

Изучение микродеформации в дисперсионно-упрочненных сталях

© Г.Д. Бокучава¹, И.В. Папушкин¹, В.В. Сумин¹, А.М. Балагуров¹, Д.В. Шептяков²

¹ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² Лаборатория рассеяния нейтронов, Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария

E-mail: piv@nf.jinr.ru

Методом нейтронной дифракции высокого разрешения исследованы микродеформации в трех сериях образцов из различных марок нержавеющей аустенитных дисперсионно-упрочненных сталей, которые используются для производства различных конструкционных деталей в реакторостроении. Изучено влияние температуры и длительности термообработки на выделение частиц дисперсионно-упрочняющей фазы, а также на изменение параметров и микродеформаций кристаллической решетки. Во всех изученных сталях наблюдается рост микродеформации при срыве когерентности.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-02-00289 и 12-02-00686_a.

1. Введение

Повышение прочности конструкционных материалов позволяет уменьшить расход материала при изготовлении деталей машин и механизмов и значительно увеличить их эксплуатационный ресурс. При создании материалов для атомной промышленности (сталей, структурированных сплавов) помимо повышения прочности актуальной проблемой является улучшение их радиационной стойкости, т.е. снижение склонности к охрупчиванию и вакансионному распуханию. Одним из наиболее перспективных путей решения этих задач признано упрочнение металла или сплава за счет образования в объеме материала химически устойчивых неметаллических дисперсных фаз субмикронного размера, которые тормозят перемещение дислокаций в нем. Соответственно важнейшая задача конструкционного материаловедения — понимание процессов, происходящих при дисперсионном упрочнении сталей и сплавов — что позволяет целенаправленно создавать материалы с необходимыми механическими свойствами.

Процесс дисперсионного упрочнения может происходить в закаленном материале под воздействием отжига в определенном интервале температур или путем его облучения. Уже хорошо известно, что прочность, ползучесть и радиационная стойкость упрочненного материала в значительной степени зависят от состояния дисперсной фазы: степени когерентности ее кристаллической решетки с решеткой матрицы, места выпадения наночастиц и их размера. Кроме того, появление частиц второй фазы сопровождается изменением межплоскостных расстояний в матрице и тем самым появлением микронапряжений, уровень которых оказывает значительное влияние на характеристики материала.

Важную роль в изучении процессов, происходящих в конструкционных материалах при их дисперсионном упрочнении, играют методы ядерной физики и, особенно, дифракция тепловых нейтронов. Созданные в нескольких нейтронных центрах дифрактометры высокого разрешения обладают уникальными возможностями

при определении микроструктуры материалов и изделий благодаря высокой точности результатов, возможности анализа многофазных материалов и, особенно, большой глубине проникновения нейтронов, которая в сотни раз превосходит глубину проникновения рентгеновских лучей, что позволяет регистрировать объемные эффекты.

В настоящей работе приведены результаты структурных исследований нескольких нержавеющей аустенитных реакторных сталей с помощью нейтронографии высокого разрешения. Изучались стали с дисперсионным упрочнением частицами карбида ванадия (VC) и интерметаллида Ni_3Ti . Анализ микродеформаций в этих сталях, возникающих при их упрочнении, проведен в зависимости от температуры и времени старения и получена информация, важная для определения степени когерентности дисперсионно-упрочняющих наночастиц с аустенитной матрицей.

2. Методика измерений и образцы

Дифракционные эксперименты были проведены на установке HRPT [1], действующей на источнике нейтронов SINQ в Институте Пауля Шеррера (Швейцария). HRPT работает на постоянной длине волны и является дифрактометром высокого разрешения (в минимуме кривой разрешения $\Delta d/d \approx 0.001$), что позволило провести анализ микроструктурных характеристик образцов.

