

جداسازی اتمهای تشکیل دهنده آلیاژ فولاد ضد زنگ آستنیتیک با تابش الکترون *

اکرم انسادات حسینی

مرکز تحقیقات هسته‌ای

سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

در این کار جداسازی عناصر تشکیل دهنده آلیاژ فولاد ضد زنگ Fe-20 Cr-25Ni-Nb در نزدیکی حفره‌های داخلی نقصهای کریستالی از جمله مرز دانه‌ها مطالعه شده است. این بررسی از طریق اندرکنش بین نقصهای کریستالی نقطه‌ای و اتمهای حل شونده در آلیاژ فولاد ضد زنگ و چند آلیاژ مدل آن صورت گرفته است. پرتودهی قابل مشاهده (in situ) توسط الکترون بوسیله میکروسکوپ الکترونی با ولتاژ بالا که اجازه بررسی سریع متغیرهایی چون درجه حرارت و ترکیب شیمیایی آلیاژ و دز (dose) پرتوها را می‌دهد انجام گرفته است. محل پرتودهی مرز مشترک بین دانه‌های کریستالی بوده است. انرژی الکترون‌ها برابر ۱ MeV و میزان دز آن برابر 2×10^{-3} dpas⁻¹ جابجایی هراتم در ثانیه (displacement per atom per second) و درجه حرارت نمونه‌ها بین ۳۵۰ °C تا ۶۰۰ °C متغیر بود. نتایج بدست آمده از آنالیز شیمیایی میکرونی در دو طرف مرز مشترک بین دانه‌ها یعنی در محل‌های پرتودهی نشان می‌دهد که پدیده جداسازی اتمی ناشی از پرتودهی (RIS) در تمام درجه حرارتها با بیشترین شدت در ۴۵۰ °C روی داده است. بکمک روش‌های EDX و STEM منحنی ترکیب شیمیایی آلیاژها در محل‌های پرتودهی بدست آورده شد که نشان دهنده خالی شدن عنصر کرم و آهن و مولیبدن و افزایش نیکل در محل پرتودهی بوده است. نتایج فوق نشان دهنده آن است که مرز دانه‌ها بعنوان حفره ترجیحی برای نقصهای کریستالی ایجاد شده ناشی از بمباران عمل کرده است.

* قسمتی از کار تحقیقی فوق در دانشگاه برمنینگهام کشور انگلستان انجام شده است.

مقدمه

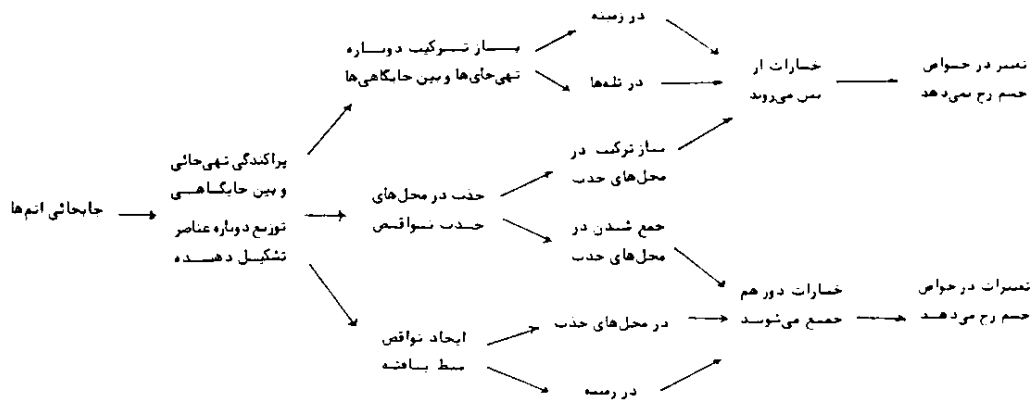
علم در اثر کنجکاو بی‌شرد می‌کند اما رشد مواردی مثل مطالعات مربوط به خسارات وارده ناشی از پرتوها در اثر نیاز تکنولوژیکی است. این مطالعات معمولاً "دو هدف اصلی را دنبال می‌کنند: ۱- مشخص کردن و طبقه‌بندی اثرات مربوط به پرتوها و ۲- بمباران اجسام به عنوان وسیله‌ای برای بررسی رفتار مواد. انگیزه این کار جواب به سئوالات علمی و رفع نیازهای فنی است. سئوالاتی در مورد پایه و اصول علمی اثرات ناشی از پرتودهی و چگونگی و یا مکانیسم تولید نقص‌های کریستالی و اینکه آیا می‌توانیم موادی برای ساختار راکتورهای از نوع شکافت و گداخت طراحی کنیم که در مقابل پرتودهی مقاوم باشند؟

درک اثرات مربوط به پرتودهی اجسام با نوترون و ذرات باردار پرانرژی در این میان از اهمیت بیشتری برخوردار است. زیرا اینگونه پرتوها می‌توانند ایجاد اتمهای جابجا شده در شبکه کریستالی و در نتیجه تولید نقص‌های تهی-جائی (vacancy) و اتمهای میان شبکه‌ای (interstitial) را بکنند. اینگونه نقائص نقطه‌ای (point defects) معمولاً در اثر حرارت می‌توانند حرکت کرده و جای خود را به وسیله پرش با اتمهای همسایه عوض کنند. پرتودهی روی اجسام سه اثر می‌تواند بگذارد:

۱- تولید خسارت ۱- پویایی واقعه و ایجاد نقائص کریستالی ۳- تغییر خواص. یک ذره پرانرژی در موقع برخورد با جسم می‌تواند انرژی لازم جهت تغییر مکان اتمها (انرژی آستانه) را به آن بدهد که نتیجه‌ای در جابجائی‌های زنجیره‌ای اتم‌های ثانویه دارد. در این مرحله ناحیه‌ای غنی از نقائص کریستالی در محل پرتودهی بوجود می‌آید. اینگونه نقائص نقطه‌ای از پتانسیل بالقوه‌ای

(شکل ۱) برخوردار هستند یعنی هم می‌توانند در خواص جسم تغییراتی بوجود آورند و هم می‌توانند بدون اثر باشند (۱). از جمله مهمترین تغییراتی که اینگونه نقائص نقطه‌ای (تهی جای و بین جایگاهی) می‌توانند بوجود آورند تغییر ترکیب شیمیایی موضعی بوسیله جابجائی اتمهای از یک نوع توسط جریانی از نقائص نقطه‌ای می‌باشد. نتیجه این جابجا شدن اتمها امکان ایجاد رسوب و در نتیجه بوجود آمدن فاز جدید در جسم است که دارای خواص کلا "متفاوت با میزبان می‌باشد. اگر مقدار زیادی تهی جای در کنار یکدیگر جمع شوند ایجاد فضای میان خالی (cavity) می‌کنند که منجر به باد کردن و تورم (swelling) ماده می‌گردد. درصد تورم حدود ۳۰٪ و یا بیشتر ممکن است در آلیاژ فولاد ضد زنگ در اثر پرتو بوجود آید. اگر اینگونه فضاهای خالی که در داخل آنها حبابهای گاز مثل هلیوم جمع شده باشد در مرز مشترک دو دانه کریستالی واقع شوند منجر به شکنندگی آلیاژ می‌گردند. خزش (creep) ناشی از پرتو نیز در آلیاژها در اثر بمباران با ذرات پرانرژی می‌تواند ایجاد گردد که در نهایت شکل جسم را تغییر می‌دهد. بنابراین برای طراحی آلیاژهایی که در ساختار راکتورهای گداخت (fusion) و شکافت (fission) بکار می‌روند باید توجه کافی در مورد شکنندگی و خزش آلیاژ بعد از پرتودهی بمدت طولانی نمود و با تغییرات جزئی در ترکیب شیمیایی آلیاژ آنها را در مقابل این اثرات مقاوم ساخت.

