

PACS numbers: 28.52.Fa, 61.72.J-, 61.72.Mm, 61.72.S-, 61.82.Bg, 66.30.J-, 66.30.Lw

Радиационно-стимулированная зернограничная диффузия в железе, его сплавах и коррозионно-стойких сталях

А. Н. Новосёлов, Е. А. Смирнов, А. А. Шмаков

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
кафедра физических проблем материаловедения,
Каширское шоссе, 31,
115409 Москва, Россия*

В работе представлена методика и результаты прогнозирования характеристик радиационно-стимулированной зернограничной диффузии в α - и γ -Fe, сплавах γ -Fe–Ni и аустенитных сталях с учётом ускоряющего эффекта примесных комплексов.

В роботі представлено методику та результати прогнозування характеристик радіаційно-стимульованої зерномежової дифузії в α - та γ -Fe, стопах γ -Fe–Ni та аустенітних сталях з врахуванням прискорювального ефекту домішкових комплексів.

A given paper presents a methodology and results of radiation-stimulated grain-boundary diffusion characteristics prognostication in α - and γ -Fe, γ -Fe–Ni alloys and austenitic steels, taking into account the enhancement effect of impurity complexes.

Ключевые слова: радиационно-стимулированная зернограничная диффузия, поликристаллические материалы, радиационные дефекты, примесные комплексы.

(Получено 10 июня 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-стимулированная диффузия (РСД) является фундаментальным процессом, определяющим эволюцию микроструктуры в материалах в условиях радиационного воздействия. Для реальных конструкционных материалов ядерно-энергетических установок, в том числе аустенитных хромоникелевых сталей, РСД яв-

ляется лимитирующим процессом радиационной повреждаемости: радиационно-индуцированной сегрегации, порообразования и растрескивания, эффектов радиационных ползучести и роста и т.д. Для поликристаллических материалов с примесями процесс РСД усиливается вкладом радиационно-стимулированной граничной диффузии (РСГД) и образованием быстро диффундирующих комплексов атомов примесей с точечными дефектами на границах зерен. К сожалению, для исследуемых материалов отсутствуют результаты прямых экспериментальных измерений и теоретических оценок коэффициентов и параметров РСГД в поликристаллах с примесями. В связи с этим основными задачами настоящей работы являются:

- проведение анализа и представление обобщенных температурных зависимостей коэффициентов зернограничной диффузии в железе, сплавах на основе железа и аустенитных сталях;
- разработка методов расчета коэффициента ускорения $R_{тр}$ радиационно-ускоренной зернограничной диффузии (далее также обозначаемой РСГД), расчет обобщенной температурной зависимости коэффициента ускорения R объемной РСД для железа, никеля и сплавов на основе железа;
- расчет температурной зависимости коэффициентов РСГД ($D_{РСГД}$) и оценка погрешности, связанной с разбросом экспериментальных значений, приближенная оценка энергии миграции и образования для точечных дефектов в границах зерен;
- прогнозирование величины коэффициента ускорения РСГД при наличии примесей ($R_{РСГД}^{прим}$). Оценки воздействия примеси на $D_{РСГД}$.

2. МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК РСГД

Систематический анализ возможности описания процесса отжига радиационных дефектов в металлических системах с границами зерен, проведенный с учетом влияния примесных комплексов в границе зерна на ускорение РСГД, представлен в нашей работе [1]. К сожалению, численные оценки коэффициентов РСГД ($D_{РСГД}$), ко-

ТАБЛИЦА 1. Источники исходных данных для расчета температурной зависимости R .

Диффузانت	Материал	Температура плавления, К	Обозначение	Источник
^{63}Ni	Ni	1726	◆	[6–8]
^{57}Fe	Fe	1600	■	[9]
^{63}Ni	Fe–20Cr–20Ni	1705	▲	[6, 7]
^{63}Ni	Fe–20Cr–60Ni	1720	●	[7]

эффицентов радиационного ускорения РСД по границам зерен ($R_{\text{гр}}$) и примесного ускорения РСГД ($R_{\text{РСГД}}^{\text{прим}}$), полученные с помощью решения кинетических уравнений для предполагаемых механизмов и различных стадий отжига в процессе РСГД, затруднены для исследуемых материалов отсутствием надежных данных по величинам подвижностей радиационных дефектов в границе зерна и энергии связи различных примесей с точечными дефектами.

