

УДК 548.1:533.9

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ X18H10T

**В.Г. Кириченко, В.Н. Леонов**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий  
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31  
E-mail: [kirichenko@pht.univer.kharkov.ua](mailto:kirichenko@pht.univer.kharkov.ua)  
Поступила в редакцию 20 ноября 2010 г.*

Представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений в аустенитной стали X18H10T после комплексной термомеханической обработки и облучения. Облучение приводит к изменению плотности дислокаций и ускорению процесса обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения в тонком поверхностном слое стали. Рассмотрено влияние электронной структуры легирующих сталей добавок на процессы теплового и радиационного охрупчивания.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сплавы, облучение, сегрегация, сталь, электронная структура, изомерный сдвиг.

## INFLUENCE OF THE EXPOSURE ON STRUCTURE OF THE SURFACE LAYERS OF STEEL X18H10T

**V.G. Kirichenko, V.N. Leonov**

*Kharkov Karazin National University, High Technology Institute  
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine*

Results of examination structurally-phase transformations in austenitic steel X18H10T after complex thermomechanical treatment and an exposure are presented. The exposure result ins to density change of dislocations and acceleration of process of the reverse transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  into thin surface layer of a steel. Influence of electronic structure of components alloying a steel on processes thermal and radiation embrittlement is considered.

**KEY WORDS:** alloys, radiation, segregation, electronic structure, isomeric shift.

## ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СТАЛІ X18H10T

**В.Г. Кіріченко, В.М. Леонов**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій  
61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31*

Представлені результати дослідження структурно-фазових перетворень в аустенітній сталі X18H10T після комплексної термомеханічної обробки та опромінення. Опромінення призводить до зміни щільності дислокацій і прискорення процесу зворотнього  $\alpha \rightarrow \gamma$  перетворення в тонкому поверхневому шарі сталі. Розглянуто вплив електронної структури легуючих сталей добавок на процеси теплового і радіаційного окрихчування.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** сплави, сегрегация, опромінення, електронна структура, ізомерний зсув.

Создание замкнутого полного ядерного топливного цикла в развитых странах должно базироваться на дуальном принципе построения ядерной энергетики, который включает в себя использование ядерных реакторов на тепловых нейтронах и ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Решение этих актуальных проблем требует создания новых и модернизации существующих конструкционных материалов ядерной энергетики [1-6]. В [7] упомянута синергетическая концепция радиационного охрупчивания, которая учитывает микро-, мезо-, и макро-структурные уровни пластической деформации. Микроструктурный уровень – это уровень точечных дефектов, индивидуальных дислокаций и т.д. При этом, роль следующего уровня – электронного - в радиационном охрупчивании остается малоизученной. Электронную структуру атомов металлических матриц и атомов примесей, целесообразно изучать с применением ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Получаемая посредством ЯГР информация специфична тем, что характеризует локальные свойства системы ядер, взаимодействующих с окружающей их электронной плотностью. Параметром, связанным с электронной плотностью, является изомерный сдвиг спектра отдельной фазы. Экспериментально величину изомерного сдвига определяют как расстояние между положениями максимумов или центров тяжести резонансных кривых для стандарта и исследуемого вещества. В качестве стандарта для резонансной спектроскопии соединений железа используется нитропруссид натрия ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Электронная структура, как легирующих добавок, так и технологических примесей в сплавах и в частности сталях, существенно влияет на физико-механические свойства твердых тел, в частности, на сегрегацию примесей в сплавах, процессы охрупчивания, выделение и рост частиц второй фазы, выделение фаз на границах зерен. Методы исследования электронной структуры металлов и сплавов применяются для анализа этих процессов и влияния электронных состояний на структуру и свойства межзеренных и межфазных границ, особенно в условиях радиационного воздействия. Практическое применение разработанные методы теоретического анализа сплавов с микродобавками нашли при создании сталей типа HSLA [8]. Этот класс сталей базируется на принципе низкого уровня выбранных легирующих компонент и демонстрирует высокие эксплуатационные характеристики после оптимизированной термомеханической обработки. При оптимальном режиме горячей деформации достигается

формирование и стабилизация мелкозернистого аустенита и игольчатого феррита, упрочненных выделениями карбонитридных фаз, сдерживающих движение границ зерен аустенита.