دو فرآیند افزایش نفوذپذیری در اثر پرتودهی (radiation enhanced diffusion) یا باختصار (RED) و جدائی اتمها در اثر بمباران (radiation induced segregation) یا باختصار (RIS) از جمله مهمترین رخدادهایی هستند که در طول پرتودهی روی حضور و توزیع فازهای مختلف در ساختارهای میکرونی آلیاژها تاثیر



شکل ۱- نمایش نابودی احتمالی نقائص نقطه‌ای تولید شده به وسیله پرتو دهی

پرتو دهی که نتیجه در هم کشیده شدن اتمها به طرف چاهکها (sinks) را به همراه دارد در مقابل تغییرات دانسیته نقص تهی‌جای مطرح ساخت (عکس پدیده کرکندال در دیفیوژن). مطالعات بعدی توسط اوگاموتو و ایدریش (۲) علاوه بر تائید تئوری آنتونی افزایش حرکت اتمها را در اثر تغییرات دانسیته میان شبکه‌ها (interstitials) هم بحساب آورد.

مرحله جداسازی (segregation process) بیماران یا ذرات پرتو دهی اتم‌های جسم جامد را تا حد برد ذرات پرتو دهی جابجا می‌کند. در درجه حرارت‌های بالا نقائص نقطه‌ای شبکه کریستالی متحرک بوده و با بهم پیوستن یا جذب در چاهکهای نواقص نقطه‌ای از بین می‌روند. مهمترین چاهکها عبارتند از مرز مشترک دانه‌های کریستالی جابجائی‌ها، سطوح آزاد و حفره‌ها (voids). در صورت تولید و یا از بین رفتن و یا هر دو اگر

می‌گذراند. در RED افزایش حرکت نواقص نقطه‌ای در حین پرتو دهی، رسیدن به تعادل ترمو-دینامیکی را شتاب می‌دهد در حالیکه این تعادل ممکن است توسط نفوذ پذیری حرارتی در مدت زمانی منطقی ایجاد نشود لیکن فرایند RIS تمایل دارد که سیستم را در یک حد موضعی به طرف عدم تعادل ترمودینامیکی هدایت کند و این کار را توسط جریان‌های از اتمها که منتبئی به خالی شدن عنصری خاص از یک محل و جمع شدن آن در محلی دیگر شود می‌کند. هر دو فرایند در حین بیماران وجود داشته مسابقدای بین خود می‌گذراند.

بعد از کشف (void swelling) بیشتر کارهای تحقیقاتی در زمینه شناسائی حفره‌ها و جابجائی‌های حلقه‌ای شکل (dislocations loops) و بقیه ساختارهای میکرونی که در اثر پرتو دهی بوجود می‌آید متمرکز گردید تا اینکه در سال ۱۹۷۱ پدیده RIS توسط آنتونی (۲) گزارش شد. نظریه آنتونی افزایش سرعت حرکت عنصر سریعتر نفوذ کننده را در هنگام

دانسیته نقائص نقطه‌ای در فضا غیر همگن شوند. جریانی از نقائص تولید می‌شود. بقاء و تداوم این جریان نیاز به حرکت اتمها دارد. چون اگر یک تهی‌جای و یا نابجائی بخواهد حرکت کند به اجبار باید جای خود را با اتم همسایه عوض کند بدین ترتیب اتم همسایه هم حرکت می‌کند، منتهی در خلاف جهت تهی‌جائی ولی هم‌جهت با میان شبکه‌ای. همچنین در صورتی که اتم میان شبکه‌ای از نظر اندازه با اتم حل‌کننده برابر باشد آن را از جایش کنده و خود جای آن می‌نشیند (interstitialcy mechanism). برای رخداد پدیده RIS دو شرط اصلی لازم است:

- ۱- تشکیل مزدوج‌هایی از اتمها و نقائص نقطه‌ای (solute - point defect complexes)
- ۲- جریانی از نقائص نقطه‌ای به داخل و یا خارج از یک فضای مشخص که متناسب با گذشت زمان تداوم یابد. همراهی این دو شرط تغییرات غلظت یک عنصر و یا عناصر مختلف را در حد معینی باعث می‌شود (۲). شرایط برقراری جریانی از نقائص نقطه‌ای را به صورت ریاضی می‌توان به شکل زیر نوشت:

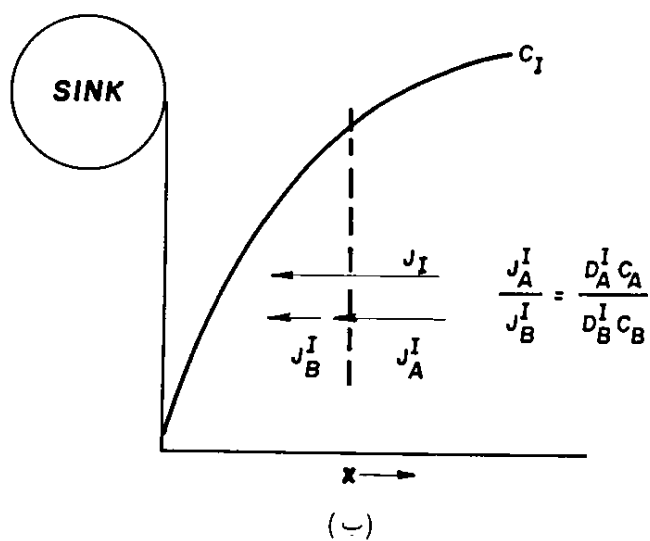
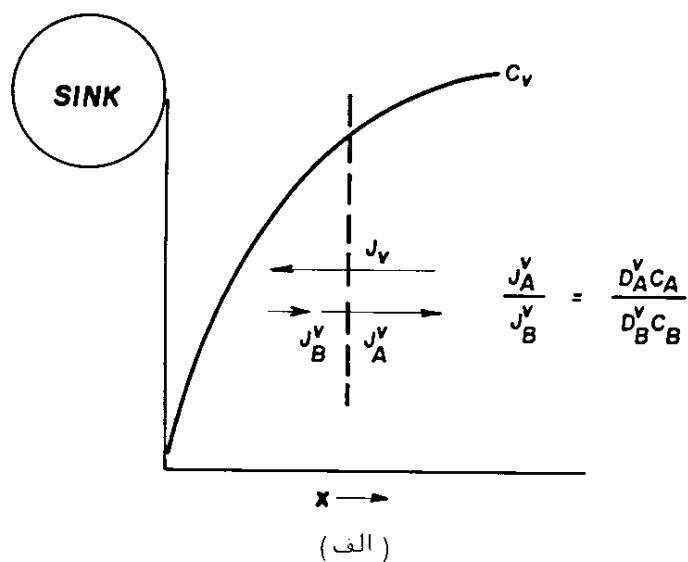
$$(\phi_s J_d \cdot ds) dt = I_d dt \neq 0$$

