

УДК 669.017.3:539.12

## МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ 12Х18Н10Т, ПОДВЕРГНУТЫХ ОБЛУЧЕНИЮ ИОНАМИ $^{57}\text{Fe}$

<sup>1,2)</sup> Бедельбекова К.А., <sup>1)</sup> Озерной А.Н., <sup>2)</sup> Дегтярева А.С., <sup>3)</sup> Андрианов В.А.

<sup>1)</sup> Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

<sup>2)</sup> Казахский национальный научный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

<sup>3)</sup> НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская федерация

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии в геометрии на пропускание и в режиме обратного рассеивания по электронному каналу проведены исследования фазово-структурных превращений в нержавеющей стали аустенитного класса 12Х18Н10Т, подвергнутой облучению ионами  $^{57}\text{Fe}$  на ускорителе тяжелых ионов. Рентгенодифрактометрический метод и мессбауэровская спектроскопия показали монофазу аустенитного типа в исходных сталях. Доминирующей фазой в облученных образцах по-прежнему остается аустенит, и в небольших количествах присутствует инициируемая облучением мартенситная фаза.

**Ключевые слова:** облучение ионами  $^{57}\text{Fe}$ , структурно-фазовые превращения, мессбауэровская спектроскопия, сталь 12Х18Н10Т.

### ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные коррозионностойкие хромоникелевые стали широко применяются в ядерной энергетике в качестве конструкционного материала элементов активной зоны ядерных реакторов. Помимо этого, аустенитные стали являются основными конструкционными материалами установок термоядерного синтеза, ускорителей, предназначены для работы в условиях интенсивного радиационного воздействия, тепловых нагрузок и механических напряжений. Изучение процессов образования и взаимодействия радиационных и деформационных дефектов в сталях типа 12Х18Н10Т (аналог американской стали AISI-321) для ядерной энергетике ценно для понимания механизмов структурно-фазовых превращений с целью прогнозирования процессов, происходящих в активной зоне ядерных реакторов. Так сталь 12Х18Н10Т использовалась в качестве материала для изготовления чехлов тепловыделяющих сборок (ТВС) реактора БН-350 Мангышлакского атомного энергокомбината в г. Актау.

Структурно-фазовое состояние аустенитных коррозионностойких сталей и его изменения, т.е. фазовые превращения, модифицирование структуры и т.п., во многом определяют эксплуатационные свойства изделий и конструкций в условиях воздействия термических, механических, радиационных нагрузок, а также коррозионно-активных сред. В частности, большое внимание уделяется  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращению, протекающему в аустенитных сталях при механическом и радиационном воздействии. Мессбауэровские исследования  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращений в приповерхностных слоях аустенитных сталей показало су-

щественное отличие протекания  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения в поверхностных слоях от аналогичного превращения в объеме сталей при холодной пластической деформации и коррозии в различных средах [1, 2].

Известно, что аустенитные стали под действием нейтронного и ионного облучения подвержены изменениям структурно-фазового состояния с выделением в них мартенситной  $\alpha'$ -фазы и блистерингу при облучении ионами инертных газов [3–5]. Одной из важных проблем при ионной имплантации является образование радиационных дефектов и их поведение после термического воздействия.

В работе [6] фольги молибдена и тантала подверглись облучению ионами  $^{57}\text{Fe}$  с энергией 1 МэВ на ускорителе тяжелых ионов. По расчетам программы SRIM-2008 глубина проникновения ионов  $^{57}\text{Fe}$  в мишени молибдена и тантала составила порядка 500 нм. Отмечено, что в результате имплантации ионов  $^{57}\text{Fe}$  происходит образование твердых растворов замещения Mo(Fe) и Ta(Fe).

В работе [7] аустенитная нержавеющая сталь 17/7 имплантировалась ионами инертных газов Kr<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup>, или ионами собственных элементов Fe<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>. Данные мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что облучение стали ионами Ni, Fe или Cr вызывает образование в поверхностном слое  $\alpha'$ -мартенсита, несмотря на то, что химические действия этих элементов различны: никель стабилизирует  $\gamma$ -фазу, железо стимулирует образование  $\alpha'$ -мартенсита, а легирование хромом должно приводить к выделению  $\alpha$ -феррита.

