

УДК 669.017:539.16

РАДИАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ SS316, ИНДУЦИРОВАННОЕ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ АРГОНА

С. А. КАРПОВ, Г. Д. ТОЛСТОЛУЦКАЯ, Б. С. СУНГУРОВ,
А. Ю. РОСТОВА, Г. Н. ТОЛМАЧЕВА, И. Е. КОПАНЕЦ

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”

Изучена корреляция радиационно-индуцированного упрочнения нержавеющей стали SS316 и эволюции ее микроструктуры при облучении ионами аргона с энергией 1,4 MeV в интервале доз 0...25 dpa (смещений на атом) при 300 и 900 К. Показано, что упрочнение при таких дозах достигает 75% и выходит на насыщение при 2 dpa. Наибольший вклад вносят кластеры дефектов и дислокационные петли с диаметром менее 15 nm.

Ключевые слова: радиационное упрочнение, нержавеющая сталь, кластеры, ионное облучение.

Аустенитные нержавеющие стали в реакторах на тепловых нейтронах используют в качестве оболочек, а также как материалы внутрикорпусных устройств. В реакторах на быстрых нейтронах, работающих при более высоких температурах и энергонапряженности, из аустенитных жаропрочных сталей в холоднодеформированном состоянии изготавливают оболочки ТВЭЛов. Концептуальные проекты термоядерного реактора предполагают применять для материала первой стенки нержавеющие аустенитные стали. В разрабатываемых реакторах будущих поколений их также рассматривают как возможные конструкционные материалы. Это обусловлено их превосходными механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Однако под действием быстрых частиц и излучений в них происходят сложные структурно-фазовые превращения, приводящие к изменению и деградации исходных свойств [1]. Наблюдается преждевременное исчерпание пластичности в условиях ползучести при высоких температурах, развитие межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания, существенное охрупчивание и повышение температуры вязкохрупкого разрушения, что связано с процессами радиационного упрочнения, развивающегося в материалах внутрикорпусных устройств реактора при длительной эксплуатации. Выяснив его природу, можно установить характерные причины охрупчивания и пути его подавления.

Ионное облучение, помимо явных преимуществ, часто имеет существенные недостатки – малую глубину поврежденного слоя, неравномерное распределение повреждений, которые усложняют анализ результатов. Решить эту проблему можно с помощью метода наноиндентирования (НИ), позволяющего исследовать механические свойства образцов в приповерхностной области [2], в частности, получить больше информации об образце, по сравнению с классическими методами, а также определить непосредственную упругую реакцию его поверхностного слоя.

Среди недостатков НИ – необходимость расшифровки и стандартизации. Вследствие сильных размерных эффектов механическое поведение твердых тел в нанобласти не удастся оценить простой экстраполяцией известных зависимостей из макро- или микрообластей. Здесь необходимы адекватные средства исследова-

дования и характеристики физико-механических свойств материалов в наномасштабе [3]. Известны несколько методов и подходов для получения данных при измерениях на небольших объемах материала [4, 5], но общепринятых определений, стандартов и алгоритмов нет.

Цель настоящей работы – исследовать корреляцию изменения механических свойств нержавеющей стали SS316 (0,06 mass% C; 0,67 Si; 1,77 Mn; 0,035 P; 0,015 S; 16,68 Cr; 12,01 Ni; 2,39 Mo; 0,01 Ti; ост. Fe) и эволюции ее микроструктуры после облучения пучками ионов аргона с энергией 1,4 MeV в интервале доз 0...25 dpa при 300 и 900 K.

Материалы и методы. Испытывали образцы размерами 10×10×0,15 mm после аустенитизирующего отжига при 1340 K в вакууме 10^{-4} Pa в течение 0,5 h (рис. 1). Их поверхность механически, а затем электролитически полировали, чтобы удалить дефекты.

