

На правах рукописи

Бойко Надежда Владимировна

ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ  
12% ХРОМИСТОЙ СТАЛИ  
ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

01.04.07 - физика конденсированного состояние

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
Москва 2004

**Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте  
(государственном университете).**

**Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент Евстюхина Ирина Александровна**

**Официальные оппоненты:**

**доктор физико-математических наук, профес-  
сор Московского инженерно-физического ин-  
ститута (государственного университета) Чер-  
нов Иван Ильич**

**кандидат физико-математических наук, с.н.с,  
руководитель подразделения №1106 ИХФРАН  
им. Н.Н.Семенова Балдохин Юрий Викторович**

**Ведущая организация - Обнинский государственный технический  
университет атомной энергетики.**

**Защита диссертации состоится "20\_" октября 2004 г. в 15 часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 в Московском  
инженерно-физическом институте (государственном университете)  
по адресу:**

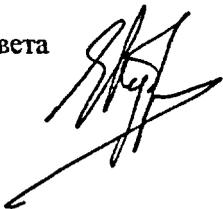
**115409, Москва, Каширское шоссе, дом 31, тел. 323-91-67.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.**

**Автореферат разослан "\_\_\_" 2004 г.**

**Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в  
одном экземпляре, заверенный печатью организации.**

**Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н., профессор**



**Е.М. Кудрявцев**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие атомной энергетики ставит перед материаловедами ряд задач, связанных с созданием новых конструкционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. При этом большое внимание уделяется прочностным характеристикам материалов и их изменению под действием температуры и облучения. В настоящее время исследуются и успешно применяются ферритно-мартенситные 12% хромистые стали, как конструкционный материал элементов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах. Наряду со сталями состава ЭП450, ЭП823, традиционно легированными Mo, Nb, V, W, Ni, представляют интерес малоактивируемые стали с базовым легированием 12% Cr, из состава которых выведены наиболее активируемые элементы. Применение таких материалов позволит существенно снизить материальные затраты на захоронение радиоактивных отходов после эксплуатации.

Основным недостатком 12% хромистых сталей является склонность к проявлению низкотемпературного радиационного охрупчивания (НТРО), что связывают с их микроструктурной нестабильностью. Природа этого явления, несмотря на распространение его на весь класс ферритно-мартенситных сталей (т. е. материалов с ОЦК решеткой), не установлена. Микроструктурная нестабильность стали при эксплуатации приводит к образованию в стали гетерогенных включений разного структурного уровня, а именно, сегрегации примесных атомов или атомов внедрения, а также к расслоению твердого раствора  $\alpha$ -железа.

Расслоение твердого раствора  $\alpha$ -железа является результатом протекания процесса ближнего атомного упорядочения по типу ближнего порядка или ближнего расслоения'. Размер областей локального ближнего упорядочения достигает всего лишь размера одной-двух координационных сфер, поэтому для изучения ближнего атомного упорядочения необходимо использование таких методов, которые позволяли бы исследовать изменения тонкой атомной структуры материала. Стоит отметить, что ближнее атомное упорядочение твердого раствора влияет на макроскопические физико-механические свойства материала. Поэтому определение тонкой атомной структуры твердого раствора при ближнем атомном упорядочении — важной и практической задачей настоя-

шего времени. Особенно это актуально для малоактивируемых сталей, разработка которых началась относительно недавно.

Стабилизацию структуры стали, как правило, проводят совместным воздействием термической обработки и легирования, которые являются эффективным способом изменения механических характеристик стали. Для малоактивируемых сталей перспективным легирующим элементом является азот. Введение азота обосновано тем, что в ряде случаев его присутствие оказывает благоприятное влияние на свойства материала: повышает пределы текучести и прочности при сохранении высоких показателей пластичности и вязкости; увеличивает длительную прочность, циклическую долговечность и сопротивление ползучести. Между тем, характер влияния добавок азота на процессы расслоения твердого раствора Fe-Cr не выяснен.

Исходя из вышеизложенного, являются исключительно важными вопросы, связанные с определением тонкой атомной структуры 12% хромистых сталей и ее изменением под действием термообработок и легирования как традиционными методами исследований - методами термоанализа, так и методом мессбауэровской спектроскопии (МС), позволяющей следить за перераспределением атомов легирующих элементов в ближайшем окружении атомов железа.

Цель работы - выявление закономерностей перестройки тонкой атомной структуры 12% хромистой стали при термомеханических воздействиях и легировании азотом для поиска путей стабилизации структуры при создании перспективных конструкционных материалов.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Установить характер, структурное состояние твердого раствора и фазовый состав ферритно-мартенситной стали с базовым легированием 12% Cr (на примере ЭП823) в зависимости от режимов термообработки.

2. Оценить изменение содержания хрома в твердом растворе 12% хромистой стали при термомеханических воздействиях.

3. Выявить изменения тонкой атомной структуры твердого раствора 12% хромистой стали (на примере ЭП823) после термического старения при 550 °С и выдержке в течение 3ч.

4. Получить новые экспериментальные данные о влиянии добавок азота на тонкую атомную структуру твердого раствора малоактивируемой 12% хромистой стали ЭК181.

5. Выявить изменения тонкой атомной структуры твердого раствора малоактивируемой 12% хромистой стали ЭК181 с добавками азота после термического старения при 550 °С и выдержке в течение 3ч.

Методы исследования. Для решения поставленных задач наряду с методом термоанализа был использован метод мессбауэровской спектроскопии, чувствительный к перераспределению локального окружения атомов железа и изменению характера их взаимодействия.

Научная новизна работы.

