

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 621.039.53

ЭНЕРГИЯ МИГРАЦИИ ВАКАНСИЙ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ

© 2019 г. А. В. Козлов^а, *, И. А. Портных^а, О. И. Асипцов^а

^аАкционерное Общество “Институт реакторных материалов”,
а/я 29, Свердловская область, Заречный, 624250 Россия

*e-mail: Kozlov_alv@irmatom.ru

Поступила в редакцию 06.03.2019 г.

После доработки 21.05.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Получена оценка энергии миграции вакансии в сплавах. Из-за того, что атомам различных элементов замещения необходима для перескока в соседний вакантный узел разная энергия, в качестве энергии миграции вакансии обычно берут некоторую усредненную характеристику. На основании данных проведенных ранее дилатометрических экспериментов определены энергии миграции вакансий по Ni, Fe, Cr в сталях ЧС68 и ЭК164, которые используются для расчета скорости роста пор в этих сталях при нейтронном облучении в начале стадии нестационарного распухания.

Ключевые слова: энергия миграции, нейтронное облучение, вакансии, радиационное распухание, аустенитные стали

DOI: 10.1134/S0015323019110081

ВВЕДЕНИЕ

Энергия миграции точечных дефектов является одной из важнейших характеристик при описании диффузионно-контролируемых процессов, протекающих в материалах при нейтронном облучении. Энергии миграции вакансий в реакторных аустенитных сталях превышают 1 эВ [1] и их вариация на сотые доли эВ оказывает заметное действие на протекание диффузионных процессов, поэтому определение их величины является актуальным. В сплавах миграция вакансий происходит за счет перескоков в вакантный узел атомов различных элементов, что требует разных энергий. Обычно используемая энергия миграции вакансий является некоторым усредненным значением. Представляется важным вопрос его корректного определения.

Цель работы – разработка методики измерения и использования энергии миграции вакансий в сталях и сплавах, в частности, для описания радиационного распухания.

**УСРЕДНЕННАЯ ВЕЛИЧИНА
ЭНЕРГИИ ВАКАНСИЙ**

Для того чтобы вакансия могла переместиться, необходимо, чтобы из соседнего окружения на ее место перепрыгнул атом. В чистом металле, когда все соседние атомы одинаковы, речь идет об энергии, которую надо передать любому из соседних атомов, чтобы он мог совершить перескок в соседнее положение.

В реальном сплаве рядом с вакансией могут оказаться атомы разных элементов, и для перескока им нужна различная энергия. Рассмотрим аустенитные хромоникелевые стали. Реакторные стали (ЧС68, ЭК164), основой которых являются железо, хром и никель, содержат еще ряд компонент (Mo, Mn и пр.) [2], но общее их количество не превышает 5%, поэтому их влияние на потоки вакансий в первом приближении можно не учитывать.

Основным элементом, например, в стали ЧС68 (основа X16H15), является Fe, массовая доля которого составляет ~64%. Его атомный радиус составляет 0.126 нм. Атомный радиус Ni несколько меньше (0.124 нм), а Cr – больше (0.127 нм) [3]. Для перескока в соседний вакантный узел атом должен преодолеть энергетический барьер. Можно ожидать, что для меньшего по размеру Ni он будет меньше, чем для Fe, а для Cr больше (рис. 1).

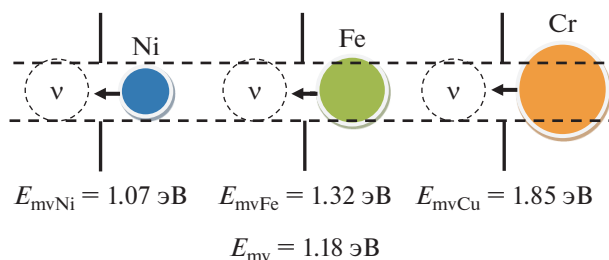


Рис. 1. Схема миграции вакансий в стали ЧС68 по Ni, Fe и Cr при нейтронном облучении.