Таблица 1. Химический состав в % материала 12Х18Н10Т

Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Ti
основа	до 0,12	до 0,8	до 2	9–11	до 0,02	до 0,035	17–19	до 0,3	0,5

Сделан вывод о том, что образование мартенсита связано, главным образом, с полями напряжений от вторичных радиационных повреждений. Этот вывод подтвержден в работе [1] при имплантации ионов гелия в нержавеющие стали 12Х18Н10Т. Было обнаружено сходство структуры облученной стали и подвергнутой пластической деформации, что указывает на единый механизм  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, вызванный высокими неоднородными полями напряжений от имплантированного гелия.

Авторами [8] было исследовано структурно-фазовое состояние трехслойной системы Ве-Fe-Ве после облучения ионами гелия и криптона и последующих изохронных отжигов. Было отмечено, что при облучении трехслойной системы Ве-Fe-Ве ионами гелия и криптона, из-за локального обогащения материала атомами бериллия, наблюдался переход существенной части атомов железа в приповерхностном слое из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. Причем степень перехода зависела от дозы облучения. Последующие изохронные отжиги практически полностью восстановили доимплантационную локальную концентрацию компонентов и структуру облученного приповерхностного слоя.

При ТМО аустенитных коррозионно-стойких сталей принимаются температурные режимы, включающие, в частности, аустенизацию (отжиг или закалку), различные стабилизирующие отжиги, а также вакуумную горячую и холодную (при комнатной температуре) деформации. В указанных процессах используется эффект  $\alpha \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращений. Сущность технологического поиска ТМО заключается в том, чтобы получить благоприятное структурно-фазовое состояние материала, обуславливающего реализацию требуемых радиационных, коррозионных и механических свойств. Наименее изучены экспериментально эти превращения в приповерхностных слоях сталей.

Для моделирования радиационных эффектов, вызываемых высокими нейтронными потоками, широко применяется облучение материалов заряженными частицами, имеющими значительно большие сечения взаимодействия, чем нейтроны. Это позволяет в ходе непродолжительного цикла облучения (несколько десятков часов) создать такую концентрацию дефектов, которую накапливали бы облучением материала в активной зоне атомного реактора в течение нескольких лет. Следовательно, имитация на ускорителях явлений, протекающих в материалах активной зоны атомных реакторов, способствует существенному сокращению сроков ресурсных испытаний и ускорению процессов разработки радиационно-стойких материалов. Имитационные эксперименты, использующие облучение тяжелыми ионами, достаточно эффективны при предварительном отборе перспективных материалов и прогнозировании результатов реакторных испытаний. Поэтому эксперименты на ускорителях тяжелых ионов заряженных

частиц с целью имитации реакторных повреждений проводятся во многих научных центрах [9]. Убедительно доказано, что при ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое, глубиной порядка 500 нм.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  с регистрацией  $\gamma$ -квантов в геометрии на пропускание (МС) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС) проведены исследования структурно-фазового состояния нержавеющей стали аустенитного класса 12Х18Н10Т до и после облучения ионами 57-железа и пострadiационных отжигов.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для облучения ионами  $^{57}\text{Fe}$  были подготовлены образцы стали 12Х18Н10Т в виде пластин размером  $(10 \times 10 \times 0.02)$  мм<sup>3</sup>, подвергнутые шлифовке, полировке и последующему отжигу при температуре 800 °С в течение двух часов в вакууме  $1 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. Безмасляный вакуум ( $1 \times 10^{-6}$  мм.рт.ст.) достигался с помощью магниторазрядного диодного охлаждаемого насоса НОРД-100. Скорость выхода на температуру и её стабилизацию с точностью  $\pm 1$  °С осуществляли с помощью программируемого регулятора ТП-403. Проведено облучение образца стали 12Х18Н10Т ионами  $^{57}\text{Fe}$ . Имплантацию ионов осуществляли на электростатическом перезарядном ускорителе тяжелых ионов УКП-2-1 РГП ИЯФ РК. Плотность ионного тока в среднем составляла 20 нА, энергия непрерывного потока ионов – 1 МэВ, флюенс –  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

Выполнены расчеты дозы облучения с помощью программы SRIM-2008, которые позволили оценить степень воздействия ионного пучка на кристаллическую решетку облучаемого материала. После облучения нержавеющей стали ионами железа с энергией 1 МэВ и флюенсом  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> доза облучения составила 50 сна (смещений на атом), а проективный пробег – около 100 нм.