Целью данной работы являлось исследование посредством ЯГР влияния ионного облучения на структуру поверхностных слоев стали X18H10T и изучение влияния электронной структуры на перенос заряда в 3d-металлах в связи с проблемой повышения эксплуатационных показателей конструкционных материалов для ядерной техники.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в геометрии рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ) и рентгеноструктурного анализа исследовался фазовый состав приповерхностных слоев стали X18H10T. Рентгеноструктурные исследования образцов сталей производились на установке ДРОН-3,0 в  $\text{Cu-K}\alpha$  - излучении. С помощью МСКЭ на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  производилась идентификация железосодержащих фаз. Облучение ионами  $\text{Fe}^{4+}$  участка фольги поверхности стали X18H10T проводили на ускорителе тяжелых ионов при комнатной температуре ( $\Phi=4\cdot 10^{16}$ ;  $1\cdot 10^{17}$ ;  $1,4\cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ ).

В данной работе для определения изомерных сдвигов в матрицах Cu, Pd, Cr использовались радиоактивные источники  $^{57}\text{Co}$ , введенные в эти матрицы (поликристаллические). Для измерения изомерных сдвигов в матрицах Fe, Zr, V, использовались металлические поликристаллические фольги этих элементов и радиоактивный источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным МСКЭ облучение поверхности стали X18H10T приводит к обратному  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращению (рис. 1), что проявляется в исчезновении линий  $\alpha$ -фазы. Эти процессы вызваны как радиационным отжигом, так и введением дефектов, о чем свидетельствует также уширение на 25% линии  $\gamma$ -фазы. Подобная возможность протекания фазовых  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращений в кристаллическом железе под действием нейтронного облучения в низкоэнергетических каскадах смещений показана в [9].

$N, 10^4, \text{мм/с}$

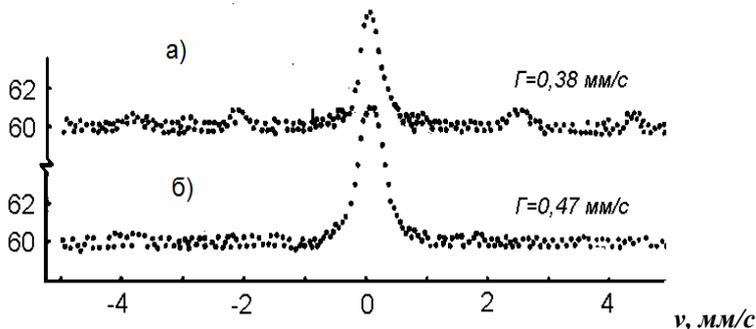


Рис. 1. МСКЭ спектры рассеяния поверхности стали X18H10T  
а) необлученная сторона образца; б) облученная сторона образца

увеличением концентрации точечных радиационных дефектов. Возможно, наличие локализованных состояний приводит к образованию скоплений дефектов и их аннигиляции, ведущей к радиационному отжигу сильнодеформированных поверхностных слоев (толщиной 0,1 мкм) исследованных аустенитных сталей. Аналогичные изменения структуры и фазового состава поверхностного слоя получены и при анализе данных о влиянии  $\gamma$ -облучения ( $E=1,25$  МэВ) на модифицированные стали и сварные соединения [12].

В нашем случае плотность дислокаций (рис. 2) снижается, как с ростом температуры отжига, начиная с температур около  $300^\circ\text{C}$ , так и при росте флюенса (рис. 3) и при повышении температуры облучения. Возможно, это обусловлено отличием процессов, происходящих при высокотемпературном облучении. Так, облучение перлитной стали при температурах выше  $250^\circ\text{C}$  приводит не к росту, а к падению остаточного электросопротивления, что свидетельствует о другой природе происходящих при высокотемпературном облучении процессов [13]. При облучении перлитной стали должны накапливаться радиационные дефекты. Однако рост электросопротивления значительно ниже, чем уменьшение, обусловленное вкладом либо распадом твердого раствора, либо сегрегацией примесей на границах зерен, либо фазовыми превращениями. Вызванные облучением процессы перераспределения примесей и фазовых превращений могут вносить существенный вклад также и в изменение механических свойств облучаемых сталей (в частности, радиационное охрупчивание). При этом может меняться характер разрушения с транскристаллитного на межкристаллитный. Это происходит из-за ослабления границ зерен вследствие обогащения примесями (фосфором). Радиационная и тепловая хрупкости схожи, причем тепловая хрупкость связана с сегрегацией примесей на границах зерен. Кроме того, существует корреляция между электросопротивлением, изменением твердости и степенью охрупчивания, что свидетельствует в пользу высказанного предположения.

