

IMS-SU--200

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР  
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИНФОРМАЦИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ПО АТОМНОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

**ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ  
НА РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ  
СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ**

1988

УДК 621.039.53

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ:  
Обзор/ В.Н.Воеводин, В.Ф.Зеленский, **Б.В.Матвиенко**, И.М.Неклюдов,  
П.В.Платонов. - М.: ЦНИИАтоминформ, 1968. - 23 с.

Свойства сплавов могут существенно изменяться при добавлении малых концентраций отдельных элементов. При этом эффекты влияния, как правило, не пропорциональны отношению их концентрации к нормальному составу сплавов. При изучении распухания системы  $Fe-Cr-Ni$  и, главным образом, аустенитных нержавеющей сталей, особое внимание было уделено исследованию влияния таких активных элементов, как кремний и титан. Наиболее существенное воздействие  $Si$  (в количестве 0,4...0,5 вес.%) обнаружено на продолжительность инкубационного периода дозной зависимости распухания. На переходной и установившейся стадиях распухания фазовыделение и, как результат, обеднение твердого раствора никелем и кремнием, являются основной причиной воздействия на ход дозной зависимости распухания.

Обзор подготовлен и отпечатан в Харьковском ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции физико-техническом институте АН УССР.

Рис. 12, список лит. - 32 назв.

Научный редактор доктор физико-математических наук А.С.Бакай.

Государственный комитет  
по использованию атомной науки и техники

Центральный научно-исследовательский институт  
информации и технико-экономических исследований  
по атомной науке и технике

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ  
СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ

Обзор  
По данным отечественной  
и зарубежной печати  
за 1957-1983 гг.

Москва  
1988

1/2

Известно, что свойства сплавов могут существенно изменяться при добавлении малых концентраций отдельных элементов. При этом эффекты влияния, как правило, не пропорциональны отношению их концентрации к нормальному составу сплавов.

В зависимости от распределения в объеме сплавов, микролегирующие добавки могут оказывать влияние на их свойства за счет:

- однородного распределения в твердом растворе матрицы;
- взаимодействия атомов микролегирующих элементов с другими атомами в твердом растворе;
- сегрегации к дислокациям и вакансиям;
- сегрегации к границам зерен и другим поверхностям раздела;
- образования выделений второй фазы, которые могут однородно распределяться в матрице или зарождаться на границах, дислокациях, или межфазных поверхностях.

С момента обнаружения явления радиационного распухания одним из первых предложенных способов его подавления было микролегирование [1]. Многочисленные исследования показали, что небольшие изменения в химическом составе металлов и сплавов могут приводить к заметным различиям в их поведении при облучении.

При изучении распухания системы  $Fe-Cr-Ni$  и, главным образом, аустенитных нержавеющих сталей, особое внимание было уделено исследованию влияния таких активных элементов, как кремний и титан.

Предположение, что захват точечных дефектов атомами кремния будет приводить к снижению распухания в нержавеющих сталях, было впервые сделано Фишером и Вильямсом в 1971 году [2]. Вслед за этим, в 70-х годах был проведен большой объем работ по изучению влияния кремния на распухание и исследованию механизмов его влияния. Харкнесс и Ли [3] постулировали, что значительная энергия связи между примесью и междоузлем или вакансией будет уменьшать подвижность точечных дефектов достаточно, чтобы увеличивать взаимную рекомбинацию дефектов и приводить к снижению распухания.

В проведенных работах было установлено, что кремний эффективен в снижении величины распухания в никеле и сталях при различных видах

облучения. Во всех случаях уменьшение величины распухания кремний-содержащих металлов и сплавов достигается за счет снижения концентрации пор [4].

Полученные в последнее время данные нейтронных и имитационных экспериментов при облучении до больших доз показали, что роль кремния в осуществлении структурно-фазовых изменений в облученных металлах и сплавах, его влияние на распухание гораздо сложнее, чем представлялось ранее [5] (рис. 1).

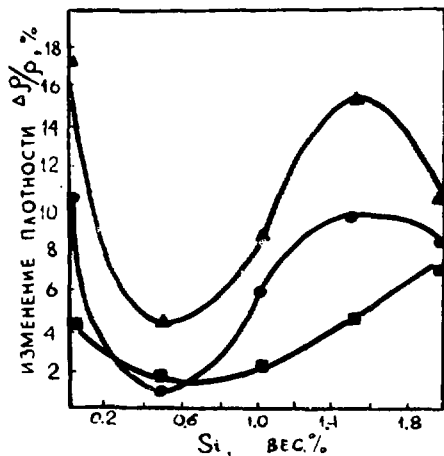


Рис. 1. Изменение плотности стали AISI316 в зависимости от концентрации кремния: ▲ — отожженн. 620°C  $1.2 \cdot 10^{23}$  н/см<sup>2</sup>; ● — отожженн. 510°C; ● —  $1 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>; ■ — ХД, 20% 510°C;  $9,0 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>

В большинстве случаев дозная зависимость распухания металлов и сплавов представляется участками инкубационного, переходного периодов и стадии стационарного распухания. Роль кремния неодинакова на каждом из участков этой зависимости. Анализ результатов исследований дает основание предполагать даже не "двойную" (рис. 2) роль кремния, а его многоплановое (см. рис. 2, а) влияние на процессы зарождения и роста пор. Кроме того установлено, что степень влияния кремния меняется с температурой облучения [6].

При изучении механизмов влияния кремния на процессы распухания необходимо учитывать:

- размерные несоответствия атомов кремния и атомов матрицы;
- изменение энергии дефекта упаковки;
- изменение фазовой стабильности при легировании атомами кремния.

Обладая малым атомным радиусом ( $R_{Si} = 0,117$  нм,  $R_{Ni} = 0,124$ ,  $R_{Co} = 0,128$ ,  $R_{Fe} = 0,127$ ), кремний имеет в твердом растворе диффузионную подвижность на несколько порядков выше по сравнению с атомами никеля и других главных компонентов аустенитных сталей.

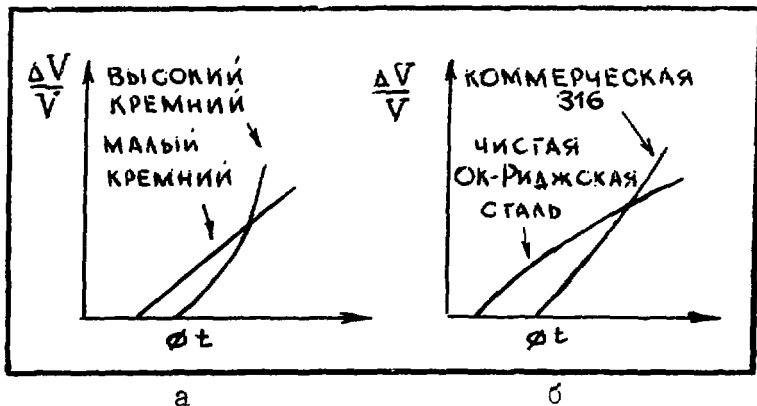


Рис. 2. Двойная роль кремния в распухании стали AISI 316 [6]