جائی که J_d برابر است با فلاکس نقائص نقطه‌ای نوع d و ds جزئی از سطح یک مسیر سرپیسته S می‌باشد. حاصلضرب عددی $J_d \cdot ds$ در نتیجه برابر کل فلاکس نقص نوع d است که از مقطع واحد سطح وارد ناحیه می‌شد.

عکس اثر کرکندال در دیفیوژن

کرکندال (۵۰۴) نشان داد که گرم کردن یک کوپل دیفیوژن دو عنصری (مس و برنج) مرز اصلی

بین دو فلز را (سیم تنگستن) به نسبت انتهای دو سر نمونه حرکت می‌دهد اثر مذکور نشان می‌دهد که در درجه حرارت‌های بالا رونده در جائی که تغییرات ترکیب شیمیائی وجود دارد جریانی از نقائص کریستالی بوجود می‌آید. با همان منطق اگر یک آلیاژ را در حین بمباران با ذرات پراورزی در درجه حرارت بالا فرض کنیم افزایش دانسیته نقائص نقطه‌ای که در اثر پرتودهی بوجود می‌آید می‌تواند جریانی از اتم‌های تشکیل دهنده آلیاژ را بوجود آورد. شکل ۲ موقعیت تغییرات دانسیته تهی‌جای‌ها و میان شبکه‌ای‌ها را در نزدیکی یک چاهک نقصه‌ای نقطه‌ای در یک آلیاژ دو عنصری نشان می‌دهد. تغییرات دانسیته تهی‌جای‌ها ایجاد جریانی از تهی‌جای‌ها را بطرف محل چاهک باعث می‌شود. (JV) این جریان به نوبه خود ایجاد جریانی هم‌اندازه از اتمها را در خلاف جهت حرکت تهی‌جای‌ها می‌کند و میان شبکه‌ای‌ها را در نزدیکی یک چاهک نقصه‌ای نقطه‌ای در یک آلیاژ دو عنصری نشان می‌دهد. تغییرات دانسیته تهی‌جای‌ها ایجاد جریانی از تهی‌جائی را بطرف محل چاهک می‌کند. (JV) این جریان به نوبه خود جریانی هم‌اندازه از اتمها را در خلاف جهت حرکت تهی‌جای‌ها ایجاد می‌کند (JA+JB). مطابق شکل ۲- الف، چون JA و JB حمل و نقل اتم‌های A و B را به نسبت غلظت‌های اتمی موضعی یعنی CA و CB و ضریب نفوذ آنها یعنی DB و DA به عبده دارند اگر $DA = DB$ ترکیب شیمیائی آلیاژ در اطراف چاهک تغییر نمی‌کند ولی اگر $DA \neq DB$ باشد جریان اتم تندتر نفوذکننده به طرف دور از چاهک بیشتر از درصد آن عنصر در آلیاژ می‌شود. در نتیجه مکانیسم عکس اثر کرکندال ایجاد شده توسط تهی‌جای‌های خالی همیشه ایجاد خالی شدن اتم تندتر نفوذکننده



شکل ۲- نمایش اثر گرکندال بوجود آمده از طریق:
 الف- شارتهی جائی (vacancy flux)
 ب- شاربین جایگاهی (interstitial flux).

انرژی بستگی بین جهت جداسازی اتم‌ها و اندازه اتم‌ها نشان داده شد و سپس توسط آزمایش‌های فراوان ثابت گردید. بر طبق این اثرات اتم‌های بزرگتر در آلیاژ اغلب از محل چاهکها (sinks) مهاجرت می‌کنند در حالی که اتمهای کوچکتر در نزدیکی چاهکها جمع می‌شوند.

اثر درجه حرارت روی RIS

این اثر توسط رن و همکاران (۷) در سال ۱۹۷۹ به اثبات رسید. بر طبق این اثر در درجه حرارت‌های پائین جدا شدن اتمها کم است زیرا تهی‌جای‌ها حرکت آرامی دارند در نتیجه تهی‌جای‌های زیادی که در نتیجه بمباران بوجود آمده است تقریباً "ساکن" بوده و در نتیجه بهم پیوستن با میان شبکه‌های اتمی از بین می‌روند. نتیجتاً "جریان اتم‌ها به طرف محل چاهکها کم است و جداسازی اتمی کمتری روی می‌دهد. در درجه حرارت‌های خیلی بالا حرکت تهی‌جای‌ها و میان شبکه‌های خیلی سریع بوده باعث حرکت سریع اتم‌ها و در نتیجه برگشت اتم‌ها (back diffusion) و سرعت زیاد دوباره بهم اتصالی نقص‌های نقطه‌ای می‌شود. به همین جهت مجدداً "جداسازی اتم‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین بالاترین مقدار جداسازی اتم‌ها در درجه حرارت‌های متوسط اتفاق می‌افتد یعنی در جایی که سرعت دوباره اتصالی تهی‌جای‌ها و میان شبکه‌های اتمی به پائین‌ترین حد خود می‌رسند (شکل ۳).

