СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.57:543.429.3

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ЗАКАЛЕННОЙ МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

© 2020 г. Н. В. Бойко^{*a*, *}, И. А. Евстюхина^{*a*}, М. В. Леонтьева-Смирнова^{*a*, *b*}, Е. М. Можанов^{*b*}, С. Г. Рудаков^{*a*}, А. С. Шарапов^{*a*}, А. В. Щербаков^{*a*}

^аНациональный Исследовательский Ядерный Университет "МИФИ", Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия ^bOAO "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара", ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

> *e-mail: ntbojko@mephi.ru Поступила в редакцию 26.02.2019 г. После доработки 02.07.2019 г. Принята к публикации 19.08.2019 г.

Исследовано влияние содержания азота и углерода, а также разных температур изотермической выдержки на эволюцию структурно-фазового состояния (СФС) закаленной малоактивируемой ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены основные температурные интервалы изменения СФС закаленной стали при нагревании. Методом мессбауэровской спектроскопии установлены корреляции между изменениями тонкой атомной структуры исследованной стали и структурно-фазовыми превращениями в ней в процессе изотермических выдержек.

Ключевые слова: ферритно-мартенситная сталь, мессбауэровская спектроскопия, структурно-фазовое состояние, дифференциальная сканирующая калориметрия, термическая обработка **DOI:** 10.31857/S0015323020010039

введение

Малоактивируемые 12%-ные хромистые ферритно-мартенситные стали являются перспективными конструкционными материалами для реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов [1–4]. Одним из способов целенаправленного получения структурно-фазового состояния (СФС) стали является ее закалка в сочетании с последующим отпуском, которые позволяют влиять на дисперсионное твердение стали, определяющее структурную стабильность и высокую жаропрочность [4–6].

Такая обработка направлена на увеличение плотности дислокаций и закрепление их на наноразмерных частицах. Это позволяет замедлить процессы термической ползучести при повышенных температурах [6].

В выборе режимов термической обработки (TO) стали в рамках схемы стандартных термических обработок, изменяющих СФС, могут помочь исследования процессов ближнего упорядочения, происходящих в твердом растворе при нагревании. Подобную информацию не всегда можно получить с помощью методов прямых структурных исследований (рентгенографии, микроскопии). В этом случае можно использовать метод мессбауэровской спектроскопии, обладающей высокой чувствительностью к изменению локального окружения резонансных ядер (⁵⁷Fe), процессам атомного и магнитного упорядочения [7].

Цель настоящей работы – определение температурных интервалов изменения СФС закаленной ферритно-мартенситной стали и установление корреляции между изменениями ее тонкой атомной структуры и структурно-фазовыми превращениями в ней в процессе изотермических выдержек.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана ферритно-мартенситная малоактивируемая хромистая сталь типа RUSFER-EK-181, имеющая высокие термомеханические характеристики.

Исходные образцы этой стали, отличающиеся по концентрации азота и углерода (табл. 1), изготовлены во ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара.

Исходные образцы ($\mathbb{N}\mathbb{N}\mathbb{N}^{-3}$) имели цилиндрическую форму, размер \emptyset 10 × 12 мм, и были термообработаны по режиму: выдержка 40 мин при 1100°С, закалка в воду.

Для проведения исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и мессбауэровской спектроскопии исходные образцы измельчали до порошкообразного состояния с помощью надфиля.

Образец стали RUSFER-EK-181 № 1 содержит марочное количество углерода и азота, обеспечивающее формирование структурно-фазового состояния на основе α-Fe — мартенсита, и вторичных фаз (карбидов и карбонитридов) при стандартной термообработке для этой стали. Образцы для сравнения №№ 2 и 3 отличаются от образца № 1 существенно меньшим содержанием углерода и разным содержанием азота.

Калориметрические измерения проводили на закаленных образцах на приборе Du Pont Instruments 910 DSC при непрерывном нагреве в аргоне в интервале температур от 20 до 650°C со скоростью 10°C/мин.

Мёссбауэровские исследования проводили на спектрометре MC-1104Ем в геометрии "на прохождение" в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре, в качестве источника фотонов использовался ⁵⁷Co*(Cr). Обработка спектров осуществлялась с помощью программы UnivermMS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциальная сканирующая калориметрия

На ДСК кривых наблюдаются широкие экзотермические пики тепловыделения (рис. 1).