Образцы для исследования представляли собой аустенитные стали X16N15M3T1 и H26X5T3, обе упрочненные Ni_3Ti , 40X4Г18Ф2, упрочненная VC, (далее они обозначаются как S1, S2 и S3 соответственно), изготовленные в виде цилиндров диаметром 6 mm. В исходном состоянии они отжигались при 450°C в течение 2 h с последующей закалкой в воде. Температуры их последующей термообработки и время выдержки при них были выбраны на основании результатов работы [2], в которой приведены кинетические кривые выпадения Ni_3Ti в закаленном сплаве Fe–Ni–Ti при изотермических

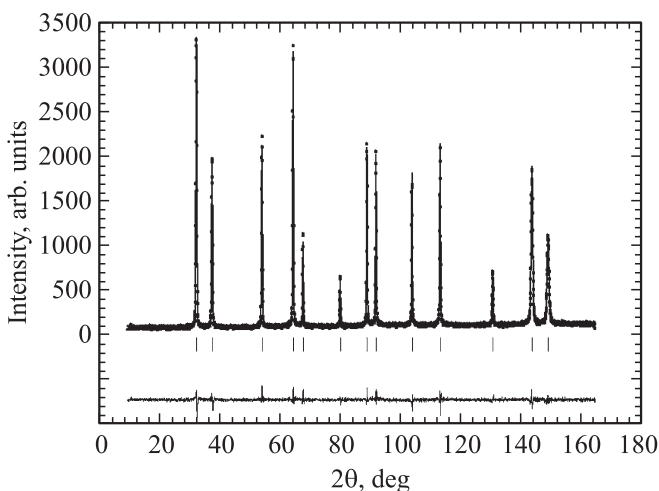


Рис. 1. Дифракционный спектр от образца из стали X16N15M3T1, измеренный на HRPT при $\lambda = 1.1545 \text{ \AA}$ и обработанный по методу Ритвельда.

отжигах и при облучении и показано, что характерный размер выделений при изотермическом отжиге 650°C составил от 3 до 10 nm при изменении времени отжига от 2 до 12 h. Наши экспериментальные данные получены для стали S1, отожженной в течение 1, 6 и 12 h при температурах 600 и 700°C , для стали S2, отожженной при таких же условиях, кроме точки 700°C , 6 h, и для стали S3, отожженной при таких же условиях, кроме точек 700°C , 1 и 6 h.

Измерения дифракционных спектров проведены при комнатной температуре для двух длин волн первичного пучка ($\lambda = 1.1545$ и 1.494 \AA). Обработка дифракционных данных проведена по методу Ритвельда с помощью программного пакета FullProf [3], в котором заложена возможность анализа зависимости ширины пиков от угла рассеяния и определения вклада в ширину от микродеформаций кристаллической решетки матрицы и от средних размеров когерентно рассеивающих кристаллитов. Оказалось, что размерный эффект в ширинах пиков пренебрежимо мал, т.е. $D \gg 2000 \text{ \AA}$. Наоборот, напряжения вносят существенный вклад, и далее рассмотрены только они. Все основные дифракционные пики в спектрах индицируются в рамках гранецентрированной кубической группы $Fm\bar{3}m$ с параметром решетки $a_0 \approx 3.6 \text{ \AA}$. Типичный дифракционный спектр, обработанный по методу Ритвельда, показан на рис. 1.

3. Экспериментальные результаты

Экспериментальные данные по параметрам элементарной ячейки и микродеформациям, полученные для двух длин волн нейтронов, хорошо согласуются друг с другом для каждого из образцов, поэтому было проведено их усреднение. Полученные таким образом результаты показаны на рис. 2 и 3 и приведены в таблице. Для параметров ячейки указаны стандартные

отклонения, определенные программой FullProf, они очень малы (относительная погрешность заметно меньше, чем 10^{-4}). Для микродеформаций расчет ошибки сложен и в программе FullProf не производится. Поэтому ошибка экспериментальных данных была оценена исходя из разброса между результатами, полученными для двух разных длин волн, и составила около $0.5 \cdot 10^{-4}$.

На рис. 2 показано поведение параметра элементарной ячейки сталей при их изотермических отжигах в зависимости от времени выдержки. Видно, что кроме точки для S3, 700°C , в зависимостях параметра от температуры и времени отжига нет каких-либо особенностей, поэтому далее в основном анализируется только поведение микродеформаций в образцах.