Поскольку парциальный коэффициент диффузии кремния в никеле при температуре, близкой к 773 К примерно в тысячу раз превышает парциальный коэффициент диффузии никеля [7], то добавка 1% кремния способствует в никелевом сплаве почти 90% диффузионного потока. Можно полагать, что подобная тенденция будет проявляться и в нержавеющих аустенитных сталях. Действительно, подтверждение влияния кремния на общую диффузию компонентов нержавеющей стали получено различными исследователями. В работах [8,9] показано, что добавки кремния в сплавах  $Fe - 14Ni - 16Cz$ ,  $Fe - 15Cz - 20Ni$  увеличивают диффузионную подвижность всех трех элементов  $Ni, Fe, Cz$ . К сожалению, никто не измерял собственную диффузионную подвижность  $Si$  в этих сплавах, так как для кремния отсутствует необходимый радиоизотоп. Используя микроанализатор для определения концентрационных профилей, получающихся для одиннадцати различных пар диффундирующих элементов, Джонстон [10] изучил диффузию кремния и хрома в сплавах  $Ni-Si$  и  $Ni-Cz-Si$ . Были подтверждены высокая диффузионная подвижность кремния и сильное влияние его на диффузионную подвижность атомов основных компонентов матрицы.

Так как диффузия кремния происходит по вакансионному механизму, то очевидно, что даже небольшие добавки  $Si$  значительно увеличивают коэффициент диффузии вакансий во всем интересующем нас диапазоне температур распухания никелевых сплавов и аустенитных нержавеющих сталей (рис. 3). Предсказывалось, что влияние кремния на эффективный коэффициент диффузии вакансий насыщается с повышением концентрации кремния [11]. Однако с ростом концентрации кремния величина коэффициента диффузии вакансий продолжает увеличиваться благодаря влиянию кремния на его собственную диффузию (рис. 4, а). Диффузионная подвиж-

ность в сплаве  $Fe - 15Cz - 20Ni$  увеличивается при температуре 873K приблизительно на 45% при добавлении 1,4 вес.% Si [12].

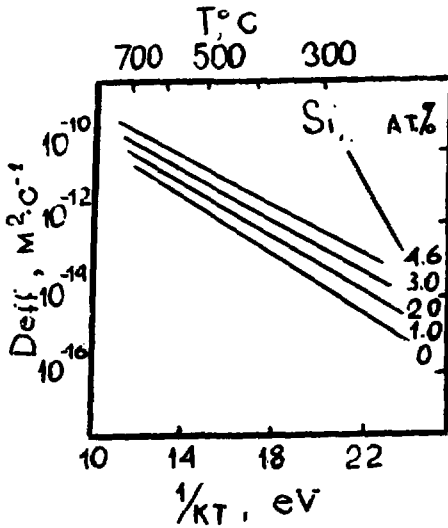


Рис. 3. Влияние кремния на эффективный коэффициент диффузии вакансий в никеле [12]

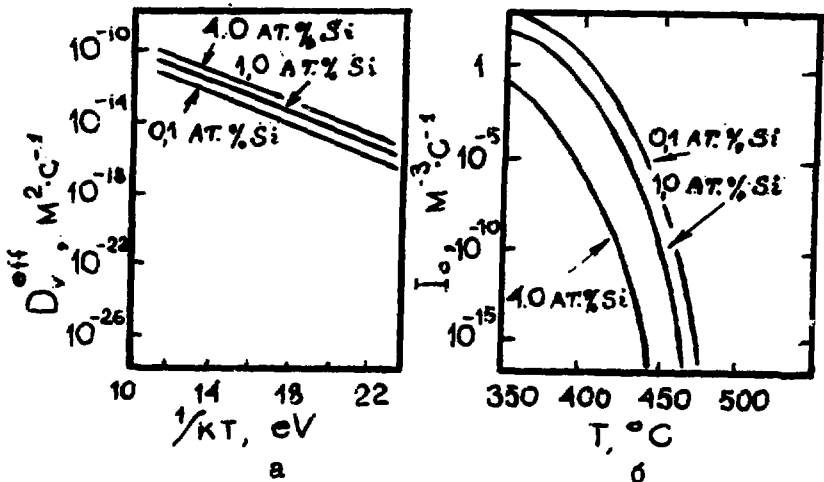


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии вакансий в никеле:  $E_v^z = 1,6$  эВ;  $E_v^m = 1,28$  эВ;  $S_v^z = 1,6$  К [12]

Ускорение диффузии в сплавах и сталях, легированных кремнием, снижает пересыщение вакансиями, повышает величину энергетического барьера зарождения вакансионных пор и, соответственно, уменьшает скорость их зарождения. При этом эффект особенно сильно проявляется при высоких температурах (рис. 4, б).

Гессел и Роуклайф [13] исследовали влияние добавок кремния на распухание сплава  $Fe - 7,5 C_2 - 20 Ni$  при облучении 4 МэВ ионами никеля до дозы  $\sim 170$  смещ./ат. в температурном интервале 798... 1003 К. Полученные результаты указывают на отсутствие эффекта кремния при облучении при температурах ниже 873 К, возрастающее снижение распухания при облучении в температурной области до 923 К, и очень большое снижение распухания при 958 и 1003 К. Поскольку при исследовании авторами использовался метод "step-height" (высота ступени), то информация об основных параметрах распухания (плотности, размера пор) не была получена.

Альтернативой модели "ускорения диффузии" является другой постулируемый механизм - миграция растворенного легирующего элемента с образованием комплекса "атом примеси - междоузельный атом". Согласно этой модели, растворенные атомы меньшего размера обладают большой энергией связи с междоузельными атомами [3]. Это взаимное притяжение заметно снижает диффузионную подвижность междоузельных атомов и этим самым увеличивает рекомбинацию точечных дефектов. Кремний, как элемент с одним из малых атомных радиусов в аустенитных сталях, действительно способен образовать комплекс "атом кремния - междоузлие".

Оба механизма могут быть описаны с применением простой диффузионной модели [14]. Уравнения баланса в этом случае представляются следующим образом:

$$K' + K_{th} - P_v C_v S_v - \alpha C_i C_v = 0; \quad (1)$$

$$K' - D_i C_i S_i - \alpha C_i C_v = 0, \quad (2)$$

где  $K'$  - скорость создания атомных смещений;  $K_{th}$  - скорость создания термических вакансий на атом решетки;  $C_v, C_i, D_v, D_i$  - концентрации и коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий соответственно;  $S_v, S_i$  - мощность стоков вакансий и междоузлий;  $\alpha$  - коэффициент рекомбинации.