Исследование структурно-фазового состава стали до и после облучения проводили методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. Поскольку глубина проникновения ионов в материал была выбрана соизмеримой с толщиной доступной для зондирования методом конверсионной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС), то регистрация электронов внутренней конверсии позволяла детально просмотреть зону, подвергнутую радиационному воздействию.

Измерения КЭМС-спектров проводили на спектрометре MS-110Em при комнатной температуре. Источником  $\gamma$ -квантов служил  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома.

Анализ и обработку мессбауэровских спектров проводили методами модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с помощью программного комплекса MStoolS и SpectrRelax [10].

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER. Дифрактограммы измерялись на облученной части образца, а также на обратной стороне в диапазоне углов  $2\theta = (40 \div 90)^\circ$ , шаг сканирования по углу составил  $0,02^\circ$ , время стояния в точке – 1,0 с.

Элементный состав приповерхностного слоя определяли с помощью электронного растрового микроскопа JEOL JSM-6610.

Далее, после исследований электронной, магнитной и кристаллической структуры, а также определения элементного состава облученный ионами образец стали 12Х18Н10Т отжигался в вакууме при температурах  $(200 \div 600)^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  в течение двух часов при каждой температуре. После отжигов проводились исследования структуры методами мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии, рентгеноструктурного анализа и растровой микроскопии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В исходном состоянии основной фазой в отожженных сталях является парамагнитный при комнатной температуре аустенит. Структура стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии – это однородный легированный  $\gamma$ -твердый раствор. Границы зерен тонкие, прерывистые. В крупнозернистом аустените видны двойники.

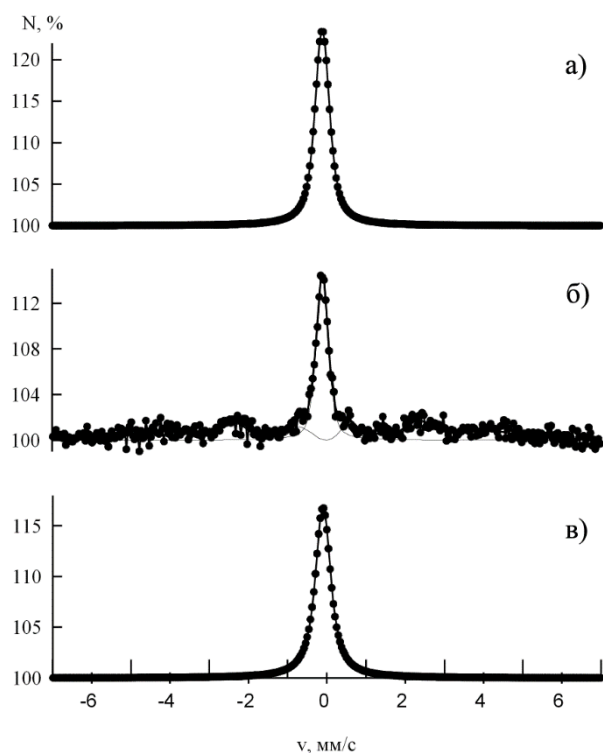


Рисунок 1. КЭМС-спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  стали 12Х18Н10Т: (а) до облучения; (б) после облучения; (в) после отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$ , 2 ч.

Спектр облученной стали 12Х18Н10Т ионами  $^{57}\text{Fe}$  с энергией 1 МэВ дозой  $5 \times 10^{16}$  част/см $^2$  представляет собой суперпозицию парамагнитной линии аустенита и секстета – мартенсита (рисунок 1).