В настоящей работе коэффициенты РСГД вычислялись с помощью ранее разработанной методики [2–4]: $D_{\text{РСГД}} = R_{\text{гр}} D_{\text{гр}}$, где $D_{\text{гр}}$ — коэффициент граничной диффузии (ГД). Как показано ранее в работе [5], экспериментально измеренные коэффициенты радиационного ускорения объемной и граничной диффузии в α -Ti и α -Zr удовлетворительно согласуются в пределах экспериментальной погрешности, а температурная зависимость этих коэффициентов удовлетворительно согласуется с результатами статистической обработки всех известных литературных данных по РСД, приведенной в [2–4]. Следовательно, можно предположить, что рассчитанная температурная зависимость R для ограниченного круга данных по объемной РСД для железа, никеля и сплавов железа может быть использована для прогнозирования $R_{\text{гр}}$.

Для расчета $D_{\text{РСГД}}$ в настоящей работе были использованы значения R для радиационно-стимулированной объемной диффузии в α -Fe, Ni и сплавах Fe–Cr–Ni. Для расчета использовались литературные данные из работ [6–9] (табл. 1), на основе которых статистической обработкой была получена температурная зависимость R , представленная на рис. 1.

Как видно из рисунка 1, зависимость $\lg R$ от приведенной температуры T_m/T является линейной со значительной погрешностью,

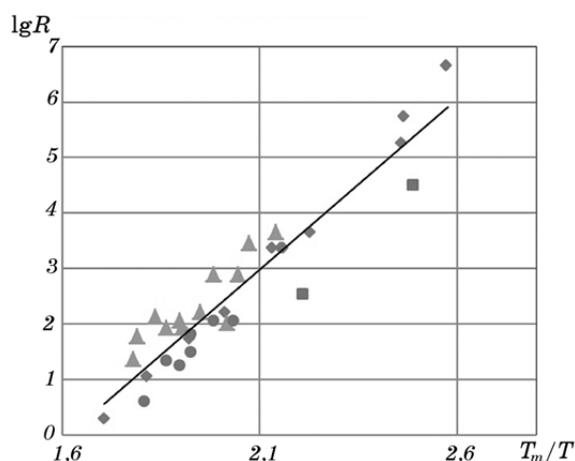


Рис. 1. Температурная зависимость R для Fe, Ni и сплавов на основе железа.

связанной с разбросом экспериментальных значений. Коэффициенты линейного уравнения, описывающего эту зависимость, рассчитаны по методу наименьших квадратов. С помощью указанной обработки получена обобщенная температурная зависимость R :

$$R \cong (2,7 \pm_{1,77}^{5,06}) \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{(22,89 \pm 1,12)T_m}{RT}\right). \quad (1)$$

Источники исходных данных, используемых для построения универсальной температурной зависимости $D_{\text{гр}}$ в α - и γ -Fe, γ -Fe-Ni сплавах и аустенитных сталях (Fe-17Cr-11Ni-2,3Mo (SS316), Fe-17Cr-12Ni (SS305), Fe-20Cr-25Ni/Nb), представлены в табл. 2.

Обобщенная температурная зависимость коэффициентов граничной диффузии для вышеперечисленных металлов и сплавов получена статистической обработкой более чем сотни наиболее достоверных экспериментальных литературных данных, использующихся в качестве базы для вычисления коэффициентов РСГД. Все исходные данные по коэффициентам ЗГД использованы с учетом толщины границы зерна $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ см.

На рисунке 2 представлены экспериментальные значения $D_{\text{гр}}$ взятые из различных источников. Все использованные значения отличаются от соответствующих им величин, на этой прямой, рассчитанной методом наименьших квадратов, не более чем на 6%. С помощью указанной обработки получена зависимость $D_{\text{гр}}$ от приведенной температуры T_m/T :

ТАБЛИЦА 2. Исходные данные для расчета $D_{\text{гр}}$.

Диффузант	Материал	Температура плавления T_m , К	Обозначение	Источник
^{59}Fe	γ -Fe	1797	×	[10]
^{59}Fe	α -Fe	1600	*	[10]
^{63}Ni	α -Fe	1600	●	[10]
^{59}Fe	Fe-17Cr-11Ni	1745	■	[11]
^{63}Ni	Fe-17Cr-12Ni	1745	◆	[12]
^{59}Fe	Fe-17Cr-12Ni	1745	◆	[13]
^{51}Cr	Fe-17Cr-12Ni	1745	■	[13]
$^{63}\text{Ni}^*$	Fe-20Cr-25Ni/Nb	1705	▲	[14]
^{59}Fe	Fe-20Cr-25Ni/Nb	1705	▲	[15]
^{59}Fe	γ -Fe-40Ni	1720	+	[16]
^{63}Ni	γ -Fe-40Ni	1720	▪	[17]