В первом приближении для получения эффекта влияния парциальных коэффициентов на концентрацию вакансий можно пренебречь влиянием фактора предпочтения и предположить, что  $S_v = S_i = S$ . Потoki  $J_v$  и  $J_i$  к стокам тогда должны быть равны и

$$J_v = J_i = D_v C_v = D_i C_i. \quad (3)$$

Решая уравнение для концентрации вакансий, получаем:

$$C_v = \frac{D_i}{2D_v} \left[ -S \pm \sqrt{S^2 + \frac{4\alpha}{D_v D_i} \left( \frac{2K' + K_{th}}{2} \right)} \right]. \quad (4)$$

При низких температурах, где прямая рекомбинация является доминирующим способом аннигиляции точечных дефектов

$$C_v = \left( \frac{D_i}{D_v} \right)^{1/2} \left( \frac{2K' + K_{th}}{2\alpha} \right)^{1/2}. \quad (5)$$



В таком случае для реакций обмена вакансия-атом в сплаве с  $m$ -компонентами, которые мигрируют по этому механизму, потоки междоузельных атомов и вакансий должны быть равны:

$$J_v = D_v C_v = \sum_{j=1}^m D_j C_j, \quad (6)$$

где  $C_j$  и  $D_j$  - концентрация каждого элемента и их радиационно-индуцированные парциальные коэффициенты диффузии соответственно.

В этих условиях уравнение (5) трансформируется в следующее:

$$C_v = \left( \frac{D_i C_v}{\sum_{j=1}^m D_j C_j} \right)^{1/2} \left( \frac{2K' + K_{\pm A}}{2\alpha} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

а с учетом того, что  $\frac{D_i C_v}{\sum_{j=1}^m D_j C_j}$  присутствует в обеих частях уравнения (7), получаем

$$C_v = \frac{D_i}{\sum_{j=1}^m D_j C_j} \frac{2K' + K_{\pm A}}{2\alpha}. \quad (8)$$

Из полученного выражения следует, что снижение концентрации вакансий будет происходить не только при возрастании парциальных коэффициентов диффузии, но и при уменьшении коэффициента диффузии междоузельных атомов, связываемых атомами примеси, т.е. в действительности обе модели не являются взаимоисключающими.

Обе модели предполагают, что концентрация связанных дефектов относительно мала по сравнению с общим уровнем дефектов; таким образом, прямое соревнование двух механизмов не будет являться важным фактором.

При концентрациях от 0,1 до 4,0 ат.% в каждый отдельный момент большинство атомов кремния не взаимодействует ни с вакансиями, ни с междоузлиями; таким образом, обе модели не противоречат друг другу и, вероятно, могут действовать одновременно, хотя преобладающая роль той или иной модели приводит к своеобразным особенностям происходящих процессов [14].

Суммарным результатом действия вышеуказанных механизмов является увеличение продолжительности инкубационного периода на кривой дозовой зависимости распухания.

На удлинение инкубационного периода оказывает влияние и снижение кремнием эффекта остаточного газа в объеме облучаемого материала. В работе [15] проводились эксперименты по исследованию зарождения пор в колонне высоковольтного электронного микроскопа (ВВЭМ) при различных вакуумных условиях с разным давлением кислорода и азота. Результаты этих исследований продемонстрировали, что в стали 316 с добавкой Si (1,7 вес.%) имеет место снижение скорости зарождения пор в условиях даже "плохого" вакуума в колонне ВВЭМ по сравнению с базовой сталью 316 (рис.5).

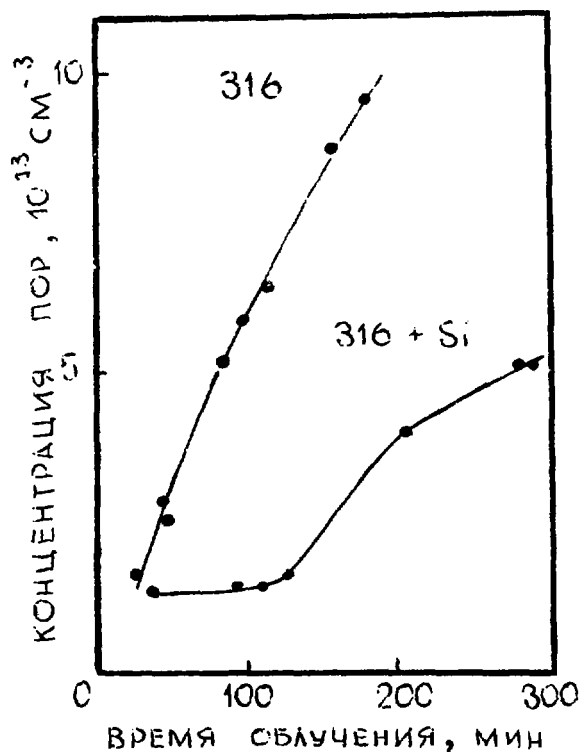


Рис.5. Дозная зависимость концентрации пор в сталях 316 и 316+ Si в "плохом" вакууме ("плохой" вакуум: общее давление  $6,8 \cdot 10^{-4}$  Па, парциальное давление воды  $1,6 \cdot 10^{-4}$  Па, парциальное давление азота  $4,2 \cdot 10^{-4}$  Па, парциальное давление кислорода  $1,1 \cdot 10^{-4}$  Па) [15]

Так как основное влияние кремния заключается в снижении скорости зарождения пор, в основе большинства наблюдаемых эффектов может лежать взаимодействие атомов газа с кремнием. Следствием этого взаимодействия должно быть уменьшение содержания свободного газа внутри матрицы, что влечет за собой уменьшение скорости роста пор.

Кроме того, эксперименты показали, что предварительное введение газа перед облучением всегда приводит к смещению пика распухания к более высоким температурам, поэтому можно предположить, что захват газов примесными атомами должен приводить, наоборот, к смещению пика в область более низких температур, что и наблюдается при легировании кремнием.

Вклад в удлинение инкубационного периода вносит явление радиационно-индуцированной сегрегации, которое в отличие от других механизмов будет оказывать влияние на поведение распухания и на других участках дозной зависимости.

Показано, что при облучении стали 316 уже до доз 10 смещ./ат. (ионы Ni, E = 4 МэВ) происходит сегрегация кремния на дефектных петлях Франка [16]. Увеличение концентрации кремния от 0,2 до 0,9 вес. %

локально уменьшает энергию дефекта упаковки. Наличие избытка атомов с меньшим радиусом, чем у атомов матрицы, в форме атмосферы, окружающей междоузельную петлю, будет эффективно снижать решеточные дилатации, вызванные петлей, и уменьшать ее упругую энергию. Оба этих эффекта вносят вклад в уменьшение общей энергии петли, стабилизируя петлю Франка от потери дефектности. Уменьшение поля напряжений дислокационной петли будет снижать эффективность петли как стока точечных дефектов, увеличивая рекомбинацию. Кроме того, междоузлия, среди которых значительную часть составляют атомы кремния, будут диффузионным путем повышать концентрацию кремния вблизи петли.

Как результат значительного снижения "фактора предпочтения" для междоузлий, зарождение и рост пор в этом сплаве предполагаются затруднительными.

В работе [17] рассмотрен механизм усиления рекомбинации структурных дефектов при распаде твердых растворов под облучением. Усиление рекомбинации междоузлий и вакансий происходит под влиянием упругих деформаций, создаваемых предвыделением; рекомбинация усиливается на когерентных границах выделений. Этот механизм применим к кремнию, так как кремний ускоряет распад твердого раствора под облучением.

