

## ОБРАЗОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ В КОРПУСНОЙ РЕАКТОРНОЙ СТАЛИ ПРИ НЕЙТРОННОМ И ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

*С.Е. Данилов<sup>1</sup>, В.Л. Арбузов<sup>1</sup>, К.В. Шальнов<sup>1</sup>, Е.А. Красиков<sup>2</sup>, В.А. Николаенко<sup>2</sup>.*

*1. Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,*

*2. РИЦ “Курчатовский институт”, г. Москва, Россия*

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство работ по исследованию железа – хромистых корпусных реакторных сталей посвящено влиянию нейтронного облучения на механические свойства и структурно–фазовые превращения. В последнее время особое внимание обращается на образование в таких сталях радиационно–индуцированных выделений меди и других примесей, сильно влияющих на механические свойства [1,2]. В основе радиационно–индуцированных структурно–фазовых превращений лежит миграция и взаимодействие точечных дефектов, сведений о которых в таких сталях крайне мало.

Целью данной работы было исследование влияния примесей на захват точечных дефектов и условий образования и растворения выделений в низкохромистой корпусной реакторной стали при нейтронном и электронном облучении. Использование электронного облучения, генерирующего только междоузельные атомы и вакансии, с последующим изохронным отжигом позволяет проследить за процессами взаимодействия точечных дефектов с примесями, находящимися в твердом растворе и в выделениях [3].

### МЕТОДИКА

Для исследований была взята корпусная реакторная сталь марки 25Х3НМ, имеющая в составе 0,49%Mn, 0,28%Si, 0,40%Mo, 1,07%Ni, 3,3%Cr, 0,1%Cu, а также 0,24%C, 0,04%S, 0,018%P, 0,027%As. Образцы были вырезаны из различных частей корпуса реактора водо-водяного типа. Первоначально сталь была отожжена при 1140...1150 К, подстужена и закалена от 970...1070К, и отпущена 8 часов при 890...940 К с последующим медленным охлаждением.

Кроме этого для сравнения был взят модельный сплав Fe – 2%Cr, выплавленный дуговой плавкой на медном водоохлаждаемом поду из карбонильного железа и электролитического хрома и содержащий менее 0,02 ат. % (N + C), около 0,01 ат. % Ni и других примесей менее 0,001 % каждой.

Облучение нейтронами при температуре 548 К до флюенса  $6,4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> происходило в течение 60000 ч. Необлученная сталь (исходная) также находилась в течении 60 000 часов при 573 К. Часть образцов нейтронно–облученной и исходной стали отжигалась в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. при различных температурах для гомогенизации примесей и ликвидации возможных выделений из твердого раствора.

Облучение электронами 5 МэВ проводилось на

ускорителе ЛУЭ – 25 в проточном гелиевом криостате в атмосфере очищенного гелия. Изохронные отжиги проводились в гелии, очищенном титановым геттером, со средней скоростью 1 К/мин.

Измерение остаточного электросопротивления с помощью автоматизированного измерительного комплекса осуществлялось с точностью не хуже 0,02%.