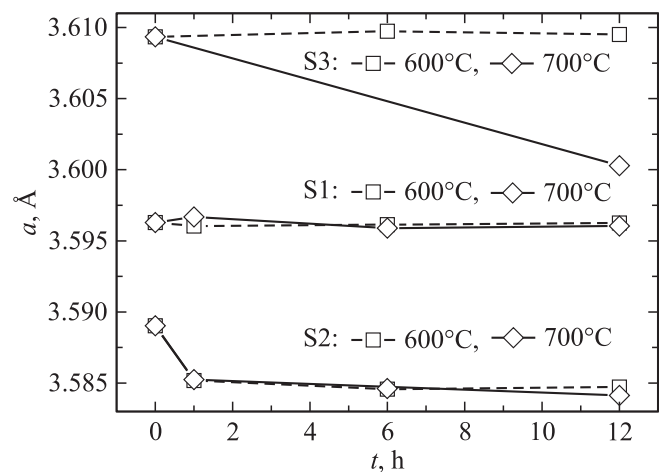


Рис. 2. Поведение параметра элементарной ячейки при изотермических отжигах образцов сталей в зависимости от времени выдержки. Значение параметра в исходном состоянии показано для нулевого значения времени. Ошибки экспериментальных точек меньше размера символов.

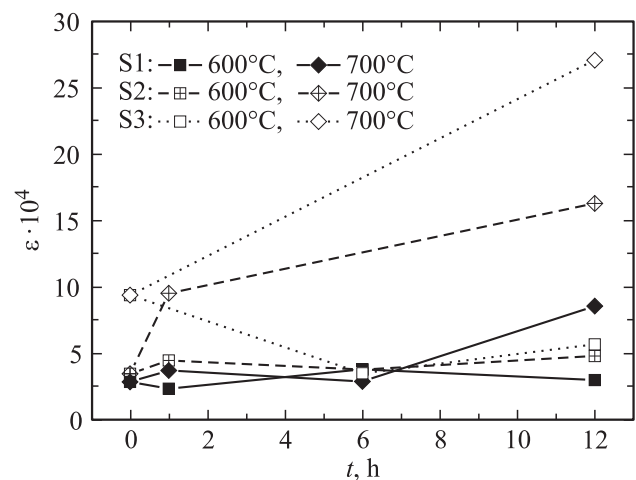


Рис. 3. Микродеформации в исследуемых образцах при изотермических отжигах образцов сталей в зависимости от времени выдержки. Значение параметра в исходном состоянии показано для нулевого значения времени.

Параметр решетки и микродеформация сталей S1, S2 и S3, закаленных и состаренных при 600 и 700°C (1, 6, 12 h)

Термическая обработка	S1	S2	S3	S1	S2	S3
	a, Å			$\epsilon \cdot 10^4$		
Сравнение 450°C, 2 h	3.59628(2)	3.58903(2)	3.60935(4)	2.9	3.5	9.4
600°C, 1 h	3.59604(2)	3.58518(3)	–	2.4	4.5	–
600°C, 6 h	3.59614(2)	3.58457(3)	3.60974(3)	3.8	3.8	3.5
600°C, 12 h	3.59626(2)	3.58472(3)	3.60950(3)	3.0	4.8	5.7
700°C, 1 h	3.59668(2)	3.58525(3)	–	3.7	9.5	–
700°C, 6 h	3.59590(2)	–	–	2.9	–	–
700°C, 12 h	3.59604(3)	3.58413(5)	3.60029(7)	8.6	16.3	27.1

Поведение микродеформаций в сталях при их изотермических отжигах в зависимости от времени выдержки показано на рис. 3. Видно, что отжиг при 600°C оставляет микродеформации примерно постоянными или даже уменьшает их. Наоборот, отжиг при 700°C приводит к значительному увеличению микродеформаций.

Обсудим полученные результаты более подробно.

