
**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.15–194.56:539.12.043

**ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЙ
НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В СТАЛИ Fe–12Cr–2W–V–Ta–B С РАЗЛИЧНЫМИ
ИСХОДНЫМИ ТЕРМООБРАБОТКАМИ**

© 2019 г. В. Л. Арбузов^a, Б. Н. Гощицкий^a, С. Е. Данилов^{a, *}, А. В. Козлов^b,
В. В. Сагарадзе^a, В. М. Чернов^c

^aИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^bИнститут реакторных материалов, 624250 Заречный, Россия

^cВНИИ неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара,
123098 Россия, Москва, ул. Рогова, 5а

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

Поступила в редакцию 13.07.2018 г.

После доработки 10.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

В результате комплексных исследований методами просвечивающей электронной микроскопии и резистометрии ферритно-мартенситной 12% хромистой малоактивируемой стали ЭК-181, обработанной по разным термическим режимам, получены данные об изменении ее свойств при облучении электронами и нейтронами, а также при пострadiaционных отжигах. Показано что в районе температур облучения 300–340 К как при электронном, так и при нейтронном облучениях в стали ЭК-181 при всех термообработках осуществляется процесс радиационно-индуцированного расслоения твердого раствора. При изохронном отжиге в районе температур 300–500 К происходит дополнительное расслоение твердого раствора. После нейтронного облучения флюенсом $(1-5) \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ обнаружены наноразмерные кластеры точечных дефектов. Их концентрация может достигать $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а размер от 1.5 до 5 нм. Термическая гомогенизация твердого раствора происходит выше 650 К.

Ключевые слова: сталь ЭК-181, термическая обработка, нейтроны, электроны, облучение, расслоение твердого раствора, электронная микроскопия, электросопротивление, термические эффекты

DOI: 10.1134/S0015323019040028

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики требует обеспечения надежного функционирования атомных энергетических установок и методов обоснованной пролонгации их ресурса, что в значительной степени определяется радиационными физико-механическими свойствами используемых конструкционных сталей. Создание сталей, выдерживающих высокую дозу нейтронного облучения (до 120 и более сна – смещений на атом), может быть обеспечено только на базе современных научных знаний о радиационно-индуцированных процессах в сталях при облучении. Дegrадация физико-механических свойств происходит из-за изменений в микроструктуре и элементном составе материалов как вследствие облучения, так и в результате термических воздействий при рабочих температурах реакторов [1, 2]. В быстрых энергетических реакторах типа БН-600 наиболее сильно повреждаются оболочки тепловыделяющих эле-

ментов (ТВЭЛ). Из-за вакансионного набухания целесообразна и планируется замена аустенитных сталей (ЧС-68 и др.) на ферритно-мартенситные 12%-ные хромистые стали с низкой наведенной активностью при нейтронном облучении типа ЭК-181 [3–6]. Механические свойства и радиационная стойкость малоактивируемой (с быстрым спадом активности) ферритно-мартенситной стали ЭК-181 существенным образом зависят от режима ее термической обработки. Разработанные [7–10] режимы обработки (традиционная термическая обработка – ТТО и комбинированная термическая обработка – КТО) применяются для повышения уровня физико-механических свойств стали при планируемых режимах эксплуатации. Снижение порога хладноломкости и повышение ударной вязкости рекомендуется [7–10] обеспечить с помощью термической обработки КТО, включающей термоциклирование около точки начала фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$.

В данной работе представлены результаты исследований методами ТЭМ и резистометрии влияния облучения нейтронами и электронами на структурно-фазовые превращения в ферритно-мартенситной стали ЭК-181. Выявляется роль точечных дефектов и каскадов смещения при бескасадном (электронном) и каскадообразующем (нейтронном) облучениях, а также при последующих отжигах.

