

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-2000-119

А.Хофман, М.Гаевски*, В.К.Семина, Т.Коханьски

ВЫДЕЛЕНИЕ КАРБИДОВ $M_{23}C_6$
ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ТЯЖЕЛЫМИ
ИОНАМИ

*Свентокшиский политехнический институт, Кельцо,
Республика Польша

1. Введение

Аустенитные стали Fe-Cr-Ni широко применяются при повышенных температурах в атомной и других отраслях промышленности из-за их высокого сопротивления коррозии и окислению и ползучести, а также высокой длительной прочности.

Микроструктура аустенитных сталей, облученных нейтронами в области температур 60-700⁰С, содержит дислокационные петли, сетки дислокаций, поры, а также различные фазовые выделения. Эволюция этой радиационно-созданной микроструктуры существенно влияет на изменение ряда свойств сталей. Так, например, фазовые выделения упрочняют как тело, так и границы зерен.

Результатом облучения может быть ускорение (или торможение) образования фазовых выделений, модификация их состава или создание фаз, которые вообще не образуются в процессе термического отжига.

Одним из основных выделений в сталях являются карбиды $M_{23}C_6$, которые формируются в 300 сортах аустенитных хромоникелевых сталей во время термического отжига в области температур 500-900⁰С [1]. Нагрев таких сталей вызывает заметное межзеренное выделение карбидов; связанное с этим обеднение хромом приграничных областей усиливает коррозию и окисление в этих местах.

Облучение аустенитных сталей нейтронами приводит к ускорению термического формирования карбидов $M_{23}C_6$. Они могут образовываться при более низких температурах и в большем количестве по сравнению с обычным термическим отжигом. Главным образом, карбиды $M_{23}C_6$ образуются на границах зерен, и их состав может быть таким же, как после термического отжига [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами на выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ в двух сталях: 12Х18Н9Т и в аустенитной нержавеющей стали 00Х17Н14М2.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились на сталях двух типов - 12Х18Н9Т и 00Х17Н14М2. Образцы стали 12Х18Н9Т были вырезаны из литых брусков. Основные компоненты этой стали были определены по номинальному химическому составу согласно ГОСТ-2176-77. Химический состав стали 00Х17Н14М2 (аналог стали 316) приведен в таблице 1.

Таблица 1

C	Ni	Cr	P	S	Mn	Ti	Mo	Fe
0,0393	12,9	17,15	0,0036	0,015	1,76	<0,01	2,58	остальное

Литые бруски стали 12Х18Н9Т подвергались термической обработке для достижения различных структурных состояний. Во-первых, пересыщенное состояние: выдержка при $T=1050^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа с последующей закалкой в воде. Во-вторых, отожженное состояние: после предыдущей процедуры металл отжигался при $T=860^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа и остывал на воздухе.

После закалки металл имел аустенитно-ферритную структуру (рис.1) с содержанием δ -феррита $\sim 10\%$, что подтверждено магнитометрическими измерениями. Отжиг стали при $T=860^{\circ}\text{C}$ вызывал выделение карбидов типа M_{23}C_6 , главным образом, на границах зерен.

Бруски обрабатывались до диаметра 3 мм, а затем разрезались на диски толщиной 0,5 мм с использованием электродугового метода. Утонение дисков до толщины 0,1 мм осуществлялось шлифовкой влажными корундовыми шкурками согласно известной в металлографии процедуре. Остаточные следы шлифовки устранялись с поверхности дисков кратковременной электролитической полировкой [50°C , 7 В, $60\%\text{H}_3\text{PO}_4+40\%\text{H}_2\text{SO}_4$]. Примененная процедура утонения образцов позволила удалить с их поверхности дефекты, вводимые механической обработкой.

Приготовление образцов стали 00X17H14M2 происходило следующим образом. После холодной обработки была получена фольга толщиной 100 мкм. Образцы в виде дисков диаметром 3 мм отжигали в вакууме ($P=1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) при температуре 1050°C в течение 30 мин и затем охлаждали потоком холодного аргона. Микроструктура состояла из зерен аустенита размером 15-17 мкм. Исследования показали, что выделения типа карбидов или неметаллических включений практически отсутствуют [3].

Образцы облучались ионами Ar^{+6} с энергией 225 МэВ, ускоренными на циклотроне У-300 ЛЯР им.Г.Н.Флерова ОИЯИ. Пучок выводился в вакуумную камеру, в которой образцы размещались на специальном держателе. Во время облучения обеспечивался регулируемый подогрев образцов и измерение их температуры. Температура облучения была 625°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Пучок проходил через диафрагму диаметром 22 мм, затем диафрагму термического экрана и попадал на держатель с образцами, который вместе с термическим экраном выполнял роль цилиндра Фарадея, измерявшего интенсивность пучка и флюенс ионного облучения. На держателе закреплялось 19 одновременно облучавшихся образцов.

