

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15–194.56:539.12.043

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ  
И РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ,  
ЛЕГИРОВАННОЙ ТИТАНОМ

© 2019 г. С. Е. Данилов<sup>а</sup>, \*, В. Л. Арбузов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: danilov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 07.05.2019 г.

После доработки 04.06.2019 г.

Принята к публикации 07.06.2019 г.

Радиационные и структурно-фазовые превращения в аустенитной стали Fe–16% Cr–15% Ni–3% Mo в исходном и легированном титаном состоянии исследованы методом измерения остаточного электросопротивления при облучениях электронами с энергией 5 МэВ и при изохронном отжиге. Вакансии мигрируют при температурах ниже 320 К и образуют кластеры вакансий при облучении. Вследствие миграции вакансий при облучении и при диссоциации вакансионных кластеров при изохронном отжиге выше 400 К происходит процесс расслоения твердого раствора, сопровождающийся ростом электросопротивления. При температурах выше 700 К благодаря термической диффузии состояние сталей приближается к равновесному, в том числе и для необлученных сталей. При этом все зависимости электросопротивления от температуры для каждого сплава, облученного при различных температурах или необлученного, сходятся на единую зависимость в области высоких температур. Легирование титаном подавляет упорядочение. Интерметаллиды состава Ni<sub>3</sub>Ti образуются термически при отжиге выше 850 К в легированных титаном сплавах, что сопровождается снижением электросопротивления ниже исходного уровня.

*Ключевые слова:* сталь Fe–16% Cr–15% Ni–3% Mo, легирование титаном, облучение электронами, расслоение твердого раствора, диссоциация, вакансионные кластеры, равновесное состояние, электросопротивление, термические эффекты

DOI: 10.1134/S0015323019110032

ВВЕДЕНИЕ

Общепризнанным конструкционным материалом для термоядерных реакторов являются аустенитные нержавеющие стали. Однако они недостаточно стойки к вакансионному распуханию при высоких дозах облучения [1, 2]. Одним из способов подавления вакансионного распухания в сталях является микролегирование. 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 эффекта. Так, например, в [1] предполагается, что точечные дефекты захватываются атомами этих примесей с образованием неподвижных комплексов, которые являются дополнительными центрами рекомбинации разнородных 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  $\gamma'$ -фазы.

В работе [3] было установлено, что в аустенитной стали после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $1.4 \times 10^{23} \text{ см}^{-2}$  при 753 К образуются квазисферические частицы Ni<sub>3</sub>Ti-фазы размером 6–8 нм. При этом распухание снижается в 6 раз по сравнению с нелегированной сталью. Кроме этого, при облучении в нержавеющей стали происходят процессы расслоения, которые могут привести к появлению стоков точечных дефектов, усиливающих их рекомбинацию [5]. В сталях и сплавах процессы расслоения твердого раствора или ближнего упорядочения происходят под действием миграции закалочных вакансий [6, 7] либо облучения [8, 9]. Расслоение приводит к существенным изменениям электросопротивления и может быть исследовано по этим изменениям. Показано, что существует зависимость равновесного электросопротивления от температуры, которая соответствует температурной зависимости равновесного состояния твердого раствора. Это состояние достигается при повышенных температурах за счет самодиффузии.

При повышении температуры твердый раствор гомогенизируется. В наших работах [10, 11] показано, что твердый раствор инварного сплава Fe–34.7 ат. % Ni при облучении расслаивается на частицы, по составу близкие к соединению FeNi, и матрицу с пониженной концентрацией никеля.

Цель настоящей работы – выяснение влияния титана на начальные стадии образования вакансионных кластеров и на радиационно–индуцированные структурно–фазовые превращения. Объектом исследований была аустенитная сталь Fe–16% Cr–15% Ni–3% Mo, легированная Ti на различном уровне, при облучении электронами и при изохронном отжиге.

## 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сталь  $Cr_{16}Ni_{15}Mo_3$ , 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, электроискровой резки и электрополировки образцы отжигали в вакууме  $10^{-5}$  Па при 1373 К 1 ч и быстро охлаждали ( $\sim 100$  К/с). Наличие одной аустенитной фазы в образцах контролировали рентгеноструктурным анализом.