СТМ-исследования проводились на сканирующем туннельном микроскопе марки STM-U1. Изображения получали при напряжениях смещения  $U = 0,2 \dots 0,5$  В и постоянном туннельном токе  $I = 4 \cdot 10^{-9}$  А. Использовались вольфрамовые иглы приготовленные электрохимическим методом. Погрешность в измерении размеров составляла 15...20%. Для исследования на СТМ образцы обрабатывались в режиме электрохимического травления на глубину нескольких микрометров для удаления поверхностных загрязнений и выявления микроструктуры. Можно полагать, что получающийся после травления рельеф поверхности образца отражает пространственные характеристики имеющихся в материале выделений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения наличия примесей в твердом растворе было проведено низкотемпературное электронное облучение. Корпусные стали в трех состояниях: нейтронно–облученная, нейтронно–облученная и отожженная при 873 К и исходная отожженная при 873 К, совместно с модельным сплавом Fe – 2%Cr были облучены электронами при 80 К в проточном гелиевом криостате до флюенса  $1,3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> и изохронно отожжены до 900 К. Результаты отжига в виде кривых, нормированных на притест сопротивления после облучения, а также в дифференцированном виде представлены на рис.1. Из рисунка видно, что на всех образцах присутствует пик отжига около 100 К, связанный с коррелированной рекомбинацией междоузельных атомов, аналогичный такому же пику отжига I стадии в чистом железе [4]. Амплитуда этого пика наибольшая на модельном сплаве. На сталях, отожженных при 873 К, амплитуда этого пика наиболее низкая и видна субструктура. Это связано с большим количеством примесей в твердом растворе этих сталей по сравнению с нейтронно – облученной сталью, аналогично тому, как это наблюдалось на сплавах Fe – 13,4%Cr с большим содержанием примесей, когда подстадия ID<sub>2</sub> была совершенно подавлена [4].

В районе 150 К на всех сталях в отличие от мо-

дельного сплава наблюдается небольшой пик отжига. Этот пик в чистом железе связывают обычно с диссоциацией комплексов межузельный атом – атом С. В районе 170...300 К на всех образцах наблюдается отжиг с возвратом электросопротивления к исходному уровню. Здесь присутствует целая группа, накладывающихся друг на друга небольших пиков отжига, связанных, по-видимому, с освобождением мигрирующих межузельных атомов из ловушек. Обращает на себя внимание, что кривая отжига для нейтронно-облученной реакторной стали наиболее близка не к кривым для других образцов реакторной стали, а к результатам для модельного сплава, а также то, что результаты для нейтронно – облученной и исходной сталей, отожженных перед низкотемпературным облучением при 873 К практически не отличаются друг от друга.

При дальнейшем повышении температуры в районе 300...500 К наблюдается снижение сопротивления ниже исходного уровня на образцах испытанных до облучения отжиг при 873 К, и отсутствие такого снижения на модельном сплаве. На нейтронно-облученной стали наблюдается существенно меньшее снижение и спад электросопротивления остается близким к результатам для модельного сплава. Этот спад обусловлен выведением из твердого раствора примесей взаимодействующих с мигрирующими вакансиями, накопленными при облучении. Следует заключить, что в нейтронно-облученной стали эти примеси в основном уже выведены из твердого раствора. В модельном сплаве такие примеси просто отсутствуют.

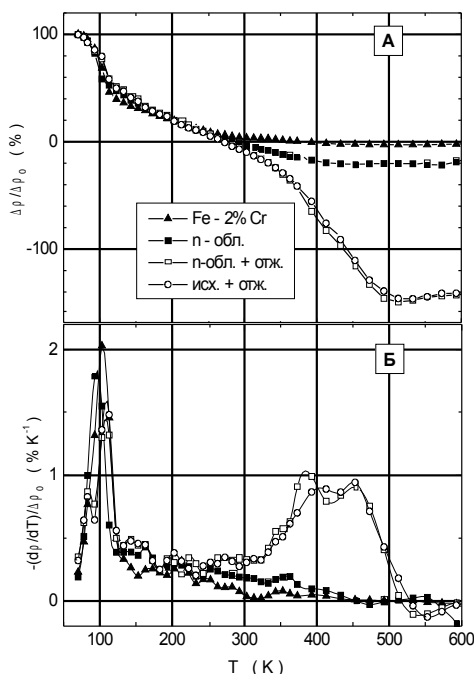


Рис.1. Изменения остаточного электросопротивления реакторных сталей и модельного сплава при изохронном отжиге, нормированные на прирост сопротивления при электронном облучении при 80 К. Нижняя часть – дифференцированные кривые

При дальнейшем отжиге наблюдается возврат сопротивления к исходному значению при температурах в районе 800 К для всех сталей. При этом происходит возвращение в твердый раствор этих примесей из выделений или скоплений.