1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Исследовали реакторную малоактивируемую 12%-ную хромистую сталь ЭК-181 (Fe–12Cr–2W–V–Ta–B), следующего состава (в мас. %) Fe–12Cr–1.1W–0.7Mn–0.25V–0.08Ta–0.006B–0.2C–0.04N–0.26Si–0.01Mo. Использовали холодно-деформированную прокаткой фольгу толщиной 0.2 мм. Применяли обычную закалку (ЗАК) с нагревом в вакууме 10^{-5} Па до 1373 К, выдержка 40 мин, скорость охлаждения при закалке около 100 К/с. Как и в [7–10], использовали термообработки ТТО (закалка от 1373 К + отжиг в вакуумируемой кварцевой трубе при 993 К, 3 ч, охлаждение с печью) и КТО (закалка + трехкратный отжиг при 1083 К (по 30 мин) со снятием печи (скорость охлаждения около 30 К/с) + отжиг при 993 К, 1 ч, со снятием печи).

Для измерения электросопротивления использовали автоматизированный измерительный комплекс. Ошибка измерения составляла 0.02%. Отжиги проводили в атмосфере очищенного титановым геттером гелия.

Исследования с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) выполняли на электронном микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ с получением светлопольных и темнопольных изображений, микродифракции. Облучение исследуемых образцов разными флюенсами быстрых нейтронов проводили в исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М ($T_{\text{обл}} \sim 340$ К), облучение электронами энергией 5 МэВ осуществляли на линейном ускорителе ЛУЭ-5 в проточном гелиевом термостате ($T_{\text{обл}} = 300\text{--}320$ К).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние необлученной стали ЭК-181 с различными термообработками в исходном состоянии описано нами подробно [11]. После закалки от 1343–1373 К (ЗАК) микроструктура представляет собой температурно-нестабильный мартенсит, образовавшийся в результате полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ при быстром охлаждении от высоких температур γ -области. Последующий отпуск при 993 К (ТТО) приводит к уменьшению плотности дислокаций и выделению карбидных фаз типа $(\text{Cr})_{23}\text{C}_6$ и VC, обеспечивающих диспер-

сионное твердение и закрепление границ зерен. Это повышает термическую стабильность стали. Наличие тонкопластинчатой реечной структуры мартенсита увеличивает плотность стоков точечных дефектов, что должно способствовать задержке радиационного распухания. Структура стали с термообработкой КТО состоит преимущественно из феррита, карбидов типа $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ и высокоотпущенного мартенсита. При нагреве до 873–973 К такая структура устойчива.

2.1. Нейтронное облучение

Исследовали сталь ЭК-181 с исходной термообработкой ТТО, после облучения при 340 К флюенсами быстрых нейтронов 1×10^{19} и $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Микроструктура облученной стали изображена на рис. 1, и на качественном уровне она почти не отличается от исходного состояния.

Видны пакеты высокоотпущенного мартенсита (феррита), которые состоят из тонких реек, имеющих на границах карбидные выделения типа $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ (рис. 1а, 1б). Присутствуют более светлые субзерна полигонизованного высокоотпущенного мартенсита (феррита), появившиеся при высокотемпературном отпуске (993 К). Не обнаружены радиационные дефекты типа дислокационных петель и вакансионных пор. При высоком увеличении в структуре субзерен с низкой плотностью дислокаций удалось зарегистрировать наноразмерные образования (рис. 1в, 1г), являющиеся радиационно-индуцированными кластерами вакансий (ВК). Проведенные оценки показали, что концентрация таких дефектов при флюенсе $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ не превышает $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, при флюенсе $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ – не более $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Размер этих дефектов варьировался от 1.5 до 5 нм.

Дозовые зависимости (рис. 2а) изменения остаточного электросопротивления стали ЭК-181 с различными термообработками (КТО, ТТО, ЗАК) при нейтронном облучении были получены на серии образцов (1 образец – 1 флюенс), измеренных до и после набора флюенса. С увеличением флюенса при всех типах термообработок наблюдали рост электросопротивления, обусловленный, как это и ожидается всегда при нейтронном облучении при низких температурах, накоплением вакансионных кластеров (ВК) в каскадах смещений. На рис. 2б представлены изменения остаточного электросопротивления при изохронном отжиге образцов после облучения флюенсом быстрых нейтронов $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Как видно на рис. 2б, при температурах 350–500 К на всех образцах происходит спад электросопротивления, связанный с диссоциацией вакансионных кластеров.