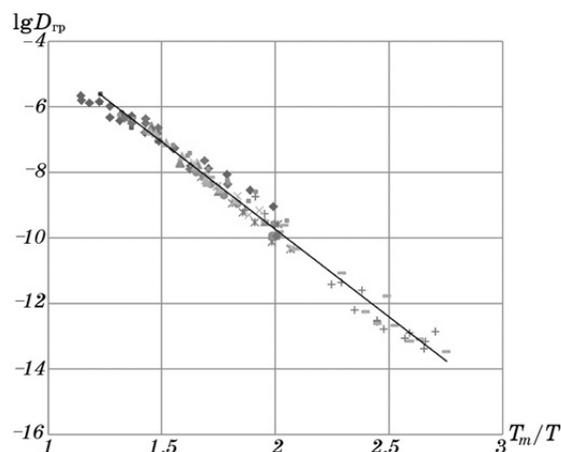


Рис. 2. Обобщенная температурная зависимость $D_{\text{гр}}$ для железа и сплавов на его основе.

$$D_{\text{гр}} = (20,15 \pm_{3,41}^{4,13}) \exp \left[-\frac{(25,28 \pm 0,99)T_m}{RT} \right] [\text{см}^2/\text{с}]. \quad (2)$$

Используя (1) и (2) с помощью предложенной выше методики ($D_{\text{РСГД}} = R_{\text{гр}} D_{\text{гр}}$), получена температурная зависимость $D_{\text{РСГД}}$:

$$D_{\text{РСГД}} = (5,48 \pm_{3,89}^{13,40}) \cdot 10^{-7} \exp \left[-\frac{(2,49 \pm 0,22)T_m}{RT} \right] [\text{см}^2/\text{с}]. \quad (3)$$

Зависимости $D_{\text{гр}}$ и $D_{\text{РСГД}}$ от приведенной температуры представлены на рис. 3.

Приближенная оценка энергии миграции (E_m^d) и образования (E_f^d) для радиационных дефектов в границе зерна проводилась с учетом обобщенной температурной зависимости (3) для $D_{\text{РСГД}}$ и представлений, развитых в [1, 18, 19]. Приближенные оценки могут быть получены как $E_f^d \cong Q_{\text{гр}} - E_m^d$, где $Q_{\text{гр}}$ — энергия активации зернограничной диффузии. Все оценки, полученные для сплавов на основе железа, совпадают друг с другом в пределах погрешности и составляют следующие значения: $E_m^{d(\text{гр})} = 0,37 \pm 0,02$ эВ, $E_f^{d(\text{гр})} = 1,47 \pm 0,09$ эВ. Для сравнения, представим данные по объемной диффузии в α -Fe [9]: $E_f^v = 1,6-2,0$ эВ и $E_f^i = 4,6-5,3$ эВ. Видно, что энергия образования радиационных дефектов в объеме значительно больше, чем аналогичная величина для границы зерна.

В соответствии с разработанной кинетической теорией для РСГД [1] в поликристаллических материалах с примесями и с учетом коэффициента эффективной рекомбинации [19], коэффициент примесного ускорения РСГД имеет приближенный вид:

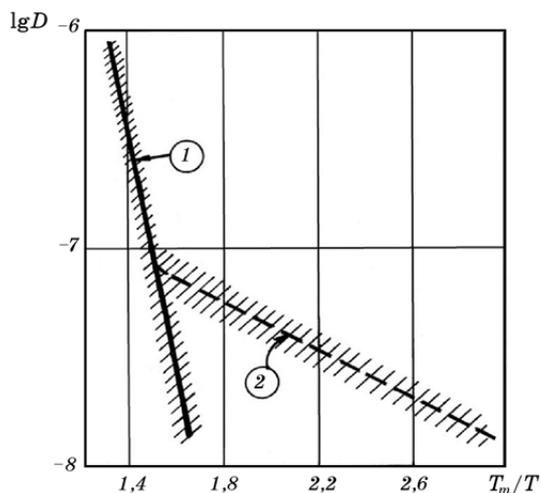


Рис. 3. Температурная зависимость $D_{\text{гр}}$ (1), $D_{\text{рсгд}}$ (2) в сплавах на основе железа и сталях.

$$R_{\text{рсгд}}^{\text{прим}} \cong \sqrt{1 + zC_I \exp(E_k^b / (kT))}, \quad (4)$$

где z — координационное число, C_I — концентрация примесей, E_k^b — энергия связи комплексов точечный дефект–примесь.