3.1. Хромоникелевый аустенит с 1% Ti. Анализ данных для стали X16H15M3T1, отожженной при температуре 600°C, показал, что микродеформации остаются примерно на уровне $3.9-4.1 \cdot 10^{-4}$, хотя твердость по Бринеллю при этом возрастает с 1300 до 1400 МПа. Отжиг при температуре 700°C повлек увеличение микродеформаций с $3.7 \cdot 10^{-4}$ до $9.9 \cdot 10^{-4}$ и незначительное возрастание твердости с 1360 до 1490 МПа. В дифракционных спектрах нет пиков метастабильной γ' -Ni₃Ti-фазы даже для режима отжига 700°C, 12 h, для которого зафиксировано резкое возрастание микродеформаций, что связано с ее небольшим объемным содержанием (менее 1%).

3.2. ГЦК-сплав H26X5T3 с 3 wt.% Ti. Для ГЦК-сплава H26X5T3 с 3 wt.% Ti при отжиге 600°C твердость возрастает с 1360 до 1880 МПа, а микродеформации остаются на уровне $4.0 \cdot 10^{-4}$ при всех временах отжига.

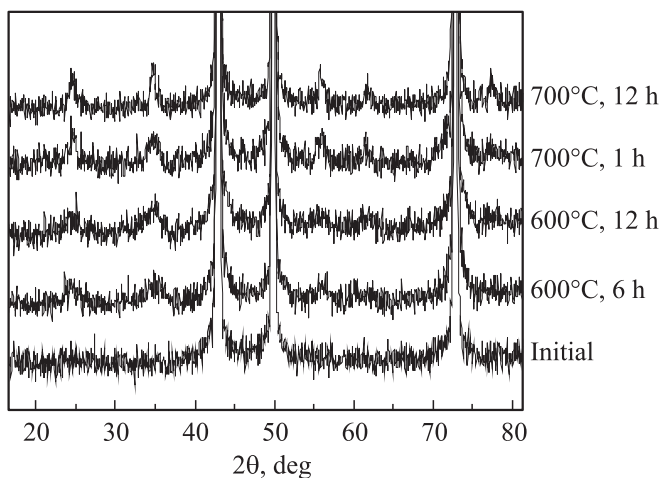


Рис. 4. Появление дифракционных пиков от γ' -фазы Ni₃Ti в зависимости от температуры и времени отжига закаленного сплава H26X5T3.

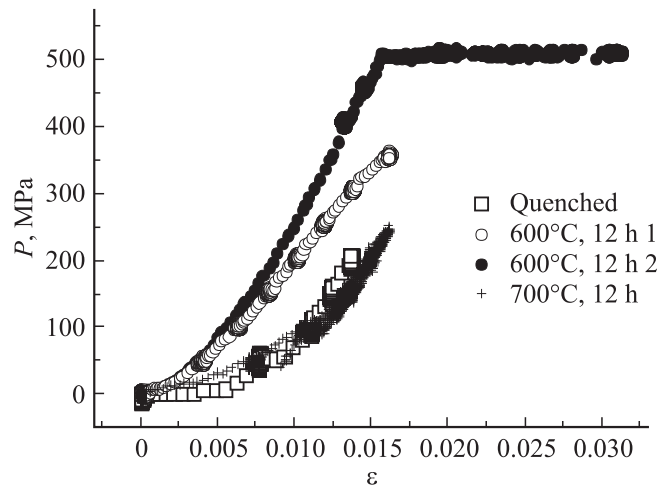


Рис. 5. Зависимости макродеформации от приложенной одноосной нагрузки при 500°C.

При отжиге 700°C твердость возрастает с 1360 до 3160 МПа, а микродеформации до $18 \cdot 10^{-4}$, т.е. в четыре раза. На нейтронограммах этого сплава наблюдаются дифракционные пики от γ' -Ni₃Ti-фазы при обеих температурах отжига (рис. 4). Однако после отжига при 600°C (и 700°C, 1 h) они имеют размытый вид, что говорит о малых размерах частиц фазы. Эти результаты подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронографии [2] — только после отжига при 700°C, 6 и 7 h появились частицы γ' -Ni₃Ti-фазы. При отжиге 600°C (и 700°C, 1 h) виден твидовый контраст, указывающий на изменения полей напряжения в твердом растворе матрицы из-за появления когерентных наночастиц γ' -Ni₃Ti-фазы.