Облучения образцов были проведены 5 МэВ электронами на линейном ускорителе электронов ЛУЭ-5 в проточном гелиевом термостате в атмосфере чистого гелия. Точность поддержания температуры облучения была на уровне 5 К. Отжиги проводили в печи, смонтированной на транспортном сосуде Дьюара СТГ-40 в атмосфере гелия, очищенного титановым геттером. Концентрация кислорода была не выше  $10^{-10}\%$ . Точность поддержания температуры при изохронных отжиге 0.1 К. Для измерения остаточного электросопротивления образцов, смонтированных в держателе, его погружали в жидкий гелий. Для измерения электросопротивления использовали автоматизированный измерительный комплекс. Применяли стандартный четырехконтактный метод с погрешностью измерения 0.02%.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Остаточное электросопротивление измеряли при облучении образцов при 320 и 573 К и при последующих изохронных отжиге. На рис. 1 показана зависимость относительного прироста электросопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  от дозы облучения.

Из рисунка видно, что при облучении электронами происходит сильный рост электросопротивления во всех исследуемых образцах. Добавление титана приводит к существенному уменьшению эффекта. При удельном остаточном электросо-

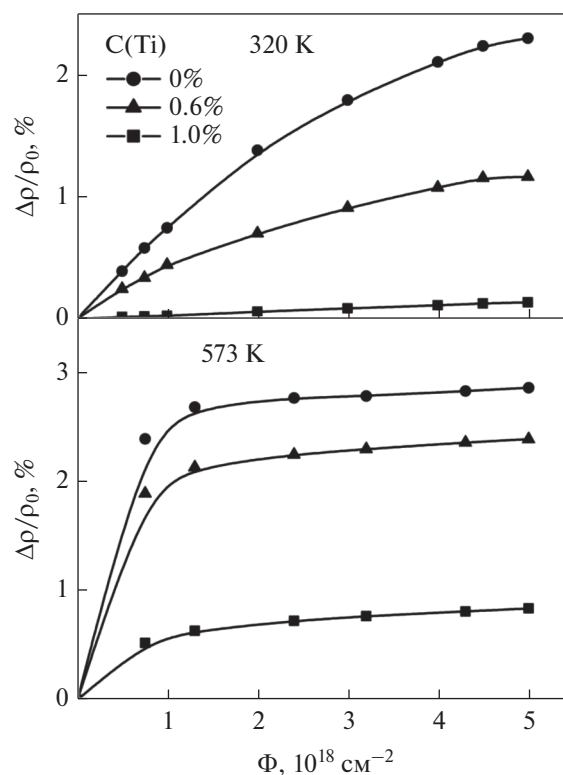
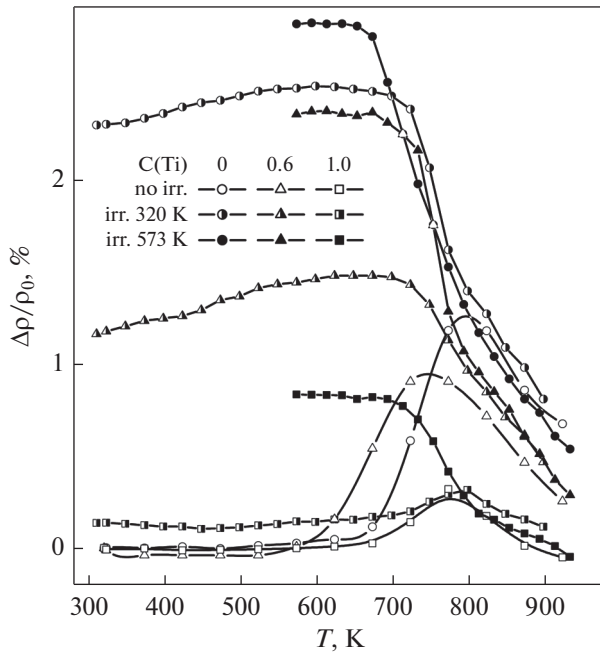


Рис. 1. Дозовые зависимости роста остаточного электросопротивления сталей, легированных титаном, при облучении 5 МэВ электронами при температурах 320 и 573 К.

