

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ

*С.Е.Данилов, В.Л.Арбузов, Б.Н.Гощицкий, В.В.Сагарадзе, А.Е.Карькин,
К.В.Шальнов*

Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, (danilov@imp.uran.ru)

Взаємодія точкових дефектів, генерованих нейтронним та електронним опроміненням при 80, 320 та 573 К, та фазові перетворення у сталі X16H15M3, вихідній та легованій титаном, досліджувалась методами залишкового електричного опору та скануючої тунельної мікроскопії. Отримані оцінки енергії міграції міжвузольних атомів 0,65 eV та енергії міграції вакансій 1,0...1,1 eV. Дисоціація вакансійних комплексів має місце в інтервалі 400...550 К із середньою енергією дисоціації 1,4...1,5 eV. В результаті міграції вакансій після опромінення при 800 К та під час опромінення при 320 К та 573 К в сталі відбувається ближнє впорядкування, яке пригнічується наявністю титану. При 573 К при опроміненні відбувається утворення інтерметалічних виділень розміром 2...3 нм з концентрацією на рівні 10^{18}см^{-3} . Обговорюється вплив різних видів термообробки на радіаційно-індуковані процеси.

Взаимодействие точечных дефектов, генерированных нейтронным и электронным облучением при 80, 320 и 573 К и фазовые превращения в стали X16H15M3, исходной и легированной титаном, исследовались методами остаточного электросопротивления и сканирующей туннельной микроскопии. Получены оценки энергии миграции межузельных атомов 0,65 эВ и энергии миграции вакансий 1,0...1,1 эВ. Диссоциация вакансионных комплексов происходит в интервале 400...550 К со средней энергией диссоциации 1,4...1,5 эВ. В результате миграции вакансий после облучения при 80 К и во время облучения при 320 К и 573 К в стали происходит ближнее упорядочение, которое подавляется присутствием титана. При 573 К при облучении происходит образование интерметаллидных выделений размером 2...3 нм с концентрацией на уровне 10^{18}см^{-3} . Обсуждается влияние различных видов термообработки на радиационно-индуцированные процессы.

Point defect interactions and radiation-induced structural and phase transformations in the Fe-16%Cr-15%Ni-3%Mo austenitic steels in the initial and titanium-doped states has been investigated by residual resistivity and scanning tunneling microscopy. The part of the investigated samples were annealed at 773 K for short range ordering (SRO) and other part were annealed at 923 K for the formation of γ' -phase precipitates. The steels were irradiated by 5 MeV electrons at 80 K, 320 K and 573 K and by neutrons with energy more than 0.1 MeV at 80 K. The radiation-induced formation of γ' -phase precipitates with size of 2...3 nm with the concentration over 10^{18}cm^{-3} has been detected at 573 K electron irradiation by means STM investigation.

1. ВВЕДЕНИЕ

Общепризнанным конструкционным материалом, широко используемым в настоящее время в атомном машиностроении, являются аустенитные нержавеющие стали. Однако, несмотря на то, что они интенсивно исследовались, некоторые стороны их радиационного повреждения остаются неясными. Исследования поведения радиационных дефектов в этих сталях по сравнению с чистыми металлами осложняются структурно-фазовыми превращениями (ближнее упорядочение, образование выделений и т. п.).

Одним из основных недостатков аустенитных нержавеющих сталей является недостаточная стойкость к радиационному распуханию [1,2]. Известно [1], что добавки в малых количествах (0,2...1,0 мас. %) кремния или титана в аустенитные стали приводят к существенному снижению вакансионного распухания. Существуют различные точки зрения на механизмы этого явления. Так, например, в [1] предполагается, что точечные дефекты захватываются атомами этих примесей с образованием малоподвижных комплексов, которые являются дополнительными центрами рекомбинации разноименных дефектов. Однако знания о взаимодействии точечных дефектов с атомами Ti очень неполны. В работах [3,4] сделано предположение, что распухание

ослабляется при радиационно-индуцированном образовании дисперсных выделений γ' -фазы.