Еще в 1973 году в Ок-Риджской национальной лаборатории (США) была запатентована "непущущая" сталь с добавками некоторых легирующих элементов, причем важнейшая роль в подавлении распухания отводилась кремнию [1].

К сожалению, оказалось, что даже в положительном воздействии кремния на удлинение инкубационного периода заложено отрицательное влияние на последующую скорость распухания. Еще в 1975 году [18] было предсказано, что в связи с интенсивным проявлением радиационно-индуцированной сегрегации положительное влияние кремния на снижение распухания будет короткоживущим — "short lived". Беда оказалась не только в том, что из-за радиационно-индуцированной сегрегации происходит вынос кремния из твердого раствора, но главным образом в том, что вынос кремния производится совместно с никелем — элементом, который очень эффективен в подавлении распухания и который в общем случае приводит к "измеряемому" уменьшению скорости распухания на стационарной стадии в отличие от других элементов, которые влияют на длительность инкубационного периода.

Дело в том, что в аустенитных сталях наиболее важными сегрегантами на стоках точечных дефектов являются кремний и никель.

Сегрегация кремния на междоузельных петлях при ионном облучении стали З16 с титаном впервые была обнаружена в работе [16], а сегрега-

ция никеля к вакансионным порам впервые была обнаружена в сплаве, облученном ионами  $Ni$  [19], а затем часто наблюдалась и в аустенитных сталях, облученных нейтронами.

Сегрегация кремния происходит из-за его большой энергии связи с точечными дефектами ( $\sim 1$  эВ с  $i$ ,  $\sim 0,3$  эВ с  $v$ ), в то время как концентрация никеля на стоках увеличивается из-за того, что никель наиболее медленно диффундирующий элемент в системе  $Fe-Cr-Ni$  и он имеет тенденцию оставаться на стоках. Сильное взаимодействие кремния с никелем в растворе иллюстрирует рис. 6. Стоками для комплексов  $Ni-Si$ , как уже отмечалось, являются дислокации, дефектные и совершенные дислокационные петли, поры. Так как кремний быстро диффундирующий элемент и активно участвует в процессах "захвата" точечных дефектов, следует ожидать, что результат конкуренции между этими двумя процессами будет зависеть от температуры и приводить к различному поведению сегрегации на каждом виде стоков. В стали AISI 316 на поверхностях пор сегрегации кремния не наблюдается. Она происходит, в основном, на дислокациях и петлях Франка. Это дает основание считать, что небольшой избыток вакансий, прибывающих в пору, обеспечивает смещение (или отток) кремния от поры путем обратного эффекта Киркендала [20].

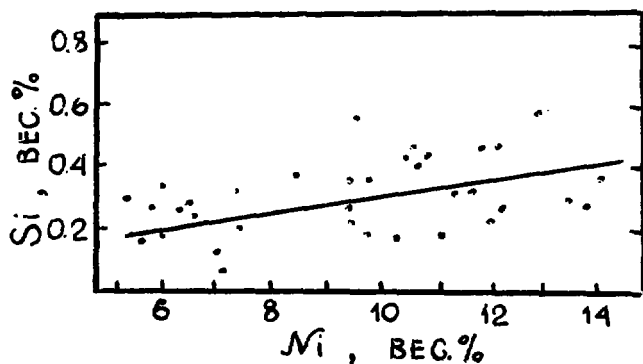


Рис. 6. Одновременное определение элементного состава в 20% ХД AISI316, облученной до флюенса  $1,0 \cdot 10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup> ( $E > 0,1$  МэВ) [20]

Соответствующий избыток междоузлий, прибывающих на дислокации, будет вызывать обратный поток атомов кремния, приводя к "совыделению"  $Si$  и  $Ni$ .

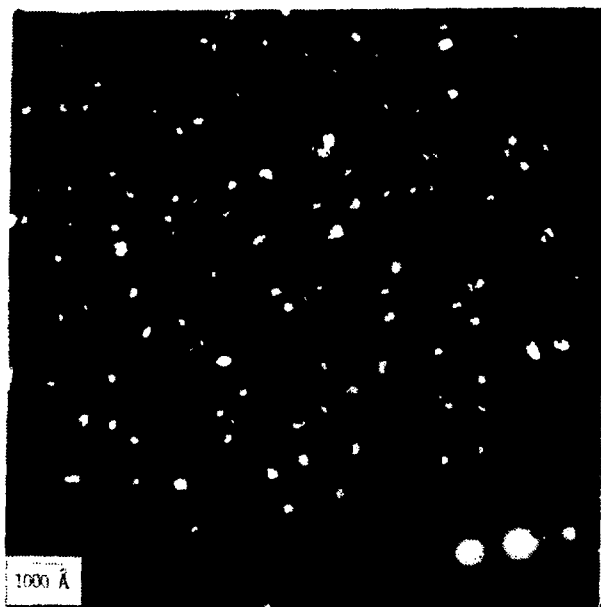
Высокая растворимость никеля в аустените означает, что сегрегация никеля прямо не инициирует образование выделений. Растворимость же кремния в аустените более ограничена, из-за чего на стоках точечных дефектов происходит образование выделения второй фазы.

Результатом облучения  $Mn$  и  $Si$  является образование радиационно-индуцированных фаз  $\gamma'$ ,  $G$  и модификация других фаз, существующих в материале. Фазовыделение начинается уже в инкубационном периоде и продолжается в переходном.

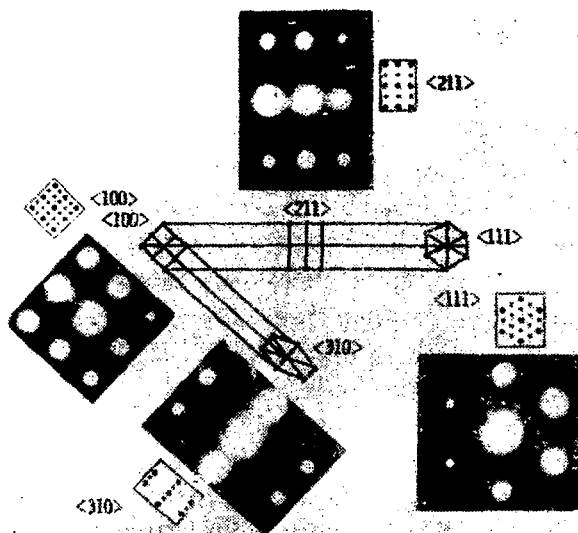
Действие образовавшихся в облучаемом материале фаз весьма многообразно и неоднозначно: – возникшие фазы могут служить стоками точечных дефектов; – изменять общую мощность имеющихся стоков точечных дефектов и, в частности, снижать эффективность дислокаций; – обеднять матрицу легирующими элементами и, соответственно, снижать скорость рекомбинации в матрице.

Поэтому, наряду с карбидами, фазы, обогащенные кремнием, играют очень важную роль в процессе распухания облучаемых материалов.