Для изучения механических свойств при высокой температуре был проведен нейтронный эксперимент с использованием нагрузочной машины. Эксперимент был выполнен в Институте ядерной физики (Ржеж, Чехия). В целях неизменности количества дислокаций в сплаве была выбрана рабочая температура 500°C. Значение одноосной нагрузки изменялось с шагом 50 МПа с помощью нагрузочной машины LM-20. Выполнено всего четыре серии измерений. Макродеформации в исследуемых образцах были определены по перемещениям

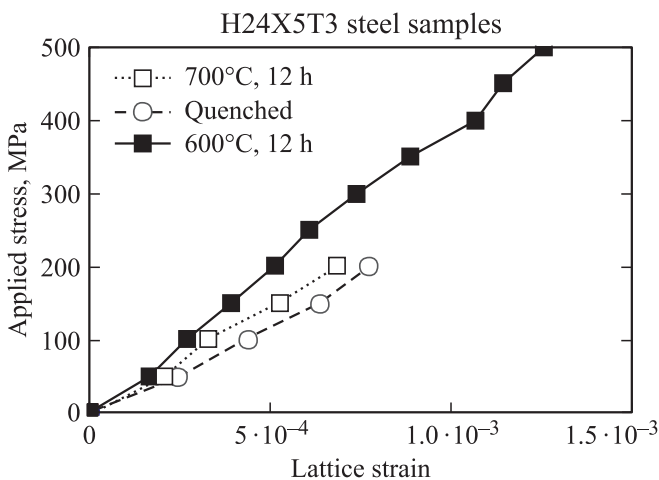


Рис. 6. Деформации кристаллической решетки в сплаве H26X5T3 в зависимости от приложенной нагрузки при различных отжигах после закалки.

подвижных деталей машины без учета механической жесткости (рис. 5). Как видно из рисунка, механические свойства закаленного и отожженного при 700°C в течение 12 h образцов очень близки. Закалка и отжиг образца при 600°C в течение 12 h делают его более жестким, особенно во время второго цикла нагружения. Во время второго цикла нагружения образец перешел в область пластической деформации.

Одновременно с измерением макродеформации механическими датчиками проводился нейтронный дифракционный эксперимент. На рис. 6 показаны зависимости деформаций решетки от приложенной нагрузки. Как и в случае механических измерений, деформации, измеренные по параметрам решетки, показывают наибольшую жесткость для образцов, отожженных при 600°C. Очевидно, это вызвано зарождением частиц второй фазы (Ni_3Ti), об этом можно судить по распространению дифракционных максимумов (рис. 4).

3.3. Карбидо-ванадиевый аустенит 40X4Г18Ф2. Для углеродистого аустенита с ванадием 40X4Г18Ф2 выпадение карбида ванадия при отжиге 600°C, 12 h снижает микродеформации с $11 \cdot 10^{-4}$ до $5.58 \cdot 10^{-4}$, а микротвердость, тем не менее, растет с 2210 до 3130 МПа и далее несколько снижается до 2820 МПа. При этом уменьшения параметра ГЦК-матрицы почти не происходит. Данные ПЭМ указывают на твидовую рябь закаленного и отожженного образцов вплоть до выдержки 12 h [4]. При этой температуре отжига на начальной ее стадии (1 h) происходит релаксация твердого раствора аустенита с образованием ванадий-углеродных когерентных кластеров, которые приводят к снятию напряжений в закаленной матрице с хаотическим распределением атомов внедрения и замещения. Вследствие этого уровень микродеформаций падает. Однако образования карбидов ванадия, судя по данным ПЭМ и отсутствию изменения параметра решетки матрицы, не происходит.

Подобное поведение наблюдалось и при распаде азотистого аустенита [5]. Повышение же твердости при этих режимах обработки мы объясняем близостью данной стали к стали Гатфильда, в которой легко происходит $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситное превращение при деформации, в данном случае при испытании на твердость.