Целью данной работы являлось выяснение деталей взаимодействия радиационных дефектов и структурно-фазовых превращений, а также влияния легирования титаном в стали X16H15M3. Кроме этого, исследовалось влияние предварительной термообработки и типа облучения: каскадного (нейтронного) и бескаскадного (электронного).

2. МЕТОДИКА

Сталь X16H15M3, нелегированная и легированная Ti на уровне 0,6% и 1,0%, была выплавлена в вакуумной индукционной печи из компонентов высокой чистоты. Концентрация углерода в стали составляла 0,03 мас.%. После прокатки, резки и электрополировки образцы отжигали в вакууме 10^{-5} Па при 1373 К 1ч и закачивали в воду. Наличие одной аустенитной фазы контролировали рентгеноструктурным анализом.

Часть образцов сталей была состарена при 923 К в течение 5 ч для образования выделений γ' -фазы. Другая часть образцов была отожжена при 773 К с целью образования ближнего порядка (SRO).

Облучения образцов были проведены 5 МэВ электронами в проточном очищенном гелии при 80,

300, 573 К, и нейтронами с энергией больше 0,1 МэВ при 80 К.

Для измерения остаточного электросопротивления применяли стандартный четырехконтактный метод с погрешностью измерения ~ 0,02%.

Для непосредственного наблюдения выделений использовался метод сканирующей туннельной микроскопии (STM). Для исследования на STM-U1 образцы обрабатывались в режиме электрополировки на глубину нескольких мкм для удаления поверхностных загрязнений и выявления микроструктуры. В использованном электролите скорость травления матрицы на порядок больше, чем интерметаллидной γ -фазы, что позволяет выявить эти выделения. Погрешность в измерении размеров выделений составляла 15...20%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Низкотемпературное облучение

На рис. 1 представлены результаты изохронного отжига в интервале 80...600 К после облучения стали X16H15M3T1 при 80 К нейтронами и электронами. Из рассмотрения графиков видно, что при электронном облучении наблюдаются пики отжига при 110 К и при 220 К, а при нейтронном облучении присутствует один широкий пик в районе 170 К.

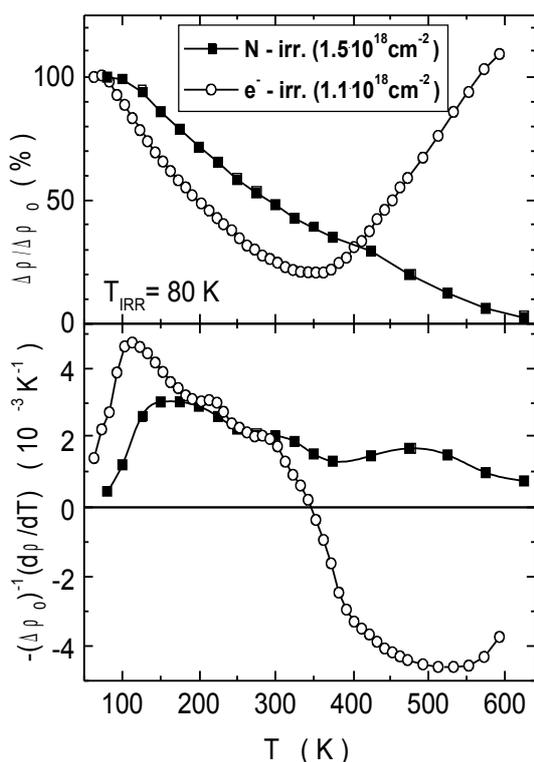


Рис.1. Интегральные и дифференцированные зависимости электросопротивления от температуры изохронного отжига для стали X16H15M3T1, облученной нейтронами и электронами

Поскольку в работах [5,6] показано, что при более низких температурах отсутствуют существенные пики отжига, можно полагать, что эти пики соответствуют аннигиляции близких пар при 110 К и дальней миграции межузлий при 220 К. В случае нейтронного облучения эти процессы не наблюдаются раздельно, что связано с широким набором расстояний между межузлиями и вакансиями. Можно оценить энергию активации миграции по положению пика на температурной шкале. Оценка дает для пика при 220 К около 0,65 эВ. Полученные данные для энергии активации миграции межузлий существенно ниже известных данных для аналогичных сталей (0,92 эВ, [5], и 1,02 эВ [6]). Возможно, это связано с тем, что в этих работах не были выявлены пики при 110 К и 220 К.