Утоняли образцы до толщин, пригодных для электронно-микроскопических исследований, с помощью стандартного струйного электрополирования. Затем, перед облучением, их кратковременно отжигали при 1200 K в экспериментальной камере. Изменение микроструктуры облученных образцов исследовали на электронном микроскопе ЭМ-125. Облучали на электростатическом ускорителе “ЭСУ-2” [6] ионами аргона с энергией 1,4 MeV до доз $(0,04...10) \cdot 10^{16}$ cm⁻². Температуру облучения (300 и 900 K) контролировали хромель-алюмелевой термопарой.

С помощью программы SRIM 2008 [7] рассчитали профили распределения пробегов и повреждений аргона (рис. 2), используя модель Кинчина–Пиза при энергии смещения 40 eV для Fe, Cr и Ni. При дозе облучения $1 \cdot 10^{21}$ cm⁻² средняя расчетная повреждаемость по всей области торможения ионов ~ 25 dpa, максимальная концентрация аргона на глубине 600 nm составляет ~ 4 at. %.

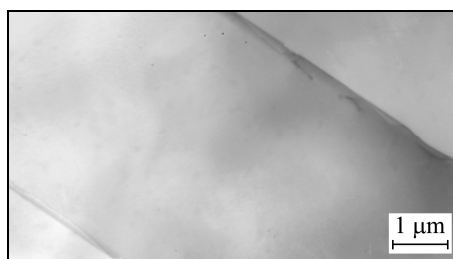
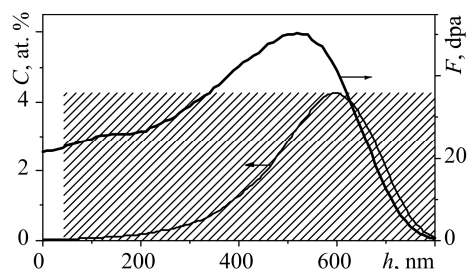


Рис. 1. Исходная структура стали SS316 после термической обработки при 1340 K, 0,5 h.

Fig. 1. Initial microstructure of SS316 stainless steel after heat treatment at 1340 K, 0.5 h.

Рис. 2. Расчетные профили пробегов и дефектов для ионов аргона с энергией 1,4 MeV, имплантированных до дозы $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻².

Fig. 2. Calculated profiles of tracks and defects for Ar⁺-ions with energy 1.4 MeV, implanted to the dose of $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻².



Ионный пучок расфокусировали, чтобы обеспечить однородный профиль по всему образцу. Скорость создания повреждений в максимуме профиля ~ $1 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Нанотвердость измеряли прибором Nanoindenter G200 (Agilent Technologies, Inc.), используя алмазную трехгранную пирамидку Берковича. Так избежали сведения четырех граней в одну точку, что свойственно инденторам Виккерса, и получили радиус закругления вершины менее 100 nm. Испытывали при постоянной скорости деформации в контакте $0,05$ s⁻¹. Отпечатки на каждом образце наносили на расстоянии 35 μm друг от друга. Как правило, делали по 10 измерений, затем результаты усредняли. Усредненное значение твердости необлученного образца ~ $(2,4 \pm 0,3)$ GPa.

Наиболее распространен для анализа данных при НИ метод Оливера и Фара, позволяющий находить твердость и модуль упругости образца без измерения размеров отпечатка прямыми методами [8]. При испытаниях использовали метод непрерывного контроля жесткости CSM (continuous stiffness measurement) с непрерывной записью кривой нагрузки и разгрузки [9]. На медленно меняющуюся испытательную нагрузку накладывали гармоническое возмущение $F = F_0 \sin \omega_0 t$ малой амплитуды и измеряли синхродетектором амплитуду и фазу смещения индентора на частоте ω_0 (обычно от единиц до десятков Hz). В результате такой модуляции на кривой внедрения индентора периодически появляются участки кратковременного снижения нагрузки, т.е. по результатам одного эксперимента получаем непрерывную зависимость твердости и модуля упругости образца от глубины внедрения индентора. При этом скорость деформации в контакте остается постоянной.