Держатель крепился к стальной подложке, на которой была смонтирована печка мощностью 400 Вт с источником питания, подключенным к автоматическому регулятору температуры. Температура образцов во время облучения измерялась термопарой NiCr-Ni, размещенной вблизи образцов, но вне зоны облучения. Охлаждение образцов осуществлялось водой комнатной температуры.

Исследования микроструктуры проводились на тонких фольгах в просвечивающих электронных микроскопах типа JEM 100CX и JEM 200CX. Состав выделений был определен в аналитическом электронном микроскопе JEM 120CX на частицах, выделенных методом экстракции на угольных пленках.

Изготовление тонких фольг из облученных дисков проводилось по известной методике - двухсторонним электролитическим утонением до достижения перфорации. Очередность операций была следующей: 1) механическое утонение образца со стороны облученной поверхности до толщины около 4 мкм, меньшей, чем расчетная глубина максимального радиационного повреждения (контроль толщины осуществлялся микрометром, а также по изменению диагонали отпечатка алмазного индентора микротвердомера), 2) электролитическое утонение фольги со стороны облученной поверхности до расчетной глубины максимальных радиационных повреждений, 3) утонение фольги со стороны необлученной поверхности до получения перфорации, 4) устранение окислов кратковременным электролитическим полированием.

Такая процедура подготовки образцов для наблюдений на электронном микроскопе позволяет проводить просмотр в плоскости максимальных повреждений облученного материала.

3. Результаты и обсуждение

Во время старения или при эксплуатации промышленных аустенитных сталей в них может происходить выделение легированных карбидов и других фаз [1]. Природа фаз и степень выделения карбидов зависят от состава, растворимости и кинетики.

Выделившиеся в аустенитных сталях фазы во время нейтронного облучения или облучения заряженными частицами в температурной области 350-750⁰С были широко исследованы с помощью аналитической электронной микроскопии. Кроме карбида $M_{23}C_6$, фаз Лавеса на основе Fe_2Mo или $Fe_2(Mo, Nb)$, карбидов NbC и TiC, которые образуются термическим путем, было отмечено выделение за счет облучения таких фаз, как G (Ni_3Si), η (M_6C) и G (состава на основе $Ni_6Nb_6Si_7$ или $Ni_6Ti_6Si_7$) [1].

Сталь 12X18H9T

Микроскопические исследования стали 12X18H9T показали, что необлученный материал в пересыщенном состоянии имеет структуру с умеренным уровнем дефектов. Имели место немногочисленные выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ на границах зерен и в аустените на дислокациях (рис.1). Отжиг при $T=860^{\circ}C$, как и следовало ожидать, усиливает процесс выделения вторичных фаз (рис.2).

В стали, облученной ионами аргона при температуре $625^{\circ}C$, обнаружены выделения вторичных фаз с большой дисперсией по размерам в объеме зерна исходных фаз и крупные выделения на границах зерен (рис.3). Методом селективной дифракции было определено, что это - карбиды типа $M_{23}C_6$. В местах с большими повреждениями (в брэгговском пике смещений), в области больших первичных аустенитных зерен видны образующиеся субзерна и многочисленные выделения вторичных фаз на границах первичных зерен аустенита (рис.4). Для сравнения на рис.5 показана микроструктура необлученных образцов, дополнительно отожженных после той же термической обработки при температуре $T=625^{\circ}C$.

Температура образцов во время облучения является основным фактором в процессе образования и роста дефектов. Обнаруженные нами радиационные дефекты, такие как дислокационные петли, ячеистая структура дислокационной сетки, границы новых зерен, связаны с радиационными повреждениями материала при определенных температурах во время облучения [3]. Известно [1], что образование новых фаз, в том числе карбидов типа $M_{23}C_6$, сильно зависит от температуры. Но при температурах, при которых проводилось облучение образцов в нашем случае, процесс выделения фаз вне облучения идет очень медленно.