Для сравнения действия нейтронного и электронного облучения на вывод примесей из твердого раствора в реакторной стали было проведено облучение электронами при 573 К. Результаты облучения исходной стали, модельного сплава и нейтронно – облученной стали до дозы  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  представлены на рис.2.

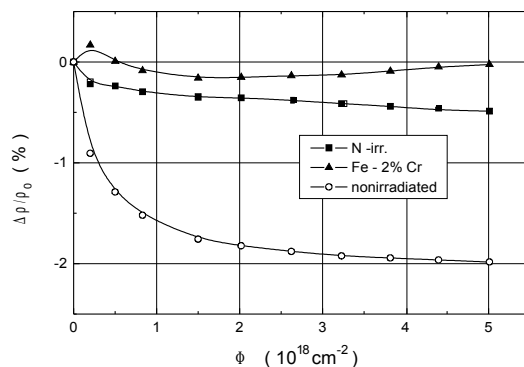


Рис.2. Результаты электронного облучения реакторных сталей в исходном состоянии и после нейтронного облучения, совместно с модельным сплавом при 573 К.

Из рассмотрения графиков видно, что в соответствии с результатами низкотемпературного облучения происходит вывод примесей из твердого раствора в большей степени в исходной реакторной стали. В нейтронно-облученной стали изменения сопротивления невелики, так как этих примесей существенно меньше.

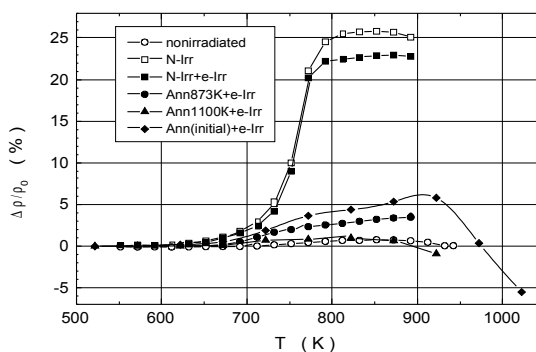


Рис.3. Изменения остаточного электросопротивления при изохронном отжиге реакторных сталей в различных состояниях

На рис.3 представлены результаты изохронного отжига до 900 К реакторных сталей в исходном состоянии, в нейтронно-облученном, в состоянии облученном электронами после нейтронного облучения, а также в облученном электронами состоянии после отжигов при различных температурах ( см. рис.3 ), включая первоначальную термическую подготовку, описанную в методике. Все электронные облучения были проведены при 573 К до дозы  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . За  $\rho_0$  принималось значение сопротивления

перед отжигом. В исходной необлученной стали практически никаких изменений сопротивления при отжиге не наблюдается. Видно, что на всех облученных сталях присутствует рост сопротивления в интервале 650...800 К, связанный, как уже говорилось, с возвратом примесей в твердый раствор. Особенно большой рост сопротивления примерно на 25 % наблюдается на нейтронно...облученной стали. Он обусловлен именно нейтронным облучением при 548 К, так как последующее облучение электронами

нейтронно...облученной стали дает также высокий рост сопротивления при отжиге, однако, меньший примерно на 3%. Это может быть обусловлено модификацией образованных нейтронным облучением выделений. На рис. 4,а показано СТМ-изображение поверхности реакторной стали в исходном состоянии. Поверхность образца ровная, присутствующий крупный рельеф, связан, скорее всего, с дефектами обработки.