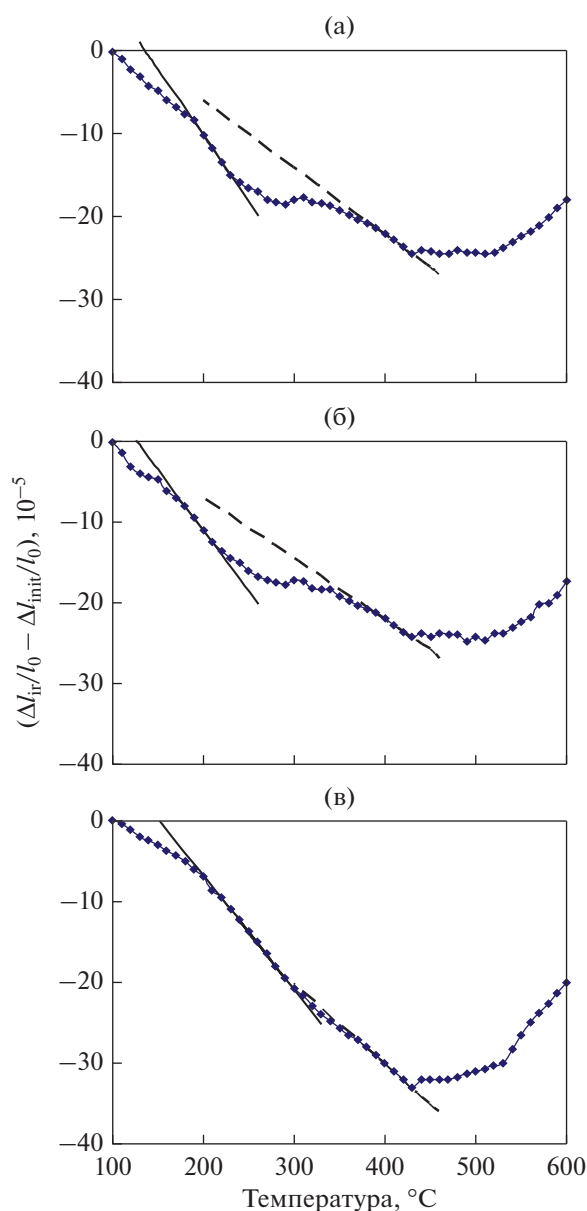


Рис. 2. Относительное уменьшение длины облученных дозами: а – 0.0015 сна; б – 0.005 сна; в – 0.01 сна, образцов из стали ЧС68 при нагреве по сравнению с необлученными образцами.

В работе [4] приведена оценка энергий миграции вакансий по результатам дилатометрических измерений образцов после нейтронного облучения, для чего использована температура, при которой размер образца начинал уменьшаться по сравнению с необлученным образцом. Это свидетельствовало о начале выхода вакансий из образца из-за обретения ими подвижности.

Однако дальше на температурной зависимости разности размерных изменений $(\Delta l_{ir}/l_0 - \Delta l_{init}/l_0)$ (ir – облученный; init – исходное состояние) наблюдаются участки неоднородности: размер-