Облучение приводит к  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращению, что приводит к изменению магнитных и механических характеристик. Так, сталь 12Х18Н10Т, широко распространенная в реакторостроении, в исходном аустенизированном состоянии парамагнитна (ГЦК-решетка). В ходе холодной деформации (не выше  $1000^\circ\text{C}$ ) в ней зарождается и накапливается мартенситная  $\alpha$ -фаза (ОЦК-решетка). Несмотря на всю важность  $\gamma \rightarrow \alpha$  перехода, его изучение для облученных сталей крайне ограничено. Известно, что реакторное облучение нейтронами сопровождается облучением  $\gamma$ -квантами. Имплантация при комнатной температуре сопровождается радиационным отжигом, воздействие которого на величину плотности дислокации возрастает с увеличением потока и по степени влияния сравнимо с применявшимся после облучения изохронным отжигом.

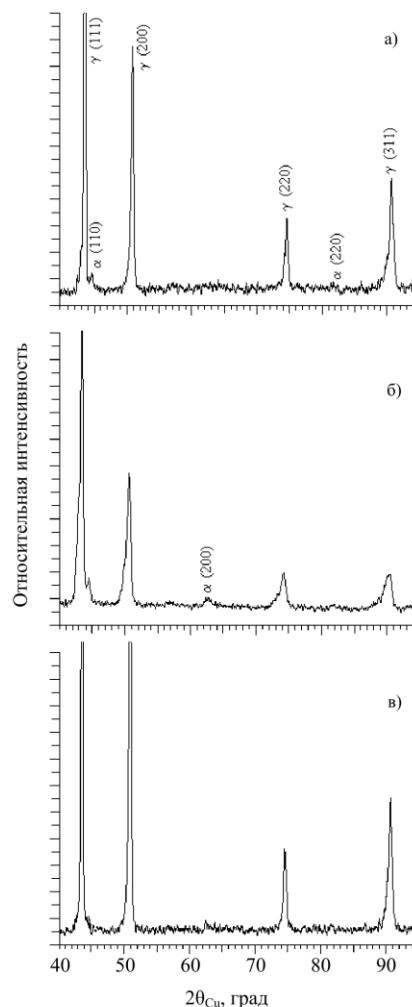


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы стали 12Х18Н10Т: (а) до облучения; (б) после облучения; (в) после отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$ , 2 ч.

Таблица 2. Элементный состав стали 12Х18Н10Т до и после облучения ионами  $^{57}\text{Fe}$

Элемент	С, вес.%	О, вес.%	Тi, вес.%	Cr, вес.%	Fe, вес.%	Ni, вес.%	Mo, вес.%
До облучения	3,4	1,8	—	16,6	63,9	10,0	1,9
После облучения	10,3	—	—	15,8	60,3	9,5	2,0

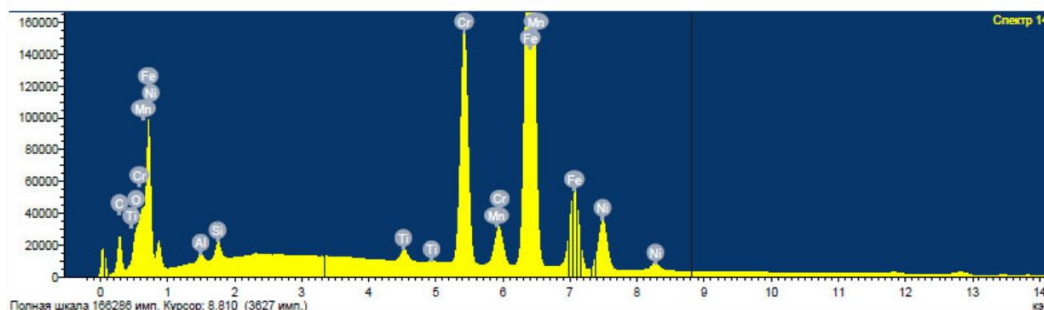


Рисунок 3. Электронная микроскопия стали 12Х18Н10Т после облучения ионами  $^{57}\text{Fe}$

Аустенитные коррозионностойкие стали могут обладать различным уровнем пластической деформации на разных участках деталей после ТМО. Особенно большую плотность дислокаций и других дефектов следует ожидать в тонком приповерхностном слое до 1 мкм. Соответственно, будут наблюдаться отличия в поведении этого слоя от объема материала при облучении. Совместное влияние пластической деформации и облучения на поверхность стали приводит к изменению локального окружения ядер железа в приповерхностном слое толщиной  $\sim 0,1$  мкм [11].