Результаты и обсуждение. Получены (рис. 3) экспериментально измеренные зависимости нанотвердости от глубины индентирования в стали до и после облучения ионами аргона с энергией 1,4 MeV при комнатной температуре. В связи с отклонением геометрии наконечника индентора от идеальной формы, а также наличием ряда эффектов, возникающих при взаимодействии индентора с поверхностью образцов, данные от поверхности до глубин ~ 100 nm недостоверны. Поэтому твердость на глубинах менее 100 nm не анализировали.

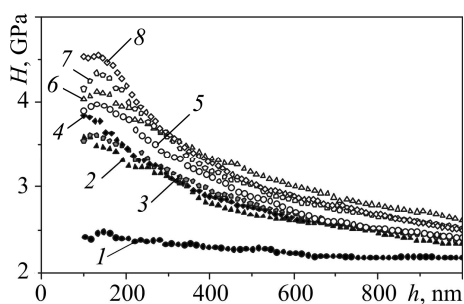


Рис. 3. Профили твердости в стали SS316 после облучения ионами аргона в интервале доз (dpa): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 0,7; 5 – 1; 6 – 2; 7 – 5; 8 – 10.

Fig. 3. Depth profiles of nanohardness of SS316 steel after Ar⁺-ions bombardement to doses (dpa): 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 0.7; 5 – 1; 6 – 2; 7 – 5; 8 – 10.

По сравнению с исходным материалом, облученные ионами аргона образцы демонстрируют прирост твердости 1...2 GPa в диапазоне доз 0,1...10 dpa, что свидетельствует о радиационном упрочнении стали. Ее максимум зафиксирован на глубинах 100...150 nm с последующим монотонным снижением с увеличением глубины индентирования. Отметим, что измеренные значения нанотвердости не отражают фактическую твердость стали на соответствующей глубине. Ее увеличение с уменьшением глубины введения индентора, характерное для методики НИ, связано с повышением напряжения, необходимого для пластической деформации в небольших объемах. Это проявление так называемого размерного эффекта (“indentation size effect” – ISE) [3], математическое описание которого, основанное на концепции геометрически необходимых дислокаций (concept of geometrically necessary dislocations), предложили Никс и Гао [10]. В этой модели профиль распределения твердости по глубине

$$H / H_0 = \sqrt{1 + h^* / h},$$

где H – измеренная твердость на глубине h ; H_0 – твердость на бесконечной глубине (т.е. макроскопическая); h^* – характерная длина, зависящая от свойств материала и формы наконечника индентора. Иногда радиационное упрочнение по ней оценивают, учитывая только размерный эффект (ISE) [11–15]. Однако при исследовании ионно облученных образцов необходимо также рассматривать эффект мягкой подложки (soft substrate effect (SSE)), а также эффекты, связанные с градиентом повреждений и имплантированной примеси (damage gradient effect

(DGE) и implanted-ion effect (ПЕ)), которые эта модель не учитывает.

Методологию учета эффекта мягкой подложки применительно к облученным ускоренными ионами материалам впервые предложили Касада и др. [16], рассматривая такой материал как систему с покрытием или как систему “упрочненный слой–подложка”. Они проанализировали данные об упрочнении модельного сплава на основе железа после облучения ионами Fe^+ , используя одновременно модель Никса–Гао и расширенную систему “пленка–подложка”. Установили, что вблизи некоторой критической глубины индентирования (h_c) на зависимости $H^2 = f(1/h)$ можно выделить участки, позволяющие трактовать твердость ионно облученных материалов как системы двух объемных материалов. Затем, чтобы извлечь данные о твердости облученной области, можно использовать модель Никса–Гао. Другими словами, модель Касады – это комбинация модели Никса–Гао для размерного эффекта и модели композитной твердости для SSE эффекта в необлученной области.