Облучение ускоряет процесс распада аустенита вследствие радиационно стимулированной диффузии. Сравнение микроструктуры образцов после отжига при $T=625^{\circ}C$ (рис.5) и образцов, облученных при $T=625^{\circ}C$ (рис.3, 4), явно



Рис.1. Микроструктура литой стали 12X18H9T после пересыщения

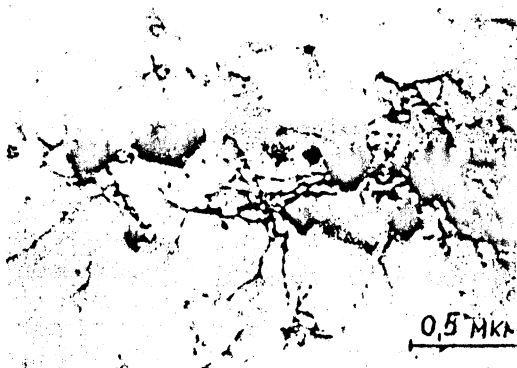


Рис.2. Микроструктура стали 12X18H9T после пересыщения и отжига 860⁰С, 1 ч

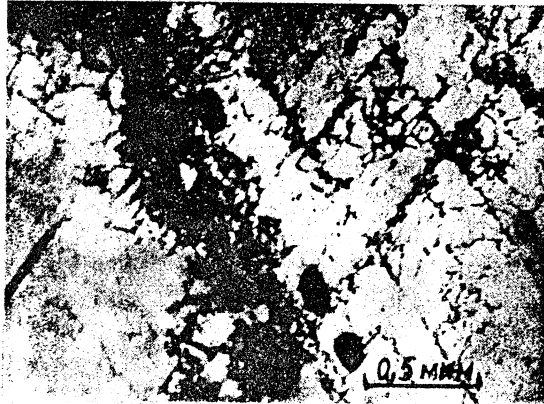


Рис.3. Микроструктура стали 12X18H9Т после пересыщения и отжига, облученной ионами Ar ($E=225$ МэВ) при $T=625^{\circ}\text{C}$ (на глубине 15 мкм от облученной поверхности)

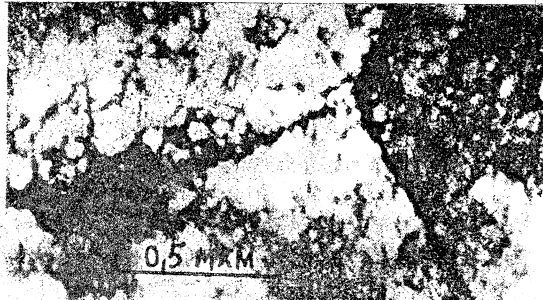


Рис.4. Микроструктура стали 12X18H9Т после пересыщения и отжига, облученной ионами Ar ($E=225$ МэВ) при $T=625^{\circ}\text{C}$ (на глубине 30 мкм от облученной поверхности)

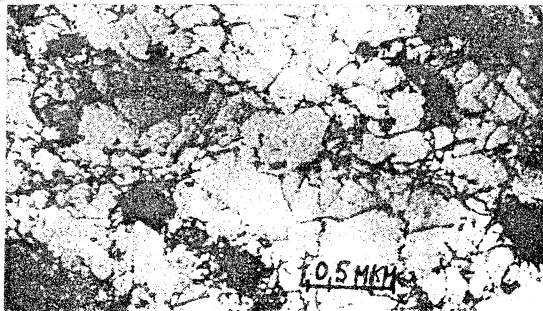


Рис.5. Микроструктура необлученной стали 12X18H9Т после пересыщения и отжига при температуре 625°C (время отжига совпадает с временем облучения - см.рис.4)

показывает увеличение числа и размеров выделений $M_{23}C_6$ в облученных образцах.

Сталь 00X17H14M2

Одна из основных фаз, образующихся во время термического отжига стали 00X17H14M2 в области температур $450-900^{\circ}C$, - карбид $M_{23}C_6$. Его типичный параметр решетки составляет $\sim 1,06$ нм, а приблизительный состав - $18Fe-63Cr-14Mo-5Ni$ (масс.%) [6]. После облучения тяжелыми ионами на границах зерен обнаружены выделения низкой плотности с нерегулярной формой поверхности раздела с телом зерна. Было определено также с помощью электронной дифракции, что выделения имеют ГЦК-структуру, подобную структуре $M_{23}C_6$, с периодом решетки $\sim 1,1$ нм. Состав выделений, определенный на частицах, экстрагированных на угольных пленках, был следующим: $18Fe-36Cr-32Ni-14Mo$ (масс.%).

Видно, что фазы, которые формируются во время облучения тяжелыми ионами, обогащены никелем и кремнием по сравнению с фазой $M_{23}C_6$, образованной после отжига при той же температуре. Объемная доля карбида $M_{23}C_6$ при облучении повышается. Если сделать экстраполяцию данных, опубликованных в работе [4], то для стали 316 в отожженном состоянии после отжига при $816^{\circ}C$ (температура максимальной скорости выделений) количество карбида $M_{23}C_6$, образовавшегося после выдержки ~ 10000 часов, составляет $\sim 0,7$ масс.%. Приблизительно такое же количество $M_{23}C_6$ образуется после выдержки при $625^{\circ}C$ в течение ~ 5000 часов и облучения тяжелыми ионами до дозы ~ 1 сна при $625^{\circ}C$. Кинетика выделения карбидов $M_{23}C_6$ в литой стали 316 при $625^{\circ}C$, исследованная при выдержках до 5000 ч, может быть описана уравнением с логарифмической временной зависимостью [5].

