

КФТИ

ХФТИ 89-50

## Харьковский

ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции

физико-технический институт АН УССР

ОСОБЕННОСТИ

Пропиит

Москва-ЦНИИатоминформ-1989

УДК 620.187:621.039.531

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ОБЛУЧЕННОЙ НЕЙТРОНАМИ СТАЛИ ТИПА X18N10T: Препринт ХФТИ 89-50/О.В.Бородин, В.В.Брык, В.Н.Воеводин, В.Ф.Зеленский, И.М.Неклюдов, П.В.Платонов. - Харьков: ХФТИ АН УССР, 1989. - 14 с.

Методами дифракционной электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа исследованы особенности структурно-фазовых изменений в облученной нейтронами стали X18N10T. Установлено, что процессы зарождения вакансионных пор и радиационно-индуцированных выделений  $\sigma$ -фазы не являются взаимосвязанными. Во время эволюции дефектной структуры под облучением образуются комплексы пора-выделение. Вокруг свободных пор в результате действия обратного эффекта Киркендалла формируется примесная "шуба", стимулирующая изменение формы пор из усеченного октаэдра в кубическую. В случае слияния кубической поры с выделением  $\sigma$ -фазы возможно обратное превращение формы пор вследствие поверхностной диффузии примесей "шубы" на  $\sigma$ -фазу. Образующаяся вокруг кубических пор примесная "шуба" снижает скорость их роста.

Рис. 6, табл. 2, список лит. - 9 назв.

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике (ЦНИИатоминформ), 1989.

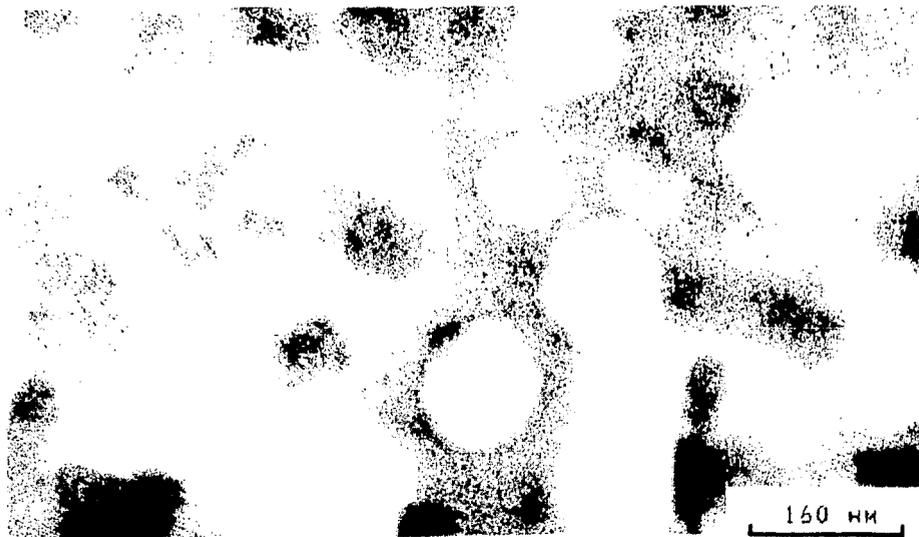
Под действием облучения в материалах происходят сложные структурно-фазовые изменения, которые определяют их радиационную стойкость и физико-механические характеристики. В процессе облучения создается новая дислокационная структура и структура выделений вторых фаз, происходит распад твердого раствора облучаемого материала. Гомогенный твердый раствор наиболее интенсивно претерпевает изменения состава вблизи стоков точечных дефектов. В окрестностях стоков из-за значительных градиентов концентраций вакансий и междоузельных атомов возникают потоки растворенных атомов и атомов растворителя. Степень распада при этом зависит от химического состава сплава, температуры и дозы облучения. Образование локальных неоднородностей в распределении основных и легирующих компонентов стали, в свою очередь, оказывает существенное влияние на рекомбинацию точечных дефектов, а следовательно, и на процессы зарождения и роста вакансионных пор [1]. После завершения инкубационного периода, в течение которого происходит распад твердого раствора, возникает условия для прохождения стационарной стадии набухания, характеризующейся очень высокой постоянной скоростью роста пор и соответственно набухания ( $\sim 1\%/смеч/ат.$ ) [2].