В результате же дестабилизирующего „высокотемпературного“ (700–750°C) старения, проходящего с выделением достаточно крупных (до 9–10 nm) некогерентных частиц VC, аустенитная матрица обедняется углеродом и ванадием. Эти результаты не противоречат нейтронографическим структурным данным. При „высокотемпературном“ (700°C) старении (рис. 2, таблица) из-за образования второй фазы — выпадения некогерентных достаточно крупных (до 9–10 nm) частиц VC — параметр уменьшается с 3.60956 до 3.60050 Å, т.е. на 0.00906 Å; в пересчете на 1 at.% углерода это составляет 0.0054 Å. Эта величина типична для изменения параметра решетки ГЦК переходных металлов при растворении в них углерода. Однако наши измерения микродеформаций противоречат общепринятому мнению, что при срыве когерентности (выпадении второй фазы) уровень напряжения вокруг дисперсионно-упрочняющих частиц снижается. Они остаются на уровне микродеформаций, создаваемых когерентными наночастицами до $30 \cdot 10^{-4}$ для карбидов ванадия в стали 40X4Г18Ф2 и чуть ниже для когерентных выделений в случае γ' - Ni_3Ti -фазы H26X5T3 700°C, 6, 12 h (рис. 3).

Если воспользоваться простейшим приближением [4] пересчета микродеформаций в локальные микронапряжения $\sigma = E \cdot \epsilon$, где E — модуль Юнга стали, то из полученных нами данных следует, что в модельном сплаве H26X5T3 $\sigma \approx 300$ МПа, а в карбидо-ванадиевом аустените $\sigma \approx 640$ МПа, что приближается к пределу текучести в этих материалах.

4. Заключение

Характер поведения твердости и параметра кристаллической ГЦК-решетки стали Х16Н15М3Т1 после отпуска не дает информации об изменении структуры вещества. В то же время проведенный анализ указывает на увеличение микродеформаций решетки после отжига при 700°C, 12 h, вызванное, скорее всего, образованиями кластеров типа Ni_3Ti . При увеличении концентрации титана в сплаве H26X5T3 до 3% прослеживаются стадии предвыделения и выделения частиц второй фазы. Совместный дифракционный анализ и ПЭМ дают информацию о том что γ' - Ni_3Ti -фаза образуется после отжига 700°C и длительности примерно от 6 h. В период роста количества предвыделений при 600°C микродеформации не увеличиваются, хотя твердость повышается. А с ростом когерентно связанных с решеткой интерметаллических наночастиц растет твердость и уровень микродеформаций.

В отличие от стали Х16Н15М3Т1 и сплава H26X5T3, где параметр дисперсионно-упрочняющей фазы практи-

чески не отличается от параметра решетки матрицы, в стали 40X4Г18Ф2 параметр решетки наночастиц VC на 15.5% больше, чем в матрице. Однако и в этом случае при срыве когерентности, вызванном появлением второй фазы, происходит значительный рост микродеформаций, а не их уменьшение, как это иногда утверждается в литературе [6].

Авторы выражают благодарность Б.Н. Гощицкому, В.В. Сагарадзе и В.И. Бобровскому за полезные дискуссии и обсуждение результатов работы, а также П. Лукашу за помощь в проведении эксперимента в Институте ядерной физики (Ржеж, Чехия).

Список литературы

- [1] P. Fischer, G. Frey, M. Koch, M. Könnicke, V. Pomjakushin, J. Schefer, R. Thut, N. Schlimpf, R. Bürge, U. Greuter, S. Bondt, E. Berruyer. *Phys. B* **276–278**, 146 (2000).
- [2] В.В. Сагарадзе, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Е.Г. Волкова, Б.Н. Гощицкий. *ФММ* **112**, 5, 543 (2011).
- [3] J. Rodríguez-Carvajal. *Phys. B* **192**, 55 (1993).
- [4] В.В. Сагарадзе, Б.Н. Гощицкий, Е.Г. Волкова, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, А.И. Уваров. *ФММ* **111**, 1, 82 (2011).
- [5] О.А. Банных, В.М. Блинов, А.И. Куклин, В.А. Семенов, В.В. Сумин, А.В. Тамонов. *Металлы* **5**, 55 (2002).
- [6] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. Мир, М. (1968). 574 с.