- Впервые установлено, что в твердом растворе  $\alpha$ -Fe ферритно-мартенситных 12% хромистых сталей ЭП823 и ЭК181 вне зависимости от режима термообработки и содержания азота наблюдается тенденция к формированию богатых хромом окружений железа (3, 4 атома хрома в ближайшем окружении железа).
- Обнаружено, что высокотемпературный отпуск нормализованной стали ЭП 823 приводит к замедлению процессов термического старения.
- Обнаружена- различная величина магнитной анизотропии на внутренней и внешних поверхностях оболочки твэла из стали ЭП823.
- Впервые установлено, что при низкотемпературном старении средняя концентрация хрома в твердом растворе  $\alpha$ -Fe не изменяется при содержании азота в стали ЭК181 в количестве 0,08 - 0,17 ат. %, а при увеличении концентрации азота до 0,43 ат % наблюдается выделение хрома из твердого раствора.
- Впервые выявлено, что введение азота приводит к замедлению процесса перераспределения атомов при низкотемпературном старении и установлению ближнего атомного упорядочения в твердом растворе 12% хромистых сталей, но носит пороговый характер.

Полученные результаты позволяют продвинуться в понимании механизмов влияния режимов термообработки и добавок азота на тонкую атомную структуру промышленных 12% хромистых сталей

и дают ключ к научно обоснованному поиску пути стабилизации структуры материалов, что позволит в дальнейшем создать материал с оптимальным уровнем свойств.

#### Практическая значимость работы.

- Обнаружено изменение коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) при температуре старения 550°C в стали ЭП823 (уменьшение КТЛР от  $16,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $13,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что может быть использовано при инженерных расчетах и оценке работоспособности изделия из этой стали.
- Установлено, что средняя концентрация хрома в твердом растворе  $\alpha$ -железа уменьшается до 10 ат.% в результате высоко-температурного отпуска нормализованной стали ЭП823 с исходным содержанием хрома 11,5 ат.%, что необходимо учитывать при оценке коррозионной стойкости.
- Выявлен пороговый характер влияния добавок азота на стабильность твердого раствора малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК181, что дает возможность выработать рекомендации по оптимальному легированию.

Обнаруженные закономерности позволили сделать практические рекомендации по улучшению технологии получения 12% хромистых сталей. Целесообразно:

- ввести в малоактивируемую 12% хромистую сталь азот в количестве 0,17 ат.% с целью стабилизации тонкой атомной структуры твердого раствора;
- увеличить скорость нагрева заготовки из 12% хромистой стали при ее изготовлении для подавления процессов ближнего атомного упорядочения твердого раствора.

#### Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- Экспериментальные доказательства методом мессбауэровской спектроскопии влияния режимов термообработки и количества легирующих добавок азота на тонкую атомную структуру и фазовый состав ферритно-мартенситных 12% хромистых сталей ЭП823 и ЭК181.
- Особенности прохождения процессов старения 12% хромистой стали ЭП823 в холоднотекстурированном состоянии, сопровождающиеся разупорядочением твердого раствора.

- Экспериментальные доказательства наличия и величины магнитной анизотропии в зависимости от технологии изготовления 12% хромистой стали ЭП823.
- Модельные представления тонкой атомной структуры 12% хромистой стали и ее изменении при термических обработках и легировании азотом.
- Закономерности влияния добавок азота на перестройку тонкой атомной структуры твердого раствора стали ЭК181 при низкотемпературном старении.

Апробации результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались на Научной сессии МИФИ-2001 (Москва, 2001 г.), МИФИ-2003 (Москва, 2003 г.), МИФИ-2004 (Москва, 2004 г.); II Научно-технической конференции "Научно-инновационное сотрудничество" (Москва, 2003 г.); на конференции "Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VII)" (Обнинск, 2003 г.); Российской научной конференции МАЛТ-ТЕМЭК (Агой, 2003 г.)

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 11 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 97 наименований. Полный объем диссертации изложен на 118 страницах, содержит 17 таблиц, 30 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении дается краткая характеристика работы, ее актуальность, новизна, практическая значимость, сформулированы цели и положения, выносимые на защиту.

Проведенный анализ литературы, посвященной современному состоянию экспериментальных и теоретических исследований тонкой атомной структуры 12% хромистых сталей и сплавов на основе Fe-Cr, позволяет сделать следующие выводы.

Развитие хрупкости сталей с базовым легированием 12% хрома связывают с микроструктурной нестабильностью, которая может быть результатом протекания процесса ближнего атомного упорядочения твердого раствора железо-хром. Однако в настоящее время нет единого взгляда на природу низкотемпературного радиационно-

го охрупчивания ферритно-маргенситных 12% хромистых сталей и ее связи с тонкой атомной структурой.

В результате термомеханических воздействий происходит перераспределение атомов хрома в твердом растворе без видимых изменений структуры, что приводит к ближнему атомному упорядочению (устанавливается либо ближний порядок, либо ближнее расслоение в расположении атомов). Однако влияние термомеханических воздействий на перераспределение атомов в твердом растворе и изменение тонкой атомной структуры промышленных 12% хромистых сталей типа ЭП823, ЭК181 не рассматривалось.

В многочисленных экспериментальных работах было показано благотворное влияние азота на целый ряд механических, характеристик стали, однако роль азота в перераспределении атомов хрома и установлении ближнего атомного упорядочении твердого раствора не выяснена. Поэтому важное значение имеют экспериментальные исследования, направленные на установление закономерностей изменений тонкой атомной структуры стали с различными добавками азота при термических воздействиях.

Среди методов изучения тонкой атомной структуры 12%хромистых сталей особое место занимает мессбауэровская спектроскопия (МС). Ближнее атомное упорядочение этим методом хорошо изучено на модельных сплавах Fe-Cr, в то время как наибольший практический интерес представляют исследования тонкой атомной структуры промышленных сталей.