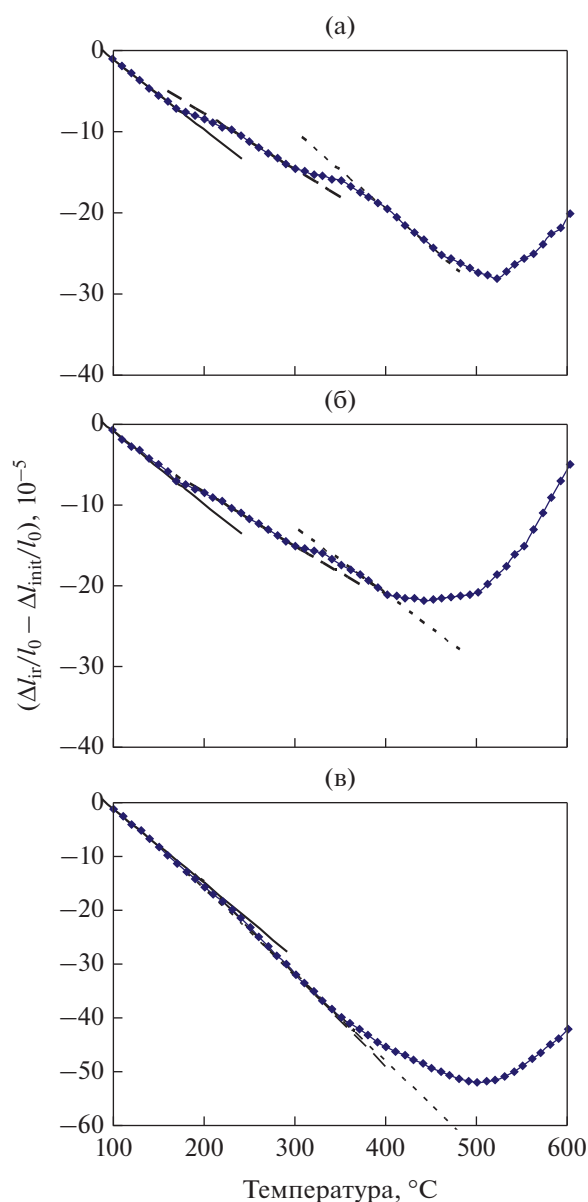


Рис. 3. Относительное уменьшение длины облученных дозами: а – 0.0015 сна; б – 0.005 сна; в – 0.01 сна, образцов из стали ЭК164 при нагреве по сравнению с необлученными образцами.

ные изменения то замедляются, то ускоряются (рис. 2, 3).

Мы предположили, что сначала вакансии движутся только из-за перескоков Ni (будем называть их “никелевыми” вакансиями), а участки ускоренный связаны с включением перескоков атомов Fe, а при достижении определенной температуры, и атомов Cr. На рис. 2, 3 проведены касательные к этим участкам. Начало этих участков отмечает температуры обретения подвижности “железных” и “хромовых” вакансий. То, что в работе [4] трактовали как энергию миграции вакансий, является энергией миграции “никелевых” вакансий – E_{mvNi} .

Температуры начала движения “железных” и “хромовых” вакансий в сталях ЧС68 (основа Х16Н15) и ЭК164 (основа Х15Н19) определяли усреднением по результатам, полученным после различных доз нейтронного облучения. Эти температуры и рассчитанные по формуле (1) энергии миграции, E_{mvNi} , E_{mvFe} и E_{mvCr} [4], приведены в табл. 1.

$$E_m = kT \ln \left(\frac{vt}{6s} \left(\frac{a}{s} \right)^2 \right) = kT \left(\ln \left(\frac{vt}{6} \right) + 2 \ln \left(\frac{a}{s} \right) \right), \quad (1)$$

где v – частота Дебая; s – диффузионный путь, в качестве которого принято значение $2a$; a – постоянная решетки; t – время, равное 2×10^2 с.

Для расчета потоков вакансий, например, при описании распухания, удобно было бы использовать некоторое среднее значение энергии миграции вакансий. Однако усреднение должно быть выполнено таким образом, чтобы описать все перескоки вакансий. Рассмотрим находящуюся в узле решетки вакансию. Вероятность того, что в соседнем узле находится атом Ni, пропорциональна его концентрации:

$$\omega_{Ni} = \frac{c_{Ni}}{c_{Ni} + c_{Fe} + c_{Cr}}.$$

Аналогично выражаются вероятности для остальных компонент. Количество совершенных за одну секунду перескоков равно

$$n_v = \frac{v}{c_{Ni} + c_{Fe} + c_{Cr}} \left(c_{Ni} \exp \left(-\frac{E_{mvNi}}{kT} \right) + c_{Fe} \exp \left(-\frac{E_{mvFe}}{kT} \right) + c_{Cr} \exp \left(-\frac{E_{mvCr}}{kT} \right) \right). \quad (2)$$

Усредненное значение энергии миграции вакансий должно быть выбрано так, чтобы частота перескоков была такой же:

$$\exp \left(-\frac{E_{mv}}{kT} \right) = \frac{1}{c_{Ni} + c_{Fe} + c_{Cr}} \left(c_{Ni} \exp \left(-\frac{E_{mvNi}}{kT} \right) + c_{Fe} \exp \left(-\frac{E_{mvFe}}{kT} \right) + c_{Cr} \exp \left(-\frac{E_{mvCr}}{kT} \right) \right). \quad (3)$$

Очевидно, что решение этого уравнения зависит от температуры. На рис. 4 приведена зависимость $E_{mv}(T)$ в стали ЧС68, полученная при чис-