Выше 500–550 К на образцах КТО и ТТО, электросопротивление снижается ниже исходного значения, а выше 700 К возрастает, приближа-

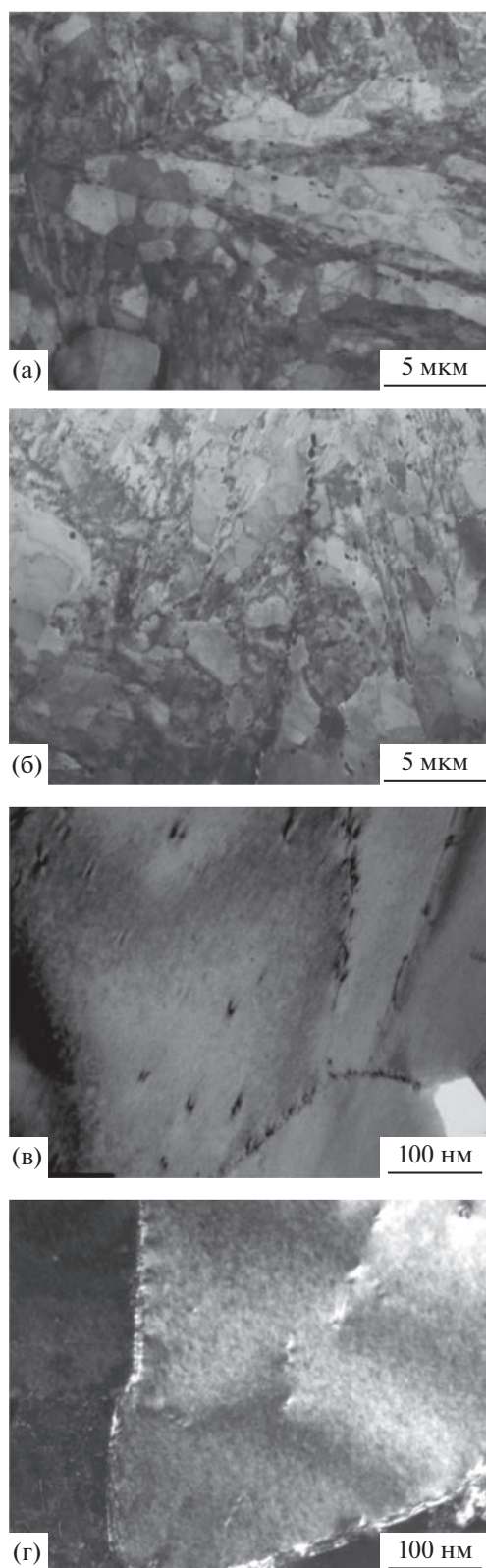


Рис. 1. Структура (а, б) и дефекты (в, г) в стали ЭК-181 с термообработкой ТТО, облученной нейтронным флюенсом $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (а, в) и $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (б, г).