روش آزمایش

در این پژوهش پنج نوع آلیاژ فولاد ضد زنگ در فاز آستنیتیک مورد مطالعه قرار گرفته است. این آلیاژها عبارتند از آلیاژ A که نوع تجارتي آلیاژ Fe-20Cr-25Ni-Nb است که برای ساختن

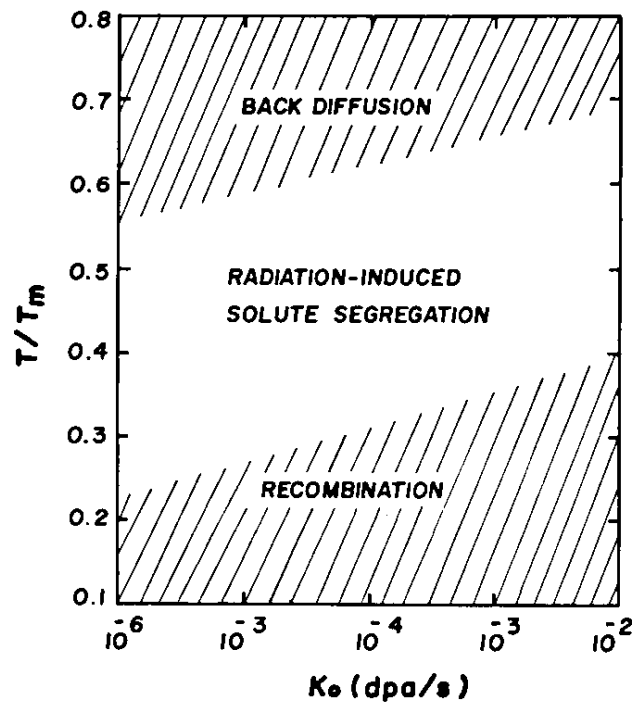
را در نزدیک چاهک باعث می‌شود. جریانی از میان شبکه‌های اتمی نیز به نوبه خود جریانی از اتم‌ها ایجاد می‌کند. در شکل ب - ۲ چون همیشه جریان میان شبکه‌های اتمی و جریانی وابسته‌اش در یک جهت هستند هر اختلاف بین ضریب نفوذ اتم‌های A و B منجر به حمل و نقل ترجیحی عنصر سریعتر نفوذ - کننده به طرف چاهک می‌شود.

مزدوج‌های اتم - نقص نقطه‌ای (defect-solute complexes)

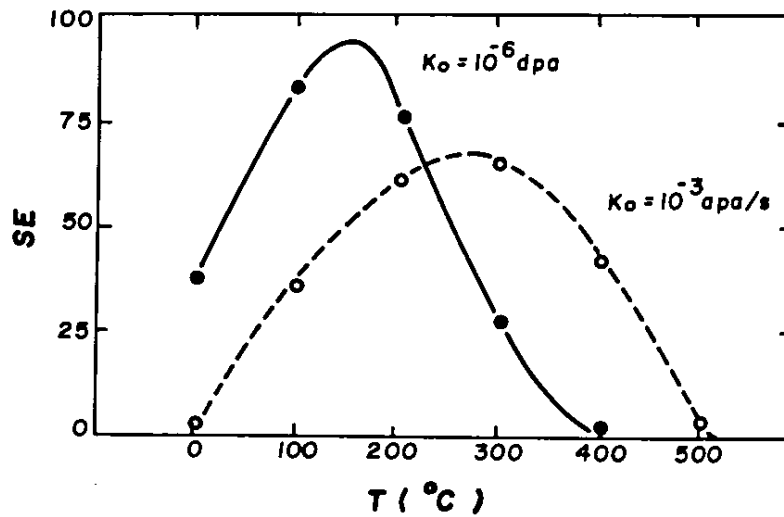
اگر اتمهای حل شونده با تهی‌جای‌ها یا میان شبکه‌های اتمی اندرکنشها داشته باشند به نحوی که مزدوج‌هایی از نوع solute-defect تشکیل شود این مزدوج‌ها نیز می‌توانند علاوه بر عکس اثر کر - کندال موجب جداسازی اتم‌ها شوند. این مزدوجها وقتی موثرند که متحرک باشند و شرط تحرک آنها برقراری رابطه مقابل است $EM > EM^d + EB^d$ در رابطه فوق EM^d و EB^d به ترتیب انرژی بستگی مزدوج اتم نقص، انرژی مهاجرت نقص و انرژی مهاجرت مزدوج را نشان می‌دهند. محاسبات نشان می‌دهد که انرژی بستگی بزرگتر از 0.2 eV برای مزدوجهای متحرک مورد نیاز است تا بتوانند مقدار جداسازی اتمی زیادی بوجود آورند. انرژی بستگی در حد فوق در مورد مزدوجهای اتم - تهی - جای کم دیده شده است در حالی که در مورد مزدوجهای اتم میان شبکه‌های انرژی‌های در حد بزرگتر از 0.05 eV هم به تعداد زیاد گزارش شده است. این گونه مزدوجها در مورد اتم‌های کوچکتر در آلیاژ پایدارتر هستند تا در مورد اتم‌های بزرگتر.

اثر اندازه اتم‌ها روی RIS

اولین بار توسط اوکاموتو و ایدریش (۶۳) در سال ۱۹۷۴ حین بمباران آلیاژ Fe-Ni-Cr با ذرات پر



(الف)



(ب)

شکل ۳ (الف-ب) - اثر درجه حرارت و سرعت ایجاد خسارت روی مقدار جدائی اتمی .
الف- تلفیق اثر درجه حرارت و سرعت ایجاد خسارت (dose rate) ب- مقایسه سرعت‌های
مختلف ایجاد خسارت (K_0) و درجه حرارتی که در آن بیشترین مقدار جدائی اتمی روی می‌دهد .

ا. س. حسینی. جداسازی اتمهای آلیاژ فولاد ضد زنگ آستنیتیک.

سنباده سائیده شدند. برای یافتن فاز دلخواه در آلیاژها (آستنیتیک) و از بین رفتن جابجایی‌هایی که در اثر کار کردن با نمونه‌ها در آنها ایجاد شده بودند آنها را در کوره‌ای که دارای محفظه خلاء بود در درجه حرارت 935°C درجه برای یکساعت قرار دادیم. سپس نمونه‌هایی از هر ۵ نوع آلیاژ را صیقل الکتریکی داده تا ضمن نازک شدن (به نحوی که الکترون را از خود عبور دهند) سطحی صیقلی نیز پیدا کنند. بعد از حرارت دیدن ساختار میکرونی تمام آلیاژها توسط میکروسکپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان دهنده ساختارهایی خالی از جابجایی‌های کریستالی بود. شکل ۴ نشان - دهنده ساختار میکرونی آلیاژ B است. همانطور که مشاهده می‌شود ساختار میکرونی این آلیاژ بعد از حرارت دیدن خالی از هر گونه جابجایی و دارای