$\gamma'$ -фаза, номинально  $Mn_3Si$ , формируется только в никельсодержащих сплавах. В общем виде выделения  $\gamma'$ -фазы имеют форму кубиков со сторонами, параллельными направлениям  $\langle 100 \rangle$  матрицы. Так видно из рис. 7, а темнопольная микрофотография изображения выделений не дает однородного контраста, но демонстрирует наличие полос, которые в общем случае нормальны направлению вектора обратной решетки. Муаровый узор возникает из-за несоответствия между когерентными  $\gamma'$ -выделениями и аустенитной матрицей.



а



б

Рис.7. Выделения  $\gamma'$ -фазы в стали AISI 316

$\gamma'$ -фаза имеет структуру  $L1_2$ ,  $Fm\bar{3}m$  с параметром решетки  $a_0 \approx 0,35$  нм. Электронная дифракция выделений  $\gamma'$ -фазы представлена на рис. 7,б.

В литературе почти полностью отсутствуют данные о зарождении частиц  $\gamma'$ , хотя в последнее время установлено [21], что в стали 316 инкубационный период их образования составляет  $4 \cdot 10^{22}$  быстр.нейтр./см<sup>2</sup> ( $T_{обл} = 520^\circ\text{C}$ ).

Образование зародышей  $\gamma'$ -фазы в нержавеющих сталях, как уже говорилось ранее, происходит сначала на дефектных дислокационных петлях, а потом на поверхностях, появляющихся с ростом дозы облучения вакансионных пор.

Поскольку термическое старение во всем исследованном интервале температур и времени старения не приводит к образованию  $\gamma'$ -фазы в нержавеющей стали 316, создается впечатление, что именно облучение является причиной локального изменения среднего состава стали в местах расположения стоков точечных дефектов и происходит обогащение никелем и кремнием.

Объемная доля  $\gamma'$ -выделений увеличивается с ростом дозы облучения и достигает насыщения, когда содержание кремния в матрице практически исчерпывается. Формоизменение и распределение по размерам  $\gamma'$ -фазы в этом случае возможны за счет каскадного механизма разбиения частиц и зарождения новых фаз. О влиянии количества  $\gamma'$ -фазы на величину распухания указывают структурные исследования Гарнера и

Брагера [20] различных участков одной и той же оболочки твэла (разница в температуре составляла  $\sim 25$  К). Поток нейтронов и доза в обоих местах были практически одинаковы. Большое распухание в одном участке авторы связывают с большим количеством выделений  $\gamma'$ -фазы, а следовательно, большим обеднением никелем. Там же, где распухание было небольшим, образование выделений только начиналось. Верхний порог образования  $\gamma'$ -фазы в стали ЗІБ составляет 813...823 К. Эта температурная граница, как и температурная зависимость образования  $\gamma'$ -фазы отражает различные температурные зависимости сегрегации никеля и кремния на стоках.

В ряде работ [II, 22] было показано, что существенная радиационно-индуцированная сегрегация никеля на таких стоках происходит только при высоких температурах, в то время как сегрегация кремния на порках и дислокациях при повышенной температуре не происходит, но имеет место сегрегация кремния на таких стоках при более низких температурах. Температурная область между 723...823 К является интервалом, где могут сегрегировать одновременно значительные количества как кремния, так и никеля.

Таким образом, верхний порог образования  $\gamma'$ -фазы определяется соответствующим увеличением подвижности кремния с температурой. При температурах ниже 723 К оба элемента могут сегрегировать, но для никеля скорость сегрегации настолько мала, что наличие  $\gamma'$ -фазы не обнаруживается.

Следует отметить, что интервалы температур облучения и флюенса нейтронов, соответствующие образованию  $\gamma'$ -фазы, частично совпадают с областью значительного изменения стойкости стали ЗІБ в ХД-состоянии по отношению к возникновению вакансионных пор (рис. 8).

Появление вакансионных пор в гомогенизированных образцах стали ЗІБ с низким содержанием кремния показывает, что образование  $\gamma'$ -фазы не является обязательным условием возникновения вакансионных пор. Совпадение температуры образования  $\gamma'$ -фазы с температурой, соответствующей максимальной устойчивости 30% ХД-стали к порообразованию, позволяет предположить, что подавление зарождения вакансионных пор, достигаемое комбинированным воздействием холодной деформации и присутствующего в матрице кремния, прекращается после того, как в результате образования  $\gamma'$ -фазы кремний уходит из матрицы исходного сплава. Эти рассуждения должны быть справедливы и в отношении образования других богатых кремнием фаз.

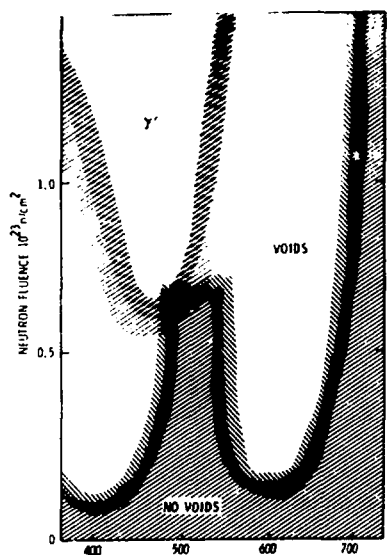


Рис. 8. Условия облучения для образования  $\gamma'$ -фазы [20]

В последнее время появились данные о возможном влиянии  $Si$  на градиент упругих напряжений на границе " $\gamma'$ -фаза - матрица", что существенно изменяет процесс развития дислокационных и поровых структур [23].

Обнаруженная сравнительно недавно в облученных аустенитных сталях  $G$ -фаза [24] также является результатом радиационно-индуцированной сегрегации.  $G$ -фаза имеет общую формулу  $T_e Ni_{10} Si_{17}$ , где  $T$  - переходной элемент ( $Ti, Mn, Cr, Nb$ ). Установлено, что  $G$ -фаза, как и  $\gamma'$ -фаза, зарождается в основном на дефектных петлях Фрэнкля. Ее появление в стали 316 отмечается уже при дозах 10...15 смещ./ат. При этих дозах выделения  $G$ -фазы имеют вид однородно распределенных дефектов

размером 10...100 нм, показывающих особенности контраста, характерные для дефектных петель, но в действительности существование муарового узора и наличие рефлексов от выделений подтверждают, что эти дефекты являются тонкими пластинчатыми выделениями.

В наших работах существование  $G$ -фазы было обнаружено в плавках стали ОХ16Н15М3Б с несколько большим содержанием кремния (0,35... 0,5 вес.%) при облучении ионами хрома до доз 20...25 смещ./ат.  $G$ -фаза проявлялась в виде упорядоченных выделений, располагающихся на плоскостях  $\{111\}$  вдоль направлений  $[100]$ . Следует отметить, что в термически состаренных образцах подобные выделения не наблюдались. В облученных образцах отмечена связь пузырьков и вакансионных пор с такими выделениями.