Рассмотренные литературные данные позволили определить круг задач, решение которых с помощью мессбауэровской спектроскопии позволит расширить представления о природе НТРО в 12% хромистых сталях. Важное значение имеет то, что с помощью МС можно исследовать зарождение новых фаз, получать данные о тонкой атомной структуре, распределении атомов в субмикрорегионах (в областях размером одной-двух координационных сфер), величинах электрических и магнитных полей в кристаллической решетке стали.

Образцы для исследования представляли собой промышленные плавки ферритно-мартенситных 12% хромистых сталей ЭП823 и ЭК181. В табл. 1 и 2 приведены химические составы и режимы термообработок исследуемых сталей.

Таблица 1.

## Химический состав исследуемых сталей

Сталь	Плавка	Содержание элементов, мас.%						
		Cr	C	N	Mn	W	V	Si
ЭП823		10,92	0,17	-	0,75	0,68	0,35	1,17
ЭК181	2И	11,2	0,13	0,11	0,74	1,1	0,28	0,38
	536	11,2	0,14	0,044	0,74	1,1	0,29	0,37
	191	11,25	0,13	0,02	0,75	1,1	0,28	0,37

Сталь	Плавка	Содержание элементов, мас.%						
		Mo	Nb	Ni	S	P	Ta	B
ЭП823		0,74	0,25	0,6	0,006	0,013	-	0,004
ЭК181	2И	-	-	<0,03	0,007	-	0,18	0,006
	536	-	-	<0,03	0,006	-	0,17	0,004
	191	-	-	<0,03	0,006	-	0,18	0,003

Таблица 2.

## Режимы термообработки исследуемых образцов.

Сталь	Термообработка
ЭП823	холодно-деформированное состояние (х.д.).
	х.д.+нормализация 1050°C 1 час
	х.д.+нормализация 1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение ускоренное
	х.д.+нормализация 1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение замедленное
ЭК181	нормализация 1070°C, отпуск 720°C 3ч

Методики определения ближнего порядка, средней концентрации легирующего элемента в твердом растворе 12% хромистой стали основываются на том, что мессбауэровский спектр исследуемых сталей представляет собой суперпозицию секстетов линий с разными значениями эффективного магнитного поля  $H_{эф}$ , отвечающих различным окружениям атомов железа.

В данной работе исследовались 12% хромистые стали, легированные ванадием, марганцем, ниобием, никелем, молибденом и др. немагнитными примесями (табл.1). Количество примесей в хромистых сталях, способных повлиять на изменение эффективного маг-

нитного поля на ядрах железа, практически одинаково и мало по сравнению с концентрацией атомов хрома (табл. 1), и при исследовании ближнего атомного упорядочения можно учитывать только влияние атомов хрома, а влияние других примесей рассматривать как погрешность измерения (уширенис линии, изменение эффективного магнитного поля на ядрах железа в присутствии одного атома хрома в ближайшем окружении принималось равным 26–28 кЭ). Ввиду этого при анализе кривых резонансного поглощения многокомпонентный сплав рассматривался как сплав на квазибинарной основе. Необходимо отметить, что определение средней концентрации хрома и соответственно степени ближнего упорядочения в твердом растворе из мессбауэровских спектров связано с этой погрешностью, которая может достигать величин, сопоставимых с эффектами ближнего упорядочения. Поэтому в этих системах следует ограничиться рассмотрением локального ближнего порядка и говорить о качественном характере изменения степени ближнего упорядочения, то есть о распределении атомов в субмикрорегионах, обогащенных или обедненных атомами хрома в твердом растворе, различающихся по составу, степени и типу порядка.

Мессбауэровские спектры всех исследуемых сталей получены при комнатной температуре с источником  $^{57}\text{Co}$  в Rh в геометрии на прохождение (рис. 1) и в геометрии на отражение с внутренней и наружной поверхностей оболочки твэла (для стали ЭП823). Методика с регистрацией резонансного рассеяния фотонов позволяет получать информацию с глубины анализируемого слоя материала до 30 мкм без его разрушения. Это дает возможность исследовать поверхности оболочки твэла, не разрушая изделие.

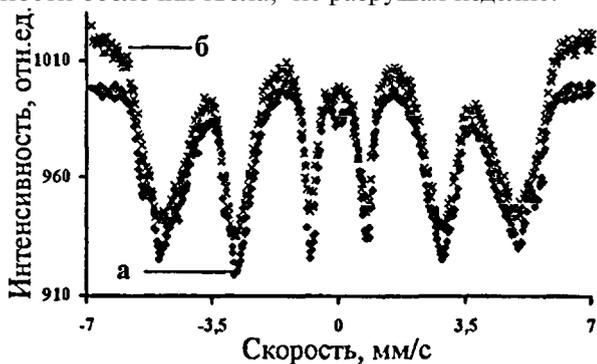


Рис. 1. Мессбауэровские спектры сталей:

а - ЭП823 (1050°C  
1ч + отпуск 720°C);  
б - ЭК181 (нормализация 1070°C,  
отпуск 720°C).

Мессбауэровские спектры анализировались на основе модели, учитывающей межатомные взаимодействия в радиусе двух ближайших координационных сфер. В число параметров модели входили параметры электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий, а также параметры ближнего атомного порядка в обобщенной координационной сфере. Разложение спектров на составляющие, соответствующие различным атомным конфигурациям, осуществляли с помощью пакета специальных программ, основанных на следующих моделях:

- разложение спектра с использованием функции плотности распределения сверхтонких магнитных полей;
- разложение спектра на составляющие по функции распределения Лоренца.

Полученные экспериментальные спектры представляют собой суперпозицию секстетов с разными значениями эффективных магнитных полей, соответствующих твердому раствору Fe-Cr и другим железосодержащим фазам, и одиночную линию, соответствующую парамагнитной фазе (неразрешенный дублет с  $8\text{-}0$  мм/с относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ).