В данной работе приведены результаты электронно-микроскопического и рентгеноспектрального анализа дефектной структуры и процессов сегрегаций атомов в стали X18H10T при облучении нейтронами.

Образцы в виде 3-миллиметровых дисков вырезались из вестигранного чехла тепловыделяющей сборки, изготовленного из стали X18H10T и отработавшего в реакторе БОР-60 до максимальной дозы 68 смеч/ат. Образцы механически шлифовались до толщин 100...150 мкм, после чего утонялись методом двухструйной электрополировки.



а



б

Рис.1. Микроструктура стали X18Ni10T, облученной нейтронами:  $D=11$  смещ./ат.,  $T_{обл}=600^{\circ}\text{C}$  (а);  $D=27,6$  смещ./ат.,  $T_{обл}=590^{\circ}\text{C}$  (б)

Структура исходных и облученных образцов, фазовый состав и распределение компонентов твердого раствора исследовались на электронных микроскопах ЭМ-125, JEM-100CX с приставкой ASID-4D и энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе LINK SYSTEMS 860. Количественный элементный анализ проводился с использованием программы RTS-2/FLS.

Для исследования примесных неоднородностей были выбраны образцы, облученные при температурах 590...600°C. Пониженная концентрация выделений вторых фаз и вакансионных пор в образцах, облученных в этом температурном интервале, позволяет корректно провести элементный анализ вблизи дефектов структуры. В образцах, облученных при более низких температурах, концентрация дефектов настолько высока, что локальности анализа используемого прибора (20...40нм) недостаточно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура облученных образцов характеризуется наличием дислокаций, выделений вторых фаз и вакансионных пор (рис.1). Основные параметры пор и выделений вторых фаз представлены в табл.1. Как видно из рисунка, в облученных образцах присутствуют поры без выделений, комплексы пор- $\beta$ -фаза и  $\beta$ -фаза, не связанные с порами. Поэтому, хотя и непосредственно не было возможности проследить за эволюцией зарождения и роста пор и выделений, можно считать, что процессы зарождения вакансионных пор и выделений  $\beta$ -фаза не являются взаимосвязанными.

### Дислокации

Для облученной в температурной области 590...600°C стали плотность дислокаций составляет  $2 \cdot 10^{10}$  м. При этом дислокационная структура характеризуется расщеплением дислокаций на частичные с образованием дефекта упаковки по реакции типа

$$a/2\langle 110 \rangle = a/6\langle 210 \rangle + a/6\langle 120 \rangle.$$

О наличии дефектов упаковки свидетельствует типичный

Таблица 1

Номер образца	Темп. °С	Доза, смещ. ат.	Средний диаметр, нм	Концентрация, $\text{н} \cdot 10^{20}$	Объемная доля, %	Элемент структуры
1	360	53,6	8.6	82.1	0.85	
2	430	68	15.5	58.6	1.12	
3	500	66,3	23.5	12.1	1.32	ВЫДЕЛЕНИЯ
4	560	53,6	46.0	4.95	5.18	
5	590	27,6	63.0	2.24	6.55	
6	600	11,1	56.0	1.80	3.75	
1	360	53,6	28.1	25.5	4.26	
2	430	68	38.9	18.9	12	
3	500	66,3	90.2	6.5	42	ПОРЫ
4	560	53,6	100.2	4.6	41	
5	590	27,6	137.0	1.8	30	
6	600	11,1	121.1	0.9	10.7	

электронно-микроскопический контраст - муаровый узор (рис.2). При более низких температурах такая дислокационная реакция не происходит и на электронно-микроскопических снимках дефекты упаковки не обнаруживаются.