Оценки $D_{\text{рсгд}}^{\text{прим}} \cong R_{\text{рсгд}}^{\text{прим}} R D_{\text{гр}} = R_{\text{рсгд}}^{\text{прим}} D_{\text{рсгд}}$, полученные в виде нелинейных температурных зависимостей для различных предполагаемых значений C_I и E_k^b , показаны на рис. 4. Как следует из рисунков

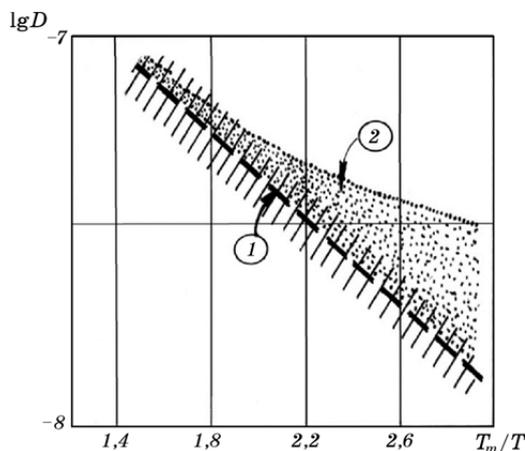


Рис. 4. Температурные зависимости $D_{\text{рсгд}}$ (1) и $D_{\text{рсгд}}^{\text{прим}}$ (2) для $E_k^b = 0,1-0,3$ эВ и $C_I \cong 10^{-3}$ в сплавах на основе железа и сталях.

3 и 4, нелинейность зависимости от T_m/T увеличивается с увеличением значений C_I и E_k^b .

3. ВЫВОДЫ

Разработана методология оценки коэффициентов радиационного ускорения граничной диффузии и коэффициентов РСГД в поликристаллических материалах. Проведены оценки параметров температурной зависимости коэффициентов РСГД в железе, его сплавах и аустенитных хромоникелевых сталях.

С использованием разработанной в работе [1] модели примесного ускорения РСГД с учетом образования примесных комплексов проведены оценки коэффициентов примесного ускорения РСГД и параметров нелинейных температурных зависимостей коэффициентов РСГД в железе, его сплавах и аустенитных хромоникелевых сталях.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Смирнов, А. А. Шмаков, О. С. Якунина, *Физика и химия обработки материалов*, № 1: 23 (2012).
2. Е. А. Смирнов, А. А. Шмаков, *Тр. IX Международного совещания «Радиационная физика твердого тела»* (Севастополь: 1999), т. 1, с. 104.
3. Е. А. Smirnov and A. A. Shmakov, *Defect and Diffusion Forum, Diffusion in Materials* (Sci. Publ.: 2001), vol. 194–199, part 2, p. 1451.
4. Е. А. Смирнов, *Abstr. 4-th Intern. Workshop 'Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys'* (Uman': 2007), p. 34.
5. Е. А. Смирнов, А. К. Спиридонов, А. А. Шмаков, *Физика и химия обработки материалов*, № 3: 18 (2010).
6. М.-P. Macht, V. Naundorf, R. V. Patil, and H. Wollenberger, *J. Nucl. Mater.*, **133**: 420 (1985).
7. H. Wollenberger, V. Naundorf, and M.-P. Macht, *Radiation-Induced Diffusion Processes in Nuclear Materials* (Ed. R. P. Agarwala) (Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B.V.: 1992), p. 201.
8. W. Schule and H. Kornmann, *Radiation Effects*, **49**: 213 (1980).
9. Е. А. Смирнов, А. Г. Михин, Ю. Н. Осецкий, *Физ. мет. металловед.*, **81**, № 4: 436 (1996).
10. D. W. James and G. M. Leak, *Philos. Mag.*, **12**: 491 (1965).
11. R. V. Patil and B. D. Sharma, *Met. Sci.*, **16**: 389 (1982).
12. R. A. Perkins, *Met. Trans.*, **4**: 1665 (1973).
13. R. A. Perkins, R. A. Jr. Padgett, and N. K. Tunali, *Met. Trans.*, **4**: 2535 (1973).
14. A. F. Smith and G. B. Gibbs, *Met. Sci.*, **3**: 93 (1969).
15. A. F. Smith and G. B. Gibbs, *Met. Sci.*, **2**: 47 (1968).
16. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Z. Metallkd.*, **93**: 265 (2002).
17. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Interface Sci.*,

- 11: 67 (2003).
18. Gary S. Was, *Fundamentals of Radiations Materials Science* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2007).
 19. И. А. Ахиезер, Л. Н. Давыдов, *Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1985).