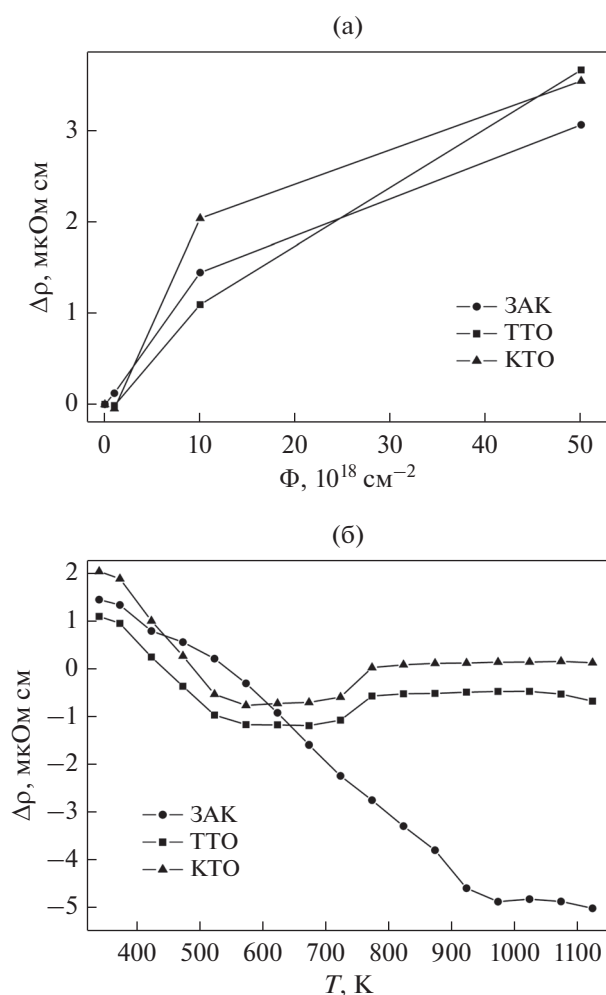


Рис. 2. Зависимость прироста остаточного электросопротивления стали ЭК-181 с различными термообработками: (а) от флюенса быстрых нейтронов при 340 К; (б) от температуры изохронного отжига после облучения до флюенса 10^{19} см^{-2} .

ясь к исходному значению. Такое поведение совпадает с изменением электросопротивления облученного быстрыми нейтронами сплава Fe–13Cr и соответствует расслоению твердого раствора, обнаруженного в работе [2].

2.2. Электронное облучение

Для выяснения процессов, идущих под действием мигрирующих точечных дефектов, были проведены облучения электронами с энергией 5 МэВ.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения структуры стали с обработками КТО и ТТО после облучения электронами при $T_{\text{обл}} = 300 \text{ K}$, доза $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Подобная структура присутствует и в исходном необлученном состоянии. На микрофотографиях видно, что микроструктура состоит преимущественно из крупных

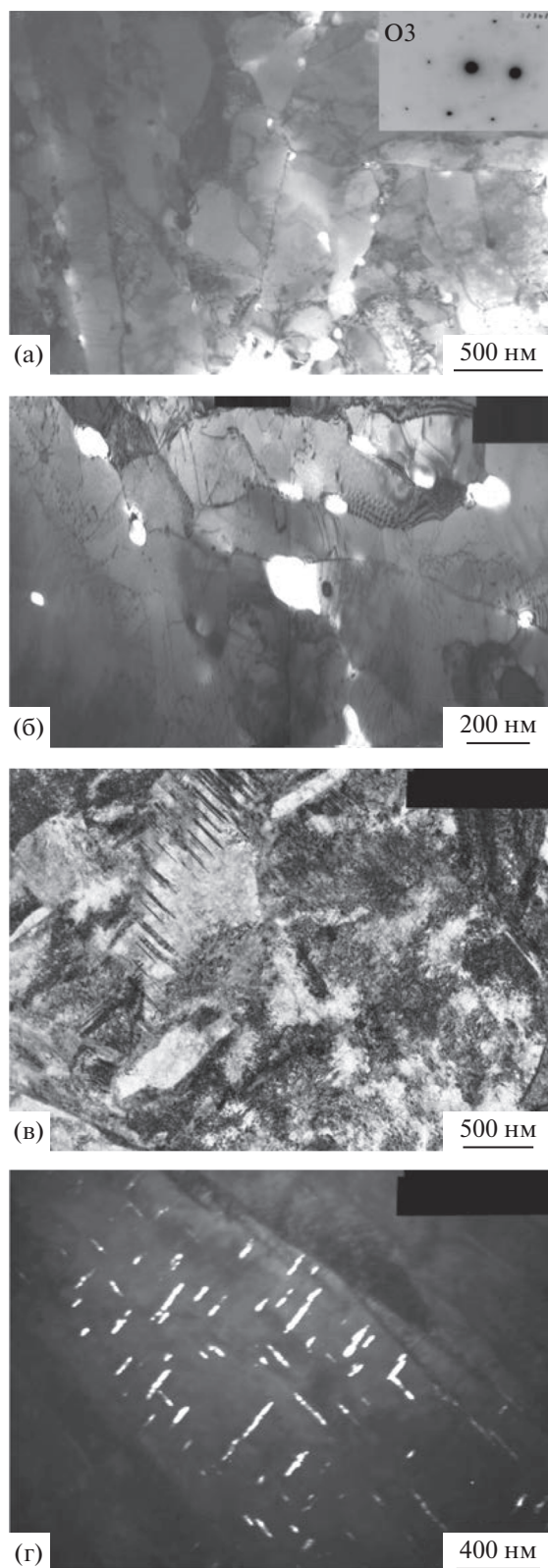


Рис. 3. Структура стали ЭК-181 после обработки КТО + облучение электронами при 300 К, флюенс $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (а, б), и структура стали после обработки ТТО + облучение электронами при 300 К, флюенс $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (в, г). Темнопольные изображения в рефлексах карбидов (б, г).