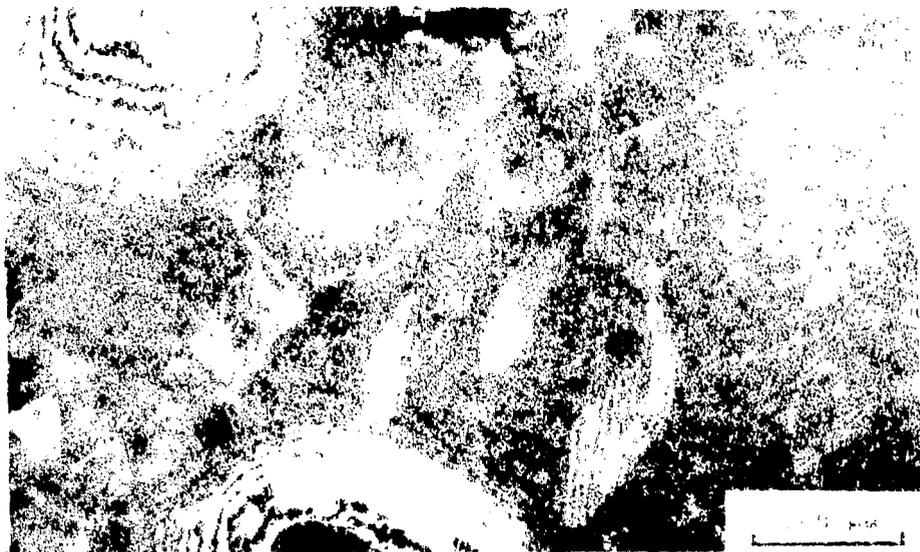


Рис.2. Дефект упаковки, образовавшийся в результате расщепления полных дислокаций, в облученной нейтронами стали X18N10T ( $D=27,6$  смещ./ат.,  $T=590^{\circ}\text{C}$  )

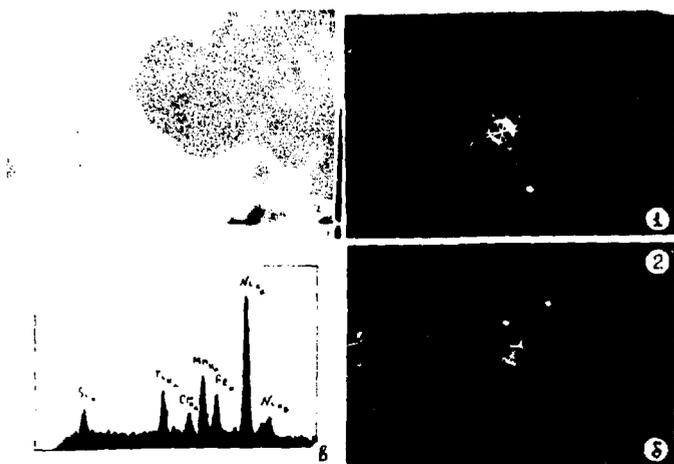


Рис.3. Выделение G-фазы в стали X18N10T: внешний вид выделения (а); электронограммы от G-фазы: 1)  $[33\bar{4}]_G$  II  $[14\bar{7}]_{\gamma}$ , 2)  $[\bar{1}12]_G$  II  $[2\bar{5}1]_{\gamma}$  (б); рентгеновский спектр выделения, экстрагированного на угольную реплику (в)

## Выделения

Несмотря на большой об'ем исследований структурно-фазового состояния облученной стали X18H10T, по существу еще не была проведена полная идентификация в ней фаз радиационного происхождения. Используемые электронографический и микрорентгеноспектральный анализы показали, что при различии в размерах и морфологии фаз подавляющее большинство из них представляет собой выделения  $\beta$ -фазы (рис.3). В отдельных участках образцов наблюдаются крупные карбонитриды Ti и зерна  $\delta$ -феррита.

Сопоставляя результаты наших ранних работ по изучении фазового состава сталей X16H11M3T, X16H15M3B после облучения [3, 4] с результатами данной работы, можно сделать вывод, что  $\beta$ -фаза является основной радиационно-индуцированной фазой, типичной для данного типа сталей.

$\beta$ -фаза является двойным силицидом типа  $A_6-M_{16}-X_7$  [5], где M-Ni, Fe; A-Ti, Cr, Mn; X-Si, V, C. Она имеет кубическую решетку  $Fm\bar{3}m$  с параметром решетки от 11,15 до 11,45 Å в зависимости от конкретного состава.

## Поры

Вакансионные поры по форме можно разделить на две группы: часть пор имеет форму куба, ограниченного плоскостями (100); другая - традиционную для распухающих аустенитных хромоникелевых сталей форму усеченных по плоскостям (100) октаэдров (рис4, а, б). Характерно, что поры кубической формы не связаны с выделениями вторых фаз, а октаэдрические поры, как правило, обнаруживаются в комплексе с выделениями вторых фаз.

