

УДК 621.384.65.038

МІКРОСТРУКТУРА АУСТЕНИТНОЇ СТАЛІ 08X18H10T, МЕХАНІЧНО ЛЕГОВАНОЇ НАНООКСИДАМИ СИСТЕМИ $Y_2O_3-ZrO_2$

С. В. СТАРОСТЕНКО, В. М. ВОЄВОДІН, М. А. ТИХОНОВСЬКИЙ,
М. І. ДАНІЛЕНКО, О. С. КАЛЬЧЕНКО,
О. М. ВЕЛИКОДНИЙ, Н. Ф. АНДРІЄВСЬКА

Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ ХФТІ НАН України

Вивчено вплив механічного легування нанопорошком оксиду 80% Y_2O_3 –20% ZrO_2 на мікроструктуру аустенітної сталі 08X18H10T. Виявлено, що механічне легування, холодне компактування та механічно-термічна обробка заготовок призводять до формування в сталі виділень, які здебільш мають кристалічну структуру оксидів типу $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$. Їм притаманні висока щільність ($\sim 7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$), середній розмір $\sim 10 \text{ nm}$ і напівкогерентні межі з аустенітною матрицею.

Ключові слова: мікроструктура, аустенітні сталі, оксиди, механічне легування, радіаційна стійкість, дисперсно зміцнені сталі.

Щоб підвищити енергоефективність атомних реакторів, необхідно збільшити вигорання ядерного палива, яке, як відомо, супроводжується посиленням процесів радіаційної деградації в матеріалах оболонки і чохлах тепловидільних зборок (ТВЗ) реакторів майбутніх поколінь [1]. Це, в свою чергу, визначає їх механічні властивості, термостійкість, розмірну стабільність, а отже, ресурс роботи. Відомо, що збільшити радіаційну тривкість аустенітних сталей для ТВЗ можна металургійним методом, вводячи в матрицю карбідотвірні елементи, наприклад, Ti, V, Nb [2]. У результаті межі поділу матриця–карбід стають стоками для точкових радіаційних дефектів. Однак нові строгіші вимоги до матеріалів ТВЗ (температура експлуатації $\sim 700^\circ\text{C}$ [3], інтервал доз опромінення 50...200 змичень на атом) нівелюють роль таких меж як стоків через недостатню радіаційну і термічну стабільність карбідних фаз.

Останнім часом з'явилися результати про підвищену радіаційну тривкість і жароміцність аустенітних сталей, отриманих механічним легуванням сталевої матриці нанорозмірними оксидними частинками [4, 5]. Вторинні оксиди, які формуються під час термомеханічної обробки легованої сталі, є виділеннями складних нанорозмірних неметалевих сполук з ковалентним зв'язком [6, 7]. Вони стабільні до температур 1400°C і мають високу радіаційну тривкість, а також підвищують опір пластичній деформації сталі, що визначило термінологію – дисперсно зміцнена оксидами сталь (ДЗО-сталь, або англійською ODS-steel).

Більшість стосуються механічного легування сталей нанорозмірним порошком оксиду Y_2O_3 . Тому доцільно системно вивчити закономірності формування структури аустенітної сталі під час механічного легування оксидами різного складу, оскільки вміст вихідного порошку оксиду може суттєво вплинути як на склад нановиділень, так і на їх термічну стабільність, розміри та щільність розподілу, а також характер меж поділу матриця–виділення, що визначає властивості ДЗО-сталей та перспективи їх використання. Нижче досліджено структурні особливості сталі 08X18H10T, механічно легованої нанорозмірним оксидом 80% Y_2O_3 –

20% ZrO_2 (молярні проценти), який позитивно впливає на характеристики міцності ДЗО-сталі за підвищених температур [8].