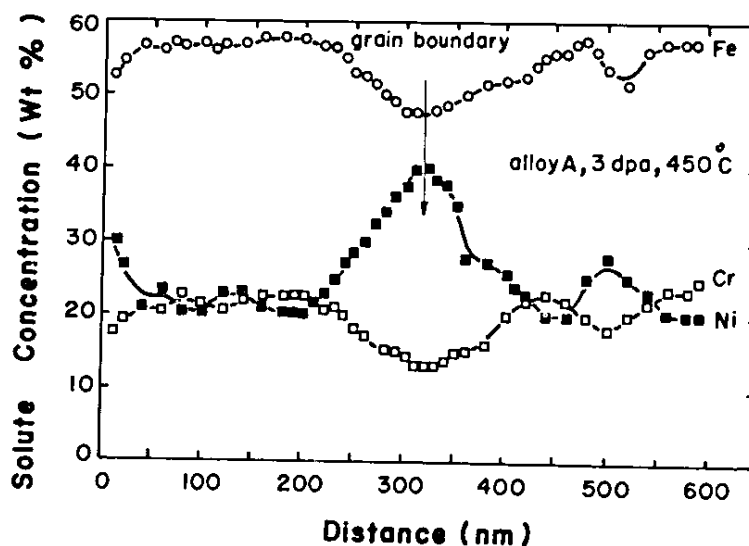
میله‌های سوخت راکتورهای پیشرفته با خنک‌کننده گازی (advanced gas cooled) مورد استفاده قرار می‌گیرد، آلیاژ B (Fe-20Cr-25Ni)، آلیاژ D (Fe-20Cr-25Ni-1Nb)، آلیاژ C (20Cr-25Ni-1Nb) و آلیاژ E (Fe-20Cr-25Ni-25Ni-Nb-Si) هدف از انجام این کار بررسی استعداد هر یک از آلیاژها در مقابل خوردگی مرز مشترک دانه‌ها در هنگام پرتودهی در حرارت‌های بالا می‌باشد. در ابتدا هر ۵ نوع آلیاژ برای ساختن نمونه‌های کوچک به قطر ۳ میلی‌متر مناسب برای قرار دادن در میکروسکوپ الکترونی مورد شده تا ضخامت دلخواه را برای انجام عمل صیقل الکتریکی پیدا کنند. سپس توسط ماشین جرقه‌زن (spark machine)، دیسک‌هایی به قطر ۳ میلی‌متر از نمونه‌ها بیرون آورده و توسط



شکل ۴- ساختار میکرونی آلیاژ B بعد از درمان حرارتی.

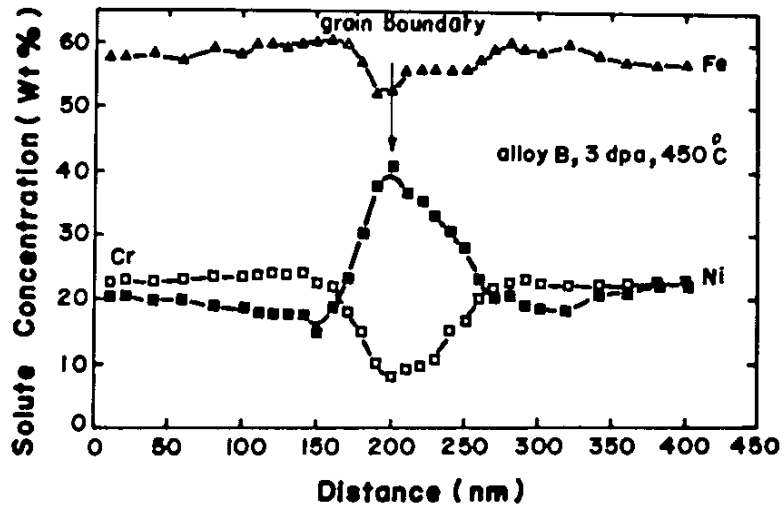
ترتیب، که بیم فشرده الکترون را هر 20 nm به 20 nm در محل بمباران متوقف می‌کنیم. همچنین پرتوهای حاصله از برخورد الکترون با اتم‌های آلیاژ بوسیله آشکارساز شمارش شده و توسط روش (energy dispersive X-ray) EDX به هر عنصر را بدست می‌آید و بعد از تصحیحاتی که در این زمینه (ZAF corrections) لازم است و با استفاده از یک برنامه کامپیوتری درصد اتمی مربوط به هر عنصر را در هر نقطه بدست می‌آوریم. بدین ترتیب درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده آلیاژ را در نقاطی به فاصله 20 nm در دو طرف مرز مشترک دانه‌ها بدست آورده و منحنی تغییرات غلظت هر یک از عناصر تشکیل دهنده آلیاژ را رسم می‌کنیم. شکل ۵، ۵، ۶، ۷، ۸ (الف و ب) و ۹ (الف و ب) مثال‌هایی از مقایسه نتایج میکروآنالیز شیمیایی در محل پرتودهی که مرز مشترک دانه‌های

مرزهای مشترک بین دانه‌ای و در کل مناسب برای بمباران می‌باشد. مثل پرتودهی نمونه‌ها را در مرز مشترک دانه‌های کریستالی انتخاب می‌کنیم زیرا مرزهای مشترک چاهک‌های مناسبی برای جذب نقص‌های نقطه‌ای می‌باشند. انرژی الکترون‌های بمباران کننده 1 MeV و فلاکس آن برابر: $8 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \cdot \text{s}$ و سرعت ایجاد تخریب $2 \times 10^{-3} \text{ dpas}^{-1}$ بود. در حین بمباران نمونه‌ها را توسط عبور جریان برق از کوره کوچکی که در محل نمونه قرار دارد گرم کرده و قطر باریکه را در حدود ۴ میکرومتر تنظیم نموده و بعد از بمباران نمونه‌ها را به میکروسکوپ الکترونی دیگری که انرژی الکترون‌های آن برابر 100 keV و متصل به دستگاه‌های آنالیز شیمیایی میکرونی می‌باشد منتقل می‌کنیم. سپس محل بمباران را در هر یک از نمونه‌ها توسط روش STEM آنالیز شده بدین -

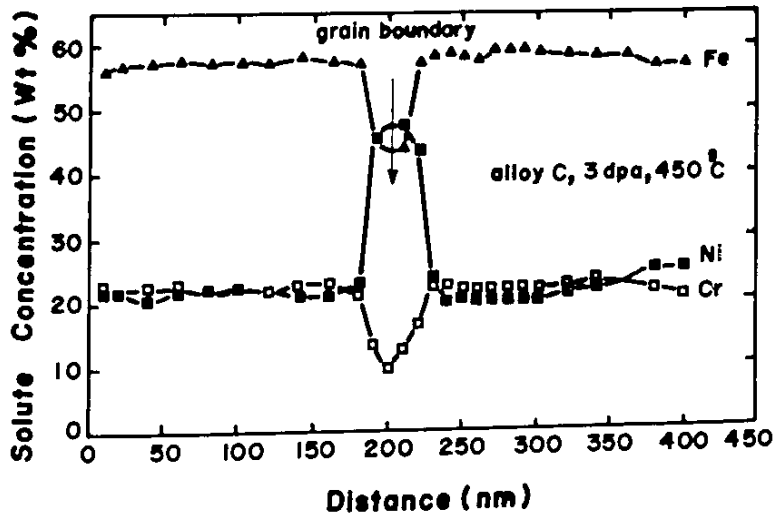


شکل ۵- نتایج میکروآنالیز شیمیایی در محل پرتودهی مرز مشترک دانه‌های کریستالی آلیاژ A (Fe-20Cr-25Ni) در شرایط پرتودهی با دز ۳ dpa در ۰۴۵۰°C