Данные о выделениях в стали типа 1.4970 (спецификация по DIN - Германия) после облучения нейтронами ($E > 0,1$ МэВ) до дозы 1,5 сна при температуре $570 \pm 25^{\circ}C$ представлены в работе [2]. Кроме выделений $M_{23}C_6$

(Cr₂₃C₆) на границах зерен, похожих на выделения после термического отжига, в теле зерна найдены выделения низкой плотности, которые оказались карбидами Cr₂₃C₆. Еще одним типом выделений были мелкие частицы TiC разной формы и со случайным пространственным распределением. В большинстве случаев с этими выделениями были связаны выделения Cr₂₃C₆ внутри зерна.

Появление межкристаллических выделений Cr₂₃C₆ в теле зерна, которых не наблюдали после различных термических и термомеханических обработок, связано с радиационной сегрегацией углерода выделений TiC.

Характерной чертой всех полученных микроаналитических данных является то, что выделения карбидов M₂₃C₆ и фаз Лавеса в стали 316 усиленно обогащаются никелем и кремнием по мере облучения. Вакансии, образующиеся при облучении, могут повысить скорость диффузии растворителя и некоторых растворенных атомов и тем самым ускорить приближение к равновесному состоянию. Таким образом создаются условия для образования фаз, более быстрого и при более низких температурах, чем это имеет место в случае термического старения. Растворимые элементы с малым размером атомов, такие как никель и кремний, мигрируют преимущественно к стоку вакансий, создавая тем самым высокую концентрацию этих элементов на поверхностях раздела, а иногда способствуя образованию фаз, обогащенных никелем и кремнием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mariasz P.J. Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels. - J. Nucl.Mater. 205 (1993) 118-145.
2. Kesternich W., Nandedkar R.V. Coprecipitation of M₂₃C₆ and MC type carbides under the influence of irradiation.- J.Nucl.Mater. 179-181 (1991) 1015-1018.
3. Hofman A., Kochanski T., Krasnowski M. The evolution of microstructure of austenitic stainless steels 0H18N10T and 00H17N14M2 irradiated with high energy ions. Raport IAE-2143/VI, 1993.
4. Lee E.H., Rowcliffe A.F., Kenik E.A. Effects of Si and Ti on the phase stability and swelling behaviour of AISI 316 stainless steel. - J.Nucl.Mater. 83 (1979) 79-89.
5. Lai J.K.L., M.Meshkat M. - J.Mater.Sci. 4(1978) 415.
6. Titchmarsh J.M., Williams T.M. Proc.Conf. Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, Manchester, March 1981, The Metals Society, January 1982.
или Williams T.M., Titchmarsh J.M. J.Nucl.Mater. 87 (1979) 398.Weiss B., Stickler R. Metall.Trans. 3 (1972) 851.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 мая 2000 года.

Хофман А. и др.

P14-2000-119

Выделение карбидов $M_{23}C_6$ под влиянием облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами

Исследован процесс фазовых выделений карбидов $M_{23}C_6$ в хромоникелевых сталях 12Х18Н9Т и 00Х17Н14М2, облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами Ar^{+6} при температуре $625^\circ C$. Обнаружено, что облучение ускоряет процесс выделения карбидов $M_{23}C_6$ по сравнению с термическим отжигом. Показано также, что состав карбидов, созданных облучением в стали 00Х17Н14М2, отличается от состава карбидов, полученных после термического отжига.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2000

Перевод авторов

Hofman A. et al.

P14-2000-119

Precipitation of the Carbides $M_{23}C_6$ under the Irradiation by High Energy Heavy Ions

Carbide $M_{23}C_6$ precipitation process in chromium-nickel steels 12H18N9T and 00H17N14M2 irradiated with high energy heavy Ar^{+6} ions at $625^\circ C$ has been studied. It was found that ion irradiation accelerates carbide $M_{23}C_6$ precipitation in comparison to thermal annealing. It was shown that composition of carbides formed by irradiation in 00H17N14M2 steel formed under irradiation differs from composition of carbides precipitated during thermal ageing.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2000

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 31.05.2000
Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 0,9
Тираж 290. Заказ 52052. Цена 1 р. 08 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области