Среднюю концентрацию хрома определяли по относительным площадям секстетов, отвечающих различному окружению атомов железа, а также по полученным из восстановления функции плотности вероятности магнитных полей среднего эффективного магнитного поля на ядре железа.

Средняя концентрация хрома в твердом растворе  $\alpha$ -железа и предполагаемый фазовый состав стали ЭП823 с различной обработкой, определенный из результатов разложения мессбауэровских спектров, приведен в табл. 3 и рис.2.

Мессбауэровские исследования не позволяют однозначно определить структуру выделившихся фаз (табл. 3), а дают возможность определить конфигурацию и количество примесных атомов в ближайшем окружении атомов железа в фазах и их количество. Поэтому в таблице приводится набор возможных фаз, имеющих одинаковое окружение у атомов железа и соответственно одинаковые эффективные магнитные поля на ядрах железа.

Таблица 3.

Средняя концентрация хрома в твердом растворе  $\alpha$ -железа и предполагаемый фазовый состав стали ЭП823 с различной обработкой

образец	1	2	3	4
Твердый раствор Cr в Fe, %	$95,2 \pm 0,5$	$90,0 \pm 0,6$	$98,6 \pm 0,4$	$97,4 \pm 0,5$
$\langle C_{Cr} \rangle$ , ат. %	$11,2 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,5$	$9,8 \pm 0,3$	$10,1 \pm 0,3$
Фазы типа аустенита, $Fe_6C$ или $Me_{23}C_6$ , %	$1,5 \pm 0,5$	$4 \pm 1$	$1,3 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,5$
Фазы типа $Fe_3C$ , %	$2 \pm 1$	$3 \pm 1$	$0,1 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,5$
Другие карбидные фазы, %	$1,3 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$	-	$0,4 \pm 0,1$

$\langle C_{Cr} \rangle$ , ат. % - средняя концентрация хрома в твердом растворе  $\alpha$ -железа



Рис. 2. Изменение средней концентрации хрома ( $\langle Cr \rangle$ ) в твердом растворе  $\alpha$ -железа и предполагаемого фазового состава стали ЭП823 в образцах с разными режимами термообработки.

1 – холоднодеформированное состояние (х. д.);

2 – х.д.+нормализация  $1050^{\circ}C$  1 час;

3 – х.д.+ $1050^{\circ}C$  1 час +отпуск  $720^{\circ}C$ , охлаждение ускоренное;

4 – х.д.+ $1050^{\circ}C$  1 час +отпуск  $720^{\circ}C$ , охлаждение замедленное.

Фазовый химический и рентгеноструктурный анализ этой стали после нормализации  $1050^{\circ}C$  и отпуска  $720^{\circ}C$  представляет собой ОЦК фазу и карбиды хрома, легированные Mo и W, типа  $Me_{23}C_6$ , и карбонитриды ниобия Nb(C,N). Поэтому можно считать, что наблюдаемая на мессбауэровских спектрах парамагнитная фаза является фазой типа  $Me_{23}C_6$ .

В стали ЭП823 распределение атомов хрома в твердом растворе  $\alpha$ -Fe отличается от статистического. Это хорошо видно из рис.3, на

котором представлены сравнительные гистограммы вероятностей неэквивалентных окружений атомов железа атомами хрома для образцов стали ЭП823 с различными режимами термообработок.

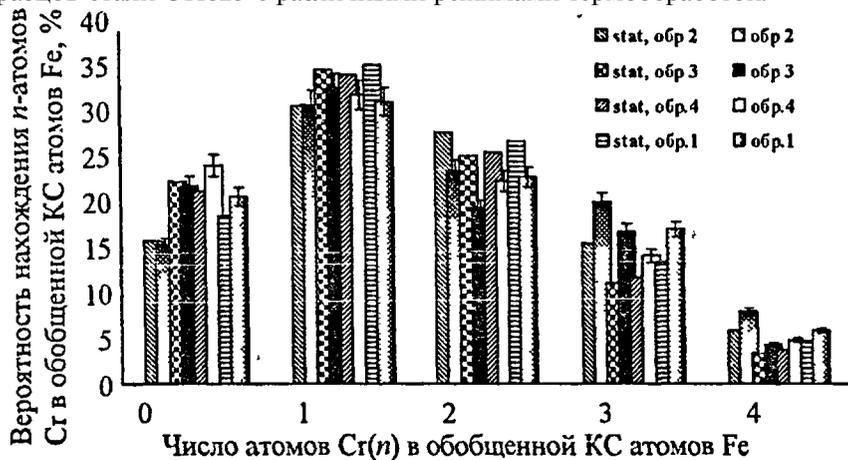


Рис. 3. Гистограммы вероятностей неэквивалентных окружений атомов железа атомами хрома для образцов стали ЭП823 с различными режимами термообработок:

Обр. 1 - холоднодеформированное состояние (х.д.);

Обр. 2 – х.д.+нормализация 1050°C 1 час;

Обр. 3 – х.д.+1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение ускоренное;

Обр. 4 – х.д.+1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение замедленное.

Вероятность нахождения  $n$ -атомов хрома вокруг атома железа при хаотическом распределении атомов ( $P_{stat}$ ) рассчитывалась для каждого образца с учетом полученной из мессбауэровских спектров средней концентрации хрома в твердом растворе (табл. 3). Если в твердом растворе атомы примеси распределены хаотично, то вероятности неэквивалентных окружений железа, полученные из эксперимента, должны совпадать с рассчитанными статистическими вероятностями таких окружений. Если же вероятности, полученные из эксперимента, отличаются от статистических для данной концентрации хрома, то это говорит о наличии локального ближнего упорядочения.

В твердом растворе стали ЭП823 вне зависимости от режима термообработки наблюдается тенденция к формированию богатых

хромом окружений железа (3, 4 атома хрома в обобщенной КС). В твердом растворе присутствуют области концентрационных неоднородностей: зоны, обедненные хромом (локальное расслоение), и зоны с повышенной концентрацией хрома (локальное упорядочение).

