

УДК 538.951:539.4.01:539.67:539.219.2:539.422.22

**ВЛИЯНИЕ ПОВРЕЖДАЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ
ОХРУПЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ***Чернов В.М., Мороз К.А. (АО «ВНИИНМ», г. Москва)*

При низкой температуре (обычно около и ниже комнатной) в металлах (моно-, поликристаллах) с разной кристаллической решеткой — объемноцентрированной кубической, некоторой гексагональной плотноупакованной возникает неустойчивое относительно лавинного распространения критической трещины (хрупкого разрушения) состояние низкотемпературного охрупчивания, или хладноломкости, характеризующее критической температурой (узким интервалом температуры) вязкохрупкого перехода [1]. В таком состоянии металла при температуре ниже температуры вязкохрупкого перехода возможно хрупкое разрушение (лавинное внутризеренное распространение критической трещины) при формировании в металле определенного напряженно-деформированного (плоскодеформированного) состояния. При статических механических испытаниях металлов в условиях хладноломкости наблюдается значительная пластичность и разрушение имеет вязкий характер [1]. Возникновение состояния хладноломкости зависит от температуры, прочности, особенно низкотемпературного предела текучести, и жесткости напряженно-деформированного состояния, определяемого размером, особенно толщиной разрушаемого металла и внешней нагрузкой. Обычно чем выше прочность металла и больше его размер, тем выше температура вязкохрупкого перехода. В металлах с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой и многих металлах с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой состояние хладноломкости устойчиво относительно их хрупкого разрушения — критическая трещина лавинно не распространяется.

В работе [1] были рассмотрены металлы с разными кристаллическими решетками, предложена феноменологическая многоуровневая модель возникновения состояния низкотемпературного охрупчивания и хрупкого разрушения, обсуждены дислокационные механизмы зарождения и роста докритических трещин (первая стадия разрушения) и лавинный рост критических внутризеренных трещин (вторая стадия хрупкого разрушения). Однако не рассмотрено

влияние повреждающего облучения на состояние хладноломкости металла.

В настоящей работе в рамках многоуровневой модели формирования хладноломкости и хрупкого разрушения [1] оценивается влияние низкотемпературного повреждающего облучения на металлы, проявляющие хладноломкость и хрупкое разрушение без облучения.

Низкотемпературное охрупчивание и хрупкое разрушение металлов без облучения. Для возникновения состояния хладноломкости металла с возможностью его хрупкого разрушения требуются условия:

жесткость напряженно-деформированного состояния нагружаемого металла, определяемая величиной $\lambda = \sigma_{12}/\sigma_{22}$, где σ_{22} , σ_{12} — нормальное и сдвиговое внешнее растягивающее напряжение в плоскости трещины (плоскости скольжения дислокаций), должна быть достаточно большой (формирование плоскодеформированного состояния) при больших значениях отдельных компонентов σ_{12} и σ_{22} . Первая стадия разрушения металла — зарождение и домакроскопический рост трещины определяется сдвиговым напряжением σ_{12} , стартовым напряжением сдвига дислокации и ее термоактивируемой подвижностью, вторая обусловлена совместным действием нормального σ_{22} (раскрытие трещины, мода I ее раскрытия) и сдвигового σ_{12} (распространение трещины, мода II ее раскрытия) напряжения в вершине трещины;

нормальное напряжение в пластической зоне трещины (мода I) должно превышать критическое напряжение разрушения металла на разрыв $\sigma_{кр} = [2E\gamma/L]^{1/2} \sim 0,45E(a/L)^{1/2}$, обеспечивающее раскрытие трещины (разрыв межатомных связей) с образованием свободной поверхности. Здесь E — модуль упругости; $2L$ — длина трещины; γ — удельная поверхностная энергия; a — параметр кристаллической решетки в направлении разрыва межатомных связей. Критическое напряжение совпадает с известным в механике разрушения критическим напряжением Гриффитса для лавинного роста критической трещины;