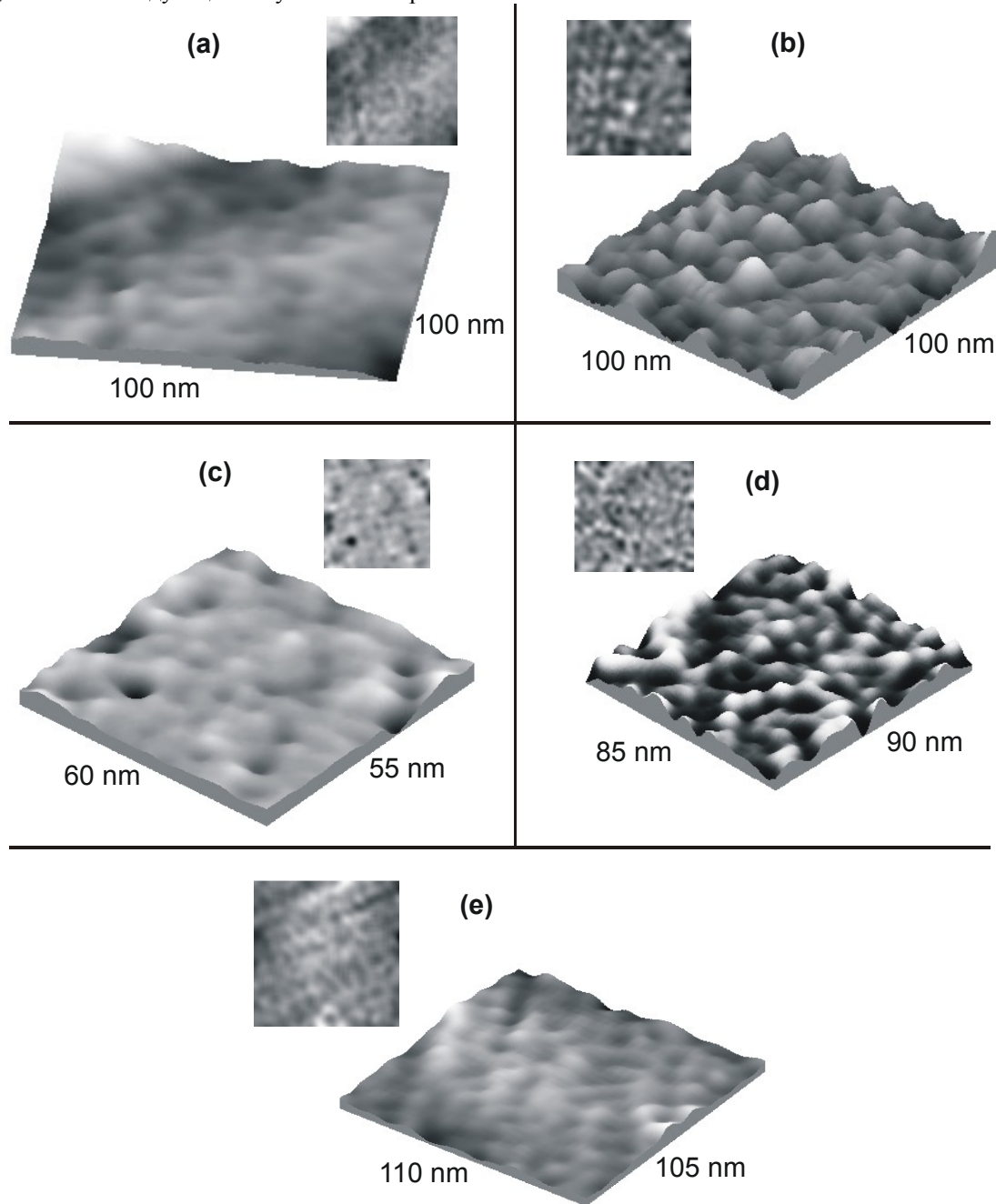


Рис. 4. СТМ – изображения, полученные на реакторных сталях: (а) в исходном состоянии, (b) после нейтронного облучения, (с) в состоянии отожженном при 1100К после нейтронного облучения, (d) в состоянии облученном электронами при 573К, (e) после электронного облучения при 573 К и изохронного отжига до 900К.

СТМ-изображение нейтронно-облученной стали показывает (см. рис. 4), что в ней имеются квазиравномерные выделения, размер которых составляет 8...12 нм, а плотность около  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . СТМ-исследо-

вание, проведенное после отжига при 1100 К облученной нейтронами стали показало, что выделения образовавшиеся после нейтронного облучения исчезли (рис. 4), поверхность образцов вернулась к

своему исходному состоянию.