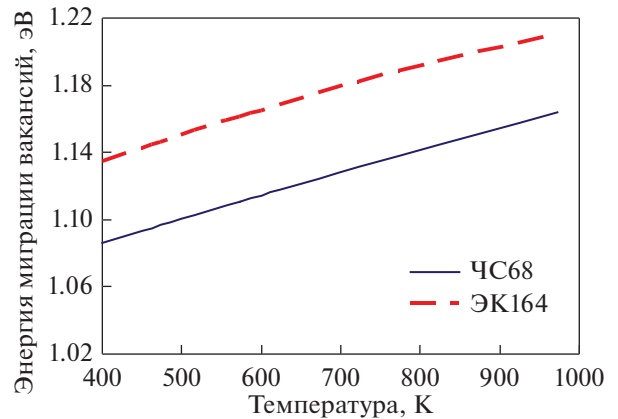


Рис. 4. Температурная зависимость усредненной энергии миграции вакансий в сталях ЧС68 и ЭК164.

ленным решением уравнения (3) с использованием данных табл. 2. Здесь же приведена аналогичная зависимость для стали ЭК164.

Таким образом, при описании процесса распухания можно использовать усредненное значение энергии миграции вакансий, учтя его температурную зависимость. На практике для разных диапазонов температур облучения мы брали значения, приведенные в табл. 3.

С использованием этих значений был проведен расчет несбалансированных потоков вакансий на нейтральные стоки в начале стадии нестационарного распухания, когда влиянием поглощения точечных дефектов порами на их квазистационарные концентрации можно пренебречь. Несбалансированный поток вакансий в пору позволяет оценить скорость увеличения ее диаметра для пор размера больше критического. Температурная зависимость скорости роста диаметра поры в сталях ЧС68 и ЭК164 при облучении со скоростью смещений 1.2×10^{-6} сна/с, полученная в этом приближении, приведена на рис. 5. Найденные из эксперимента энергии миграции вакансий по компонентам твердого раствора Ni, Fe и Cr могут быть

Таблица 2. Энергии миграции вакансий в сталях ЧС68 и ЭК164 по Ni, Fe и Cr

Элемент		Ni	Fe	Cr
Сталь ЧС68	T , К	376	463	653
	E_{mv} , эВ	1.07	1.32	1.85
Сталь ЭК164	T , К	363	493	643
	E_{mv} , эВ	1.03	1.40	1.82

Таблица 1. Температуры обретения подвижности вакансий в сталях ЧС68 и ЭК164 по Ni, Fe и Cr

Доза, сна	0.0015	0.005	0.01	Средняя
Сталь ЧС68				
T_{Ni} , °С	100	100	110	103
T_{Fe} , °С	190	180	200	190
T_{Cr} , °С	390	380	370	380
Сталь ЭК164				
T_{Ni} , °С	89	91	89	90
T_{Fe} , °С	230	220	210	220
T_{Cr} , °С	390	360	360	370

Таблица 3. Используемые при расчетах распухания значения энергии миграции вакансий E_{mv} (эВ) в сталях ЧС68 и ЭК164

Температура, К	623	673	723	773	823
Сталь ЧС68	1.17	1.18	1.18	1.19	1.19
Сталь ЭК164	1.12	1.12	1.13	1.14	1.14

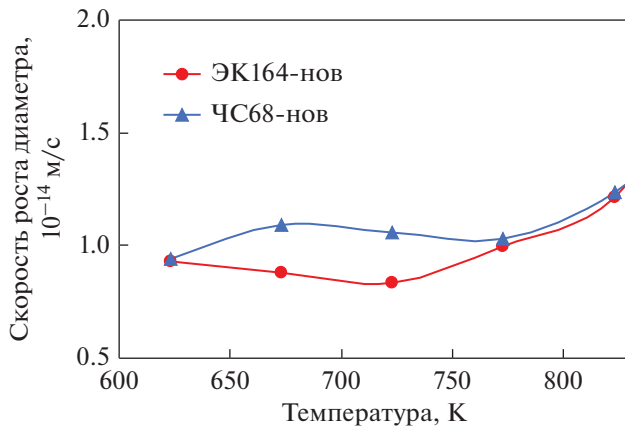


Рис. 5. Температурная зависимость скорости роста диаметра поры в сталях ЧС68 и ЭК164 при облучении со скоростью смещений 1.2×10^{-6} сна/с.