В ряде случаев на этих выделениях происходит образование муарового узора, нормального действующему вектору отражения (рис. 9, а). Это показывает, что выделения имеют ориентировку, параллельную аустенитной матрице, и межплоскостные расстояния выделения и матрицы лишь незначительно различаются. Представленная на рис. 9, б, электронограмма, полученная методом "микрочулка", демонстрирует, что эти выделения имеют ГЦК-решетку, параметр решетки выделения равен 1,125 нм, т.е. утроенному периоду решетки  $\gamma$ -матрицы. Рентгеноспектральный анализ спектров этих выделений (рис. 9, в) показал, что они обогащены  $Nb, Mn, Si$ .



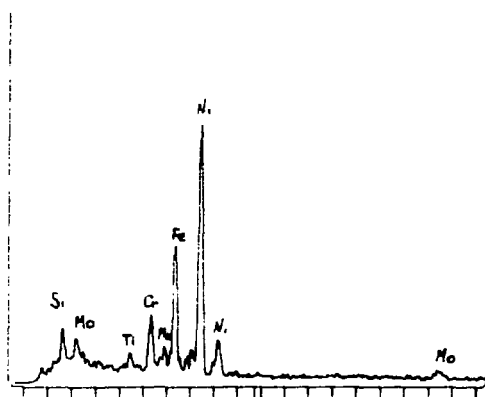
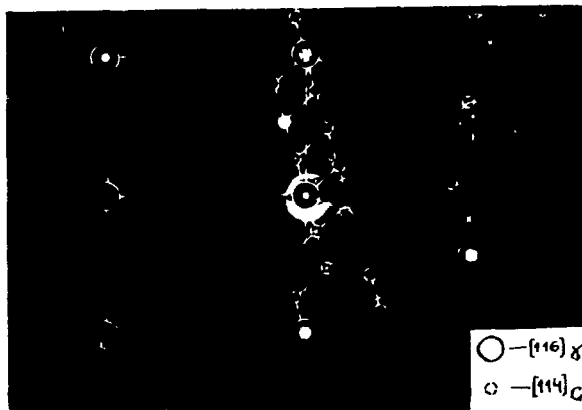
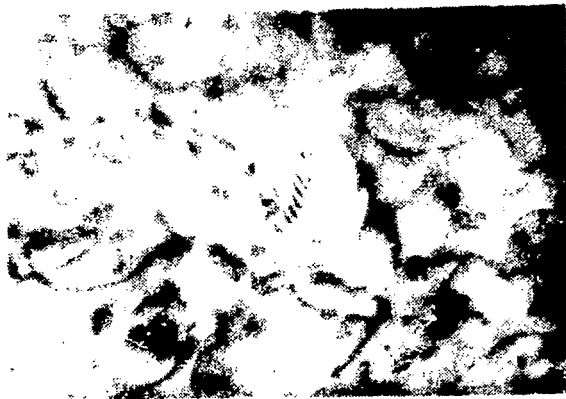


Рис.9. G-фаза в стали ОХ16Н15М3Ф

Отжиг в колонне электронного микроскопа образцов стали в течение одного часа при температуре 923 К (температуре облучения) также подтверждает, что  $G$ -фаза является радиационно-индуцированной фазой. Существование  $G$ -фазы было обнаружено и в стали FV-548, стабилизированной ниобием, при облучении заряженными частицами и нейтронами, когда содержание кремния в плавках этой стали составляло 0,3... 0,4 вес.% [25].

Проведенные эксперименты показали, что  $G$ -фаза, о существовании которой в облученных материалах до последнего времени почти ничего не было известно, оказывает очень большое влияние на процессы зарождения и развития пористости в стабилизированных сталях, легированных кремнием. К такому выводу пришли и американские исследователи, изучавшие взаимосвязь фазовых превращений и пористости в облученных сталях типа 316, легированных  $Ti$  и  $Si$  [26].

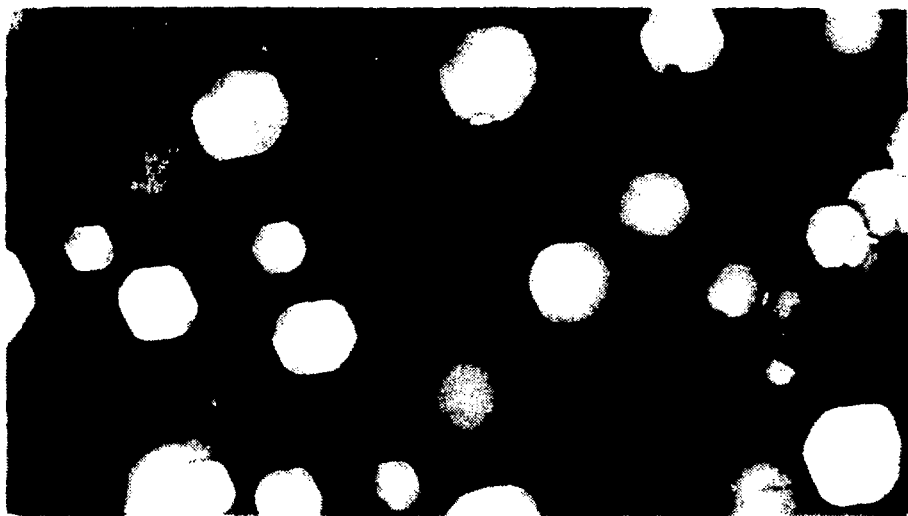


Рис. 10. Гелиевые пузырьки на границе выделение-матрица в стали ОХ16Н15М3Б

В наших работах показано, что гелиевые пузырьки (размеры 1... 3 нм) зарождаются на границах матрица-выделение (рис. 10), т.е. даже на ранних стадиях развития  $G$ -фаза является эффективным местом стока для гелия. Можно предположить, что это происходит за счет упругого взаимодействия между атомами гелия и когерентными границами  $G$ -фазы или дислокациями несоответствия.

Рост пор, связанных с выделениями, был рассмотрен в работе [27]. Авторы считают, что граница матрица-выделение служит стоком точечных

дефектов и ускоряет диффузию точечных дефектов в пору. "Коллекторный эффект" увеличивает адсорбцию точечных дефектов на границе матрица-выделение.

В работе Мансура [28] показано, что отношение скорости роста поры, связанной с выделениями, к скорости роста поры в матрице может быть описано следующим образом:

$$\frac{d z_{ce}}{d z_m} = \frac{z_m z_e}{z_{ce}^2} \cdot \delta \cdot c, \quad (9)$$

где  $z_{ce}$  — радиус поры, связанной с выделением;  $z_m$  — радиус поры в матрице.

Величина  $z_e$  может быть аппроксимирована следующим образом:  $z_e = -(z_{ce}^2 + z_e^2)^{1/2}$ , где  $z_e$  — радиус выделения. Второй множитель в уравнении (9) — это модифицированная функция фактора предпочтения, которая включает алгебраическую сумму эффективностей и плотностей всех стоков в материале. Когда созданная выделением дилатация решетки не велика в единицах объем/атом, этот фактор можно приравнять к единице. Третий сомножитель — мощность стоков модифицированной функции.