Возможно, в данном случае облучения стали X18H10T реализуется не только накопление упругих искажений, как в случае облученного ионами  $\text{Fe}^{4+}$  кристаллического  $\alpha$ -железа [10, 11], проявляющееся в уширении линий спектра рассеяния, так и эффекты наблюдавшиеся при гаммаоблучении стали. Облучение  $\gamma$ -квантами приводит к увеличению количества аустенита в приповерхностном слое, о чем свидетельствует соответствующее изменение интенсивности линии  $\gamma$ -фазы.

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты невозможно объяснить

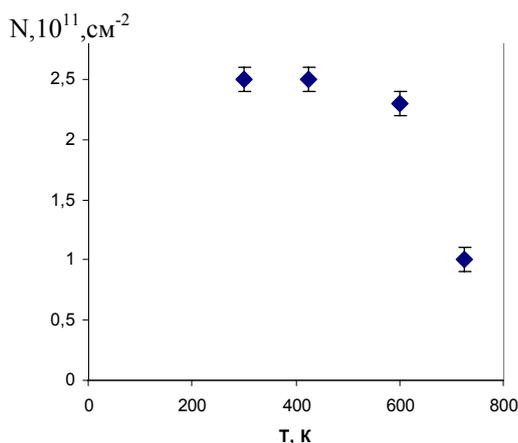


Рис. 2. Зависимость плотности дислокаций от температуры отжига

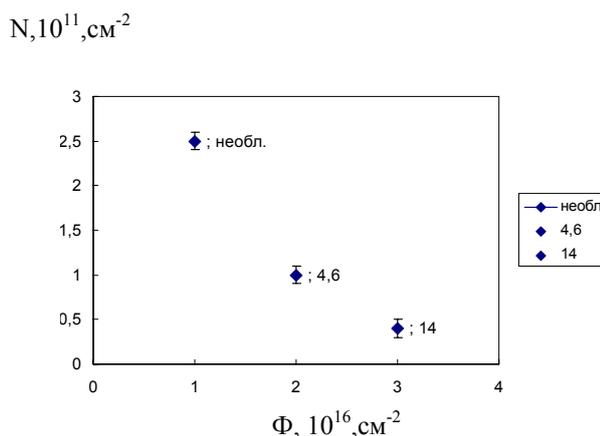


Рис. 3. Зависимость плотности дислокаций от флюенса

Кулоновское взаимодействие заряда ядра с электронами приводит к изомерному (химическому) сдвигу резонансных линий  $\delta$ , который определяется различием зарядовых радиусов ядра в возбужденном и в основном состояниях и разностью плотности электронов в области ядра в поглотителе и в излучателе. Выражение для изомерного сдвига имеет вид:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi_0|_s^2 - |\psi_0|_a^2 \right\}, \tag{1}$$

где  $R$  – радиус ядра;  $\Delta R$  – изменение радиуса ядра при испускании  $\gamma$  – квантов;  $|\psi_0|_s^2, |\psi_0|_a^2$  – электронная плотность на ядрах источника и поглотителя. В таблице приведены скорректированные на изменение атомного объема в различных матрицах 3d-металлов значения изомерного сдвига на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и расчетные относительные значения доли «внеосновных» d-электронов ( $n_d/n_{s+p+d}$ ), находящихся за пределами сферы, вписанной в ячейку Вигнера-Зейтца (по отношению к суммарному вкладу s-, p-, d-электронов внутри этой сферы взятому в [14]).