Первый пик тепловыделений при $T \sim 200-400^{\circ}$ С характерен для всех образцов и связан со снятием механических напряжений, возникших при измельчении стали до порошкообразного состояния. Второй пик в температурном интервале $400-600^{\circ}$ С наблюдается только для образцов № 1, 2. В образце № 3 с малым содержанием углерода и азота (атомов внедрения) экзотермический пик при $T \sim 400-600^{\circ}$ С отсутствует. Наиболее вероятно, что экзотермический пик в этом температурном интервале связан с началом образования дисперсных карбидов и карбонитридов.

Экзотермический пик при $T \sim 600-650^{\circ}$ С, связанный с интенсивным образованием карбидных фаз (согласно работе [8]), наблюдается только для образца № 1, в котором присутствует достаточное для карбидообразования количество углерода.

Важно отметить, что при повторных испытаниях образцов, уже прошедших нагревание и охлаждение по указанным режимам, экзотермические пики тепловыделений отсутствуют в указанных выше интервалах температур.

Результаты калориметрических исследований закаленных образцов позволили детерми-

Таблица	1.	Химический	состав	образцов	стали	типа
RUSFER	-E	К-181, в мас. 9	%	_		

Образец	1	2	3
С	0.15	0.03	0.03
Cr	11.17	10.5	11.5
Mn	0.74	0.72	0.70
Мо	0.010	0.006	0.005
Nb	0.01	0.01	0.01
V	0.25	0.69	0.25
W	1.13	1.91	1.75
N	0.04	0.11	0.01
Si	0.33	0.56	0.40
Та	0.08	0.31	0.09
Ce	0.15	0.011	0.013
В	0.006	0.025	0.004
Zr	0.05	0.02	0.10
Ti	—	0.007	0.015
Ni	0.03	—	_

нировать два основных температурных интервала, в которых может происходить изменение СФС исследуемых образцов – $T \sim 400-600^{\circ}$ С, $T \sim 600-650^{\circ}$ С. Стабильность структурных состояний образцов в установленных температурных интервалах и при температуре 720°С – температуре отпуска при традиционной схеме термообработки исследуемой стали – исследована методом мессбауэровской спектроскопии после дополнительных изотермических выдержек в течение 3 ч (охлаждение с печью).

Мёссбауэровская спектроскопия

Железо в исследуемых образцах в основном находится в ферромагнитном состоянии, поэтому мёссбауэровские спектры представляют собой суперпозицию секстетов линий (рис. 2), отвечаю-



Рис. 1. ДСК кривые порошков исследуемых образцов: №№ 1, 2, 3.

2020



Рис. 2. Характерный вид мёссбауэровского спектра закаленных образцов стали и результаты его разложения.

щих твердому раствору α-железа и другим железосодержащим фазам. Спектры анализировались на основе модели, учитывающей межатомные взаимодействия в радиусе двух ближайших координационных сфер (КС). Согласно этой модели, каждый секстет отвечает позициям атомов железа с различным окружением атомами легирующих элементов в обобщенной КС, находящихся в твердом растворе замещения и других фазах. Неэквивалентные ближайшие окружения (БО) различаются количеством примесных атомов *n* в обобщенной КС. Более подробно методика обработки мессбауэровских спектров и расчет средней концентрации примеси в обобшенной КС атомов железа для 12%-ной хромистой стали описаны в работах [9-11].

Мессбауэровские спектры всех образцов в закаленном состоянии при комнатной температуре качественно похожи и представляют собой суперпозицию секстетов линий, отвечающих позициям атомов железа с различным окружением атомами легирующих элементов в обобщенной КС. Среднее эффективное магнитное поле на атомах железа в закаленном образце № 3 (с минимальным содержанием углерода и азота) существенно меньше, чем в образцах № 1 и № 2 (табл. 2). Проведение изотермической выдержки закаленных образцов изменяет параметры линий в мессбауэровских спектрах. Наиболее существенны изменения параметров мессбауэровского спектра для мартенситного образца № 1 (рис. 3).

После изотермической выдержки при 720°С в спектре образца № 1 появляется хорошо различимая новая линия (дублет с изомерным сдвигом $\delta \approx 0.35$ мм/с), соответствующая парамагнитному состоянию железа (рис. 3). Относительная доля в спектре новой фазы $1.4 \pm 0.3\%$.