стартовые напряжения движения дислокаций, определяемые твердорастворным упрочнением и высотой кристаллографического рельефа Пайерлса и обеспечивающие достижение динамической области подвижности дислокаций в пластической зоне трещины, должны быть высокими. Напряжение сдвига в пластической зоне трещины (мода II) должно превышать критическое напряжение $\sigma_{\text{дин}}$, определяющее зарождение дислокаций (источник типа Франка—Рида) в пластической зоне трещины и их подвижность в динамической области ($\sigma_{\text{дин}} \sim 10\sigma_t$, σ_t — предел текучести в условиях хладноломкости). Сдвиговое напряжение в плоскости трещины и коэффициент вязкого торможения дислокаций B , зависящий от температуры T , определяют скорость v дислокации и работу Bv при ее смещении в пластической зоне трещины и должны обеспечивать достижение скоростью дислокации области ее динамической подвижности и поддержание такой скорости (вязкое движение) в этой области. Коэффициент вязкого торможения дислокации B должен быть меньше некоторого критического $B_{\text{кр}}$ (режим «сухого» трения), чтобы обеспечивать низкий уровень динамического торможения дислокации с малой работой на ее перемещение ($B_{\text{кр}}v < 2\gamma$). Условие $B < B_{\text{кр}}$ выполняется при низкой температуре, является необходимым для возникновения состояния низкотемпературного охрупчивания (хладноломкости) разрушаемого металла и определяет температурную область хладноломкости металла;

неустойчивое состояние хладноломкости с возможностью хрупкого разрушения (лавинного распространения трещины) является характерным свойством металлов (моно- и поликристаллов) с высокими барьерами Пайерлса, энергии упругого взаимодействия дислокаций с точечными дефектами и, как следствие, стартового напряжения для движения дислокации в плоскости скольжения (высоким низкотемпературным пределом текучести). Температурная область такого состояния определяется условиями достижения скоростью дислокации в пластической зоне трещины области динамической подвижности и поддержания такой скорости с малой работой на перемещение ($B_{\text{кр}}v < 2\gamma$). Такие условия могут выполняться для металлов с о.ц.к.-решетками (сталь ферритно-мартенсит-

ного типа, сплавы ванадия, вольфрам, молибден и др.) и некоторых металлов и сплавов с г.п.у.-решетками (бериллий, цирконий и др.). В металлах с г.ц.к.-решетками (сталь аустенитного типа и др.) и многих металлах с г.п.у.-решетками неустойчивое состояние хладноломкости с возможностью хрупкого разрушения не формируется (состояние хладноломкости устойчиво к хрупкому разрушению).

Низкотемпературное охрупчивание и хрупкое разрушение облученных металлов. Влияние низкотемпературного (до 970 °С) повреждающего радиационного воздействия на металлы, являющиеся хладноломкими без облучения, проявляется в повышении в зависимости от температуры и дозы облучения исходной температуры вязкохрупкого перехода (низкотемпературное радиационное охрупчивание) облученных металлов [2—9]. Такое повышение температуры вязкохрупкого перехода в облученных металлах определяется дополнительным остаточным радиационным упрочнением после облучения. При высокой температуре облучения (выше ~970 °С) повышение исходной температуры вязкохрупкого перехода в облученных металлах почти не наблюдается. На таком эффекте основаны методы отжига при температуре выше 1070 °С металлов, облученных при низкой температуре, для восстановления их исходных функциональных свойств [2, 8, 9]. Такой восстановительный отжиг приводит к значительному уменьшению концентрации радиационных дефектов и изменению их состояний в облученных металлах и, как следствие, к понижению температуры вязкохрупкого перехода, но полного возврата к исходной структуре и свойствам не происходит из-за необратимых радиационно-индуцированных процессов при облучении (повторный отжиг после повторного облучения обычно малоэффективен).

В облученных металлах будут реализовываться те же механизмы движения дислокаций и дислокационные механизмы зарождения и роста трещин [1], но в измененной облучением структуре металлов. Изменение структуры зависит от температуры и дозы облучения и определяется дополнительной концентрацией сохранившихся радиационных дефектов, радиационно-индуцированных сегрегаций и др. Исследования подвижности дислокаций в облученных металлах

показывают существенные изменения их скорости только в термоактивируемых областях подвижности (малые напряжения) — наблюдается сдвиг скорости дислокации в сторону увеличения напряжения с повышением дозы облучения, в динамической области (высокие напряжения) характер движения дислокаций мало изменяется [9]. После низкотемпературного повреждающего облучения, в том числе при импульсных режимах облучения опасность хрупкого разрушения металлов возрастает из-за остаточного радиационного упрочнения, повышающего температуру вязкохрупкого перехода.