Таблица

Значения изомерного сдвига на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , доли «внеосновных» электронов ( $n_d/n_{s+p+d}$ ) и электроотрицательности для 3d-металлов

Элемент	$N_{s+d}$	Изомерный сдвиг, $\delta$ , мм/с	$(n_d/n_{s+p+d})$ , отн.ед.	Электроотрицательность $\mu$ (Ry), относительно Sc
Sc	3	-0,64(1)		0
Ti	4	-0,60(1)	0,34	0,07
V	5	-0,32(1)	0,28	0,13
Cr	6	-0,18(1)	0,229	0,19
Mn	7	-0,28(1)	0,16	0,27
Fe	8	0,00(1)	0,137	0,28
Co	9	+0,05(1)	0,087	0,35
Ni	10	+0,11(1)	0,069	0,34
Cu	11	+0,22(1)	0,058	0,25
Zr		-0,16		0,09

Для ядер-зондов  $^{57}\text{Fe}$  увеличение изомерного сдвига в сторону положительных значений соответствует уменьшению s-электронной плотности при увеличении общего числа электронов, т.е. при движении по 3d-ряду слева направо. С другой стороны, значения представленные в колонке 4 таблицы доли «внеосновных» электронов свидетельствуют об имеющейся корреляции между уменьшением s-электронной плотности на ядрах-зондах и уменьшением доли «внеосновных» электронов. Это свидетельствует как о переносе заряда, так и о возможном увеличении степени ковалентности связи между атомами в переходных металлах при увеличении доли «внеос-

товных» d-электронов. Увеличение доли «внеостовных» электронов симбатно увеличению s-электронной плотности на ядрах-зондах за счет уменьшению экранировки ее d-электронами.

Сопоставление изомерных сдвигов со шкалами электроотрицательностей матриц приводит к выводу о больших и систематических химических эффектах, связанных с переносом электронного заряда при сплавлении (рис.4). Характеристикой этого являются скорректированные на объем примеси изомерные сдвиги для примесей  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{193}\text{Jr}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$  в различных матрицах в соответствии с электроотрицательностями матриц по Полингу. Минимум кривой соответствует благородным металлам. Перенос заряда в положение рассмотренных примесных атомов оказывается подчиняющимся одинаковому закону. Полный заряд на ядре в положении примеси переходного элемента, связанный с валентными электронами, можно записать как сумму двух вкладов. Первый вклад,  $p_{зон}$ , определяется коллективизированными состояниями, в основном, состояниями около дна зоны проводимости. Второй вклад  $p_d$  связан с локализованными d-состояниями. Так как d-электроны экранируют внешние атомные электроны от ядра, то полный заряд равен:  $p(0) = p_{зон} - p_d$ . Общий характер зависимости изомерного сдвига для примесей позволяет предположить, что для примесей изменения  $p_{зон}$  и  $p_d$  не сбалансированы, и можно ввести электроотрицательности, связанные с коллективизированными состояниями зоны проводимости и локализованными d-состояниями. При этом  $\delta$  в основном определяется  $p_{зон}$ . Вклад переноса заряда в  $\delta$  для ядер примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{193}\text{Jr}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$  очень велик, он соответствует примерно одному валентному s-электрону свободного атома. Наличие такой корреляции указывает на постоянство как  $p_{зон}/p_d$  для перечисленных шести примесей во всех исследованных матрицах, так и отношения соответствующих электроотрицательностей для этих шести элементов.

В целом имеющиеся данные показывают, что при имплантации  $^{57}\text{Fe}$  в различные матрицы (от Be до U) образуются стабильные твердые растворы, даже если содержание примеси значительно превышает предел растворимости ее в данном металле. Это можно объяснить чрезвычайно высокой скоростью закалки вследствие малого времени, требующегося для рассеяния энергии имплантируемого иона в каскаде столкновений. Так, если при дозах, меньших  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , величина  $|\psi(0)|^2$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  одиночных примесей совпадает со значением  $|\psi(0)|^2$  аналогичных положений в сплавах Cu-Fe, полученных сплавлением и закалкой, то при более высоких дозах величина  $|\psi(0)|^2$  падает, что можно объяснить захватом вакансий примесями.