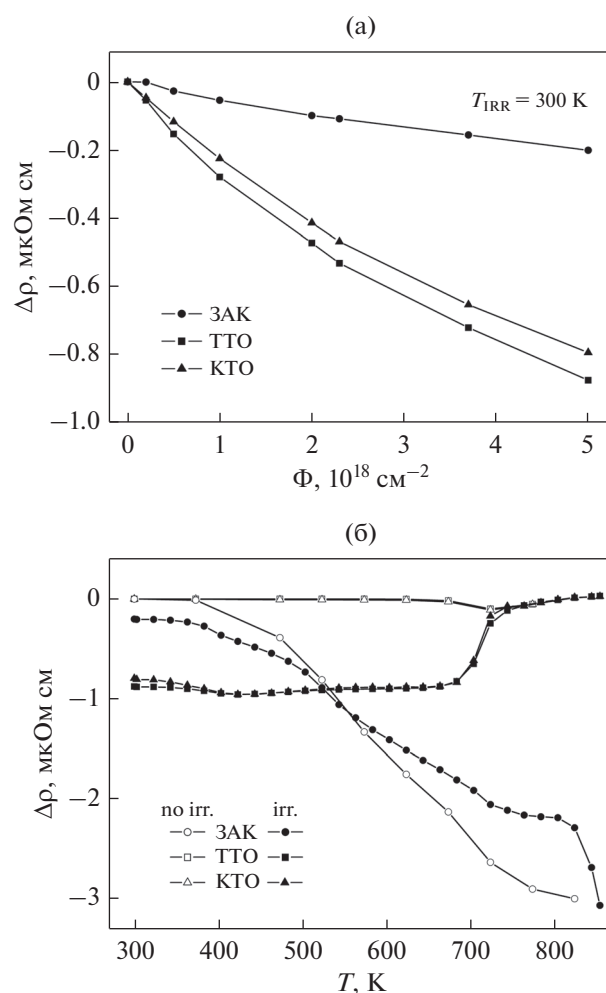


Рис. 4. Изменение остаточного электросопротивления стали ЭК-181 с различными термообработками в зависимости от флюенса электронного облучения при 320 К (а), от температуры изохронного отжига после облучения электронами до флюенса $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (б). Светлые значки – необлученные образцы.

вытянутых реек высокоотпущенного мартенсита (феррита) с повышенной плотностью дислокаций, в которых произошло выделение карбидов. Также в микроструктуре есть более равноосные ферритные участки с высокой плотностью дислокаций и полигонизованные субзерна с малой плотностью дислокаций.

На рис. 4а представлены результаты изменения остаточного электросопротивления стали с различными термообработками при облучении электронами при температуре 300 К.

Для всех типов термообработок при облучении видно снижение электросопротивления ниже исходного уровня. Как уже говорилось выше, это соответствует процессу расщепления твердого раствора, описанного в [2], за счет радиационно-ускоренной диффузии при миграции точечных

дефектов. Однако этот процесс при нейтронном облучении скрыт более сильным ростом электро-сопротивления за счет образования вакансионных комплексов.

На рис. 46 приведены результаты изохронного отжига облученных сталей совместно с аналогичными зависимостями для необлученных образцов. Видно, что изменения электро-сопротивления в облученных образцах с термообработками КТО и ТТО одинаковы. Вначале, до 400 К, в них наблюдали дальнейший спад электро-сопротивления, связанный с продолжением расслоения твердого раствора, вследствие диссоциации вакансионных кластеров и миграции вакансий. При этом на необлученных образцах изменений нет. При температурах выше 600 К виден рост на облученных образцах, связанный с устранением расслоения (гомогенизацией), таким образом, что при 700 К электро-сопротивление облученных и необлученных образцов становится одинаковым, и при дальнейшем отжиге их изменения совпадают.