Матеріали та методи досліджень. Як вихідні матеріали використовували порошок сталі 08X18H10T і нанопорошок оксиду. Порошок сталі отримували механічним стиранням прутка промислового виробництва. Експериментально визначили такий її склад (mass.%): 65,51 Fe; 18,0 Cr; 10,76 Ni; 0,63 Ti; 1,63 Mn; 0,41 Si. Для механічного легування застосовували порошок розміром менш ніж 300 μm , форма якого близька до рівновісної. Нанопорошок оксиду синтезовано в ДонФТІ НАНУ, розмір порошку (середній розмір областей когерентного розсіювання, визначений рентгенівським методом) 16,5 nm, параметр кубічної ґратки 10,528 Å (тут і далі $10,528 \cdot 10^{-10}$ m). Порошок мав пластинчасту форму, що могло сприяти подальшому його подрібненню під час механічного помелу. Суміш сталювого порошку з 0,5% порошку оксиду розмелювали в середовищі аргону у високоенергетичному планетарному кульковому млині (швидкість обертання 480 RPM) упродовж 4 h. При цьому використовували кульки різного діаметра зі сталі ШХ15. Отриманий порошок складався із агломерованих часток, мультимодально розподілених за розмірами. Надалі застосовували фракцію порошку з розмірами < 300 μm .

Усі види механічної обробки, починаючи від пресування (компактування) механічно легуваних порошоків і закінчуючи вальцюванням компактної заготовки, здійснювали за кімнатної температури. При цьому обробку чергували з короткочасним відпалом у вакуумі при 800...1000°C. У результаті одержали стрічки ДЗО-сталі завтовшки 200 μm , яку на кінцевому етапі відпалювали при 1000°C упродовж 1 h. Мікроструктуру досліджували за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (мікроскопи JEM-100CX та JEOL-2100F), хімічний аналіз виконували на сканівному електронному мікроскопі Superprobe 733. Для цього зі стрічок ДЗО-сталі вирубували диски діаметром 3 mm, які електролітично полірували в електроліті з 10 ml хлорної кислоти і 90 ml етилового спирту.

Результати та їх обговорення. Електронно-мікроскопічні дослідження зафіксували в аустенітній матриці сталі щільні оксидні виділення розподілені достатньо однорідно (рис. 1a, b). Об'ємна щільність виділень у різних зернах $10^{21} \dots 10^{22} \text{ m}^{-3}$ за середньої щільності $7,3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Середній розмір виділень ~ 10 nm, а середній розмір зерен аустенітної матриці 1,2 μm (рис. 1c).

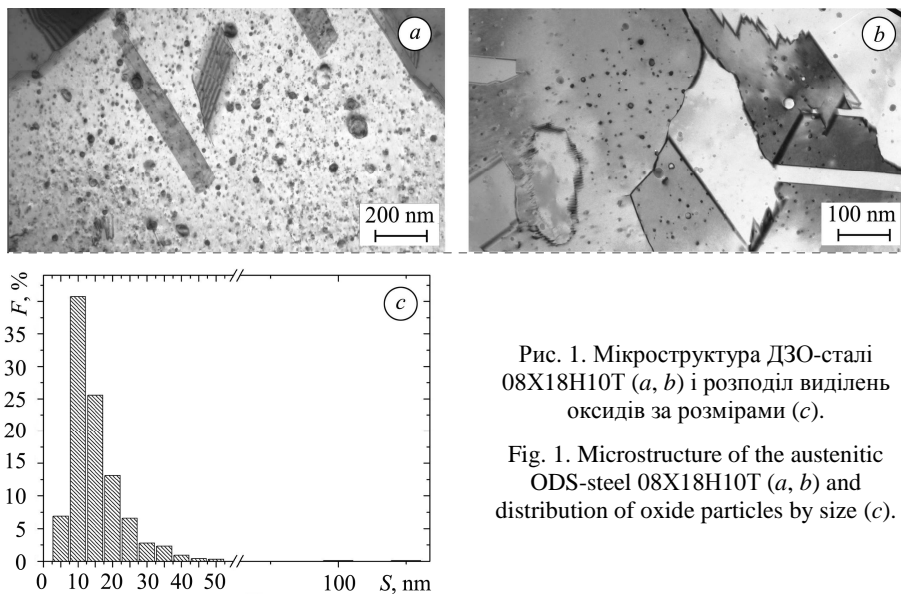


Рис. 1. Мікроструктура ДЗО-сталі 08X18H10T (a, b) і розподіл виділень оксидів за розмірами (c).

Fig. 1. Microstructure of the austenitic ODS-steel 08X18H10T (a, b) and distribution of oxide particles by size (c).

Під час електронно-мікроскопічних досліджень виявили одиничні виділення на краю зразків, тобто поблизу отворів (рис. 2а), що дає можливість нівелювати вплив елементів матриці і отримати точніший елементний склад оксидів. У виділеннях виявили велику кількість Y, Zr та Ti. Водночас концентрація матричних елементів (Fe, Cr, Ni) була незначна (рис. 2b).