Известно [6], что пора в процессе роста приобретает форму, ограниченную кристаллографическими плоскостями с минимальной поверхностной энергией в соответствии с критерием Гиббса-Кюри-Вульфа:

$$\gamma_v = \sum_i \gamma_i \cdot S_i = \min, \quad (1)$$

где  $\gamma_i$  - и  $S_i$  - удельная поверхностная энергия и площадь  $i$ -й грани кристалла, ограничивающей пору, соответственно.

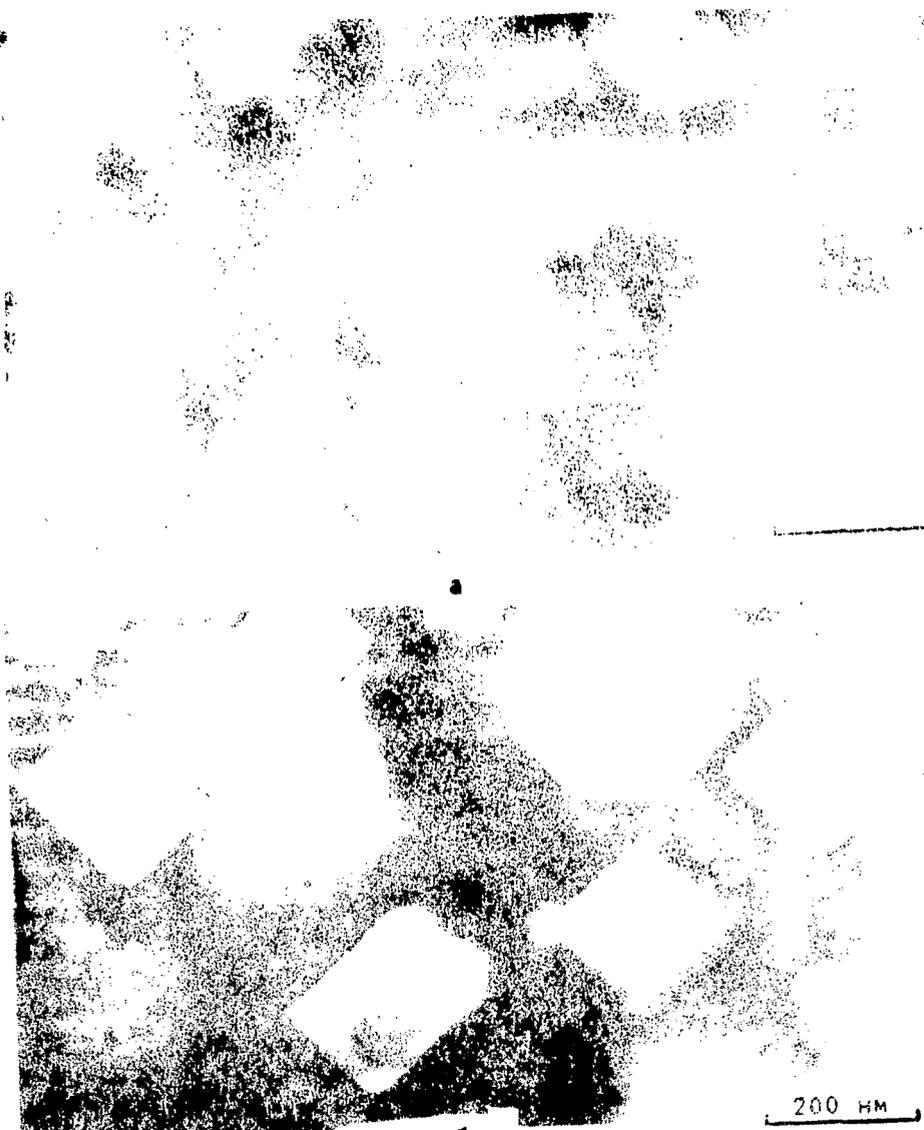


Рис. 4. Поры октаэдрической (а) и кубической формы в стали X18N10T (б) ( $T_{обл}=590^{\circ}\text{C}$ )

