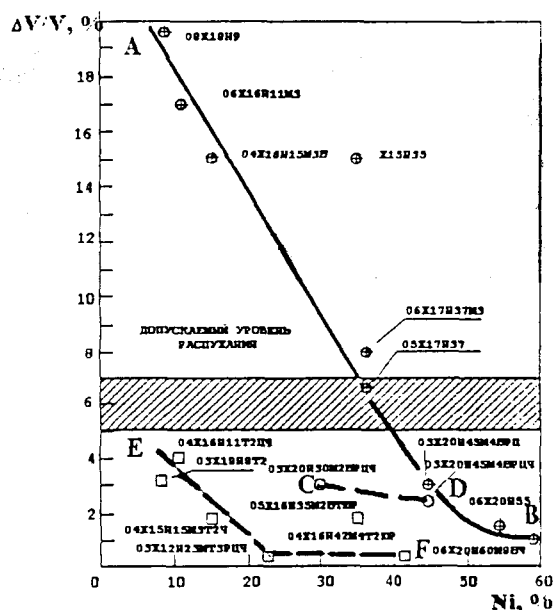


Рис. 1. Радиационное распухание ($\Delta V/V$ %) коррозионностойких аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов с различным типом упрочнения.

AB - твердорастворно упрочняемые;

CD - твердорастворно упрочняемые, дополнительно легированные редкоземельными элементами;

EF - дисперсионно-твердеющие.

Известно, что высокое сопротивление радиационному набуханию и вакансионному порообразованию имеют как твердорастворноупрочняемые, так и дисперсионнотвердеющие сплавы, содержащие 40-60 % никеля, хотя следует отметить, что некоторые близкие к ним композиции (например, 15-35, 17-37) уже при дозе 50 с.н.а. проявляют набухание на уровне 7-10 % , а при дозе 150 с.н.а. оно достигает 15 % (рис.1) [7].

В период создания радиационностойких аустенитных высоконикелевых сплавов с твердорастворным упрочнением типа ОЗХ20Н45М4Б, практически не склонных к набуханию, было высказано предположение [3], что высокая сопротивляемость вакансионному порообразованию (как и дисперсионно твердеющих сплавов) обусловлена присущими им особенностями структурных превращений при распаде твердых растворов в инкубационном периоде формирования вторичных избыточных фаз.

Это предположение в дальнейшем послужило основой концепции, которая была апробирована и доказана в процессе разработки гаммы хромоникелевых аустенитных сталей и сплавов с высоким сопротивлением радиационному набуханию.

Суть концепции состоит в том, что для подавления радиационного набухания необходимо в сталях и сплавах с помощью легирования и соответствующей термической обработки обеспечить развитый, непрерывный однородный распад твердого раствора с сильно выраженным инкубационным периодом и определенной величиной объемной дилатации на границе раздела "формирующаяся фаза - матрица", а также распад типа упорядочения, К-состояния, расслоения твердых растворов и др. [1,2,3,7]. Возникающие при таком распаде развитые сильные поля структурных деформаций оказываются способными перераспределять потоки разноименных точечных радиационных дефектов, ослаблять или подавлять миграцию более подвижных межузельных атомов на опасные структурные стоки (экранировать их) и обеспечивать возможность дополнительной рекомбинации межузельных атомов с менее подвижными вакансиями [1-3]. Такой вид дополнительной рекомбинации был назван структурно принудительной рекомбинацией.

Правомочность кратко изложенной выше концепции была убедительно показана на примере сплава ОЗХ20Н3ОМ2БРЦЧ, который был микролегирован бором, цирконием и иттрием для обеспечения требуемого типа распада аустенита. При таком легировании в сплаве, содержащем всего 30% никеля, радиационное набухание после облучения дозой 50 с.н.а. составило менее 1%, а с увеличением дозы до 200 с.н.а. набухание не превысило 2% (рис.1).