Точний склад оксиду визначити складно, однак, можна припустити [4, 7], що він відповідає сполуці $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$. Щоб підтвердити цю гіпотезу, детально вивчали структуру матриці і виділень за допомогою електронної мікроскопії високої роздільної здатності. За основу прийняли такі дані (рис. 3): параметр ГЦК гратки аустенітної матриці 3,5853 Å [8], параметр ГЦК гратки “базового” оксиду $Y_2Ti_2O_7$ (просторова група Fd3m, O_7h) 10,105 Å [9], а оксиду $Y_2Zr_2O_7$ – 10,474 Å [10].

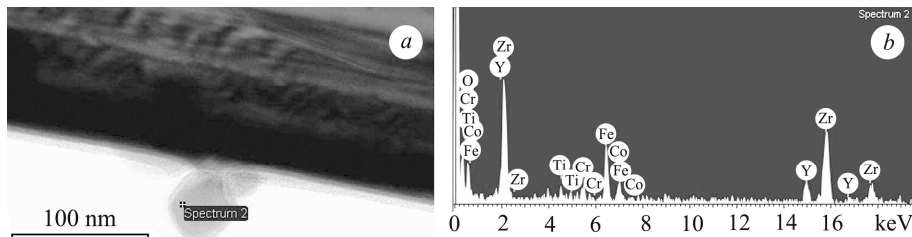


Рис. 2. Окреме виділення оксиду на краю зразка ДЗО-сталі 08X18H10T (а) і EDS-спектр, що йому відповідає (b).

Fig. 2. Separate precipitate of oxide at the edge of ODS-steel 08X18H10T specimen (a) and the corresponding EDS-spectrum (b).

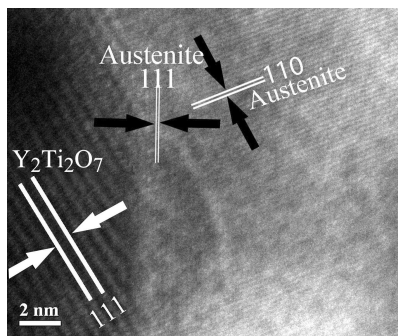


Рис. 3. Структура аустенітної матриці і оксидного виділення за великого збільшення. Цифрами позначені індекси площин кристалічної ґратки, стрілками вказано міжплощинні відстані.

Fig. 3. Microstructure of austenitic matrix structure and oxide particle at high magnification. The numbers indicated lattice planes indices, arrows show interplanar distance.

На знімках високого роздільня (рис. 3) виявили дві системи паралельних площин у сталевій матриці, для яких прямими вимірами встановили такі експериментальні значення міжплощинних відстаней: $d_{1exp.} = 2,46$ Å, $d_{2exp.} = 2,26$ Å.

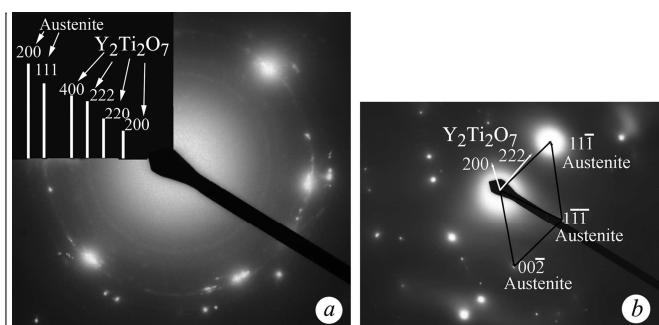


Рис. 4. Кільцева (а) і точкова (b) електроннограмми від ділянки ДЗО-сталі 08X18H10T.

Fig. 4. Ring (a) and point (b) electron diffraction of ODS-steel 08X18H10T section.

Враховуючи вказаний вище параметр ґратки аустеніту, цим площинам приписали індекси (110) і (111), для яких розрахункові міжплощинні відстані становлять, відповідно, $d_{110calc.} = 2,52$ Å та $d_{111calc.} = 2,26$ Å. Для оксидного виділення на

рис. 3 виміряне значення міжплощинної відстані становить 6,21 Å. Для оксиду $Y_2Ti_2O_7$ найвірогідніша міжплощинна відстань $d_{111} = 5,82$ Å і відповідний індекс площини (111), а для тієї ж площини оксиду $Y_2Zr_2O_7$ вона становить 6,047 Å. Для уточнення параметрів ґратки оксидів досліджували мікродифракцію ділянок зразків з відносно великою площею (рис. 4).