На рисунке 1-б представлен конверсионный эмиссионный мессбауэровский спектр (КЭМС) облученной стали 12Х18Н10Т ионами  $^{57}\text{Fe}$  с энергией 1 МэВ дозой  $5 \times 10^{16}$  част/см<sup>2</sup>. Видно, что спектр представляет собой суперпозицию парамагнитной линии аустенита и секстета мартенсита. Рентгенодифрактометрический анализ стали 12Х18Н10Т показал, что на дифрактограмме исходных сталей присутствуют рефлексы аустенита:  $\gamma(111)$ ,  $\gamma(200)$ ,  $\gamma(220)$  и  $\gamma(311)$  (рисунок 2-Рисунок 2а). Облучение привело к появлению рефлексов  $\alpha(110)$ ,  $\alpha(200)$  и  $\alpha(220)$  мартенсита (рисунок 2-б). Отжиг образцов при температуре 800°C в течение 2 ч. приводит к возврату облученной стали 12Х18Н10Т в исходное состояние, т.е. к структуре аустенита (см. рисунки 1-в и 2-в).

Замечено, что при изотермическом отжиге кинетика обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода не монотонная. При температуре отжига облученной стали 400–450 °С содержание мартенситной фазы возрастает, затем уменьшается с ростом температуры и при 600 °С  $\alpha$ -фаза полностью отжигается.

Анализ мессбауэровских спектров на пропускание показал небольшое уширение спектра облученного образца по сравнению со спектром необлучен-

ного образца. Вероятно, уширение спектра связано с разупорядочением поверхностного слоя вследствие облучения.

Как показал анализ данных, полученный электронной микроскопией, облучение стали 12Х18Н10Т ионами  $^{57}\text{Fe}$  ведет к увеличению содержания углерода в приповерхностном слое (таблица 2). Из таблицы видно, что наблюдается увеличение содержания углерода в облученных образцах, предположительно, за счет его захвата из остаточной атмосферы ионного канала ускорителя.

Пики углерода наблюдаются на снимках, полученных на электронном микроскопе, а наличие рефлекса алюминия можно объяснить тем, что подложка, на которой закреплен образец, изготовлена из алюминия.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами ЯГРС, РСА, РЭМ исследовано влияние облучения ионами  $^{57}\text{Fe}$  на состояние конструкционной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Показано, что после облучения на КЭМС спектрах на фоне аустенита появляется секстет мартенсита.