Следующий шаг в направлении развития концепции ослабления радиационного набухания структурно принудительной рекомбинацией усиление равномерности - разработка дисперсионно твердеющей аустенитной коррозионностойкой стали с умеренным содержанием никеля марки ОЗХ12Н23МТЗРЦЧ. Этой стали присущ довольно равномерный

однородный распад с протяженным во времени инкубационным периодом (рис.2) зарождения и развития, в основном, вторичной интерметаллидной фазы типа Ni_3Ti . Вследствие высокой равномерности и плотности ($\sim 10^{16}\text{см}^{-2}$) распределения, а также большого размерного несоответствия на когерентной границе "предвыделение фазы Ni_3Ti - матрица" эффект дополнительной принудительной рекомбинации оказался ярко выраженным. При облучении ионами Cr^{+3} с энергией 3 МэВ и дозой до 120 с.н.а. в интервале температур возможного максимального распухания (600-700 °С) объем упомянутой стали увеличился на 0,05-0,1 % [8].

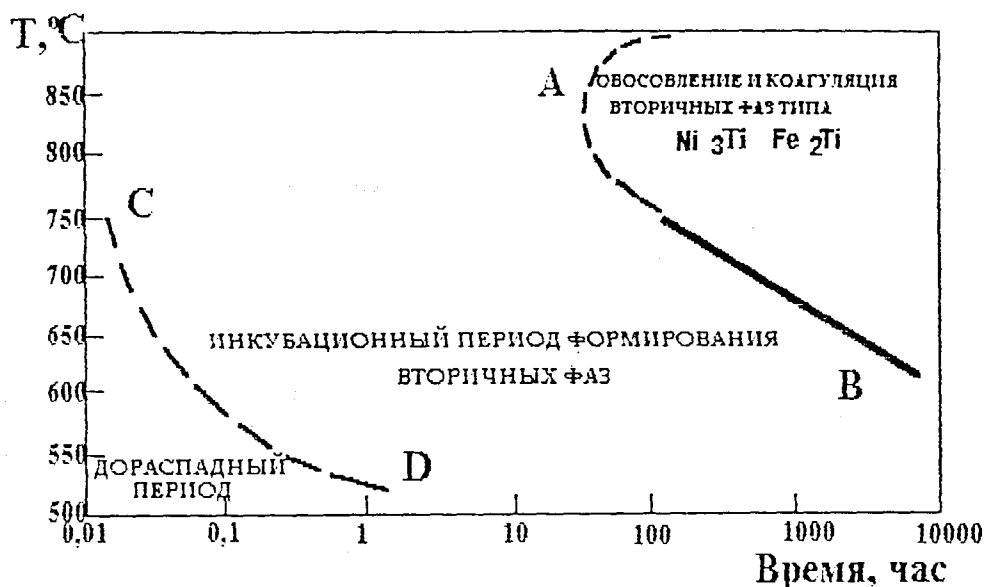


Рис.2. Диаграмма структурных превращений в стали O3X12H23MT3P2C.

Такой же эффект был зарегистрирован и в несколько позже разработанной дисперсионно твердеющей стали 04X15H15M3T2Ч, распухание которой при облучении в аналогичных условиях до дозы 80 с.н.а. не превысило 2 %.

Характерным для обеих сталей стало то, что максимальная сопротивляемость распуханию соответствует максимальному проявлению эффекта твердения, причем, снижение уровня распухания тем эффективнее, чем интенсивнее процесс твердения, то есть чем больше в стали содержится титана.

Таким образом, на основе исследований сталей 12-23 (3% Ti) и 15-15 (2% Ti) с дисперсионным твердением стало возможным сформулировать следующие выводы:

1. Дисперсионное твердение может служить мерой склонности стали к радиационному распуханию.

2. Уменьшая содержание титана в сталях и достигая меньшей интенсивности твердения (более "вялые" композиции), можно существенно улучшить технологические и эксплуатационные свойства сталей, сохраняя, тем не менее, значения радиационного распухания на допустимом уровне.

3. Принципиально возможно создание аустенитной хромоникелевой стали с высокой сопротивляемостью распуханию, содержащей предельно допустимое минимальное количество остродефицитного никеля.

Для проверки изложенных выводов были выплавлены последовательно экспериментальные плавки двух марок сталей: ОЗХ18Н8Т2 (2,3 % Ti) и 04Х15Н11ТЦЧ (1,3 % Ti). Анализ процессов дисперсионного твердения полученных плавков в сравнении со сталью ОЗХ12Н21ЭДТЗРЦЧ (рис.3) показал, что в обоих случаях наблюдается дисперсионное твердение, указывая на возможности ослабления распухания. Действительно, после облучения ионами Сг⁺³ до доз 80-100 с.н.а. распухание этих сталей составило 1-4 %, [9], что подтвердило правильность сделанных выводов.