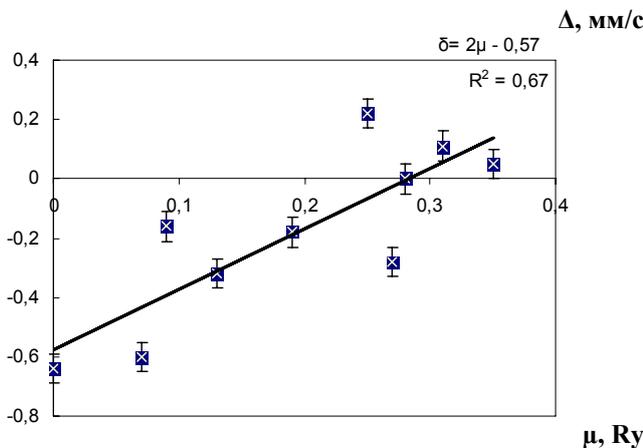


Рис. 4. Соотношение между изомерным сдвигом и электроотрицательностью

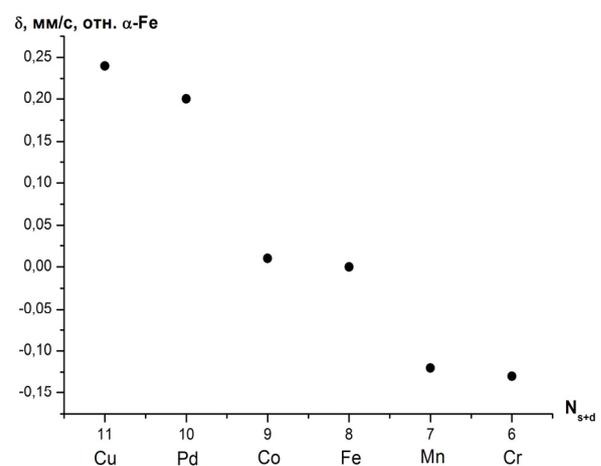


Рис. 5. Зависимость скорректированного изомерного сдвига от числа остоновых электронов. Уменьшение изомерного сдвига соответствует росту электронной плотности

Существенное влияние электронные свойства металлов и сплавов оказывают на формирование границ зерен и их свойства, например, на сегрегацию примесей на границах и на поверхности. В [15] проанализировано влияние возможности усиления ковалентных связей между атомами переходного металла и сегрегирующими атомами металлоидов в сплаве за счет ослабления связей типа металл-металл, что и вызывает охрупчивание. Подобная ситуация наблюдается, например, в соединении NiAl, где основная компонента межатомной связи - это ковалентная связь между d-состояниями никеля и p-состояниями алюминия. При этом, в NiAl связь атомов Ni друг с другом ослаблена, по сравнению с чистым Ni, за счет увеличения расстояния между атомами Ni.

Как известно, в большинстве металлических систем наибольшая прочность достигается для плоскостей наиболее плотной упаковки, в которых наблюдается максимальное перекрытие внешних электронных оболочек атомов. При этом минимальному расстоянию между атомами в направлении плотной упаковки ( $\langle 110 \rangle$  ГЦК,  $\langle 111 \rangle$  ОЦК,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ГПУ) соответствуют: максимальная энергия связи, сохранение направлений упаковки при деформации, минимум длины металлической связи, максимальные модули упругости в монокристаллах.

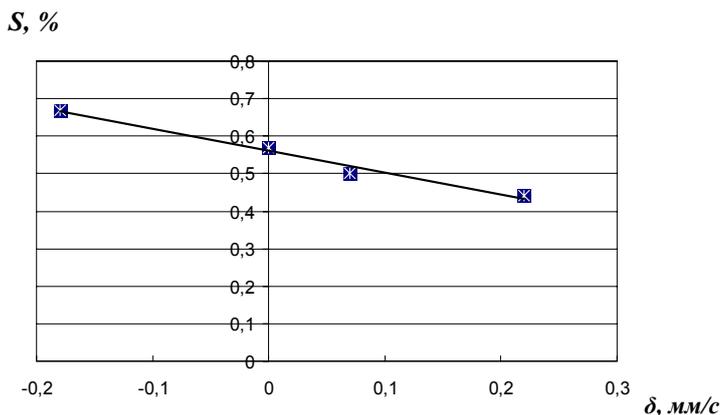


Рис. 6. Соотношение между низкотемпературным радиационным охрупчиванием [7] и скорректированным изомерным сдвигом