Пик отжига в районе 300 К, связанный с миграцией вакансий, дает, по нашим оценкам, энергию миграции вакансий 1,0...1,1 эВ, что немного ниже 1,15, 1,18 или 1,2 эВ, по литературным данным для подобных сплавов [5,6,10]. Этот пик присутствует при обоих типах облучения и особенно ясно виден после нейтронного облучения. Вакансионные кластеры, которые образуются при миграции вакансий при электронном облучении, и, образовавшиеся в каскадах смещений изначально, при нейтронном облучении диссоциируют примерно при одной температуре – около 480 К несмотря на то, что размеры (кратность) этих кластеров существенно различаются. При этом, в облученной электронами стали, в отличие от облученной нейтронами, эта диссоциация приводит к заметному развитию явления ближнего упорядочения (SRO), выражающегося в росте сопротивления. Возможно отсутствие заметного SRO в нейтронно-облученной стали связано с существенно меньшей диффузионной длиной для вакансий или(и) с трансформацией вакансионных кластеров в вакансионные петли. Оценки энергии диссоциации вакансионных кластеров дают 1,4...1,5 эВ.

3.2. Облучение электронами при 320 и при 573 К

На рис.2 показана зависимость относительного прироста электросопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ от дозы облучения при температурах 320 К и 573 К. Видно, что рост сопротивления при 573 К происходит быстрее и до более высоких значений, чем при 320 К. Рост электросопротивления при облучении обусловлен процессами ближнего упорядочения (SRO), которые известны в этих сталях [5,6,7]. Из сравнения кривых для разных концентраций титана следует, что легирование титаном приводит к подавлению процессов ближнего упорядочения.

Кривые $\Delta\rho/\rho_0$ (Ф) при 573 К выходят на насыщение при дозах около $1,5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$, и уровень этого насыщения (величина SRO) также понижается с увеличением концентрации титана. То, что упорядочение идет под облучением уже при 320 К, указывает на миграцию вакансий при этой температуре, что подтверждается нашими данными по аннигиляции

позитронов [8], которые также указывают на миграцию вакансий в этих сталях при 300 К с образованием вакансионных комплексов.

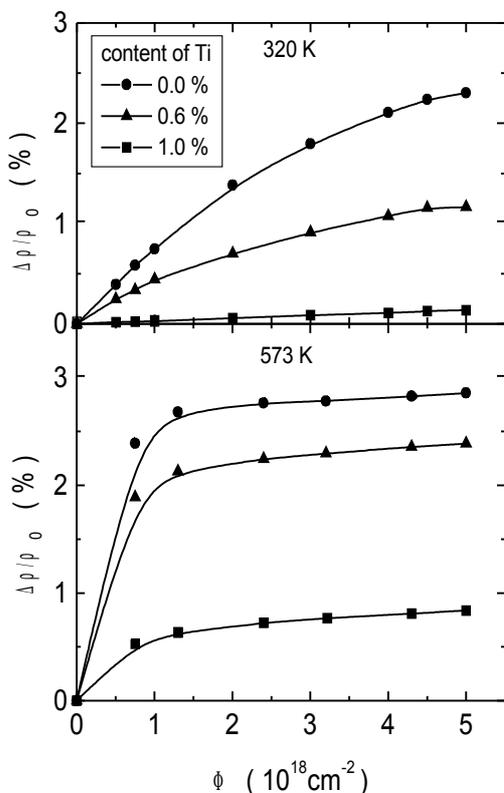


Рис.2. Зависимость относительного прироста остаточного электросопротивления нержавеющей сталей при различной концентрации титана от дозы электронного облучения при 320 К и 573 К