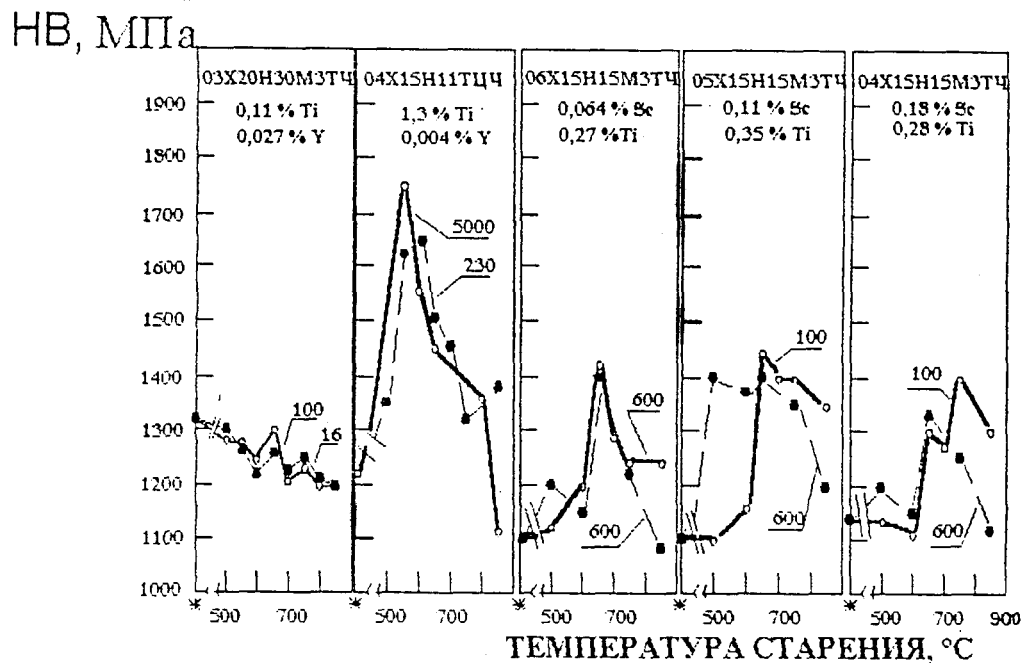


Рис.3 Дисперсионное твердение (HV, МПа.) аустенитных хромоникелевых сталей с различным содержанием титана в зависимости от температуры старения и длительности выдержки (цифры у кривых - длительность выдержки в час).

С технологической точки зрения сталь ОЗХ18Н8Т2 не может рассматриваться как перспективный материал для тонкостенных изделий активной зоны реакторов, так как, вследствие высокого содержания ферритообразующих элементов, она относится к ферритно-мартенситному классу, что создает проблемы при металлургическом переделе, а также при сварке. Сталь 04Х15Н11ТЦЧ с необходимо увеличенным содержанием никеля стала стабильно аустенитной, с хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами, которые проиллюстрированы на рис.4,5 данными по кратковременной пластичности при различных температурах, а также по минимальной длительной пластичности

на базе испытаний до 5000 часов. Как видно, по кратковременной пластичности сталь превосходит твердорастворно упрочняемый сплав 03X20H45M4БЧ, несколько уступая ему по длительной пластичности. Тем не менее, присущая стали 04X15H11ТЦЧ длительная пластичность позволяет в полной мере реализовать ее прочность.

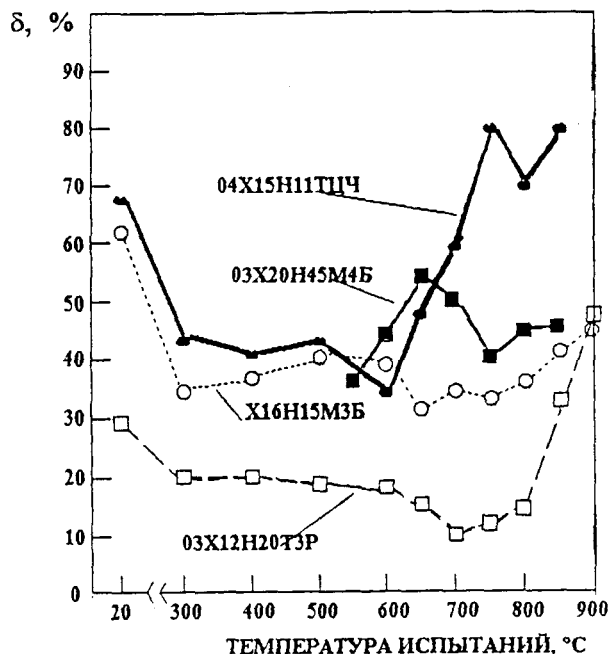


Рис.4. Кратковременная пластичность аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов в зависимости от температуры испытания (исходное состояние - аустенитизация 1100 °C, 1 час, вода).