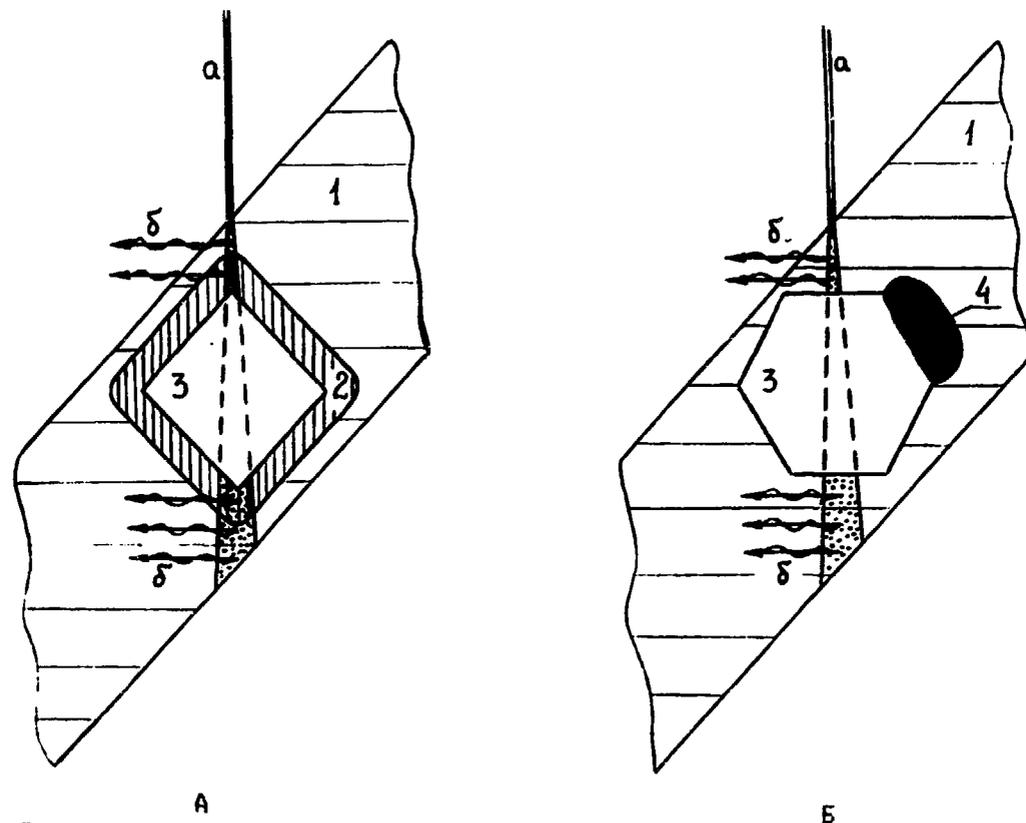


Рис. 5. Схема проведения XEDS-анализа с участка образца, содержащего А - пору без В-фазы; Б - пору с В-фазой; электронный пучок (а); характеристическое рентгеновское излучение (б); 1- матрица; 2- примесная "шуба"; 3- вакансионная пора; 4- В-фаза

В случае, когда кристалл представляет собой твердый раствор различных атомов, сегрегация тех или иных атомов на границах раздела способна существенно изменить поверхностную энергию, а следовательно, и форму огранки пор.

### Перераспределение атомов в окрестности пор

С целью выявления связи между формой пор и составом вблизи них применялась методика рентгеновского энергодисперсионного анализа с локальностью 20нм. Для получения максимально достоверной информации при выборе анализируемого участка учитывалась геометрия расположения поры и выделения в образце с тем, чтобы под пучок попадал максимально возможный приповерхностный объем поры, а в случае соседства поры с выделением оно не вносило бы своего вклада в получаемый рентгеновский спектр (рис. 5, а, б).

Результаты EDS-анализа элементного состава в окрестности пор (табл. 2) иллюстрируют, что вокруг кубических пор (пора без фазы) образуется примесная "шуба", по сос-

Таблица 2

Исследуемый:	ЭЛЕМЕНТ, мас. %							Количество :
об'ем	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mn	исследован-	
							ных пор	
Матрица	0.27	0.48	21.2	69.7	8.26	-	-	
Пора без фазы	1.18	0.42	16.0	67.9	14.5	-	37	
Пора с фазой	0.18	0.34	20.0	71.4	8.08	-	37	
Б - фаза	8.4	10.7	7.1	10.6	47.9	15.3	46	