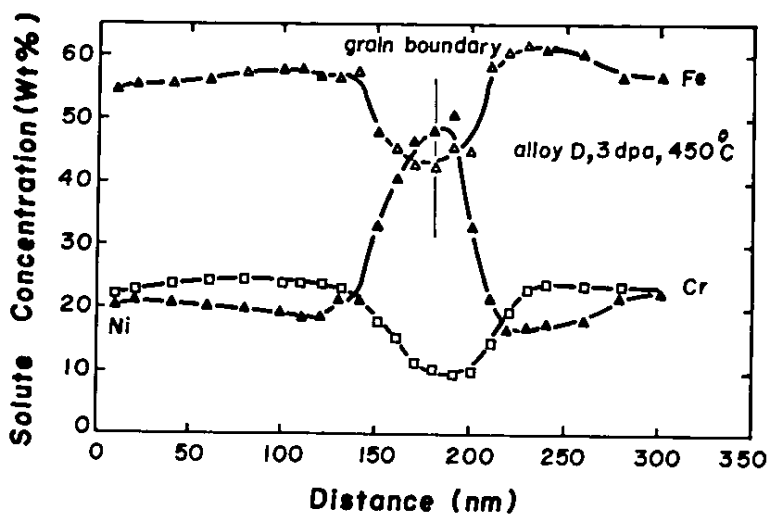
ا.س. حسینی. جداسازی اتمهای آلیاژ فولاد ضد زنگ آستنیتیک.



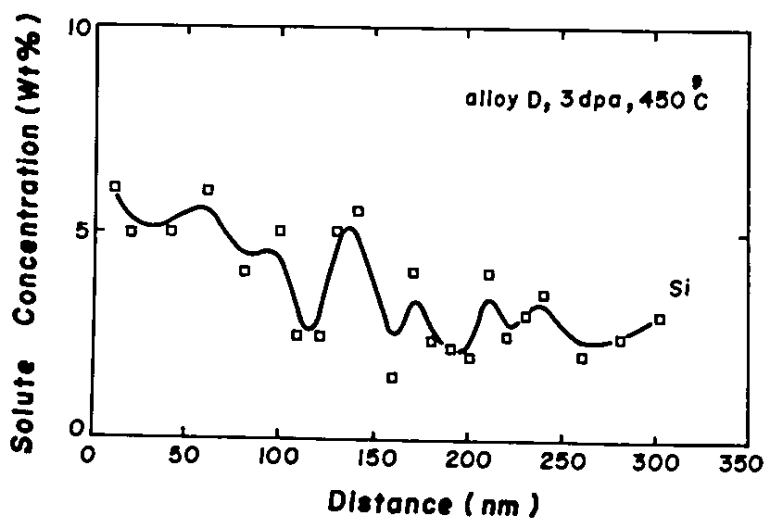
شکل ۶- نتایج میکروآنالیز شیمیایی در محل پرتودهی
مرز مشترک دانه‌های کریستالی آلیاژ B (Fe-20Cr-25Ni)
در شرایط پرتودهی با دز ۳ dpa در ۴۵۰°C.



شکل ۷- نتایج میکروآنالیز شیمیایی در محل پرتودهی
مرز مشترک دانه‌های کریستالی آلیاژ C (20Cr-25Ni-1Nb)
در شرایط پرتودهی با دز ۳ dpa در ۴۵۰°C.



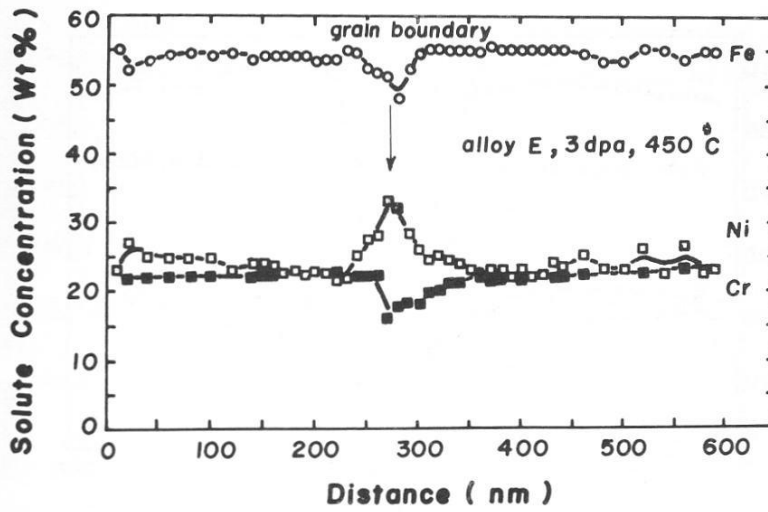
(الف)



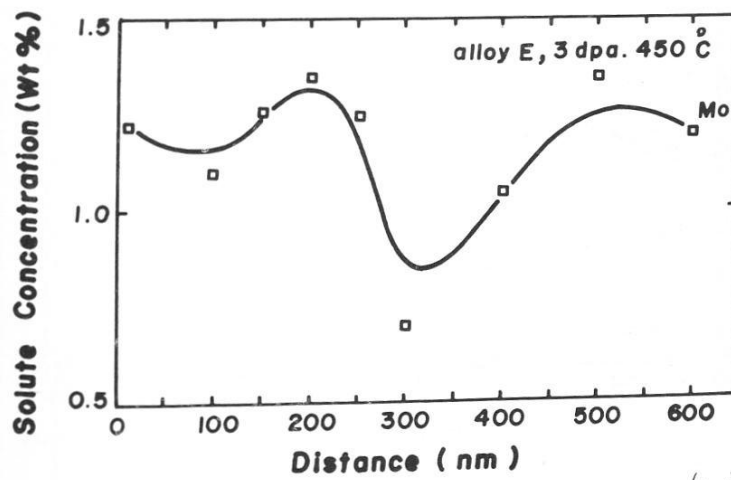
(ب)

شکل ۸ (الف - ب) - نتایج میکروآنالیز شیمیایی در محل پرتودهی مرز مشترک دانه‌های کریستالی آلیاژ D (Fe-20Cr-25Ni-Nb-Si) در شرایط پرتودهی با دز ۳ dpa در ۰.۴۵°C.

ا.س. حسینی. جداسازی اتمهای آلیاژ فولاد ضد زنگ آستنیتیک.