Когда скорости роста связанных и матричных пор сравниваются, эта функция также стремится к единице, и отношение скоростей роста двух типов пор дается следующим выражением:

$$\frac{d z_{ce}}{d z_m} = \frac{(z_{ce}^2 + z_e^2)}{z_{ce}^2} \cdot z_{поры}$$

Отсюда видно, что для пор с размером, равным или большим, чем размер связанных выделений, ускорение скорости роста пор становится значительным. За время, необходимое для того, чтобы матричная пора увеличила в несколько раз свой первоначальный объем, пора, связанная с выделением, также вырастает до размеров, в несколько раз больших. Эта модель предполагает, что для данной концентрации выделений процесс распухания определяется размером выделений и поры в этом случае не являются доминирующим стоком в материале. Представленная на рис. II зависимость показывает, что существует тесная взаимосвязь между изменениями с температурой размера выделений и пор. Более того очевидно, что размер пор при каждой температуре облучения вплотную приближается к размеру выделений.

Кремний известен как элемент, который приводит в матрице к локальному снижению энергии дефекта упаковки. Это приводит к увеличению стабильности первоначальной дислокационной структуры и, как было замечено Эрлихом [29], ускоряет рекристаллизацию под облучением. Проведенные на стали I,4970 эксперименты показали, что в сталях с высоким содержанием кремния (I вес.%) в процессе облучения полностью

проходит рекристаллизация. Основной фазой в этом сплаве были выделения G-фазы, обогащенные никелем и кремнием. Было обнаружено, что количество выделений G-фазы в сплавах с высоким содержанием кремния, значительно меньше по сравнению со сплавами, содержащими 0,43 вес.% Si.

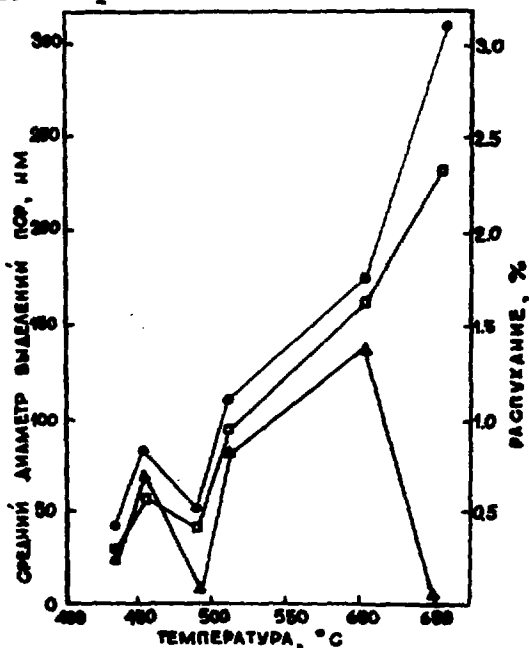


Рис. II. Температурная зависимость распухания в стали 316 с добавками Ti и Si:

Естественным было предположить, что в процессе рекристаллизации происходит растворение как пор, так и выделений. Когда фронт рекристаллизации распространяется в нерекристаллизованную область, легирующие элементы возвращаются в твердый раствор. При растворении G-фазы, являющейся основной радиационно-индуцированной фазой в стали I,4970, кремний и никель опять возвращаются в твердый раствор и оказываются эффективными в снижении распухания.

Следует отметить, что описанные Эрлихом факты возвращения кремния и никеля в твердый раствор в процессе радиационно-стимулированной рекристаллизации, получены лишь в одном эксперименте (облучение нейтронами  $N_i$ ,  $\Phi = 64$  смед./ат., а время облучения 20 ч) и требуют дальнейших исследований. Интересно выяснить условия облучения (доза, температура), при которых описанный механизм является конкурентно-способным по сравнению с другими, в особенности, с механизмом радиационно-индуцированной сегрегации.

Результатом радиационно-индуцированной сегрегации кремния и никеля является не только образование новых фаз, но и модификация других фаз, существующих в материале. В стали 316 выделения  $M_{23}C_6$ , которые в исходном состоянии имеют номинальный состав  $(C_{2,6}Fe_{25}Mo_2)C_6$  меняют свою композицию и образуют предпочтительно два вида выделений: одни богаты хромом, другие – железом.

Большинство выделений, обогащенных хромом, образуется на двойниках и имеет ориентировку, которая не обнаруживалась в термических условиях и имеет номинальную формулу  $C_{2,6}Ni_8Fe_4Mo_3(Si_4C_2)$ . Обогащенные железом выделения имеют стандартную ориентировку и номинальную формулу  $Fe_{11}Ni_7C_4Mo(Si_{2,5}C_{3,5})$ .

Суммарным эффектом при образовании и модификации выделений вторых фаз является радиальное обеднение аустенитной матрицы легирующими элементами – большинством углерода и кремния и около 1/3 Ni и Mo (при дозе  $1,23 \cdot 10^{23}$  бистр.нейтр./см<sup>2</sup>).

Процесс выноса из матрицы Ni вместе с кремнием в результате радиационно-индуцированной сегрегации приводит еще к одному явлению. Установлено, что при содержании Si-1 вес.% из матрицы удаляется от 3 до 4 вес.% Ni [30].

Такой эффект может оказаться важным в сталях типа 316, FV-548, Х16Н13М3, в которых аустенит имеет тенденцию к нестабильности [29].

При номинальном уровне Si (0,5 вес.%) образование феррита в стали 316 не наблюдалось при 893 К и  $1,2 \cdot 10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup>, при этом концентрация Ni в матрице снижалась до 11%. В сплаве, содержащем 1,96% Si, концентрация Ni в матрице падала до 6% и наблюдалось локальное образование феррита.

Другие исследования обнаружили, что уровень перехода в феррит соответствует 10% Ni, так как ни разу не было обнаружено образование феррита в сталях с таким содержанием Ni, вне зависимости от флюэсов и первоначальных уровней Si [31].

Гарнер и Брагер предположили [30], что распухание стали AISI316 коррелирует с образованием фаз, богатых кремнием и никелем, и что переходной режим распухания соответствует переходному режиму удаления никеля и кремния из матрицы.

В связи с тем, что первоначальный уровень кремния достаточно низок и тяжело определяем, было предложено, что легко определяемое количество никеля, остающегося в матрице, будет служить степенью завершенности микрохимической эволюции. Это также означает, что концентрация никеля может быть предсказана из начальных уровней никеля

и кремния (рис. 12). На микроскопическом уровне было показано, что при 923 К поры впервые появляются в участках с пониженным содержанием никеля и кремния [32].