2. Параметры сверхтонкого взаимодействия остаточного аустенита после облучения не претерпевают изменений. Это указывает на постоянство электронной структуры в ближайшем окружении атома  $^{57}\text{Fe}$  ГЦК-аустенита. Кинетика отжига мартенситной фазы носит немонотонный характер. При изотермическом отжиге после облучения мартенситная фаза в области 400–450 °С достигает максимальной величины, а затем уменьшается до полного исчезновения при температуре 600 °С. Установлено, что отжиг образцов при температуре 800 °С в течении 2 ч. приводит к полному обратному мартенситно-аустенитному  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращению.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П. и др. Мессбауэровское исследование фазовых превращений в аустенитных сталях при термомеханической обработке // Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении, 11-13 мая 1989. – Ижевск. 1989. – С. 14.
2. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Чекин В.В. и др.  $\gamma \rightarrow \alpha$  - превращения в сварных соединениях аустенитной коррозионно-стойкой стали 12X18N10T при пластической деформации // Прикладная мессбауэровская спектроскопия, 11-15 июня 1990 г. – Казань, 1990. – С. 77.
3. Кислицин С.Б., Врещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н., Сатпаев Д.А., Тулеушев Ю.Ж. Блистеринг и  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  превращения при отжиге стали 12X18N10T, облученной низкоэнергетическими альфа-частицами // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2013. – № 2 – С. 17–22.
4. Максимкин О.П., Цай К.В., Щербинина Н.В. Исследование мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha'$  - превращения в аустенитной нержавеющей хромоникелевой стали, имплантированной гелием // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2003. – № 2 – С. 73–79.
5. Неклюдов И.М., Толстолуцкая Г.Д. Гелий и водород в конструкционных материалах // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – № 3 (83) – С. 3–14.
6. E.Johnson, A.Johansen, L.Sarholt-Kristensen et.al. Mossbauer and Tem study of martensitic transformations in ion implanted 17/73 stainless steel // Nucl. Instrum. and Meth, Phys.Res. – 1987. – V. 19–20, No 1 – P. 171.
7. Бедельбекова К.А., Врещак М.Ф., Манакова И.А., Озерной А.Н. Мессбауэровские, рентгеновские и электронномикроскопические исследования Mo и Ta, подвергнутых облучению ионами <sup>57</sup>Fe // XV International Conference Mössbauer Spectroscopy and Applications, book of Abstracts, 10–16 september 2018 – Sochi, 2018. – P. 59.
8. Озерной А.Н., Врещак М.Ф., Манакова И.А., Кадыржанов К.К., Русаков В.С. Исследование радиационно-индуцированных процессов в слоистой системе Ве-Fe-Ве, подвергнутой ионному облучению и последующим изохронным отжигам // ФММ. 2014. Т. 115. № 8. С. 816–826.
9. Неклюдов И.М., Матвиенко Б.В. Об использовании источников нейтронов и ускорителей заряженных частиц в исследованиях по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению в научных центрах США // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1980. № 2. С. 92–105.
10. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. С. 431.
11. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Ядерно-физическое металловедение сталей // Вестник Харьковского университета. Сер. Физическая, 2009. № 845. С. 39–61.

**<sup>57</sup>Fe ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНДІРІЛУГЕ ТҮСКЕН 12X18N10T БОЛАТ ҮЛГІЛЕРІН МЕССБАУЭРЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР**

<sup>1,2)</sup> К.А. Бедельбекова, <sup>1)</sup> А.Н. Озерной, <sup>2)</sup> А.С. Дегтярева, <sup>3)</sup> В.А. Андрианов

<sup>1)</sup> *Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан*

<sup>2)</sup> *Қ. И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы, Қазақстан*

<sup>3)</sup> *М.В. Ломоносов атындағы ММУ ЯФФЗИ, Мәскеу, Ресей федерациясы*

Электронды арна бойынша өткізу геометриясында және кері шашырау режимінде рентгенқұрылымдық талдау, растрлық электрондық микроскопия және мессбауэрлік спектроскопия әдістерімен ауыр иондар үдеткішінде <sup>57</sup>Fe иондарымен сәулелендіруге түскен аустениттік топтағы 12X18N10T тоттанбайтын болаттағы фаза-құрылымдық түрленулерге зерттеулер өткізілді. Рентгендифрактометрлік әдіс және мессбауэрлік спектроскопия бастапқы болаттарда аустениттік түрдегі монофазаны көрсетті. Сәулелендірілген үлгілерде басымдылықты фаза бұрынғысынша аустенит болып қала береді, және де аз мөлшерде сәулелендірумен қоздырылған мартенситтік фаза болады.

**MOSSBAUER STUDIES OF 12Cr18Ni10Ti STEEL SAMPLES EXPOSED TO RADIATION WITH <sup>57</sup>Fe IONS**

<sup>1,2)</sup> K.A. Bedelbekova, <sup>1)</sup> A.N. Ozernoy, <sup>2)</sup> A.S. Degtyaryova, <sup>3)</sup> V.A. Andryanov

<sup>1)</sup> *Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2)</sup> *K.I. Satpaev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>3)</sup> *M.V. Lomonosov RINP MSU, Moscow, Russian Federation*

The phase-structural transformations were studied by the X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and Mössbauer spectroscopy in transmission geometry and in the backscattering mode in the electronic channel in austenitic stainless steel 12Cr18Ni10Ti irradiated with <sup>57</sup>Fe ions in the heavy ions accelerator. The X-ray diffraction method and Mössbauer spectroscopy showed the austenitic mono-phase in the original steels. The austenite remains the dominant phase in the irradiated samples, and the radiation initiated martensitic phase is available in small amounts.