Примітка [SergSta4]: Рис. 3.

За відбиттями від матриці з параметром ґратки $a = 3,5853$ Å знайшли сталу приладу, а далі – експериментальні міжплощинні відстані в оксиді. Порівнянням експериментальних і розрахункових значень міжплощинних відстаней для оксиду $Y_2Ti_2O_7$ ($a = 10,105$ Å) виявили їх задовільну відповідність у межах похибки експерименту (див. таблицю). Зауважимо, що експериментальне значення $d = 2,42$ Å не узгоджується з відповідними розрахунковими для оксидів $Y_2Ti_2O_7$ та $Y_2Zr_2O_7$. Ймовірно, що воно може відповідати індексу площини інших оксидів, зокрема Y_2TiO_5 (орторомбічна кристалічна ґратка, $a = 10,35$ Å, $b = 3,7$ Å, $c = 11,25$ Å [11]) з $d_{calc.} = 2,471$ Å для площини (204) або оксиду Y_2O_3 з $d_{calc.} = 2,433$ Å для площини (313).

Примітка [SergSta5]: Таблиця 1

Експериментальне значення міжплощинних відстаней у досліджуваному оксиді і розрахункові значення для оксидів $Y_2Ti_2O_7$ і $Y_2Zr_2O_7$

Експериментальне (виміряне), Å	Розрахункове для $Y_2Ti_2O_7$, Å	Розрахункове для $Y_2Zr_2O_7$, Å
5,06	5,045 (200)	5,237 (200)
3,57	3,567 (220)	3,703 (220)
2,91	2,913 (222)	3,024 (222)
2,42 (?)	2,523 (400)	2,619 (400)

Примітка. В дужках – індекси площин.

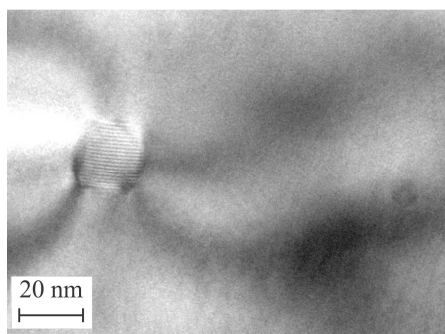


Рис. 5. Поля напружень поблизу виділення.

Fig. 5. Stress field near precipitate.

Отже, під час механічного легування порошків сталі 08X18H10T нано-оксидами складу 80% Y_2O_3 –20% ZrO_2 , їх подальшого компактування та механічно-термічної обробки заготовок формується система оксидних нановиділень, в основі якої – оксид типу $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$. Він утворюється внаслідок розчинення за високоенергетичного помелу в сталевій матриці вихідного нанопорошку 80% Y_2O_3 –20% ZrO_2 і подальшого зародження і росту виділень нового оксиду під час механічно-термічної обробки заготовок. Однак через відносно нетривалі механічне

легування (помел) і кінцевий відпал отриманих стрічок система виділень у ДЗО-сталі може бути нерівноважною, тобто у виділеннях може бути різне співвідношення титану та цирконію. Крім того, в них може розчинитися різна кількість основних елементів сталі, наприклад, заліза та марганцю [10]. Це все змінюватиме параметри ґратки виділень, що ускладнює їх ідентифікацію. До того ж, наслідком нерівноважності можуть бути оксидні виділення іншого типу. Все це впливатиме на властивості матеріалу під час довготривалої експлуатації за підвищених температур. Тому треба вивчити еволюцію системи оксидних виділень в умовах тривалої високотемпературної витримки.

Під час дослідження зразків ДЗО-сталі виявили, що навколо оксидних виділень присутні поля суттєвих мікронапружень (рис. 5). Причини виникнення таких полів завдовжки 100 nm достеменно невідомі. Можливо, їх спричинила на ребрах виділень система вторинних оксидів. Цей ефект повинен впливати як на

механічні параметри ДЗО-сталі, так і на її радіаційну тривкість, тобто мікронапруження можуть бути додатковими стоками точкових радіаційних дефектів. Звернемо увагу, що виділення (див. рис. 3) мають рівновісну ограновану форму, а межі поділу “матриця–виділення” напівкогерентні. Тому зацікавлює вплив складу вихідного оксиду і мікрولةгування матриці на оптимізацію параметрів когерентності, щоб сформувати ефективні стоки точкових дефектів, які утворюються за радіаційних впливів, і забезпечити підвищену радіаційну тривкість сталі.