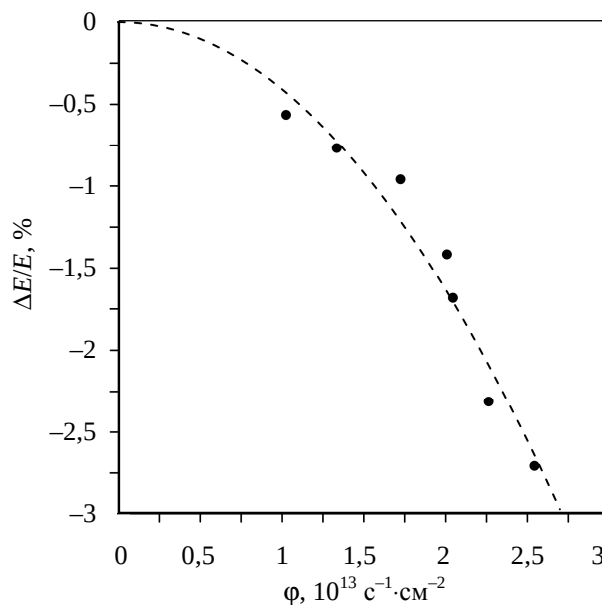
Низкотемпературное охрупчивание и хрупкое разрушение металлов при повреждающем облучении. В исследованиях механических свойств облученных металлов предполагается, что при низкотемпературном облучении состояние низкотемпературного охрупчивания с возможностью хрупкого разрушения будет сохраняться и отличаться от исходного (до облучения) только повышением температуры вязкохрупкого перехода (низкотемпературное радиационное охрупчивание). Такой вывод о сохранении состояния низкотемпературного охрупчивания металла с возможностью его хрупкого разрушения с радиационным повышением температуры вязкохрупкого перехода в область рабочей температуры во время облучения в ядерных и термоядерных реакторах вызывает опасение об их безопасной эксплуатации при использовании конструкционных металлических материалов, подверженных хладноломкости и хрупкому разрушению без облучения [2—8]. Однако такой вывод не обоснован. Свойства металлов до и после облучения (статическое состояние структуры) и при облучении (динамическое состояние структуры) существенно различаются. Теоретические, экспериментальные и моделирующие исследования механических свойств металлов и подвижности в них дислокаций при облучении показывают существенные качественные и количественные различия свойств металлов до, в процессе и после облучения [2—27].

При облучении в металлах возникают динамические процессы, обусловленные образованием и эволюцией радиационных дефектов, сопровождающиеся возникновением дальнедействующих динамических явлений (смещений, напряжений). Такие динамические явления ока-

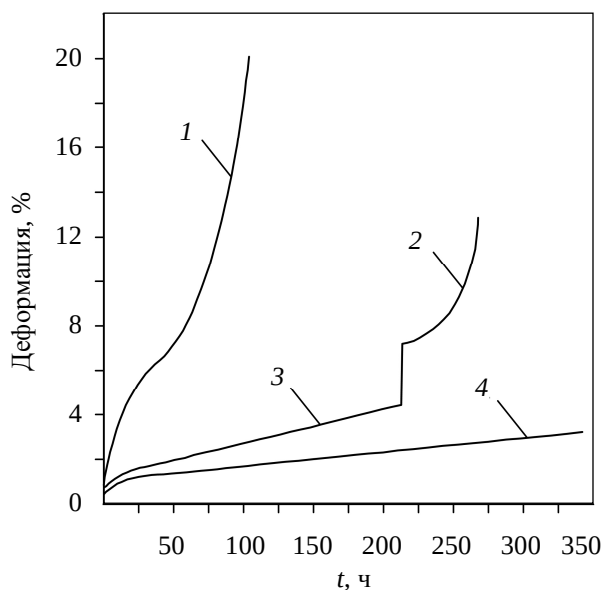
зывают существенное влияние на увеличение подвижности дислокаций и ослабление механических свойств металлов при облучении [12, 19—27]. Исследования показали существенное увеличение скорости дислокаций в процессе облучения при тех же условиях [9].

Свойства металлов при облучении изучают как обычными методами механических испытаний [12—16], так и релаксационными (акустическими, внутреннее трение) [17, 18, 25], позволяющими эффективно исследовать физико-механические (деформация, прочность, ползучесть, долговечность, упругие модули) и структурно-фазовые характеристики металлов и подвижность в них дислокаций. Акустические методы (механическая спектроскопия) оказались эффективными при изучении структуры (твердорастворной, дислокационной, зернограничной) и свойств (упругие модули) металлов до, во время и после облучения. Акустическими методами с высокой точностью могут быть измерены упругие модули металлов при облучении, что позволяет изучать механизмы их формирования в зависимости от радиационного воздействия.