Облучение исходной стали электронами при 573 К также привело к образованию радиационно-индуцированных выделений, что видно из рис. 4d, размер выделений 4...8 нм (меньше чем при нейтронном облучении), плотность выделений около  $9 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

На рис. 4 показано изображение стали, облученной электронами и отожженной при 900 К. Как видно из рисунка, присутствовавшие ранее выделения практически исчезли.

Таким образом, изучение реакторных сталей с помощью СТМ подтвердило наличие выделений после нейтронного облучения, которые растворяются при отжиге. Электронное облучение при той же температуре, что и нейтронное, также приводит к образованию выделений из твердого раствора, растворяющихся при отжиге, однако они существенно мельче и концентрация их в 1,5 раза выше, чем в нейтронно-облученных образцах.

Выделения, как мы видим, образуются как при нейтронном, так и при электронном облучении, однако характер этих выделений отличается как по размеру (см. выше), так и, возможно, по составу, о чем свидетельствуют результаты изохронных отжигов (см. рис.3). Рост сопротивления в облученных электронами сплавах заметно меньше, чем в нейтронно-облученных и зависит от предшествующей термической обработки. Вероятно первоначальная обработка приводит к наибольшему количеству примесей в твердом растворе, которые могут быть выведены из него при электронном облучении. Из литературы известно [1,5], что в сталях такого типа после нейтронного облучения выделения, как правило, содержат не только атомы меди (из – за очень низкого предела растворимости), а также атомы примесей Mn, Ni. Возможно, что при электронном облучении выделения собирают в себе в первую очередь те примеси (Si, P и S), которые отличаются сильным взаимодействием с собственными межузлиями с образованием подвижных комплексов. Необходимо учитывать также, что нейтронное облучение создает каскады смещений, содержащие точечные дефекты в виде кластеров, которые, в свою очередь,

могут изменить характер зарождения выделений. Известно [1,6], что эффективность нейтронного облучения, в смысле создания отдельных, свободно диффундирующих точечных дефектов, примерно в 100 раз меньше, чем эффективность электронного облучения. Однако даже с учетом этого, в нашем случае количество атомных смещений при нейтронном облучении оказывается в несколько раз больше, чем в случае электронного облучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.П. Оже, С. Вэлзэл, Д. Блаветт, П. Парэйдж. Радиационно-стимулированная сегрегация примесей в ферритных корпусных реакторных сталях: томографические и атомно-зондовые исследования // *Труды первой Московской Международной школы ИТЭФ*. 1998, с.143-153, Звенигород, Моск. Обл.
- 2.П.А. Платонов, А.Д. Амаев, В.А. Николаев, И.Е. Турсунов, В.И. Левит, Е.А. Красиков. Влияние сегрегаций фосфора на радиационное охрупчивание стали корпусного типа // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1998, вып.1(43), с.37-50.
- 3.F. Maury, A. Lukasson, P. Lukasson, Y. Loreaux and P. Moser. Interstitial mobility in FeNi, FeCo, and FeMn dilute alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1986, v.16, p.523-541.
- 4.В.Л. Арбузов, А.Э. Давлетшин, С.М. Клоцман и др. Отжиг радиационных дефектов после низкотемпературного электронного облучения в стали типа 1X13 и сплаве Fe-13ат.%Cr // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1989, вып.1(48), с.3-5.
- 5.J. Kameda and T.E. Bloomer. Kinetics of grain boundary segregation and desegregation of sulfur and phosphorous during post – irradiation annealing // *Acta Mater.* 1999, v.47, с. 893-903.
- 6.И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, Б.А. Шиляев. Микроскопические процессы в радиационном охрупчивании стали корпуса реактора ВВЭР-1000 // *Материалы VII Международного совещания. Радиационная физика твердого тела. Севастополь июнь 1997г.* М: НИИ ПМТ при МГИЭМ (ГУ) 1997, с.14-19.