тивлению этих сплавов на уровне 50 мкОм см наблюдаемые приросты на два порядка превышают ожидаемое увеличение электросопротивления из-за накопления радиационных дефектов и поэтому они не могут быть объяснены накоплением дефектов. Для данных сплавов показано, что вакансии, образующиеся при облучении, при комнатной температуре подвижны и образуют вакансионные комплексы (ВК) [13]. Наиболее вероятной причиной сильного роста электросопротивления при облучении являются процессы структурных изменений – ближнего упорядочения (short-range ordering), либо процессы расслоения твердого раствора [5]. Вакансии, мигрирующие при 320 К и выше, обеспечивают наблюдаемые структурные изменения, за счет радиационно–ускоренной диффузии, как показано в [12]. Из сравнения кривых для сплавов с разным содержанием титана следует, что легирование титаном приводит к подавлению наблюдаемого эффекта, особенно при 320 К. В [13] показано, что присутствующие в твердом растворе стали атомы Ti захватывают вакансии, ускоряя процессы образования вакансионных кластеров и делая их более мелкими, что с другой стороны уменьшает средний диффузионный путь вакансий и обусловленное их миграцией расслоение твердого раствора. Вероятно, это и является при-



**Рис. 2.** Зависимости изменения остаточного электросопротивления исследованных сплавов от температуры изохронного отжига для облученных до дозы  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  при 320 и 573 К и необлученных сталей с различным содержанием титана.

чиной ослабления эффекта расслоения при повышении концентрации титана.

Видно, что рост сопротивления при 573 К происходит быстрее и до более высоких значений, чем при 320 К. Для облученных при 573 К сталей кривые  $\Delta\rho/\rho_0$  ( $\Phi$ ) выходят на насыщение при дозах выше  $1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , и уровень этого насыщения с увеличением концентрации титана также понижается. Существование такого квазистационарного состояния говорит о том, что процесс расслоения при этом сильно замедляется. При этом происходящие радиационно-индуцированные структурно-фазовые изменения приближают состояние метастабильного твердого раствора к равновесному.

На рис. 2. изображены зависимости изменения электросопротивления от температуры изохронного отжига для облученных при двух температурах до дозы  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  и необлученных нержавеющей сталей с различной концентрацией Ti. Видно, что отжиг после облучения при 320 К приводит к дальнейшему росту сопротивления в районе 400–550 К. В стали, содержащей 1.0% Ti, этот рост практически отсутствует. В сталях, облученных при 573 К, изменения не происходят вплоть до 700 К. При этом в необлученных образцах не наблюдается изменений до 650 К, а при более высоких температурах наблюдается рост сопротивления.

В районе 750–950 К на всех графиках (для облученных и необлученных сталей) наблюдается спад сопротивления. При этом полученные кривые сходятся на единую зависимость для каждого типа сплава, независимо от того, был облучен сплав при 320 или 573 К, или не облучен. Эти единые зависимости для каждого типа сплава проходят на разном уровне, что также выявляет их зависимость от концентрации титана. Последующий изохронный отжиг этих же сталей со снижением температуры (на рис. 2 не показано) приводит к совпадению полученных точек с едиными зависимостями для каждого сплава на участке 950–800 К.

Характер полученных зависимостей и температурные интервалы происходящих изменений аналогичны таким же зависимостям для сплава Fe–34.7 ат. % Ni [10, 11], где было показано, что в этом сплаве при облучении происходят процессы расслоения твердого раствора. Кроме того, было показано, что присутствие Ti в сплавах на основе Fe–36% Ni подавляет расслоение твердого раствора [12]. Можно полагать, что и в исследованных в этой работе сталях наблюдается аналогичный процесс расслоения твердого раствора при облучении и последующем отжиге. Рост сопротивления в районе 400–550 К для облученных при 320 К сплавов обусловлен продолжением процесса расслоения, начавшегося при облучении за счет появления свободно мигрирующих вакансий, при диссоциации ВК. [12]. При этом наблюдается схождение графиков к единым зависимостям в районе 800–950 К, что соответствует процессам диффузионного изменения твердого раствора сплавов, в соответствии с равновесной зависимостью расслоения от температуры [10]. На это указывает также поведение необлученных сталей, у которых электросопротивление растет при 600–750 К и далее принимает те же значения, что и для облученных сталей. Обратное движение по температурам изохронного отжига (на рисунке не показано) приводит к росту сопротивления по единым зависимостям, соответствующим равновесному состоянию твердого раствора, что подтверждает предложенную интерпретацию. Равновесные кривые расположены тем выше, чем меньше концентрация титана, т.е. наличие титана в твердом растворе уменьшает рост сопротивления в нержавеющей стали.