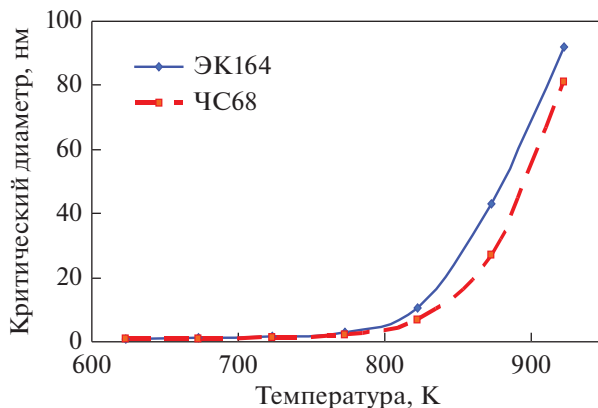


Рис. 6. Зависимость критического диаметра зародышей пор от температуры облучения в сталях ЧС68 и ЭК164 при нейтронном облучении со скоростью смещений 1.2×10^{-6} сна/с.

использованы для описания их миграции, формирования сегрегационных профилей и образования выделений вторых фаз.

В табл. 4 приведено сопоставление экспериментальных результатов, полученных при исследова-

Таблица 4. Экспериментальные результаты, полученные при исследованиях твэлов с оболочками из сталей ЧС-68 и ЭК164 близких технологий изготовления и рассчитанные характеристики роста пор

Метод	Сталь	ЧС68	ЭК164
Эксперимент	T , К	722	717
	G , сна/с	1.35×10^{-6}	1.22×10^{-6}
	D , сна	66.5	66.0
	S , %	2.1	0.8
Расчет	dd/dt , нм/с	1.17×10^{-5}	0.82×10^{-5}
	dd/dD , нм/сна	8.7	6.7
	d_c , нм	1.4	1.6

ниях твэлов с оболочками из сталей ЧС68 и ЭК164 близких технологий изготовления, и рассчитанных характеристик скорости роста поры и критического диаметра зародыша в этих материалах. Видно, что в стали ЧС68 при температурах 623–723 К поры растут быстрее, чем в ЭК164. Это является одной из причин более высокой стойкости к распуханию стали ЭК164 по сравнению с ЧС68. Другой причиной является больший критический диаметр зародыша пор в стали ЭК164 (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения средней энергии миграции вакансий в сплавах. Найденная средняя энергия миграции вакансий может быть использована для описания процессов, контролируемых миграцией вакансий, в частности, радиационного распухания.

Показано, что для различных компонент замещения в сплаве, которые мигрируют по вакансионному механизму, требуется различная энергия миграции.

Описана процедура экспериментального определения энергии миграции по вакансиям различных компонент, которая применена для определения энергий миграции вакансий в сталях ЧС68 и ЭК164. С использованием уточненных энергий миграции рассчитаны критический диаметр зародышей пор и скорость роста пор на начальном этапе нестационарной стадии распухания. На основании рассчитанных характеристик объяснена установленная экспериментально более высокая стойкость к радиационному распуханию стали ЭК164 по сравнению со сталью ЧС68.

Определенные экспериментально энергии миграции вакансий по различным компонентам сплава могут быть использованы для описания формирования сегрегационных профилей и выделений вторых фаз в хромоникелевых реакторных сталях при нейтронном облучении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов А.В., Шербаков Е.Н., Скрыбин Л.А., Портных И.А. Образование и эволюция радиационных кластеров в ГЦК металлах при низкотемпературном нейтронном облучении до малых повреждающих доз // Физика и химия обр. материалов. 2006. № 1. С. 9–17.
2. Целищев А.В., Агеев В.С., Буданов Ю.П. и др. Разработка конструкционной стали для твэлов и ТВС быстрых натриевых реакторов // Атомная энергия. 2010. Т. 108. № 4. С. 217–221.
3. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. // Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Михайлова. М.: Энергоиздат, 1991. 1232 с. ISBN 5-283-04013-5.
4. Козлов А.В., Портных И.А., Целищев А.В., Шило О.Б., Асипцов О.И. Определение энергии миграции вакансий в оболочечных сталях ЧС68 и ЭК164 // Металлы, 2014. № 3. С. 76–83.