3.3. Изохронный отжиг после электронного облучения

На рис.3. изображены зависимости изменения электросопротивления для облученных при двух температурах и необлученных нержавеющей сталей при изохронном отжиге. Из рассмотрения графиков видно, что отжиг после облучения при 320 К приводит к дальнейшему росту сопротивления в районе 400...550 К, в том же температурном интервале, что и после 80 К облучения. Этот рост обусловлен SRO за счет появления свободно мигрирующих вакансий, возникающих при диссоциации вакансионных комплексов. Влияние легирования титаном проявляется и здесь – в стали, содержащей 1,0% Ti, этот рост практически отсутствует. Ранее нами было показано, что аналогичное влияние добавки титана наблюдается в сплавах на основе Fe-36% Ni [9]. В районе 600...700 К для облученных образцов наблюдается плато, что говорит об отсутствии свободно мигрирующих вакансий.

Спад сопротивления для всех графиков наблюдается в районе 700...950 К. Характер полученных зависимостей соответствует процессам разупорядоче-

ния, происходящим за счет термической диффузии в соответствии с равновесной зависимостью SRO от температуры [7]. На это указывает также поведение необлученных сталей, у которых значения $\Delta\rho/\rho_0$ растут выше 750 К благодаря термической диффузии и далее укладываются на равновесную зависимость как и для облученных сталей. Последующий изохронный отжиг этих же сталей со снижением температуры (на рис.3 не показано) приводит к совпадению кривых на участке 950...800 К, что также подтверждает предложенную интерпретацию. Необходимо отметить важную особенность: равновесные кривые расположены тем выше, чем меньше концентрация титана. Таким образом, наличие титана в твердом растворе меняет положение кривой равновесного упорядочения в нержавеющей стали.

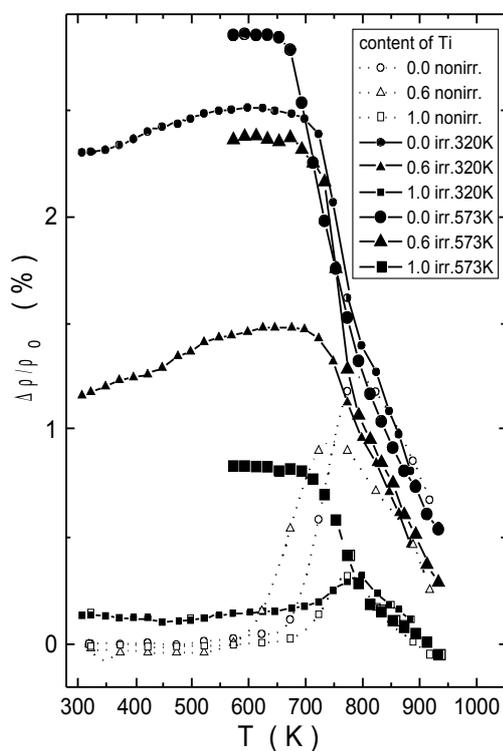


Рис.3. Изохронный отжиг облученных электронами при 320К и 573 К и необлученных нержавеющей сталей с различной концентрацией титана

3.4. Исследования методом СТМ

С помощью СТМ проведено исследование нержавеющей стали, легированной титаном на уровне 1,0% после различных обработок. На рис.4 представлены типичные изображения рельефа поверхности стали.

При исследовании стали в исходном состоянии (см. рис. 4,а) были обнаружены частицы размером 8...12 нм, в незначительном количестве, которые являются карбидами. В состаренной стали, (см. рис. 4,в), появились выделения размером 8...10 нм с концентрацией $(4...6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Можно полагать, что в данном случае при старении в сплаве образовались

интерметаллидные выделения γ' -фазы состава Ni_3Ti , характерные для таких сталей.