ВИСНОВКИ

У результаті механічного легування порошку сталі 08X18H10T нанорозмірними оксидами складу 80% Y_2O_3 –20% ZrO_2 , а також холодного компактування, високотемпературного спікання і механічно-термічної обробки формується аустенітна ДЗО-сталь з однорідним розподілом у матричній фазі оксидних виділень розміром ~ 10 nm і об’ємною щільністю $7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Виявили, що здебільш виділення мають кристалічну ґратку оксиду типу $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$. Включення цих оксидів ограновані і їм властива напівкогерентна межа поділу “матриця–виділення”, яка може бути ефективним стоком для радіаційних дефектів.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние механического легирования аустенитной стали 08X18H10T нанопорошком оксида 80% Y_2O_3 –20% ZrO_2 на ее микроструктуру. Выявлено, что механическое легирование, холодное компактирование и механико-термическая обработка заготовок приводят к формированию в стали выделений, основная масса которых имеет кристаллическую структуру оксидов типа $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$. Они обладают высокой плотностью ($\sim 7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$), имеют средний размер ~ 10 nm и полуккогерентные границы с аустенитной матрицей.

SUMMARY. The effect of mechanical alloying of austenitic 08X18H10T steel with oxide nanopowder 80% Y_2O_3 –20% ZrO_2 on its microstructure is studied. It is shown that mechanical alloying, cold compaction, deformation and mechanical heat treatment of billets lead to the formation of precipitates in steel, the majority of which have a crystal structure of $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ oxide. Oxide particles have a high density ($\sim 7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$), with the average size of ~ 10 nm and semi-coherent boundaries with austenitic matrix.

1. Бекман И. Н. Ядерная индустрия. – М.: МГУ, 2005. – 868 с.
2. Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. – К.: Наук. думка, 2006. – 146 с.
3. Yvon P. and Carre F. Structural materials challenges for advanced reactor systems. – 2009. – 385. – P. 217–222.
4. Klimiankou M., Lindau R., and Moslang A. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels // JNM. – 2004. – 329–333. – P. 347–351.
5. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA 957 / M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik, K. F. Russell // JNM. – 2004. – 329–333. – P. 338–341.
6. Lee J. H. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels with and without aluminum // Front. Energy. – 2012. – 6(1). – P. 29–34.
7. Hsiung L. L., Fluss M. J., Kimura A. TEM characterization of nanoparticles in ODS steels developed for radiation tolerance // Joint IAEA-EC topical meeting on development of new structural materials for advanced fission and fusion reactor systems. 5–9 October 2009, Barcelona, Spain.
8. Structure and properties of austenitic ODS steel 08Cr18Ni10Ti / A. N. Velikodnyi, V. N. Voyevodin, M. A. Tikhonovsky, V. V. Bryk, A. S. Kalchenko, S. V. Starostenko, I. V. Kolodiy, V. S. Okovit, A. M. Bovda, L. V. Onischenko, G. Ye. Storogilov // PAST. – 2014. – 4(92). – P. 94–102.
9. Application of synchrotron radiation to analyze the precipitation in ODS materials before irradiation in Fe–9%Cr single grain of powder and consolidated Fe–18% Cr / J.-L. Béchade, D. Menut, M.-L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutig, P. L. Solari, I. Llorens, H. Hermange, de Y. Carlan, J. Ribis, and L. Toualbi // J. Nucl. Mater. – 2012. – 428. – P. 183–191.
10. Kumar M., Raj I. A., and Pattabiraman R. $Y_2Zr_2O_7$ (YZ)-pyrochlore based oxide as an electrolyte material for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs)-Influence of Mn addition on YZ // Mater. Chem. Phys. – 2008. – 108(1). – P. 102–108.
11. Chinnappan R. Thermodynamic Stability of Oxide Phases of Fe–Cr based ODS Steels via Quantum Mechanical Calculations // Procedia Eng. – 2014. – 86. – P. 788–798.

Одержано 20.07.2015