При нагревании стали ЭП823 в температурном интервале 300-550°C протекают процессы ближнего атомного упорядочения, что находит свое отражение в данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА).

Для всех образцов стали ЭП823, вне зависимости от режима термообработки, на ДСК-кривых в интервале температур 250-550°C наблюдается пик энерговыделений (рис -4), связанный с прохождением процесса ближнего атомного упорядочения твердого раствора  $\alpha$ -Fe. Пик энерговыделений смещается в сторону более высоких температур с увеличением скорости нагрева образцов, однако увеличение скорости нагрева выше 30 град/мин приводит к тому, что процесс ближнего атомного упорядочения в этом температурном интервале не успевает начаться.

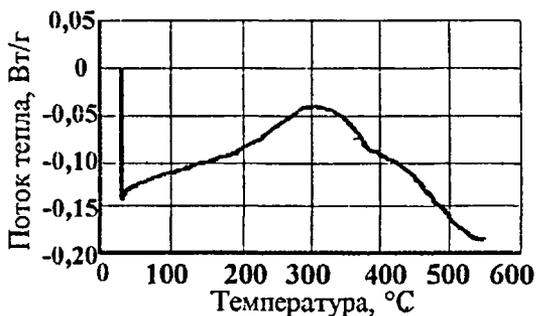


Рис.4. Типичная ДСК-кривая исследуемых образцов стали ЭП823 (скорость нагрева образца 5 °С/мин)

Энергия активации этого процесса в пределах ошибки для всех образцов стали одинакова и равна  $\approx 1$  эВ/ат (энергия, характерная для процессов перемещения одиночных атомов), что подтверждает объяснение этого пика протеканием процессов ближнего атомного упорядочения.

Стоит отметить, что при низких скоростях нагрева 5 град/мин и 10 град/мин в образце стали, нормализованной при 1050°C, температура максимума пика энерговыделений ниже, чем у остальных образцов (рис.5). Это связано с тем, что в этом образце структура твердого раствора  $\alpha$ -железа менее устойчива.

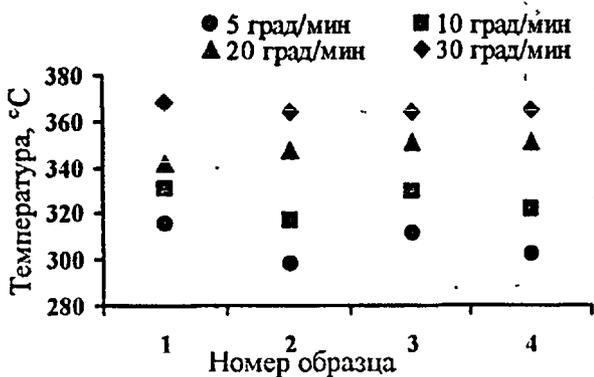


Рис.5. Температура максимума пика энерговыделений образцов стали ЭП823 с различными режимами термообработок при разных скоростях нагрева.

- 1 - холоднореформированное состояние (х.д.);
- 2 - х.д.+нормализация 1050°C 1 час;
- 3 - х.д.+1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение ускоренное;
- 4 - х.д.+1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение замедленное.

Проведенные ТМА-измерения в интервале температур 25°C - 1100°C со скоростью 1 - 3 град/мин на воздухе образцов стали ЭП823 (холоднореформированное состояние) показали изменение скорости увеличения размеров образцов с температурой в интервале 560-570°C, что является следствием изменения концентрации хрома в твердом растворе, выделении карбидных фаз и прохождением процесса ближнего атомного упорядочения.

На основании результатов термоанализа о температурном интервале прохождения процессов ближнего атомного упорядочения были проведены мессбауэровские исследования изменения тонкой атомной структуры после низкотемпературного старения (550°C, 3 ч) образца стали ЭП823 в холодно-деформированном состоянии.

Анализ мессбауэровских спектров образцов до и после старения показал изменение функции плотности вероятности распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах железа. В результате старения стали ЭП823 в холодно-деформированном состоянии происходит перераспределение атомов хрома (рис. 6): увеличиваются количества окружений с 1 и 2 атомами Cr в ближайшем окружении атомов Fe, уменьшаются количества окружений железа без атомов хрома, а также с 3 и 4 атомами Cr. То есть происходит "рассасывание" обогащенных хромом областей.

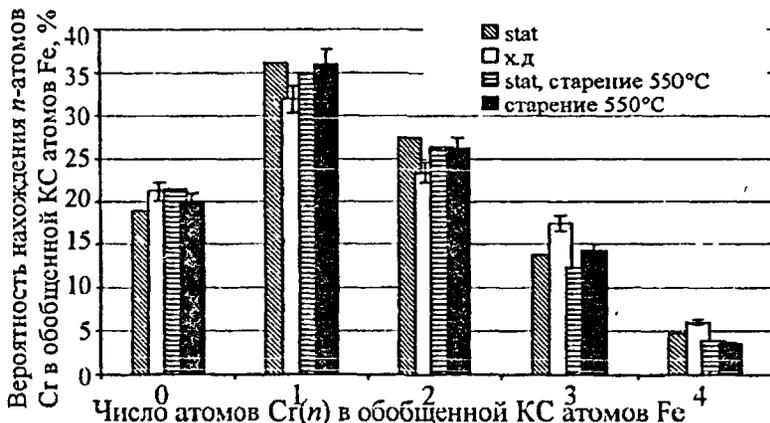


Рис. 6. Вероятности нахождения атомов хрома в ближайшем окружении атомов железа для стали ЭП823 в холодно-деформируемом состоянии до и после старения.