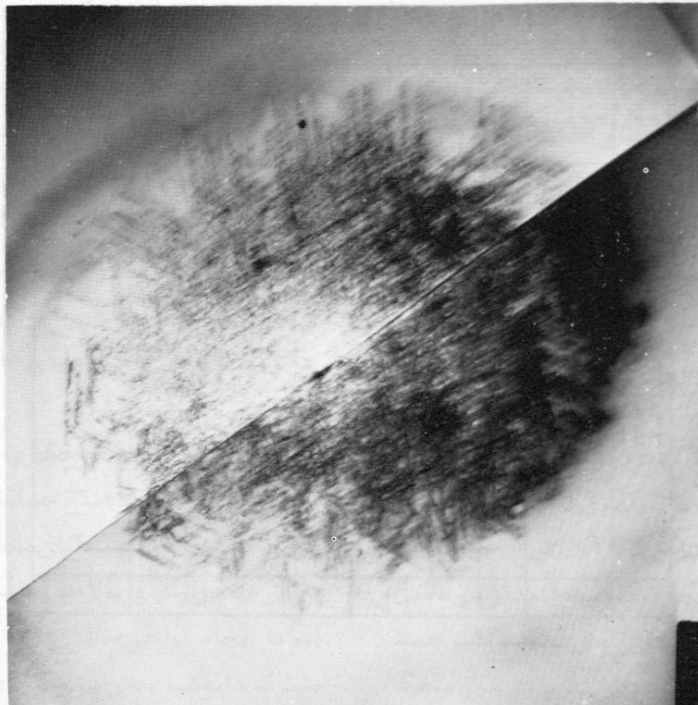


(الف)



(ب)

شکل ۹ (الف - ب) - نتایج میکروآنالیز شیمیایی در محل پرتودهی مرز مشترک دانه‌های کریستالی آلیاژ E (Fe-20Cr-25Ni-1Nb-1Mo) در شرایط پرتودهی با دز ۳ dpa در ۴۵۰ °C.



شکل ۱۰- محل پرتودهی آلیاژ C با الکترون در شرایط پرتودهی با دز ۱ dpa در 450°C .

(depletion) یا مهاجرت عنصر کرم، آهن و مولیبدن از مرز مشترک دانه‌ها و جمع شدن (enrichment) عنصر نیکل در مرزها، با تفاوت اینکه در درجه حرارت پائین تر (350°C) عرض محلی که بیشترین مقدار جدایش اتمی روی می‌دهد باریک و در درجه حرارت‌های بالاتر (500°C و 450°C) عرض محل جداسازی اتمی افزایش می‌یابد. افزایش و کاهش مقدار عنصر سیلیکون در مجموع در مرز مشترک دانه‌ها مشاهده نشد. بیشترین مقدار جدائی اتم‌ها در درجه حرارت 450°C رخ داد. در اثر افزایش دز منحنی بتدریج وسعت بیشتری در محل مرز مشترک دانه‌ها پیدا می‌کند و میزان خالی شدن عنصر کرم بیشتر می‌شود. نمونه‌هایی از منحنی

کریستالی می‌باشد را در شرایط پرتودهی با دز ۳ dpa در 450°C به ترتیب برای آلیاژهای A، B، C، D و E نشان می‌دهد. محل بمباران یکی از نمونه‌ها بعنوان مثال در شکل ۶ نشان داده شده است.

یافته‌ها

هر پنج نمونه آلیاژ در درجه حرارت‌های $350 - 600^{\circ}\text{C}$ با الکترون‌های با انرژی 1 MeV در مرز مشترک دانه‌ها با دزهای ۱، ۳، ۷، ۱۰ و ۲۰ dpa بمباران شدند. نتایج بدست آمده در تمام درجه حرارت‌ها و با بکار بردن دزهایی به کمی 1 dpa عبارت است از خالی شدن

ا. س. حسینی. جداسازی اتمهای آلیاژ فولاد ضد زنگ آستینیک.

جدول ۱- نتایج آنالیز شیمیائی آلیاژهای مدل و تجارته

آلیاژ	درجه حرارت (°C)	(dpa) دوز	حد اقل میزان کروم %	حد اکثر مقدار نیکل %	عرض ناحیه جدایش (nm)		
					نخلبه نده از کروم	غنی نده از نیکل	با کروم کمتر از ۱۲٪ وزنی
آلیاژ A	۳۵۰	۷/۲	۱۵/۲۵	۳۹/۷۵	۵۰	۶۰	—
آلیاژ A	۲۰۰	۷/۲	۱۶/۵	۲۲	۵۰	۸۰	—
آلیاژ A	۳۵۰	۰/۶	۱۶	۴۲	۴۰	۴۰	—
		۱/۸	۱۶	۳۳/۷۵	۶۰	۶۰	—
		۳/۶	۱۳/۵	۳۹/۵	۲۰۰	۲۰۰	—
		۵/۲	۸/۲۵	۴۵	۱۹۰	۱۹۰	۷۰
		۷/۲	۱۲/۵	۵۴	۱۴۰	۱۳۰	—
آلیاژ B	۲۵۰	۳/۶	۸/۲۵	۲۰	۱۴۰	۱۳۰	۲۵
آلیاژ C	-	۳/۶	۹/۵	۲۷	۸۰	۷۰	۲۰
آلیاژ D	-	۳/۶	۹	۵۰	۹۰	۹۰	۵۰
آلیاژ E	-	۳/۶	۱۷/۵	۳۳	۱۴۰	۱۴۰	—
آلیاژ A	۵۰۰	۷/۲	۱۲/۵	۳۲/۵	۴۰	۳۰	—
آلیاژ B	-	-	۱۲	۳۶	۴۰	۴۰	—
آلیاژ C	-	-	۱۶/۵	۳۴/۲۵	۱۰۰	۱۰۰	—
آلیاژ D	-	-	۱۰/۷۵	۴۴/۵	۶۰	۶۰	۱۰
آلیاژ E	-	-	۱۸	۳۰/۲۵	۷۰	۷۰	—
آلیاژ B	۵۵۰	-	۱۰	۳۸	۱۶۰	۱۶۰	۵۰

حرارت‌های پائین‌تر از 350°C به علت بالا بودن نسبت بهم اتصالی نقائص نقطه‌ای است ولی در درجه حرارت بالاتر مثل 450°C عرض ناحیه جدائی اتم‌ها حتی تا 100 nm در دو طرف مرز مشترک دانه‌ها افزایش می‌یابد که این به علت افزایش در حرکت نقائص نقطه‌ای شبکه می‌باشد.

اثر ترکیب شیمیائی آلیاژ روی جدائی اتم‌ها اگر منحنی ترکیب شیمیائی آلیاژ تجارته (آلیاژ A) و آلیاژهای مدل را مقایسه کنیم (جدول ۱) متوجه مقدار بیشتر جداسازی عناصر در آلیاژهای مدل بخصوص B، C و D مقدار کمتری در آلیاژ E می‌شوم. در آلیاژهای مدل مقدار وزنی عنصر کرم در مرز مشترک دانه‌ها حتی تا ۸٪ درصد وزنی هم پائین می‌آید. مطالعات نشان داده‌است که اگر درصد وزنی عنصر کرم در مرز مشترک دانه‌ها از ۱۲٪ پائین‌تر

ترکیب شیمیائی در محل بمباران در آلیاژهای مختلف در شکل ۵ دیده می‌شود.