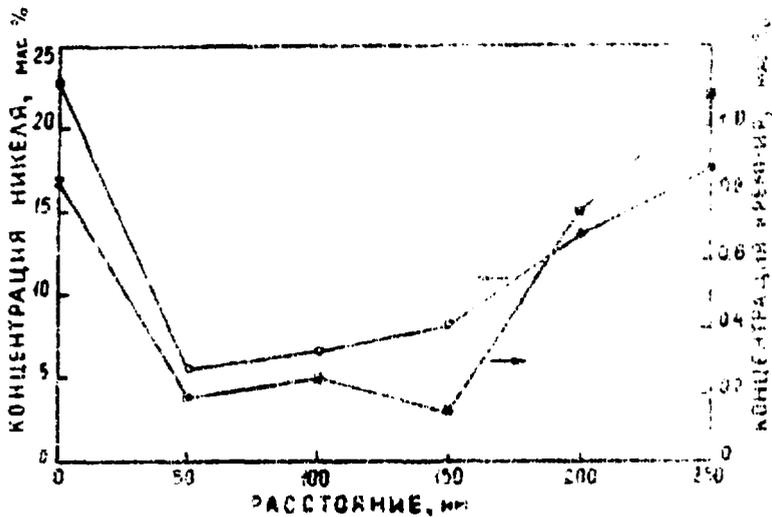


Рис. 6. Изменение концентрации атомов никеля и кремния между кубическими порами в облученной до дозы 27,6 смед./ат. при температуре 590°C стали X18N10T

таву существенно отличающаяся от состава матрицы (рис. 6). На рис. 6 представлены типичные кривые изменения концентраций атомов никеля и кремния между кубическими порами в облученной стали, расположенными друг от друга на расстоянии 250 нм. Видно, что концентрация никеля и кремния у поверхности пор повышается, а в окрестности пор (>50 нм от границы пор) снижается по сравнению с ее величиной в стали до облучения. В то же время вокруг пор октаэдрической формы (пора с фазой) состав меняется незначительно (табл. 2).

Создание примесной "шубы" вокруг кубической поры является следствием действия обратного эффекта Киркендалла (ОЭК) [7]. Сегрегация атомов на стоках точечных дефектов определяется параметрами диффузии атомов матрицы по вакансиям от стока и параметрами диффузии междоузельных атомов к стоку. Эти два механизма могут конкурировать между собой или действовать согласованно.

По вакансиям, движущимся к растущей поре, осуществляется отток атомов материала-Fe, Cr, Ni, Si, в это же время навстречу этому потоку идет диффузия этих же элементов по междоузлиям. Соотношение потоков по разным механизмам и определяет расслоение твердого раствора. В связи с обогащением кремнием поверхности поры можно считать, что  $J_{Si}^I > J_{Si}^V$ . Аналогичную природу, по-видимому, имеет и радиационно-стимулированная сегрегация кремния на поры, наблюдавшаяся ранее в стали 316 и сплаве PE-16 [8]. Следует отметить, что возможен вариант, когда поток атомов Si по вакансиям будет преобладать над потоком кремния по междоузлиям. Результатом такой сегрегации будет обеднение области у поры кремнием, что и наблюдалось экспериментально [9]. Это происходит из-за того, что соотношение потоков определяется парциальными коэффициентами диффузии, которые очень чувствительны к составу и структуре сплава.

Для элемента, обладающего наименьшей скоростью диффузии по вакансиям, оба механизма вносят вклад в обогащение им стока. Так никель, самый медленно диффундирующий элемент системы Fe-Cr-Ni, обогащает область у пор в результате того, что относительная доля ушедших от пор

атомов Ni меньше, чем всех остальных, и баланс концентраций изменяется в сторону его увеличения. Дополнительный вклад в сегрегацию дают и атомы Ni, приведшие к поре по междоузельному механизму.

Процесс расслоения твердого раствора вследствие сегрегации на стоки, по всей видимости, выходит на насыщение, так как при возникновении градиента концентраций элементов матрицы около стоков начинает действовать конкурирующий процесс радиационно-стимулированной диффузии (РСД). РСД направлена против градиента концентраций и поэтому происходит постепенное выравнивание влияний различных движущих сил (ОЭК и РСД) на диффузионные процессы в материале.

Меньшая величина среднего размера кубических пор по сравнению с размером октаэдрических пор дает основание предположить, что образующаяся вокруг кубических пор примесная "шуба" уменьшает скорость их роста за счет уменьшения разницы между потоками вакансий и междоузлий на поры.