В ферритном и ферритно-мартенситном образцах, № 3 и № 2 соответственно, эта линия в спектре не наблюдается ни при каких режимах ТО. Так как концентрации углерода (0.15 мас. %) в образце № 1 достаточно для образования карбидных фаз, то появление этой линии связываем с образованием железосодержащей парамагнитной карбидной фазы. Образование карбидной фазы подтверждается данными ДСК кривых образцов (рис. 1), на которых отчетливо виден пик энерговыделений в температурном интервале 600—650°С для образца № 1.

Наблюдаемую на мессбауэровских спектрах карбидную фазу можно идентифицировать как $M_{23}C_6$, так как согласно работе [8] в стали RUSFER-EK-181

	No official	Закалка	Температура отпуска, °С			
	J1º 00p.		500	600	720	
Н _{эф} , кЭ	1	284.5 ± 0.5	287.6 ± 0.5	288.1 ± 0.5	294.4 ± 0.5	
	2	284.3 ± 0.3	286.7 ± 0.3	282.2 ± 0.3	283.4 ± 0.3	
	3	280.7 ± 0.5	280.4 ± 0.5	283.6 ± 0.5	281.7 ± 0.5	
<i><С</i> >, ат. %	1	13.5 ± 0.2	11.9 ± 0.2	11.5 ± 0.2	10.4 ± 0.2	
	2	13.8 ± 0.2	13.1 ± 0.2	13.6 ± 0.2	13.7 ± 0.2	
	3	13.9 ± 0.2	14.4 ± 0.2	14.0 ± 0.2	13.4 ± 0.2	

Таблица 2. Изменение среднего эффективного магнитного поля *H*_{эф} на атомах железа и средней концентрации примесей замещения в обобщенной КС в зависимости от ТО для исследуемых образцов





Рис. 3. Мёссбауэровские спектры образца № 1 после закалки (Δ) и изотермической выдержки при $T = 720^{\circ}$ С (\bullet).

после отжига при температурах T = 650-720°C наблюдается значительное количество стабильных фаз, в основном, $M_{23}C_6$.

Образование парамагнитной фазы в образце № 1 в ходе изотермической выдержки сопровождается обеднением твердого раствора примесями замещения, что хорошо видно по увеличению среднего эффективного магнитного поля на атомах железа и уменьшению средней концентрации примеси замещения в обобщенной КС (табл. 2).

На рис. 4 приведены результаты обработки мессбауэровских спектров образцов сталей до и после их изотермической выдержки при разных температурах. Мёссбауэровская спектроскопия позволяет рассматривать твердый раствор железа в стали RUSFER-EK-181 как совокупность позиций атомов железа с разным количеством атомов примесей замещения в ближайшем окружении. Согласно химическому составу образцов №№ 1, 2 и 3 в спектрах должны присутствовать мессбауэровские линии, соответствующие окружениям атомов железа с количеством от 0 до 5 атомов примеси. На рис. 4а видно, что увеличение температуры изотермической выдержки стали в мартенситном состоянии (образец № 1) приводит к увеличению количества позиций железа без атомов примеси и с одним атомом примеси в БО атомов железа и уменьшению количества позиций с 2. 3 и 4 атомами примеси в БО. Это совместно с данными табл. 2 свидетельствует об обеднении твердого раствора атомами примеси замещения. Таким образом, продемонстрировано перераспределение атомов легирующих элементов (в основном хрома) между исходным твердым раствором и карбидной фазой, образующейся при изотермической выдержке образца № 1.



Рис. 4. Изменение количества позиций железа с неэквивалентным окружением в твердом растворе альфажелеза для образцов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в) после изотермических выдержек: $\boxed{32}$ – закалка, $\boxed{3}$ – закалка + 500°С, $\boxed{11}$ – закалка + 600°С, $\boxed{2}$ – закалка + + 720°С.

Для образцов № 2 и № 3 такой четкой связи между изменением локального окружения атомов железа атомами примеси и температурой изотермической выдержки не обнаружено (рис. 46, 4в). Имеются незначительные локальные изменения относительных долей неэквивалентных окружений железа, однако они носят несистемный характер. Во всем диапазоне температур изотермической выдержки (до 720°С) твердый раствор альфа железа наиболее стабилен в образце № 3, так как форма спектров остается постоянной, интенсивность линий твердого раствора меняется не существенно и без видимых закономерностей (рис. 4в), эффективное магнитное поле и средняя концентрация примесей в твердом растворе практически не изменяются (табл. 2).