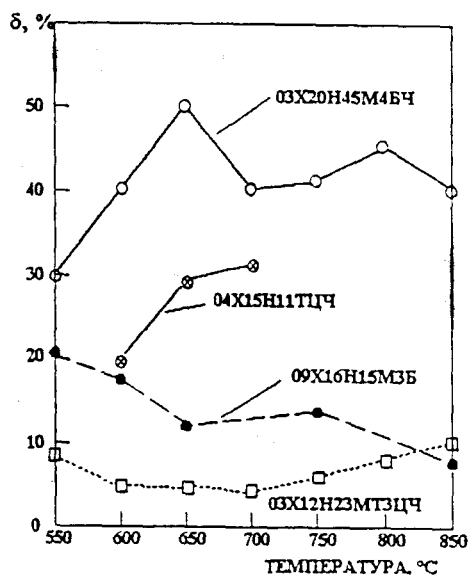


Рис.5. Минимальная длительная пластичность аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов при испытаниях на базе до 5000 часов (исходное состояние - аустенитизация 1100 °C.1 час, вода).

Таким образом, на основе концепции о решающей роли процессов, протекающих при распаде пересыщенных твердых растворов и возникающей при этом дополнительной структурно принудительной рекомбинации разноименных радиационных точечных дефектов, создан ряд коррозионностойких аустенитных дисперсионно твердеющих хромоникелевых сталей с высокой сопротивляемостью радиационному набуханию, который заканчивается сталью 04X15H11ТЦЧ, содержащей предельно допускаемое минимальное количество никеля и обладающей наилучшим сочетанием сопротивления набуханию и характеристик пластичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. - Челябинск; Металлургия, 1988. - 656с.
2. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. - Киев: Наукова Думка, 1988. - 296с.
3. Паршин А.М. Структура и радиационное набухание сталей и сплавов. - М.; Энергоатомиздат, 1983. - 56с.
4. Mansur L.K., Yoo M.H. The Effects of Impurity on Irradiation Induced Swelling and Creep // J.Nucl.Mater., 1978. - V.74.- P.228-241.
5. Bullough R., Perrin R.C. The Theory of Void Growth in Irradiated Materials. Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials // Proc. BNES Europ. Conf. Reading, 1971. - AERE: Harwell. - P.79-107.
6. Harris D.R. Void Swelling in Austenitic Steels and Nickel Base Alloys: Effects of Alloy Constitution and Structure // Proc. BNES Consultant Sympos. on Physics of Irradiation Produced Voids. - Harwell, 1975.- P.287-298 (Rept. AERE-R-7934).
7. Структура и свойства сплавов / Б.Б.Гуляев, Н.В.Камыванченко, И.М.Неклюдов, А.М.Паршин, Е.И.Пряхин. Под ред. проф. А.М.Паршина и проф. И.М.Неклюдова. - М.: Металлургия, 1993. - 317с.
8. Сопротивляемость радиационному набуханию нержавеющей хромистых и хромоникелевых сталей и сплавов в связи с особенностями формирования вторичных фаз / Паршин А.М., Колосов И.Е., Коршунова Т.Е., Криворук М.И. // Радиационные эффекты в металлах и сплавах: Материалы III Всесоюзн. совещ. (Алма-Ата, 30 мая-1 июня 1983 г.). - Алма-Ата: Наука КазССР, 1985. - С.203-209.
9. Стойкая к набуханию дисперсионно-твердеющая аустенитная технологичная сталь с низким содержанием никеля / Брык В.В., Воеводин В.Н., Неклюдов И.М., Паршин А.М., Криворук М.Я., Теплухин В.Г. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1993. - Вып. 1 (60). - С.36-40.