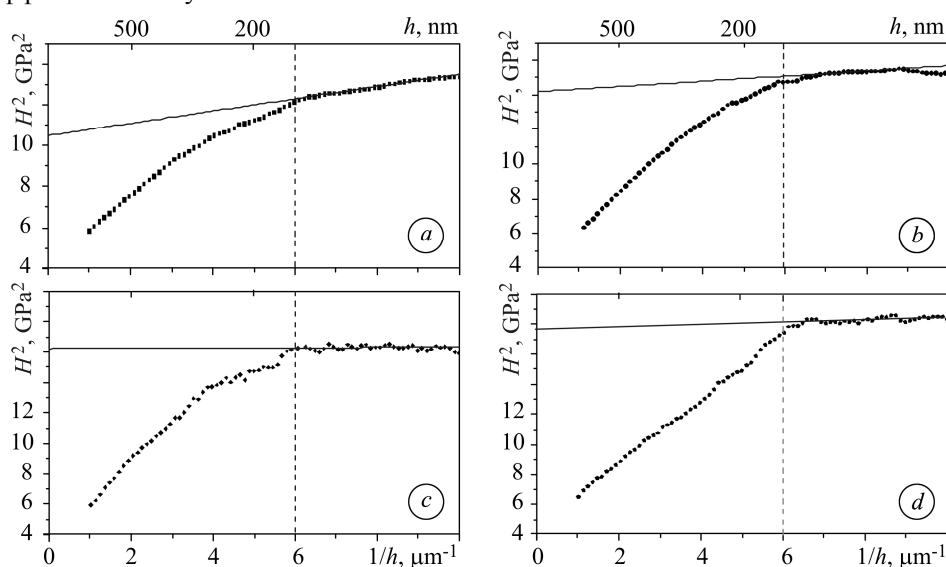


Рис. 4. Зависимости квадрата твердости от обратной глубины для образцов стали SS316, облученной ионами аргона до доз 0,1 (a); 1,0 (b); 2,0 (c) и 10,0 dpa (d) при комнатной температуре: a – $H_0 = 3,24$ GPa; b – 3,76; c – 4; d – 4,21.

Fig. 4. Dependences of the square of nanoindentation hardness (H^2) on the reciprocal of indentation depth ($1/h$) of the SS316 steel samples irradiated with Ar^+ -ions to doses of 0.1 (a); 1 (b); 2 (c) and 10 dpa (d) at room temperature: a – $H_0 = 3.24$ GPa; b – 3.76; c – 4; d – 4.21.

Твердость объемного материала H_0 можно найти, если перестроить экспериментально полученные профили твердости в координатах квадрат твердости–обратная глубина. Квадратный корень из значения, полученного при пересечении касательной к кривой $H^2 = f(1/h)$ с осью H^2 , дает искомую твердость H_0 . На зависимости $H^2 = f(1/h)$ для образцов, облученных ионами Ar (рис. 4), изменяется угол наклона касательной на глубине около $6 \mu\text{m}^{-1}$ ($h_c = 167$ nm), что связано с проявлением эффекта мягкой подложки [16]. При этом прослеживается почти линейная зависимость квадрата твердости от обратной глубины в диапазоне глубин от 100 до 167 nm. В этом промежутке линейно аппроксимировали данные методом наименьших квадратов и определили объемную твердость стали при различных дозах облучения. Граница между ISE и SSE (рис. 4), проходящая вблизи 167 nm, составляет около 1/5 глубины границы между областью внедрения аргона и неповрежденной подложкой (около 800 nm, см. рис. 2). Для разных материалов и условий облучения это соотношение изменяется от 1/3 до 1/7 [17].

Выявили (рис. 5), что нанотвердость стали увеличивается с ростом повреждающей дозы во всем исследованном интервале доз облучения. Наиболее резко – в диапазоне низких доз с постепенным выходом на квазинасыщение при высоких флюенсах. Для флюенса 0,5 дпа характерно упрочнение на ~ 1,3 GPa или более чем на 50%. Повреждающей дозе 10 дпа соответствует ~ 75% упрочнение. Аппроксимация полученных значений твердости степенной функцией $H = H_c + A \cdot (F)^p$ дает хорошее совпадение с экспериментальными данными при $H_c = 2,5$ GPa,

$A = 1,18$ и $p = 0,17$.