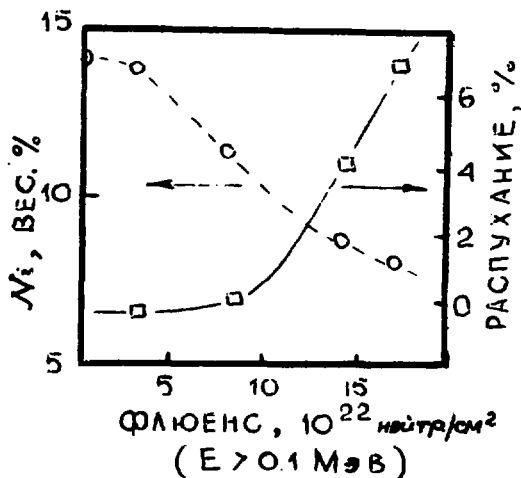


Рис. 12. Корреляция между распуханием стали AISI 316 и концентрацией Si в твердом растворе [32]

содержащими компонентами не произошло. Очевидно, что взаимосвязь радиационного распухания и фазовой стабильности сплавов является более сложной и требует дальнейшего изучения.

Наши работы по исследованию распухания сталей ОХ16Н15М3Б с содержанием Si 0,47 и 0,7 вес. % показали, что преимущественное зарождение и рост пор действительно имеют место в тех местах образца, где произошло образование выделений второй фазы, обогащенных Si, Ni, Ni там, где действительно матрица обеднена этими элементами.

Однако следует отметить, что существуют и такие места, где имеется крупная пористость, а образования выделений второй фазы и обеднения матрицы легирующими компонентами не произошло.

## ВЫВОДЫ

1. Кремний существенно и сложным образом влияет на процессы радиационного распухания материалов и сплавов. В условиях облучения он не только сам имеет большую диффузионную подвижность, но также увеличивает коэффициенты диффузии основных элементов аустенитных сталей и сплавов. Кремний в растворе может увеличивать потенциальные барьеры зарождения пор и тем самым повышать сопротивление к порообразованию.

2. Стали и сплавы с содержанием Si выше 0,5 вес. % являются структурно-нестабильными в процессе облучения. Имея высокую энергию связи с точечными дефектами, кремний оказывает заметное влияние на развитие вторых фаз, способствует образованию радиационно-индуцированных  $\gamma'$ - и  $G$ -фаз и модификации композиции фаз Лавеса и др. Результатом этого является обеднение твердого раствора кремнием и никелем. Одной из важнейших функций кремния в сплавах является контроль в матрице содержания никеля - элемента, который наиболее эффективно влияет на распухание.

3. Наиболее существенное воздействие Si (в количестве 0,4... 0,5 вес.%) обнаружено на продолжительность инкубационного периода дозной зависимости распухания.

На переходной и установившейся стадиях распухания фазовыделение и, как результат, обеднение твердого раствора никелем и кремнием, являются основной причиной воздействия на ход дозной зависимости распухания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leitnacker I.M., Bloom E.E., Stiegler I.O. // Journal of nuclear materials (INM). 1973. Vol.49. P.57.
2. Fisher S.B., Williams K.K. // BNES Reading Conference. 1971. P.149.
3. Harkness S.P., Li C.Y. // AEC series N 626 CONF 710604, Albany, 1972. P.798.
4. Okamoto P.R., Lam L.Q., Wiedersich H. // Proc. Workshop on Correlation Neutron and Charged particle damage, ORNL, CONF-760673. 1976. P.111.
5. Brager H.K., Garner F.A. // Effects of Radiation on Structural materials, ASTM STP 683. 1979. P.207-232.
6. Bates H., Korenko M.K. // Nuclear Technology. 1980. Vol.48. P.303.
7. Swalin P.A., Martin A., Olsen K. // Trans AIME. 1957. P.936.
8. Assassa W., Guraldeng P. // Met Science. 1978. Vol.12. P.123-128.
9. Rothman S.I., Nowicki L.I., Murch G.E. // I. Phys. F. 1980. Vol.10. P.383.
10. Johnston G.R. // High Temperatures-High Pressures. 1982. Vol.14. P.695-707.
11. Garner F.A., Wolfer W.G. // INM. 1981. Vol.102. P.143-150.
12. Esmailzadeh B., Kumar A., Garner F.A. // First International Conference on fusion reactor materials, Tokyo, 1984. P.432.
13. Gessel G.R., Rowcliffe A.F. // Radiation Effects in Breeder Reactor Structural materials. 1977. P.431-442.
14. Brager H.R., Garner F.A. // INM. 1978. Vol.73. P.9-19.
15. Fisher S.B., Madden P.K., Miller K.M. // Phys. Status Solidi(a). 1980. Vol.57. P.281.
16. Kenik E.A. // Scripta Metallurgica. 1976. Vol.10. P.733.
17. Бакай А.С., Зеленский В.Ф., Матвиенко Б.В. и др. Усиление рекомбинации структурных дефектов при распаде твердых растворов под облучением // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1983. Вып. 5(28). С. 3-II.
18. Bates I.F. // Effects of Radiation on Structural Materials, ASTM STP 570. 1975. P.369-387.

19. Lam N.Q., Okamoto P.R.//INM. 1978. Vol.78. P.408.
20. Brager H.R., Garner F.A.//Effects of Radiation on materials, ASTM STP 725. 1981. P.470-483.
21. Brager H.R., Garner F.A.//INM. 1983. Vol.116. P.267-271.
22. Brager H.R., Garner F.A.//Trans ANS. 1978. Vol.28. P.151.
23. Gelles D.S.//INM. 1982. Vol.108-109. P.527-536.
24. Lee E.H., Maziasz P.I., Rowcliffe A.F. //Phase stability during irradiation, Pittsburg. 1980. P.191-218.
25. Williams T.M., Titchmarsh I.M. and Arkel D.R.//INM. 1979. Vol.82. P.199.
26. Thomas L.E.// Trans. Am.Nucl.Soc. 1978. Vol.28. P.151.
27. Lee E.H., Rowcliffe A.F., Mausur L.K.//INM. 1980.Vol.103-104. P.1475-1480.
28. Mausur L.K.//Nuclear Technology. 1978.Vol.40. N 1. P.47.
29. Ehrlich K., Vaidya W.V., Knoublach G.//Effects of Radiation on materials. 1982. P.824-841.
30. Brager H.R., Garner F.A.//See. 24. Vol.24. P.219-235.
31. Porter D.L. Wood E.L.//INM. 1979. Vol.83. P.90.
32. Bates I.F., Johnston W.G.//Radiation effects in Breeder Reactor Structural materials. 1977. P.625.



Виктор Николаевич Воеводин, Виктор Федотович Зеленский,  
Борис Викторович Матвиенко, Иван Матвеевич Неклюдов,  
Павел Владимирович Платонов

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ СПЛАВОВ  
И СТАЛЕЙ

Редактор, корректор Т.И. Березная

---

Подписано в печать 12.05.88. БЦ 22852. Формат 60x84/16.

Бум.печ. № 1. Офсетная печ. Усл.п.л. 1,6. Уч.-изд.л. 1,2

Тираж 220 Заказ № 552. Цена 24 коп. Индекс 4629.

---

Отпечатано в Харьковском ордена Ленина

и ордена Октябрьской Революции физико-техническом институте АН УССР  
ЗІОІО8, Харьков, ул. Академическая, 1

24 коп

Индекс 4629

Обзор, 1988, 1-23.