Перераспределение атомов хрома в твердом растворе при старении не приводит к полностью разупорядоченному состоянию (интенсивности линий отличаются от интенсивностей, определенных статистикой, рис. 6). Однако локальный параметр ближнего порядка значительно уменьшается и в данном случае можно говорить о тенденции к образованию разупорядоченного состояния.

При низкотемпературном старении средняя концентрация хрома в твердом растворе уменьшается с 11,2 до 10,4 ат.%, по-видимому, хром выделяется из твердого раствора и входит в состав карбидной фазы  $Me_{23}C_6$ . Это подтверждает данные, полученными на этой же стали при температурах старения 450°C и 500°C методами фазового химического и рентгеноструктурного анализа.

Помимо наблюдаемого ближнего атомного упорядочения твердого раствора в исследуемой стали ЭП823 с помощью мессбауэровской спектроскопии получена информация о наличии в материале магнитной текстуры и ее изменениях при различных термомеханических воздействиях.

Для удобства определения магнитной текстуры был введен параметр  $\rho$  (параметр магнитной текстуры) таким образом, чтобы знак  $\rho$  указывал на направление магнитного поля в образце по отношению к вылету фотонов: для направления вылета фотонов, преимущественно параллельного среднему направлению внутреннего магнит-

ного поля, он отрицателен, а для направления вылета фотонов, преимущественно перпендикулярного среднему направлению внутреннего магнитного поля, - положителен.

Показано, что холодная деформация стали ЭП823 приводит к появлению магнитной текстуры в материале (табл. 4). В результате термической обработки стали происходит переориентация магнитных моментов доменов: в образцах стали ЭП823, подвергшихся нормализации при 1050°C, а также последующему замедленному охлаждению, распределение вектора эффективного магнитного поля полностью изотропно (параметр магнитной текстуры равен 0, табл. 4).

Таблица 4.

Экспериментально полученные соотношения относительных интенсивностей линий сверхтонкого магнитного расщепления и рассчитанный по ним параметр магнитной текстуры

Образец стали ЭП823	$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4}$	$\beta$
холоднодеформированное состояние (х.д.)	3:1,5:1	- 0,13±0,05
х.д.+нормализация 1050°C 1 час	3:2:1	0
х.д.+1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение ускоренное	3:2,2:1	+ 0,08±0,08
х.д.+1050°C 1 час +отпуск 720°C, охлаждение замедленное	3:2:1	0
внутренняя поверхность твэла	3:1,6:1	- 0,10±0,05
внешняя поверхность твэла	3:2,7:1	+ 0,26±0,05

$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4}$  - соотношение относительных интенсивностей линий в спектре.

Мессбауэровские спектры с внутренней и внешней поверхности оболочки твэла сильно отличаются друг от друга. В мессбауэровских спектрах наблюдается уширение линий сверхтонкого магнитного расщепления, вызванное напряжениями, возникшими в материале при изготовлении трубы, причем на внешней поверхности напряжения (по модулю) больше. Также отмечено, что в этом изделии сохраняется магнитная текстура, причем на внешней поверхности трубы магнитная текстура выражена в большей степени (параметр магнитной текстуры по модулю больше, табл. 4).

В данной работе были проведены исследования тонкой атомной структуры малоактивируемой 12% хромистой стали ЭК181 (табл.1), нормализованной при 1070°C и отпущенной при 720°C в течение 3 часов, с целью выяснения роли азота в процессах ближнего атомного упорядочения в твердом растворе  $\alpha$ -железа. Содержание азота в стали менялось от 0,08 до 0,43 ат.%.

Отмечено, что средняя концентрация хрома практически совпадает с исходной концентрацией хрома для образца с большим содержанием азота, что можно объяснить тем, что весь хром находится в твердом растворе (табл.5). Если сравнивать образцы стали ЭП823, прошедшие такую же термообработку, то в них наблюдается резкое уменьшение содержания хрома в твердом растворе после высокотемпературного отпуска.

Старение образцов стали ЭК181 при температуре  $T = 550^\circ\text{C}$  в течение 3 часов, также как и в случае ЭП823, приводит к изменению тонкой атомной структуры. Следует отметить, что при старении образцов влияние азота на перераспределение атомов хрома в твердом растворе становится более очевидным.

Таблица 5.

Средняя концентрация  $C_r$  ( $\langle C_r \rangle$ ) в твердом растворе 12% хромистых сталей с различным содержанием азота

Содержание азота, ат.% / мас%		$\langle C_r \rangle$ , ат. %
0,43 / 0,11		11,7±0,2
	Старение 550°C (3ч)	10,6±0,3
0,17 / 0,04		11,2±0,2
	Старение 550°C (3ч)	11,1±0,4
0,08 / 0,02		11,3±0,3
	Старение 550°C (3ч)	11,5±0,4

$\langle C_r \rangle$  – получаемая методом мессбауэровской спектроскопии средняя концентрация хрома в твердом растворе

На рис. 7 (а, б, в) приведены значения вероятностей нахождения атомов хрома в ближайшем окружении атомов железа для 12% хромистой стали с различными добавками азота до и после старения, полученные с помощью МС.