На рис. 1, 2 показаны результаты измерений механических свойств (модуль упругости, деформация) некоторых сплавов в процессе реакторного облучения в зависимости от условий облучения. Изменения (уменьшение) модуля упругости значимы (выше 3%) при плотности потока



Р и с. 1. Изменение упругого модуля $\Delta E/E$ ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали в зависимости от плотности потока нейтронов ϕ при температуре облучения в ИВВ-2М $\sim 90^\circ \text{C}$



Р и с. 2. Изменение деформации сплава 03Х20Н45М4БРЦ (Fe—20Cr—45Ni—4Nb—B—Zr—0,03C) в зависимости от времени при 650 °С, напряжении 220 МПа, плотности потока нейтронов энергией >0,33 МэВ, $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$: 3,3 (1), 2,3 (2), 1 (3), 0 (4) в реакторе ВВР-К [15]

быстрых нейтронов выше $2,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Деформация сильно зависит от плотности потока нейтронов (см. рис. 2, кривые 1—3) и существенно превосходит тепловую деформацию (кривая 4, без облучения).

При воздействии повреждающего облучения в металлах возникают упругопластические динамические напряжения и деформации от радиационных дефектов. Однако пластические деформации локализованы в малой области радиационной повреждаемости (энерговыведения). Амплитуда возникающей упругой волны смещения спадает с расстоянием r более медленно ($\sim 1/r$), чем амплитуда статического смещения ($\sim 1/r^2$). Такие различия в затухании динамических и статических смещений и напряжений определяют дальнедействующее влияние динамических процессов (радиационная «тряска») на эволюцию (подвижность) дефектов и структуры металлов и, как следствие, на их свойства в процессе облучения. В целом при радиационном (нейтронном, ионном) повреждающем воздействии [8—10, 13—27]:

в металлах, облученных при низкой температуре, подвижность дислокаций уменьшается (повышаются пределы текучести). Скорость дислокаций в зависимости от напряжения и температуры сдвигается в сторону увеличения напряжения;

подвижность дислокаций при облучении повышается (понижается предел текучести). Скорость дислокаций сдвигается в сторону уменьшения напряжения. Увеличение подвижности дислокаций уменьшает их стартовые напряжения, увеличивает релаксацию напряжений в пластической зоне трещины и подавляет ее развитие (динамическая область подвижности дислокаций не достигается);

упругие модули металлов уменьшаются в процессе облучения;

облучение приводит к возрастанию скорости ползучести металлов в процессе их облучения;

изменение скорости деформации (ползучести) металлов в процессе облучения тем больше, чем выше поток нейтронного облучения;

скорость радиационной ползучести металлов во время облучения не зависит (слабо зависит) от дозы облучения.

Отмеченные изменения физико-механических характеристик металлов и подвижности в них дислокаций при радиационном воздействии позволяют сделать вывод, что состояние низкотемпературного охрупчивания с возможностью хрупкого разрушения металлов при повреждающем облучении (низкотемпературное радиационное охрупчивание) не возникает (существенно подавлено). Формирование состояния хладноломкости с возможностью хрупкого разрушения металлов, проявляющих такое свойство без облучения, в процессе низкотемпературного повреждающего (нейтронного) облучения будет подавлено из-за возникающих радиационных динамических процессов. Неповреждающее (поглощающееся) облучение (нейтроны энергией меньше пороговой энергии смещения атомов в материале, γ -) влияет на низкотемпературное охрупчивание через увеличение температуры облучаемого металла и через продукты возникающих ядерных реакций (ядерная трансмутация). В последнем случае такое облучение может стать повреждающим из-за продуктов ядерных реакций.

Выводы. В условиях низкотемпературного повреждающего (нейтронного, ионного) облучения металлов возникающее в них неустойчивое состояние низкотемпературного охрупчивания с возможностью хрупкого разрушения становится устойчивым относительно хрупкого

разрушения (нет лавинного распространения внутризеренной критической трещины). При облучении состояние низкотемпературного радиационного охрупчивания с возможностью хрупкого разрушения не формируется (не формируется температура вязкохрупкого перехода). В процессе низкотемпературного повреждающего облучения металлов всех кристаллических классов их трещиностойкость (пластичность) возрастает из-за возникающих в них радиационных динамических процессов. Динамические процессы уменьшают упругие модули, критические сдвиговые напряжения для начала движения дислокаций (низкотемпературные пределы текучести) и увеличивают подвижность дислокаций (без достижения области динамической подвижности в пластической зоне трещины).

В конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов неустойчивое без облучения состояние низкотемпературного охрупчивания становится при облучении устойчивым относительно лавинного распространения в них трещины (состояние низкотемпературного радиационного охрупчивания с возможностью лавинного распространения трещины не формируется). При облучении металлов стадия их хрупкого разрушения почти не реализуется.

Состояние низкотемпературного радиационного охрупчивания облученных металлов, проявляющих хладноломкость без облучения (ферритно-мартенситная сталь, сплавы ванадия, вольфрам, молибден, бериллий, цирконий и др.), будет опасным из-за возникающих дополнительных остаточных радиационных упрочнений (уровни зависят от температуры и дозы облучения), увеличивающих температуру вязкохрупкого перехода в облученных металлах (при оставленных реакторах или импульсных режимах их работы).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-08-00656). Выражаем благодарность А.В. Козлову и А.Н. Филонину (АО «ИРМ») за предоставление результатов (см. рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чернов В.М., Кардашев Б.К., Мороз К.А.** Хладноломкость и разрушение металлов с разными кристаллическими решетками — дислокационные механизмы. — Журн. техн. физики, 2016, т. 86, вып. 7, с. 57—64.
2. **Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Nikolaev Yu.A., Strombakh Ya.I.** Assessment of relative contributions from different mechanisms to radiation embrittlement of reactor pressure vessel steels. — J. Nucl. Mater., 1997, v. 246, p. 91—120.
3. **Klueh R., Harris D.** High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. ASTM Stock Number: MONO3, 2001.
4. **Was G.** Fundamentals of Radiation Materials Science. Berlin: Springer, 2007, 827 p.
5. **Штремель М.А.** Разрушение. В 2-х книгах. Кн. 1. Разрушение материала. М., МИСиС, 2014. 670 с. Кн. 2. Разрушение структур. М., МИСиС, 2015. 976 с.
6. **Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M. et al.** Structural materials for fusion power reactors — the RF R&D activities. — Nucl. Fus., 2007, v. 47, p. 839—848.
7. **Радиационное материаловедение и конструкционная прочность реакторных материалов.** Под общ. ред. И.В. Горынина. СПб, ЦНИИ КМ «Прометей», 2002. 270 с.
8. **Gaganidze E., Aktaa J.** Assessment of neutron irradiation effects on RAFM steels. — Fus. Engng Design, 2013, v. 88, p. 118—128.
9. **Nadgorny E.M.** Dislocation Dynamics and Mechanical Properties of Crystals. Oxford: Pergamon Press, 1988. 530 p.
10. **Chen J., Chernov V.M., Kurtz R., Muroga T.** Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors. — J. Nucl. Mater., 2011, v. 417, p. 289—294.
11. **Kardashev B.K., Chernov V.M.** Internal friction and impact toughness of structural BCC alloys. — Mater. Sci. Engng, 2009, v. A 521—522, p. 329—334.
12. **Бондаренко А.И., Чернов В.М.** Радиационная ползучесть и скольжение дислокаций: Препринт ФЭИ-1475, 1983. 22 с.
13. **Круглов А.С., Быков В.Н., Бульканов М.Г. и др.** Внутрореакторная ползучесть стали 09X16H15M3Б при температурах 350—550 °С. — В сб.: Радиационные дефекты в металлах. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981, с. 136—145.
14. **Trojanov V.M., Bulkanov M.G., Kruglov A.S. et al.** Irradiation creep of V—Ti—Cr alloy in BR-10 reactor core instrumented experiments. — J. Nucl. Mater., 1996, v. 233—237, p. 381—384.
15. **Андреев В.В., Айтходжин Э.С., Кирсанов В.В. и др.** Влияние плотности нейтронного потока на ползучесть аустенитных сталей. — В сб.: Радиационные дефекты в металлах. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981, с. 156—162.
16. **Горбатов В.К., Кожевников О.А., Лапин А.Н. и др.** Исследование влияния облучения на долговечность плоских и трубчатых образцов сплава 03X20H45M4БЧ. — Там же, с. 174—178.
17. **Баранов В.А.** Акустические измерения в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
18. **Томсон Д., Парэ В.** Использование явления неупругости при исследовании радиационных повреждений и диффузии точечных дефектов. — В сб.: Физическая акустика. Т. IIIA. Влияние дефектов на свойства твердых тел. Пер. с англ. М.: Мир, 1969, с. 347—427.