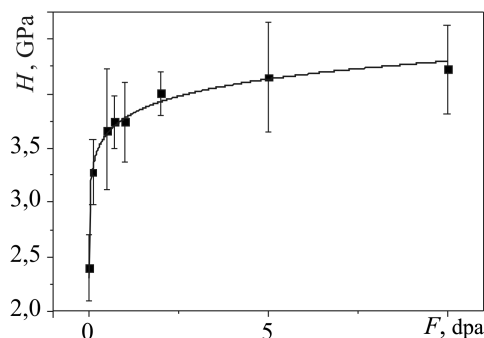


Рис. 5. Зависимость твердости стали от дозы облучения при комнатной температуре.

Fig. 5. Dependence of nanohardness on irradiation dose at room temperature.

Приведенная дозовая зависимость нанотвердости качественно совпадает с известной [18] при облучении стали SS316LN ионами железа с энергией 3,5 MeV. Отклонения в абсолютных ее значениях можно объяснить небольшими различиями составов сталей и температурных режимов облучения, которые существенно влияют на динамику образования и развития дефектной структуры, индуцированной ионной бомбардировкой. Следует отметить, что значения H_0 , полученные их аппроксимацией на стадии ISE, не учитывают возмож-

ного влияния градиента повреждений DGE и имплантированной примеси ПЕ, что несколько искажает рассчитанные значения объемной твердости облученного материала для исследуемого интервала доз. Обсуждены [19] варианты описания этих эффектов с помощью численных методов.

В общем случае упрочнение материалов при облучении – следствие образования микропустот, преципитатов, дислокационных петель и других дефектов, затрудняющих движение дислокаций [20]. Степень влияния радиационных повреждений на упрочнение зависит от вида, размера, пространственного распределения и подвижности этих дефектов, а те в свою очередь – от дозы и температуры имплантации [21]. Полученные результаты указывают на образование дислокационных петель примерно одинаковой плотности для всех доз при комнатной температуре облучения (рис. 6). Структура эволюционирует от “черных точек” к петлям (диаметр ~ 15 nm) и далее – к комплексной структуре, образованной переплетениями дислокаций.

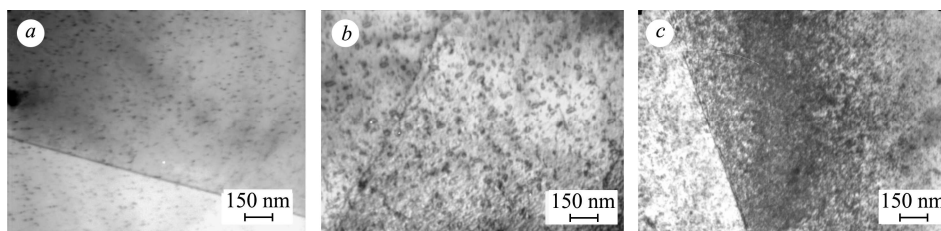


Рис. 6. Микроструктура стали SS316 после облучения ионами аргона с энергией 1,4 MeV до доз 0,3 (a), 1 (b) и 5 дпа (c) при комнатной температуре.

Fig. 6. Microstructure of SS316 steel after irradiation with 1.4 MeV Ar^+ -ions to a dose of 0.3 (a), 1 (b), and 5 dpa (c) at room temperature.

Таким образом (рис. 5 и 6), наибольший относительный прирост нанотвердости обусловлен образованием мелких дефектных кластеров. При их дальнейшей эволюции в петли и “клубки” дислокаций этот эффект выражен слабее. Следова-

тельно, при низкотемпературном облучении на упрочнение металлов влияют изолированные точечные дефекты и их небольшие скопления (кластеры). При высокотемпературном их роль уменьшается. Здесь на механические свойства материалов существенно воздействуют процессы образования, эволюции несовершенных и совершенных петель и создания дислокационной сетки; зарождения пор и газовых пузырьков и их эволюции; локального и объемного изменения химического состава материала вследствие ядерных реакций и имплантации. Каждый тип радиационных дефектов обуславливает разную степень упрочнения. Построили (рис. 7) зависимости квадрата твердости от обратной глубины индентирования для образцов, облученных ионами аргона до дозы 25 дпа. При комнатной температуре наблюдается переплетение дислокаций, а при 900 К формируются пузырьки со средним диаметром 20 нм и плотностью $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При повышении температуры облучения до 900 К радиационно-индуцированное упрочнение в 1,3 раза меньше, нежели при комнатной (4,6 и 3,71 GPa, соответственно), что подтверждает несущественное влияние пузырьковой структуры на упрочнение стали.