Как видно из рис. 4,с, после облучения электронами при 573 К стали, взятой в исходном закаленном состоянии, образовались мелкие выделения размером 2...3 нм, с высокой концентрацией $\sim 10^{18} \text{см}^{-3}$ (объемная доля 1,5...2,0 %).

Таким образом, нами зафиксировано радиационно-стимулированное образование выделений в исследуемой стали, легированной титаном при 573 К. Можно считать, что эти выделения имеют тот же состав, что и образующиеся при старении, т.е. это также выделения интерметаллидной γ' -фазы, однако, более мелкие, чем при нейтронном облучении.

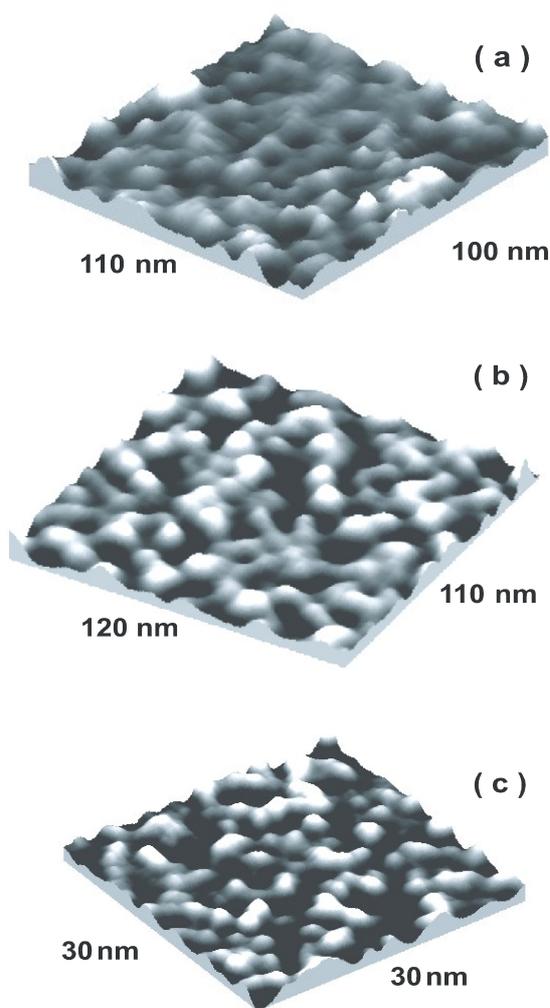


Рис.4. Изображения поверхности легированной титаном стали на сканирующем туннельном микроскопе при различных способах обработки

Действительно, в [3] было установлено, что в этой стали после облучения быстрыми нейтронами флюенсом $1.4 \times 10^{23} \text{см}^{-2}$ при 753 К образуются сферические частицы Ni_3Ti -фазы размером 6...8 нм. При этом распухание снижается в 6 раз по сравнению с нелегированной сталью.

3.5. Сравнение разных видов термообработки

Для выявления роли, которую играет микроструктура исследуемой стали, легированной титаном, было проведено совместное облучение при 80 К стали в исходном состоянии, состаренной при 923 К, содержащей выделений γ' -фазы и стали, отожженной при 773 К, для снижения влияния SRO (см. рис. 3.)

На рис. 5 представлены результаты изохронного отжига после облучения при 80 К указанных сталей и нелегированной стали совместно с результатами отжига необлученной стали и отжига после облучения при 573 К для сравнения. Из представленных графиков видно, что предварительная термообработка не оказывает влияния на отжиг межузельных атомов, и до 300 К все графики близки. Влияние титана на отжиг межузельных атомов также не наблюдается. Рост электросопротивления выше 350...400 К обусловлен SRO. В нелегированной стали SRO начинается примерно на 50 К ниже по температуре. Оценки энергии связи вакансий с атомами титана по этому сдвигу дают величину около 0,15 эВ, что совпадает с данными работы [5]. В районе 800 К происходит возврат сопротивления, обусловленный приближением к равновесному упорядочению (см. выше).