19. Инденбом В.Л. Новая гипотеза о механизме радиационно-стимулированных процессов. — Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, № 9, с. 489—492.
20. Жетбаева М.П., Инденбом В.Л., Кирсанов В.В., Чернов В.М. Миграция дефектов, стимулированная образованием и захлопыванием неустойчивой френкелевской пары. — Там же, вып. 19, с. 1157—1161.
21. Радиационная акустика. М.: Наука, 1987. 136 с.
22. Korchuganov A.V., Zolnikov K.P., Kryzhevich D.S. et al. Generation of shock waves in iron under irradiation. — Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res., 2015, v. B 352, p. 43—46.
23. Опарина Н.П., Гусева М.И., Колбасов Б.Н. и др. Некоторые аспекты эффекта дальнего действия. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2007, вып. 3, с. 18—27.
24. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред. — Успехи физ. наук, 2008, т. 178, № 9, с. 991—1001.
25. Кардашев Б.К. Внутреннее трение и физико-механические свойства твердых тел. — Кристаллография, 2009, т. 54, № 6, с. 1074—1086.
26. Камаева О.В., Чернов В.М. Стохастическое движение дислокации под действием переменных и постоянных внешних нагрузок. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 1(62), с. 310—318.
27. Цепелев А.Б. Динамический дислокационный преференс и радиационно-стимулированная нестационарная ползучесть металлов и сплавов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2005, вып. 2(65), с. 62—73.

Поступила в Редакцию 14.03.16

УДК 661.845

МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

Николаевский В.Б., Коцарь М.Л., Матясова В.Е. (АО «ВНИИХТ», г. Москва)

Гидроксид бериллия является исходным соединением, из которого получают бериллиевую продукцию — оксид и фторид бериллия, металлический бериллий, медно-бериллиевую лигатуру, используемую в ядерной энергетике, рентгенотехнике, для легирования сплавов и в аэрокосмической технике [1, 2].

В основу инновационной технологии получения гидроксида бериллия положен метод щелочного автоклавного вскрытия бериллийсодержащего концентрата, который имеет преимущества перед известными технологиями — сульфатной и фторидной [1, 3, 4]. К преимуществам этого метода следует отнести исключение высокотемпературной плавки концентратов, переработку бериллиевых концентратов любой минерализации независимо от содержания в них фтора, минимальную потребность в доступных и дешевых реагентах — NaOH и CaO [5]. Однако эта технология требует значительных энергетических затрат, связанных с выпариванием большого количества технологических растворов. Они образуются при разбавлении щелочных растворов до концентрации, необходимой для гидролиза бериллата натрия. Кроме того, схема не сбалансирована по воде.

Для исключения операции выпаривания, снижения энергозатрат, расхода реагентов и организации замкнутого водооборота предложено

в технологии получения гидроксида бериллия использовать мембранный электролиз [6]. Решение задачи достигается применением мембранного электролиза на операции переработки щелочного бериллийсодержащего раствора, содержащего 4,5 г/л бериллия, образующегося после автоклавного вскрытия концентрата состава, мас. доля, %: BeO 10,4, SiO₂ 34,5, Al₂O₃ 7,1, Fe₂O₃ 4,6, MnO 0,5, CaF₂ 19,5, MgO 2,35, Na₂O 1,5, CaCO₃ 14,5, P₂O₅ 0,56.

Способ предусматривает электрохимическую нейтрализацию щелочи в анодной камере электролизера до концентрации, необходимой для получения гидроксида бериллия, с ее одновременной регенерацией в катодной камере после выделения целевого продукта.

Для обоснования технических решений, принимаемых при реализации способа, определения влияния различных факторов на эффективность процесса проведены экспериментальные исследования на мембранном электролизере.

Методика экспериментов. Эксперименты по регулированию щелочности технологических процессов проводили в электролизере (рис. 1). Процесс электрохимической нейтрализации и регенерации щелочного раствора осуществляли под действием постоянного электрического тока. Анодная и катодная камеры разделены кати-