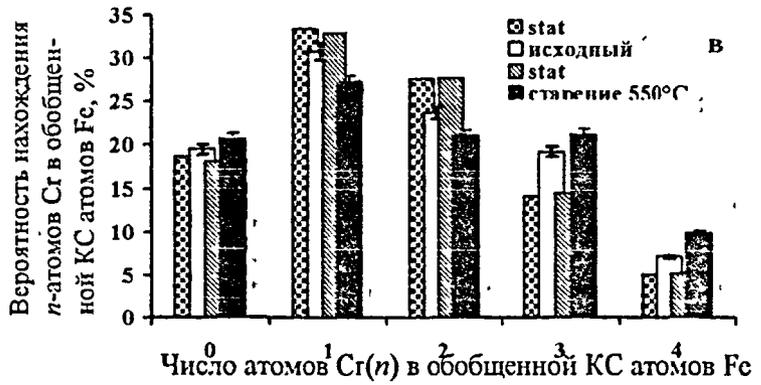
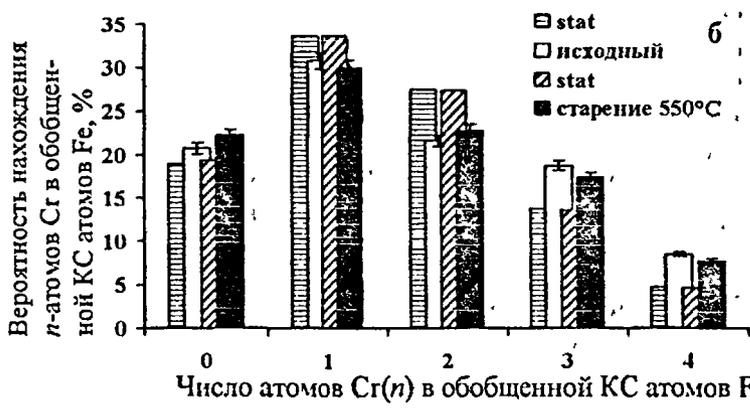
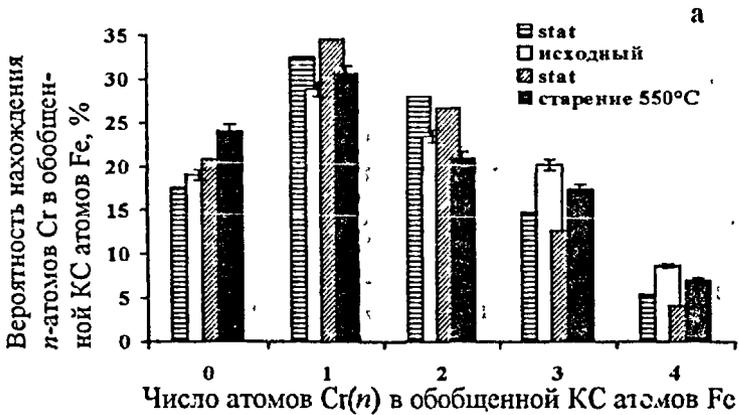


Рис. 7. Вероятности нахождения атомов хрома в ближайшем окружении атомов железа для 12 % хромистой стали с различными добавками азота до и после старения: а – содержание азота 0,43 ат. %; б – содержание азота 0,17 ат. % в – содержание азота 0,08 ат. %.

В твердых растворах образцов до старения при температуре 550°C уже существовали концентрационные неоднородности (зоны с различным ближним порядком). В процессе старения неоднородность твердого раствора еще более увеличилась, причем в образцах с разным содержанием азота лерераспределение атомов в твердом растворе происходило по-разному.

Так в образце с содержанием азота 0,43 ат. % средняя концентрация хрома уменьшилась до 10,6 ат. % (табл. 5). Таким образом, в результате старения в образце, содержащем большее количество азота, происходит обеднение хромом твердого раствора Fe-Cr за счет рассасывания богатых хромом областей. Такое поведение атомов можно объяснить тем, что связи железо-хром в богатых хромом конфигурациях слабее, чем в конфигурации Fe с одним атомом Cr в обобщенной координационной сфере, а ковалентная связь Cr-N достаточно сильная. Поэтому азоту легче попасть в окружение атомов хрома в богатых хромом конфигурациях железа, и, ослабляя взаимодействие между атомами железа и хрома, азот оттягивает атомы хрома на себя, что и определяет расслоение твердого раствора.

Для образца с меньшим содержанием азота (0,08 ат. %) наблюдается увеличение средней концентрации хрома с 11,3 до 11,5 ат. % в твердом растворе в результате старения. Однако в пределах ошибки можно считать, что средняя концентрация хрома сильно не изменилась в образце до и после старения. При этом вероятность неэквивалентных окружений атомов железа атомами хрома меняется. Происходит перераспределение атомов хрома внутри твердого раствора.

Старение образца с содержанием азота 0,17 ат. % не приводит к изменению средней концентрации хрома в твердом растворе стали ЭК181, точно так же как и в образце с меньшим содержанием азота. То есть можно сказать что при концентрации азота 0,08 - 0,17 ат. % хром удерживается в твердом растворе при старении. В случае, когда азота 0,43 ат. % (или его нет совсем - сталь ЭП823) в результате старения хром выделяется из твердого раствора и его средняя концентрация уменьшается. По-видимому, влияние добавок азота носит пороговый характер.

Стоит отметить, что вероятность неэквивалентных окружений атомов железа атомами хрома в образце с 0,17 ат. % азота практически не меняется по сравнению с такими окружениями в этом образце до старения. При этом в образце замедляется процесс старения,

что становится очевидным из данных дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для всех образцов в интервале температур 250-500°C, также как и в сталях ЭП823, наблюдается пик энерговыделений (рис. 4), который смещается в сторону более высоких температур с увеличением скорости нагрева образца и связан с прохождением процесса ближнего атомного упорядочения твердого раствора  $\alpha$ -Fe.

Обнаружено, что в образце стали с содержанием азота 0,17 ат.% температура максимума пика энерговыделения, соответствующего процессу ближнего упорядочения, при одинаковых скоростях нагрева выше, чем у остальных образцов, что указывает на затормаживание процесса ближнего упорядочения (рис. 8)

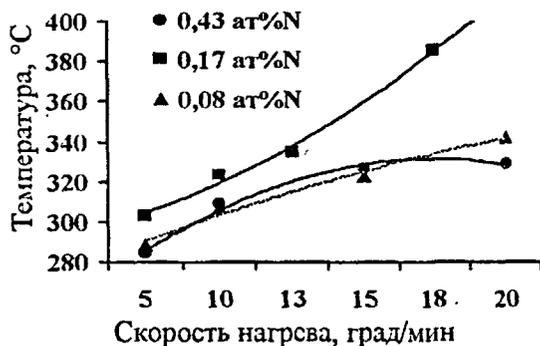


Рис. 8. Температура максимума пика энерговыделений образцов стали ЭК181 с различными добавками азота в зависимости от скорости нагрева.