зерен в  $\alpha$ -Fe обнаружено локальное ослабление связей Fe - Fe вблизи сегрегирующих по границам атомов фосфора, обусловленное сильным ковалентным расщеплением гибридных орбиталей [15]. Зернограничное охрупчивание в  $\alpha$ -Fe с добавками В и Р обусловлено ковалентной компонентой взаимодействия металл-металлоид. Физические причины сегрегации примесей изложены в модели формирования сплавов Мидемы [16]. Следует отметить, что более стабильная конфигурация, например  $\gamma$ -Fe, характеризуется более низкой плотностью состояний на уровне Ферми и более высокой  $s$ -электронной плотностью в области ядра железа по сравнению с  $\alpha$ -Fe. При этом теплота растворения примеси (например, С) в менее стабильной конфигурации  $\alpha$ -Fe ниже, что вызывает энергетически выгодную сегрегацию примеси из зерна аустенита к границе. Эффект сегрегации примеси к границе, без перестройки ее атомной структуры, ограничен в количественном отношении при достижении локального содержания примеси на границе более определенной концентрации (до 30%). После этого происходит атомная перестройка структуры границы. Это сопровождается выделением фаз по границам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: материалы совместного совещания-семинара РАН и НАНУ: 21-23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Энергосталь). – М.: Наука, 2009. – 357 с.
2. Неклюдов И.М. Проблемы работоспособности материалов основного оборудования АЭС Украины // Прогрессивные материалы и технологии. - Киев: Академперіодика, 2003. - Т. 1. - С.277–295.
3. Горынин И.В. Надежные материалы – основа безопасности атомной энергетики // Мировая энергетика. - 2006. - №7(31). - С.90-91.
4. Путилов А.В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли// Российские нанотехнологии. - 2007. - Т.2, № 9-10. - С. 6-11.
5. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. - Киев: Наукова думка, 2006. - 376 с.
6. Исаев А.Н. Перспективы развития ядерной энергетики - реакторы средней и малой мощности // Атомная техника за рубежом. -2007. -№2. - С.3-9.
7. Пархоменко А.А., Ожигов Л.С., Азаренков Н.А., Кириченко В.Г., Литовченко С.В. Влияние электронной структуры на радиационное охрупчивание металлов // Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 04-09 сентября 2006 Алушта, Крым. XVII ICPRP. - С. 39-40.
8. Thermochemical Process of Microalloyed Austenite. TMS-AIME. Warrendale.NY.-1982. -348p.
9. Калиниченко А.И., Лаптев И.Н., Пархоменко А.А., Стрельницкий В.Е. О двух типах мартенситных превращений и хрупкости железа под действием реакторного облучения // Труды XIX международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению». 6-11 сентября 2010. Алушта, Крым. - С.29-30.
10. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Ядерно-физическое материаловедение сталей // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, № 845.- Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2009. - Вип. 1/41/. – С. 39 - 61.
11. Кириченко В.Г., Д.В. Чміль Структурно-фазовые превращения в аустенитных сталях при отжиге, деформации и гамма-облучении // Вісник Харківського національного університету. №574. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". Вип. 4/20.- 2002.- С. 89-92.
12. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П. и др. Влияние радиационного воздействия на структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев аустенитных сталей и их сварных соединений // Вопросы стойкости ЭРИ, элементов и материалов к спец. воздействию. 10-14 сентября. 1990 г. Москва, 1990. - С.178-179.
13. Платонов П.А., А.Д. Амаев, И.Е. Гурсунов, Е.А. Красиков, В.И. Левит, С.В. Никитин Особенности возврата электросопротивления при отжиге облученных конструкционных сталей // ФММ. – 1987. - Т.63, вып.5. – С.936-942.
14. Watson R.E., Bennet L.H. Volume-corrected isomer shifts of transition-metal impurities: An orbital electronegativity scale // Phys.Rev.B. - 1977. – Vol.15, №11. - P.5136-5140.
15. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. - М.: Наука, 1988.-296с.
16. Miedema A.R. Cohesion in alloys-Fundamentals of a semi-empirical model //Physica.-1980.-Vol.100.-P.57-69.

На рис. 6 приведена зависимость степени низкотемпературного радиационного охрупчивания  $S$  металлов, взятого из работы [7], как относительное изменение равномерного удлинения в результате электронного облучения до дозы 0,1 сна. Как видно из результатов, представленных на рисунке, степень низкотемпературного радиационного охрупчивания материалов падает при увеличении изомерного сдвига. Это означает, что степень охрупчивания увеличивается с увеличением  $s$ -электронной плотности в области ядра, т.е. с увеличением числа локализованных электронов в металле (электронов, которые могут участвовать в ковалентных направленных связях).

Так, при моделировании структуры границ