بحث

جهت جداسازی اتم‌های اکثریت مثل کرم و نیکل و آهن که در این کار دیده شد موافق جهت نتایج گزارش شده در مورد بمباران آلیاژ Fe-20Cr-25Ni-1Nb توسط نوترون‌های پرنرتزی است (۸). خالی شدن مولیبدن نیز موافق با تجربیات قبلی است. ولی عدم جداسازی سیلیکون (Si) قابل تعمق است زیرا جداسازی عنصر سیلیکون در مورد بمباران نوترونی آلیاژ Fe-12Cr-15Ni-1Si و همچنین در بمباران آلیاژهای دیگر مثل Ni-Si به ترتیب بطرف مرز مشترک دانه‌ها و سطوح آزاد گزارش شده است (۹). علت پائین بودن مقادیر جداسازی اتمی در درجه

راکتور حرارتی برابر $1 \times 10^{-2} \text{ dap.s}^{-1}$ است. تجربیات و محاسبات نشان داده است که جداسازی اتم‌ها به شدت به سرعت ایجاد خسارت و درجه حرارت‌های پائین در مقابل تندی دزهای پائین دیده می‌شود (شکل ۳). مطابق شکل اخیر اثرات بمباران با الکترون توسط میکروسکوپ الکترونی با ولتاژ بالا را می‌توان با اثرات بمباران با نوترون حرارتی در درجه حرارت 100°C پائین‌تری یکی دانست.

نتیجه‌گیری

نتایج فوق نشان‌دهنده جداسازی اتم‌های آلیاژ فولاد ضد زنگ در اثر بمباران با الکترون‌های پراورزی در درجه حرارت‌های بالا می‌باشد. نتیجه جدائی اتم‌ها ایجاد نواحی خالی شده از عنصر کرم در مرز مشترک دانه‌ها یعنی در محل‌های بمباران است که منجر به مستعد شدن آلیاژ در مقابل خوردگی می‌شود. نتیجه بخصوص کار فوق این است که ساختار میکرونی مستعد به خوردگی در مرز مشترک دانه‌ها بعد از پرتو دهی آلیاژها در درجه حرارت‌های بالاتر (450 و 500) دیده می‌شود و نه در درجه حرارت‌های پائین‌تر (350°C و 400) ایجاد می‌گردد. آلیاژ تجارتي A در درجه حرارت‌های 450°C و 500 و با دزهای بالاتر از 3 dpa مستعد خوردگی می‌شود در صورتی که آلیاژهای B، C و D در دزهای پائین‌تر نیز مستعد می‌شوند. لیکن ساختار میکرونی مستعد به خوردگی در آلیاژ E بعد از پرتو-دهی در درجه حرارت‌های مختلف با دزهای بالاتر از 3 dpa مشاهده نشد.

بباید مسئله خوردگی مرز مشترک دانه‌ها شدیداً آلیاژ را تهدید می‌کند. در نتیجه مطابق نتایج بدست آمده عدم حضور اتم‌های اقلیت مثل Si ، Nb و Mo در آلیاژ B امکان بروز خوردگی مرز مشترک دانه‌های کریستالی آلیاژ B را بوجود می‌آورد. افزایش عنصر سیلیکون به آلیاژ نیز باعث افزایش جداسازی عناصر اکتریت می‌شود در صورتی که افزایش عنصر مولیبدن به آلیاژ B باعث کاهش جداسازی عناصر اکتریت بخصوص کرم شده شانس خوردگی را در مرزهای مشترک دانه‌ها کمتر می‌سازد. بعلاوه چون Mo از جمله عناصری است که خود در مقابل خوردگی مقاومت می‌کند افزایش این عنصر به آلیاژ به پائین بردن حد حساسیت آلیاژ در مقابل خوردگی کمک می‌کند به این صورت که اگر حد پائین بودن درصد وزنی عنصر کرم در مرز مشترک دانه‌ها برای مستعد بودن به خوردگی پائین‌تر از 12% است. در آلیاژی که مقدار یک درصد مولیبدن به آن اضافه شده این حد تا 11% درصد هم می‌تواند پائین آید یعنی آلیاژ E تا حد $11\text{wt}\% \text{ Cr} <$ در مقابل خوردگی مرز مشترک دانه‌های مقاومت می‌کند.

مقایسه نتایج این کار با پرتو دهی نوترونی

آلیاژ Fe-20Cr-25Ni-Nb

برای مقایسه نتایج این کار با نتایج بمباران آلیاژ با نوترون باید متوجه اثر سرعت ایجاد خسارت روی جداسازی اتم‌ها باشیم. زیرا تندی دزهای موجود در میکروسکوپ الکترونی با ولتاژ بالا در حدود $1 \times 10^{-2} \text{ dap.s}^{-1}$ می‌باشد در صورتی که در یک

References

1. L.K. Mansur and H.H. Yoo, "The Effect of Impurity Trapping on Irradiation-Induced Swelling and Creep", *Journal of Nuclear Materials* 74, 228 (1978).
2. T.R. Anthony, *Radiation-Induced Voids in Metals*, Eds. J.W. Corbett and L.C. Lannellor, USAEC Symposium Series 26, 630 (1961).
3. P.R. Okamoto and H. Widersich, "Segregation of Alloying Elements to Free Surfaces During Irradiation" *J. Nucl. Material* 53, 336 (1974).
4. J.R. Manning, "Diffusion and the Kirkendall Shift in Binary Alloys", *Acta Metallurgica* 15, 817 (1967).
5. J.R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D. Van Nostrand, N.J. Princeton (1968).
6. H. Widersich, P.R. Okamoto and N.Q. Lam, *Radiation Effects in Breeder Reactor Structure Materials*, Ed. Bleiberry et al., *Met. Soc. of A.I.M.E.*, 801 (1977).
7. P.R. Rehn, P.R. Okamoto and H. Widersich, *J. Nucl. Material* 80, 172 (1979).
8. T.M. Williams R.M. Booth and J.M. Tichmarch, *J. Nucl. Material*, 293 (1986).
9. L.E. Rehn, P.r. Okamoto, D.I. Potter and Widersich, "Effect of Solute Misfit and Temperature on Irradiation-Induced Segregation in Binary Ni Alloys" *J. Nucl. Material* 74, 242 (1978).

ELECTRON IRRADIATION INDUCED SOLUTE SEGREGATION NEAR GRAIN BOUNDARIES IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL

A.A. Hosseini

Nuclear Material Group
Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

Radiation-induced solute segregation near internal defect sinks such as high angle grain boundaries was investigated, through the interaction between point defects and solute atoms in austenitic stainless steel and its model alloys. Electron irradiation was performed in a high voltage electron microscope (HVEM) at a dose rate of about $2 \times 10^{-3} \text{ dpa.S}^{-1}$ at a temperature range of 350-600 °C.

Solute concentration profile near grain boundaries was measured by EDX in STEM mode. Strong enrichment and depletion of solutes were observed on grain boundaries during irradiation and the segregation rate went through a maximum at 450 °C. These facts indicate that grain boundaries act as preferential sinks for radiation-induced point defects.