Нами было показано, что в стали, легированной титаном, выше 850 К происходит термическое образование выделений  $\gamma'$ -фазы [13]. Но образование таких выделений при облучении начинается уже при 400 К [13]. Можно предположить, что и в нашем случае происходит образование таких предвыделений, но в изменении электросопротивления это не может быть выявлено.

## ВЫВОДЫ

1. В стали  $\text{Cr}_{16}\text{Ni}_{15}\text{Mo}_3$ , легированной титаном на уровне 1% и нелегированной, при облучении происходит процесс расслоения твердого раствора. Этот процесс возможен благодаря мигрирующим вакансиям, возникающим при облучении либо при диссоциации вакансионных кластеров, происходящей при пострadiационном отжиге в районе 350–500 К.

2. Выше 700 К изменения определяются термической диффузией, приближая состояние кристаллической решетки облученных и необлученных сплавов к равновесному. При повышении температуры происходит гомогенизация твердого раствора.

3. Добавление титана в твердый раствор приводит к подавлению наблюдаемого процесса расслоения при облучении и к снижению равновесных зависимостей электросопротивления от температуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-02-00270).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maziasz P.J.* Swelling and Swelling Resistance Possibilities of Austenitic Stainless Steel in Fusion Reactors // *J. Nucl. Mater.* 1984. V. 122–123. P. 472–486.
2. *Garner F.A.* Recent insights on the swelling and creep of irradiated austenitic alloys // *J. Nucl. Mater.* 1984. V. 122–123. P. 459–471.
3. *Сагарадзе В.В., Павлов В.А., Алябьев В.М., Гощицкий Б.Н., Козлов А.В., Лапин С.С., Логунцев Е.Н., Налесник В.М., Хахалкин Н.В., Шалаев В.И., Гайдурков М.Г., Сергеев Г.А.* Влияние интерметаллидного старения при облучении быстрыми нейтронами на порообразование в аустенитных нержавеющих сталях // *ФММ.* 1988. Т. 65. № 5. С. 970–977.
4. *Орлов А.Н., Паршин А.М., Трушин Ю.В.* Физические аспекты ослабления радиационного набухания конструкционных сталей. *ЖТФ.* 1983. Т. 53. Вып. 12. С. 2367–2372.
5. *Данилов С.Е., Арбузов В.Л., Дружков А.П., Казанцев В.А., Давлетшин А.Э., Перминов Д.А., Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Литвинов А.В.* Структурно-фазовые изменения в Fe–Ni-инваре при высокотемпературном электронном облучении // *ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 2007. № 6(91). С. 3–8.
6. *Lucke R., Haas H., Schulze H.A.* Equilibrium values of short-range ordering gold-silver and gold-palladium alloys // *J. Phys. Chem. Solids.* 1976. V. 37. P. 979–987.
7. *Heidsiek H., Scheffel R., Lucke K.* The influence of quenched-in and thermal vacancies upon short-range order formation in a Ni 11.4 at. % Cr alloy // *J. Phys.* 1977. V. 38. № 12. P. C7-174-177.
8. *Dimitrov C., Tenti M., Dimitrov O.* Resistivity recovery in austenitic Fe–Cr–Ni alloys neutron irradiated at 23 K // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1981. V. 11. P. 753.
9. *Antesberger G., Kesternich W., Sonnenberg K., Sharma B.D.*  $\alpha$ -particle irradiation induced precipitation and phase instability in concentrated Fe–Cr–Ni alloys // *Radiat. Effects.* 1978. V. 38. P. 45–51.
10. *Danilov S.E., Arbuзов V.L., Kazantsev V.A.* Radiation-Induced Separation of Solid Solution in Fe–Ni Invar // *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 414. P. 200–204.
11. *Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Карькин В.А., Перминов Д.А.* Эффективности нейтронного и электронного облучений в радиационно-индуцированном расслоении твердого раствора сплавов Fe–Ni и Fe–Ni–P // *ФММ.* 2008. Т. 106. № 3. С. 1–10.
12. *Арбузов В.Л., Данилов С.Е., Дружков А.П., Перминов Д.А.* Влияние пластической деформации и радиационных дефектов на структурно-фазовые превращения в аустенитных сплавах Н36 и Н36Т2 // *ФММ.* 2004. Т. 98. № 5. С. 64–69.
13. *Druzhkov A.P., Arbuзов V.L., Perminov D.A.* Positron annihilation study of effects of Ti and plastic deformation on defect accumulation and annealing in electron irradiated austenitic steels and alloys // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 341. P. 153–163.