Это связано с полной термической гомогенизацией твердого раствора. Поведение облученного и необлученного образцов закаленной стали (ЗАК) очень похоже, что говорит об аналогичности процессов в облученной и необлученной стали. Развиваются процессы преобразования мартенсита в феррит и рост выделений карбидов. При этом так же, как и в образцах стали со стандартными термообработками, в начале изохронного отжига реализуются как диссоциации вакансионных кластеров, так и расслоение твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно заключить, что несмотря на практическое отсутствие значительных изменений микроструктуры, при электронном и нейтронном облучениях в области температур 300–340 К происходят сходные процессы – накопление ВК и расслоение твердого раствора. Эти процессы идут также и при последующем изохронном отжиге за счет диссоциации ВК. При этом электро-сопротивление образцов становится меньше исходного. Однако, в отличие от электронного облучения, при нейтронном облучении генерируются ВК в количестве, достаточном для превышения роста электро-сопротивления над его снижением благодаря расслоению. В области температуры 700 К происходит возврат к исходному состоянию в результате устранения расслоения.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Спин” № АААА-А18-118020290104-2 и по теме “Поток” № АААА-А18-118020190112-8 при частичной поддержке Гранта РФФИ № 18-02-00270.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leontyeva-Smirnova M.V., Ioltukhovskiy A.G., Arutiunova G.A., Tselishev A.V., Chernov V.M.* Investigation of

heat treatment conditions on the structure of 12% chromium reduced activation steels // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 307–311. P. 466–470.

2. *Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Сагарадзе В.В., Данилов С.Е., Карькин А.Е.* Накопление и отжиг радиационных дефектов при электронном и нейтронном низкотемпературных облучениях в ДУО стали и сплавах Fe–Cr // *ФММ.* 2010. Т. 110. № 4. С. 384–395.
3. *Blokhin D.A., Leontyeva-Smirnova M.V., Chernov V.M., Blokhin A.I., Demin N.A., Sipachev I.V.* Nuclear Physical Properties of Ferritic-Martensitic Steel EK-181 under Conditions of Long-Term Neutron Irradiation in Fast Breeder BN-600 and Fusion DEMO-RF Reactors // *Inorganic Materials: Applied Research.* 2011. V. 2. № 2. P. 129–135.
4. *Clueh R.L., Gelles D.S., Jitsukawa S.* Ferritic/martensitic steel – overview of recent results // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 307–311. P. 455–465.
5. *Сагарадзе В.В., Кочеткова Т.Н., Катаева Н.В., Козлов К.А., Завалишин В.А., Вильданова Н.Ф., Агеев В.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитина А.А.* Структура и ползучесть российских реакторных сталей с ОЦК-решеткой // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 5. С. 522–534.
6. *Однoboкова М.В., Кипелова А.Ю., Беляков А.Н., Кайбышев Р.О.* Механическое поведение и хрупковязкий переход в высокохромистой мартенситной стали // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 4. С. 404.
7. *Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н., Иолтуховский А.Г., Можанов Е.М., Ревизников Л.И., Цвелев В.В., Чернов В.М., Буланова Т.М., Голованов В.Н., Островский З.О., Шамардин В.К., Блохин А.И., Иванов М.Б., Козлов Э.В., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К.* Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181) // *Перспективные материалы.* 2006. № 6. С. 40–52.
8. *Рогожский С.В., Искандаров Н.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Никитин А.А., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М.* Исследование наномасштабного состояния ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термических обработок // *Перспективные Материалы.* 2011. № 5. С. 1–8.
9. *Литовченко И.Ю., Полехина Н.А., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Кудрявцева И.Е.* Влияние режимов термообработки на микроструктуру и механические свойства жаропрочной ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали ЭК-181 // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2014. Т. 37. № 1. С. 41–47.
10. *Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Потапенко М.М., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Хромова Л.П.* Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139 // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. № 1. С. 99–104.
11. *Арбузов В.Л., Воронин В.И., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Казанцев В.А., Катаева Н.В., Сагарадзе В.В., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М.* Особенности структурно-фазовых состояний и физических свойств ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термообработок // *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы.* 2015. Т. 80. № 1. С. 8–21.