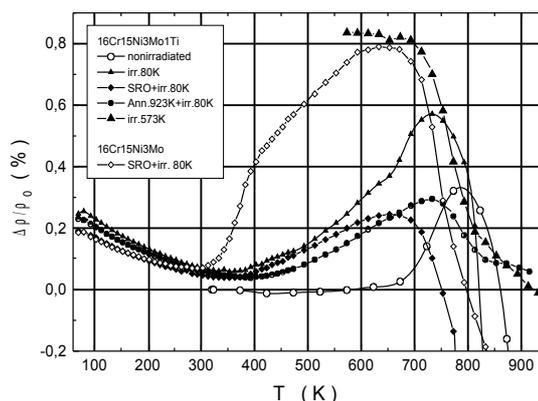


Рис.5. Изохронный отжиг облученных электронами при 80 К легированных титаном сталей с различной предварительной термообработкой и нелегированной стали совместно с результатами отжига после 573 К облучения и результатами отжига необлученной стали

Однако при дальнейшем повышении температуры выше 800 К на исходной стали на стали, отожженной для SRO, и на необлученной стали наблюдается сильный спад сопротивления ниже исходного уровня. В то же время такого спада нет на стали, состаренной для образования выделений, и на стали, облученной при 573 К, когда, как это описано в предыдущем разделе, при облучении образуются выделения. Возможно, что поведение электросопротивления выше 800 К связано с термическим образованием выделений.

4. ВЫВОДЫ

1. Отжиг межузельных атомов после электронного облучения при 80 К происходит в две стадии, при 110 и 220 К, а после нейтронного облучения в одну, широкую стадию – в области 170 К. Влияние титана на отжиг межузельных атомов не обнаружено. Энергия миграции межузельных атомов около 0,65эВ.

2. Вакансии в нержавеющей стали подвижны при 300 К с энергией миграции 1,0...1,1 эВ.

3. Диссоциация вакансионных кластеров происходит как при каскадном нейтронном, так и при бескасадном электронном облучении в интервале 400...550 К. Энергия диссоциации в среднем составляет около 1,5 эВ.

4. Миграция вакансий приводит к ближнему упорядочению (SRO) в сталях, облученных электронами. Повышение концентрации титана в нержавеющей стали приводит к ослаблению процессов SRO под облучением и изменяет в сторону понижения равновесную зависимость SRO от температуры.

5. При температуре 573 К под облучением в нержавеющей стали, легированной титаном, происходит радиационно-индуцированное образование интерметаллидных выделений размером 2...3 нм. Термическое образование выделений начинается в районе 800 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 01-02-16877 и проект № 00-15-96581)

ЛИТЕРАТУРА

- 1.P.J.Mariasz //J. Nucl. Mater., 1984, v.122-123, p.472.
- 2.F.A.Garner. //J. Nucl. Mater., 1984, v.122-123, p.459.
- 3.V.V.Sagaradze. and others //Physics of Metals and Metallography, 1988, v.65, p.970.
- 4.А.Н.Орлов, А.М.Паршин, Ю.В.Трушин //Журнал технической физики, 1983, т.53, с.2367.
- 5.C.Dimitrov, O.Dimitrov. //J.Phys. F: Metal Phys., 1984, v.14, p.793-811.
- 6.I.M.Nekludov, Yu.T.Petrusenko, A.N.Sleptsov Proceedings of the 15 Symposium on Effects of Radiation on Materials, 1990, Nashwill, Tennessee, USA.
- 7.C.Dimitrov, M.Tenti, O.Dimitrov //J. Phys. F:Me-tal Phys., 1981, v.11, p.753.
- 8.S.E. Danilov, V.L. Arbuzov, A.P. Druzhkov and other //J.Nucl. Mater. 2002, to be published.
- 9.V.L.Arbuzov, S.E.Danilov, A.P.Druzhkov. //Phys. stat. sol., 1997,v.162 (a), p.567.
- 10.P.K.Madden., S.B.Fisher. //Phys. stat. sol., 1982, v.69(a), p.569.