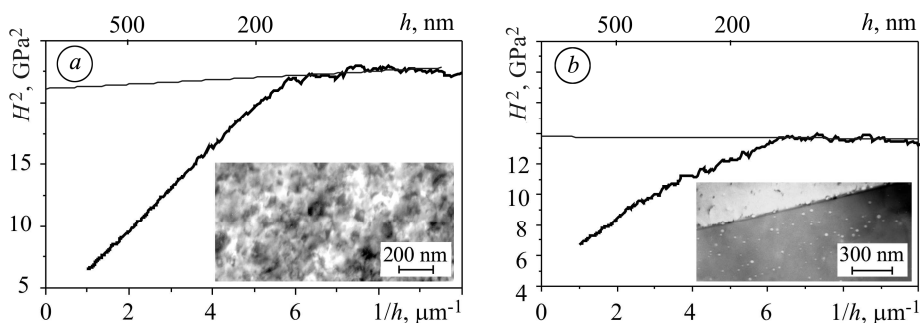


Рис. 7. Зависимости квадрата твердости от обратной глубины для образцов стали SS316, облученной ионами аргона с энергией 1,4 MeV до средней дозы 25 дпа при комнатной температуре (а, $H_0 = 4,6 \text{ GPa}$) и 900 К (b, $H_0 = 3,71 \text{ GPa}$), а также ее структура после облучения.

Fig. 7. Dependence of the square of nanoindentation hardness (H^2) on the reciprocal of indentation depth ($1/h$) of the samples irradiated with 1.4 MeV Ar^+ -ions to a dose of 25 dpa at 300 K (a, $H_0 = 4.6 \text{ GPa}$) and 900 K (b, $H_0 = 3.71 \text{ GPa}$), and also steel microstructure after irradiation.

ВЫВОДЫ

Методами наноиндентирования и электронной микроскопии исследованы упрочнение нержавеющей стали SS316 и эволюция ее микроструктуры после облучения ионами аргона с энергией 1,4 MeV в интервале доз 0...25 дпа при 300 и 900 К. С помощью эмпирических моделей, учитывающих размерный эффект и так называемый эффект мягкой подложки, определена объемная твердость стали. Ионно-индуцированное упрочнение составляет $2,0 \pm 0,3 \text{ GPa}$ и выходит на квазинасыщение при дозе 2 дпа. Обнаружена корреляция между эволюцией микроструктуры и изменением твердости облученного слоя стали. Показано, что закрепление дислокаций, приводящее к упрочнению стали, более эффективно на дислокационных петлях диаметром до 15 нм, по сравнению с газовыми пузырьками.

РЕЗЮМЕ. Вивчена кореляція радіаційно-індукованого зміцнення нержавної сталі SS316 і еволюції її микроструктури під час опромінення іонами аргону з енергією 1,4 MeV в інтервалі доз 0...25 дпа (зсувів на атом) при 300 і 900 К. Виявлено, що зміцнення за таких доз досягає 75% і виходить на насичення при 2 дпа. Найбільший внесок у зміцнення вносять кластери дефектів і дислокаційні петлі з діаметром менше 15 нм.

SUMMARY. The correlation between radiation-induced hardening and microstructure evolution in SS316 stainless steel irradiated with 1.4 MeV Ar^+ -ions in the dose range of 0...25 dpa at 300 and 900 K is studied. It is established that the hardening at the specified damaging doses

reaches 75% and tends to saturation at 2 dpa. Defect clusters and dislocation loops with sizes less than 15 nm make the main contribution to irradiation hardening.

1. Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. – К.: Наук. думка, 2006. – 376 с.
2. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
3. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъемках, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) // Физика твердого тела. – 2008. – **50**, вып. 12. – С. 2113–2143.
4. Головин Ю., Самодуров А., Шиндяпин В. Наноиндентирование – универсальный подход к характеризации механических свойств материалов в наномасштабе // Наноиндустрия. – 2009. – Т. 3. – С. 2–5.
5. Springer handbook of nanotechnology / Ed. B. Bhushan. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 1916 p.
6. Features of retention and release of deuterium out of radiation-induced damages in steels / G. D. Tolstolutskaia, V. V. Ruzhyskiy, S. A. Karpov, I. E. Kopanets // Problems of atomic science and technology. Ser. Physics of Radiation Damages and Effects in Solids. – 2009. – № 4–1 (62). – P. 29–41.
7. <http://www.srim.org/>
8. Oliver W. C. and Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – **7**, № 6. – P. 1564–1583.
9. Oliver W. and Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. – 2004. – **19**, № 1. – P. 3–20.
10. Nix W. D. and Gao H. Indentation size effect in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity // J. Mech. Phys. Solids. – 1998. – **46**, № 3. – P. 411–425.
11. Pharr G. M., Herbert E. G., and Gao H. The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations // Annu. Rev. Mater. Res. – 2010. – № 40. – P. 271–292.
12. Evaluation of irradiation hardening of proton irradiated stainless steels by nanoindentation / K. Yabuuchi, Y. Kuribayashi, S. Nogami, R. Kasada, A. Hasegawa // J. Nucl. Mater. – 2014. – **446**. – P. 142–147.
13. Nanoindentation on V–4Ti alloy irradiated by H and He ions / Y. Yang, C. Zhang, Y. Meng, J. Liu, J. Gou, Y. Xian, Y. Song // J. Nucl. Mater. – 2015. – **459**. – P. 1–4.
14. Nanoindentation hardness and its extrapolation to bulk-equivalent hardness of F82H steels after single- and dual-ion beam irradiation / Y. Takayama, R. Kasada, Y. Sakamoto, K. Yabuuchi, A. Kimura, M. Ando, D. Hamaguchi, H. Tanigawa // J. Nucl. Mater. – 2013. – **442**. – P. S23–S27.
15. Kato H., Ando M., and Kohyama A. Radiation and helium effects on microstructures nanoindentation properties and deformation behavior in ferrous alloys // J. Nucl. Mater. – 2003. – **323**. – P. 251–262.
16. A new approach to evaluate irradiation hardening of ion-irradiated ferritic alloys by nanoindentation techniques / R. Kasada, Y. Takayama, K. Yabuuchi, A. Kimura // Fusion Eng. and Design. – 2011. – **86**. – P. 2658–2661.
17. Nanostructure variations and their effects on mechanical strength of Ni–17Mo–7Cr alloy under xenon ion irradiation / H. F. Huang, D. H. Li, J. J. Li, R. D. Liu, G. H. Lei // Mater. Transact. – 2014. – **55**. – P. 1243–1247.
18. Helium and hydrogen induced hardening in 316LN stainless steel / J. D. Hunn, E. H. Lee, T. S. Byun, L. K. Mansur // J. Nucl. Mater. – 2000. – **282**. – P. 131–136.
19. Shin C., Jin H., and Kim M.-W. Evaluation of the depth-dependent yield strength of a nanoindented ion-irradiated Fe–Cr model alloy by using a finite element modeling // J. Nucl. Mater. – 2009. – **392**. – P. 476–481.
20. Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение / Под ред. А. М. Паршина, И. М. Неклюдова, Н. В. Камышанченко. – Москва; С.-Петербург; Белгород: Изд-во БГУ, 1998. – 378 с.
21. Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle / G. S. Was, J. T. Busby, T. Allen, E. A. Kenik, A. Jenssen, S. M. Brummer, J. Gan, A. D. Edwards, P. M. Scott, P. L. Andresen // J. of Nuclear Materials. – 2002. – **300**. – P. 198–216.

Получено 10.05.2016