выводы

Определены температурные интервалы, в которых происходит изменение СФС закаленных образцов малоактивируемой ферритно-мартенситной 12% хромистой стали RUSFER-EK-181, различающихся содержанием элементов внедрения N и C (оптимальное содержание азота и углерода, минимальное содержание азота и углерода, минимальное содержание углерода и высокое содержание азота). Исходя из этих интервалов, выбраны температурные режимы изотермической выдержки закаленных образцов – 500, 600°С – для проведения исследования процессов ближнего упорядочения в структуре материала.

Показано, что существенные изменения структурного состояния твердого раствора при нагревах при исследованных температурах происходят в образце стали, имеющем в основном мартенситную структуру (образец № 1 с оптимальным содержанием азота и углерода). Методом мессбауэровской спектроскопии подтверждено, что влияние нагрева на мартенситную составляющую твердого раствора заключается в выпадении вторичной парамагнитной железосодержащей карбидной фазы ($M_{23}C_6$). Образование вторичной фазы сопровождается уменьшением средней концентрации примесей замещения в обобщенной КС в твердом растворе при увеличении температуры изотермической выдержки.

Для образца № 2 (минимальное содержание углерода и высокое содержание азота) четкой связи между изменением локального окружения атомов железа атомами примеси и температурой изотермической выдержки не обнаружено.

Показано, что во всем диапазоне температур изотермической выдержки (до 720°С) твердый раствор альфа железа наиболее стабилен в образце № 3 (минимальная концентрация азота и углерода), он характеризуется постоянной формой спектров, несущественным изменением интенсивности линий твердого раствора, и практически неизменными эффективным магнитным полем и средней концентрацией примесей в твердом растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Klueh R.L., Gelles D.S., Jitsukawa S. Ferritic/martensitic steel – overview of recent results. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 455–465.
- Ватулин А.В. Малоактивируемые конструкционные материалы для ядерной техники (ТВС ЯЭУ) // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2004. Т. 62. Вып. 1. С. 26–41.
- Компаниец Т.Н. К проблеме выбора сталей для реактора ДЕМО // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 3. С. 16–24.
- Chernov V.M., Leont'eva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Polekhina N.A., Litovchenko I.Yu., Tyumentsev A.N., Astafurova E.G., Khromova L.P. Structure–Phase Transformations and Physical Properties of Ferritic–Martensitic 12% Chromium Steels EK-181 and ChS-139 // Techn. Phys. 2016. V. 61. № 1. P. 97–102.
- Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Ас Е.Г., Шевяко Н.А., Литовченко И.Ю. Особенности микроструктуры феррито-мартенситной стали ЭК-181 после термообработок по разным режимам // Журнал технич. физики. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 52–58.
- Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Николаева Н.С., Тюменцев А.Н., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Астафурова Е.Г. Термическая стабильность микроструктуры 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей в процессе длительного старения при высоких температурах // Журн. технич. физики. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 53–58.
- 7. *Овчинников В.В.* Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 256 стр.
- Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Андреев А.В. Влияние температуры отпуска на фазовые превращения в ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали ЭК-181 // Вопросы атомной науки и техники. Серия термоядерный синтез. 2014. Т. 5. Вып. 1. С. 34–40.
- 9. Филлипова Н.П., Шабашов В.А., Николаев А.Л. Исследование радиационно-ускоренного ближнего упорядочения в бинарных сплавах методом ЯГР // ФММ. 2000. Т. 90. № 2. С. 57–64.
- 10. Boiko N.V., Devyatko Yu.N., Evstyukhina I.A., Izmailov O.N., Rudakov S.G., Smirnov M.N. Investigation of Fine Atomic Structure of Low_Activation Chromium Steel Using Mossbauer Spectroscopy and Calorimetry within the Temperature Range of Ductile_to_Brittle Transition // Inorganic Materials: Applied Research. 2012. V. 3. № 2. P. 102–106.
- Амулявичюс А., Сипавичюс Ч., Даугвила А., Давидонис Р. Исследование лазерного легирования стали 8Х4ГВ2ФН2С2Ю хромом // ФММ. 2001. Т. 92. № 3. С. 52–58.