Энергия активации процесса ближнего атомного упорядочения была вычислена из данных ДСК-экспериментов с разными скоростями нагрева и равна  $\approx 1$ эВ/ат для всех образцов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

Методами мессбауэровской спектроскопии и термоанализа изучены изменения тонкой атомной структуры и особенности фазового структурного состояния 12% хромистых ферритно-мартенситных сталей, легированных азотом и подвергнутых термомеханическим воздействиям. Получены следующие результаты.

1. Показано, что в твердом растворе  $\alpha$ -Fe ферритно-мартенситных 12% хромистых сталей ЭП823 и ЭК181 вне зависимости от режима термообработки и содержания азота наблюдается тенденция к формированию богатых хромом окружений железа (3, 4 атома хрома в ближайшем окружении железа). Помимо твердого

- раствора  $\alpha$ -Fe в сталях присутствуют железосодержащие карбидные фазы, соотношение которых меняется в зависимости от режимов термообработок.
2. Установлено, что высокотемпературный отпуск нормализованной стали приводит к уменьшению средней концентрации хрома в твердом растворе  $\sigma$ -железа: в ЭП823 с исходным содержанием хрома 11,5 ат.% до 10 ат.% и в ЭК181 с исходным содержанием хрома 11,9 ат.% до 11,5 ат.%.
  3. Обнаружено, что при низкотемпературном старении средняя концентрация хрома в твердом растворе  $\alpha$ -Fe не изменяется при содержании азота в стали ЭК181 в количестве 0,08 - 0,17 ат. %, а при увеличении азота до 0,43 ат % наблюдается выделение хрома из твердого раствора.
  4. Установлены факторы, влияющие на прохождение процесса низкотемпературного старения, связанного с перераспределением атомов и установлением ближнего атомного упорядочения в твердом растворе 12% хромистых сталях:
    - высокотемпературный отпуск стали ЭП823 приводит к замедлению этого процесса;
    - введение азота в сталь ЭК181 приводит к замедлению этого процесса, но носит пороговый характер.
    - увеличение скорости нагрева сталей приводит к тому, что процесс ближнего атомного упорядочения не успевает пройти в температурном интервале до 550°C.
  5. Показано, что холодная деформация стали ЭП823 приводит к появлению магнитной текстуры, исчезающей после термообработки материала. Обнаружено, что в промышленно изготовленной оболочке твэла из этой стали существует магнитная текстура различной величины на внутренней и внешних поверхностях изделия.
  6. Обнаруженные закономерности позволили сделать практические рекомендации по улучшению технологии получения 12% хромистых сталей. Целесообразно:
    - ввести в малоактивируемую 12% хромистую сталь азот в количестве 0,17 ат.%, с целью стабилизации тонкой атомной структуры твердого раствора;

- увеличить скорость нагрева заготовки из 12% хромистой стали для подавления процессов ближнего атомного упорядочения твердого раствора в температурном интервале до 550°С.

**СОДЕЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Евстюхина И.А., Ермакова Н.В., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Применение ЯГР-спектроскопии для оценки структурной стабильности 12% хромистых сталей. - Инженерная Физика, 2001, №4, с.52-55.
2. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Влияние некоторых технологических факторов изготовления стали ЭП 823 на ее структурную стабильность. - В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2001. М: МИФИ, 2001, т.9, с.48.
3. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Влияние азота на тонкую атомную структуру 12% хромистых сталей. - В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2003. - М: МИФИ, 2003, т.9, с.159.
4. Анисимова И.А., Бойко Н.В., Евстюхина И.А. и др. Применение ЯГР-спектроскопии для исследования ближнего порядка в хромистых сталях. - В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2003. М: МИФИ, 2003, т.9, с.116.
5. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Перераспределение атомов хрома в процессе ближнего упорядочения в хромистых сталях. - В сб.: Труды II научно-технической конференции "Научно-инновационное сотрудничество". М: МИФИ, 2003, ч.1, с.126.
6. Бойко Н.В. Изучение структурной стабильности и способов ее повышения в 12% О сталях с целью безопасности эксплуатации конструктивных элементов в атомной промышленности. - В сб.: Шестая международная студенческая научная конференция "Полярное сияние-2003". М: МИФИ, 2003, с.69-70.
7. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Возможности ЯГР-спектроскопии при исследовании ближнего порядка в 12% хромистых сталях. - В сб.: Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VII). Обнинск: ИАТЭ, 2003, с.23.

- № 166-13
8. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Исследование ближнего порядка в 12% хромистых сталях. - В сб.: Тезисы докладов Российской научной конференции МАЯТ-ТЕМЭК. М: ФГУП ВНИИНМ, 2003, с.111.
  9. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Влияние азота на стабильность твердого раствора 12%хромистой стали. - В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2004. М: МИФИ, 2004, т.9, с.64.
  10. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Магнитная текстура 12% хромистой сталей. - В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2004. М: МИФИ, 2004, т.9, с.66.
  11. Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Рудаков С.Г. Применение ЯГР-спектроскопии для исследования ближнего порядка в 12% хромистых сталях. — ВАНТ. Сер.:Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2(63), с. 62-71.

Подписано в печать 15.09.04      Формат 60x84 1/16.  
Печ.л. 1,5      Тираж 100      экз. Заказ № 729