Значительное изменение состава в окрестности поры приводит к изменению поверхностных энергий различных плоскостей ГЦК-решетки, и энергетически выгодной для поры становится кубическая форма, которая и сохраняется в них по мере роста.

Изменение формы пор из усеченного октаэдра в кубическую происходит непрерывным образом во время облучения из-за преимущественного поглощения вакансий плоскостями (111), следствием чего является их вырождение.

Поры, связанные с выделениями  $\beta$ -фазы, не имеют обогащенной никелем и кремнием "шубы", хотя механизм обратного эффекта Киркендалла и в этом случае должен действовать. По-видимому, приповерхностный слой таких пор все время обогащается по никелю и кремнию, но основное его количество идет на рост  $\beta$ -фазы. Этому способствуют: во-первых, более высокая поверхностная диффузия на поре, чем в матрице; во-вторых, снятие градиента концентраций по никелю и кремнию. Рост объема  $\beta$ -фазы вследствие выхода ее на свободную поверхность пор слабо ограничен энергетикой границы раздела.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении нейтронами стали X18N10T происходит независимое зарождение пор и  $\beta$ -фаз.

В процессе эволюции дефектной структуры под облучением возможно образование комплексов пора-выделение. Вокруг свободных пор в результате действия обратного эффекта Киркендалла образуется примесная "шуба", стимулирующая изменение формы пор из усеченного октаэдра в кубическую. В случае слияния кубической поры с выделением  $\beta$ -фазы возможно обратное превращение формы пор, вследствие поверхностной диффузии примесей "шубы" на  $\beta$ -фазу. Образующаяся вокруг кубических пор примесная "шуба" снижает скорость их роста.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленский В.Ф., Наклидов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и распухание металлов // Киев: Наукова думка, 1988.
2. Garner F.A. and Trager H.R. // Effects of Radiation on Materials, ASTM STR 870 1985. P.187-201.
3. Брык В.В., Воеводин В.Н., Матвиенко Б.В. и др. Структурно-фазовые изменения в стали X16N15M3E при облучении заряженными частицами // ВАНТ. Сер.: ФРПИРМ. 1983. Вып. 5(28). С. 12-21.
4. Бакай А.С., Зеленский В.Ф., Матвиенко Б.В. и др. Усиление рекомбинации структурных дефектов при распаде твердых растворов под облучением // ВАНТ. Сер.: ФРПИРМ. 1983. Вып. 5(28). С. 3-11.
5. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения Т.2. М.: Мир, 1971.
6. Nelson R.S., Mazey D.J. and Barnes R.S. The Thermal Equilibrium Shape and Size of Holes in Solids // The Philosophical Magazine. 1965. Vol.11 N 109. P. 91-111.
7. Niedersich H., Okamoto P.R. and Lam N.D. A Theory of Radiation-Induced Segregation in Concentrated Alloys // J. Nucl. Mater. 1979 Vol.83 . P. 98-108.

8. Takahashi H., Ohnuki S., Osanai H. et.al. Effect of Minor Alloying Elements and Their Segregation on Void Suppression in Modified 316 Stainless Steels//J. Nucl. Mater.1984 Vol.122. P.327-331.
9. Drager H.R., Garner F.A.// Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 752. 1981. P.470-483.

Олег Викторович Бородин, Виктор Васильевич Брых,  
Виктор Николаевич Воеводин, Виктор Федотович Зеленский,  
Иван Матвеевич Неклюдов, Павел Владимирович Платонов

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ  
В ОБЛУЧЕННОЙ НЕЙТРОНАМИ СТАЛИ ТИПА X18Ni10T

Ответственный за выпуск Л.М.Ракивченко

Редактор, корректор Т.В.Ситнянская

---

Подписано в печать 31.07.88. БЦ-23301. Формат 60x84/16.  
Бум.лпсч. № 1. Офсетн.печ. Усл.п.л. 1,2. Уч.-изд.л. 0,8.  
Тираж 270. Заказ № 805. Цена 16 коп. Индекс 3624.

---

Харьковский ордена Ленина  
и ордена Октябрьской Революции физико-технический институт АН УССР  
310108, Харьков, ул. Академическая, 1

16 коп.

Индекс 3624



Препринт, 1989, 1-14.