

Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139

© В.М. Чернов,^{1,2} М.В. Леонтьева-Смирнова,^{1,2} М.М. Потапенко,¹ Н.А. Полехина,^{3,4} И.Ю. Литовченко,^{3,4} А.Н. Тюменцев,^{3,4} Е.Г. Астафурова,³ Л.П. Хромова⁵

¹ ОАО „Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара“,

123098 Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет — МИФИ,

115409 Москва, Россия

³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

634055 Томск, Россия

⁴ Томский государственный университет,

634050 Томск, Россия

⁵ НПЦ „ИНОР“,

14107 Королев, Россия

e-mail: chernovv@bochvar.ru

(Поступило в Редакцию 4 февраля 2015 г.)

Изучены теплофизические свойства (удельная теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность, термический коэффициент линейного расширения, плотность) и структурно-фазовые превращения при нагреве и охлаждении 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 (RUSFER-EK-181) и ЧС-139 в интервале температур от 20 до 1100°C. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры начала и конца ($\alpha \rightarrow \gamma$)- и ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращений в этих сталях и температура Кюри. В области ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения наблюдаются пики на кривых температурной зависимости удельной теплоемкости, скачкообразное изменение температурного коэффициента линейного расширения и плотности, минимум температуропроводности. Пики удельной теплоемкости, минимумы теплопроводности и перегибы на кривых температуропроводности наблюдаются также в окрестности точки Кюри.

Введение

Перспективными конструкционными материалами для активных зон энергетических ядерных (быстрых) и термоядерных реакторов являются разрабатываемые (ОАО „ВНИИНМ“) жаропрочные 12%-ные хромистые ферритно-мартенситные стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181, Fe–12Cr–2W–V–Ta–B, малоактивируемая) и ЧС-139 (Fe–12Cr–Ni–Mo–W–Nb–V–B) [1–3]. Для расширения рабочих температурных диапазонов применения этих сталей необходимо дальнейшее повышение их жаропрочности и одновременное снижение температуры низкотемпературного охрупчивания (хрупко-вязкого перехода) [3–5]. Для решения этих задач требуется дальнейшая оптимизация химических составов и режимов термомеханических обработок с целью создания в сталях ЭК-181 и ЧС-139 и изделиях из них более температурно-устойчивых структурно-фазовых состояний и функциональных свойств, обеспечивающих условия работы планируемых ядерных и термоядерных энергетических реакторов. Для реализации таких требований все более актуальным становится более детальное знание и понимание физических механизмов формирования структурно-фазовых состояний (их температурных границ) и теплофизических свойств создаваемых материалов, обосновывающих более оптимизированные композиционные составы сталей и режимы их термомеханических обработок.

В настоящей работе представлены результаты исследований теплофизических свойств и структурно-фазовых превращений, происходящих при нагреве и охлаждении сталей ЭК-181 и ЧС-139 в интервале температур от 20 до 1100°C. Для этих сталей соответствующими методами будут исследованы и определены критические точки фазовых переходов, изучены температурные зависимости их удельной теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности, коэффициентов теплового линейного расширения (КТЛР) и плотности. С использованием просвечивающей электронной микроскопии проведено сравнительное исследование микроструктуры сталей после их традиционной термической обработки (ТТО).

Материал и методика эксперимента

Химический состав сталей ЭК-181 и ЧС-139 представлен в табл. 1 [2–3]. ТТО сталей включала в себя закалку на воздухе (нормализация) от $T = 1100^\circ\text{C}$ (выдержка 1 h) и отпуск при $T = 720^\circ\text{C}$ (выдержка 3 h) [3].

Исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на приборе STA 409 PC (NETSCH). Масса образцов составляла 90–150 mg. В качестве исходных состояний выбраны состояния после ТТО. Критические точки фазовых превращений определялись при непрерывном нагреве

Таблица 1. Химический состав сталей ЭК-181 и ЧС-139 (wt.%, основа — Fe)

Сталь	C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ta	Ce	B
ЭК-181	0.15	11.17	0.74	0.01	0.01	0.25	1.13	0.03	0.04	0.33	0.08	0.15	0.006
ЧС-139	0.21	11.85	0.57	0.51	0.30	0.31	1.26	0.73	0.085	0.29	0.07	0.10	0.006

(от 20° до 1100°С) со скоростью 10°С/min и охлаждении (от 1100 до 20°С) образцов в среде аргона. Фазовые переходы на кривой зависимости теплового потока от температуры отображают локальные экстремумы. За начало и завершение превращения принимали температуры перегибов на кривых ДСК [6].

Теплофизические характеристики определялись стандартными методиками и приборами:

Удельная теплоемкость: цилиндрические образцы диаметром 5.2 ± 0.05 mm, высота (0.5 ± 0.05) mm, DSC 404/204 (NETZSCH).

Температуропроводность: цилиндрические образцы диаметром 10 ± 0.05 mm, высота 1 ± 0.05 mm. Термоанализатор TC-3000H/L (SINKU-RIKO).

ТКЛР: Дилатометр DIL-402C (NETZSCH).

Измерение плотности: Аналитические весы GR-200(AND).

Теплопроводность при температуре T_i рассчитывалась по формуле

$$\lambda = aC_p d, \quad (1)$$

где a — температуропроводность, C_p — истинная удельная теплоемкость, d — плотность при соответствующей температуре T_i . Плотность в диапазоне температур от 0 до 1200°С рассчитывали по результатам измерения плотности при 20°С и измерения среднего температурного коэффициента линейного расширения $\bar{\alpha}$ в указанном интервале температур по формуле

$$d(T_i) = d(T_0)/(1 + \bar{\alpha}(T_i - 20))^3, \quad (2)$$

где $d(T_i)$ — плотность при температуре T_i ; $d(T_0)$ — плотность при комнатной температуре T_0 ; $\bar{\alpha}$ — средний ТКЛР.

Структурные исследования проводились с использованием электронных микроскопов Philips CM30 и Philips CM12 при ускоряющих напряжениях 300 kV и 120 kV. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовились методом электролитической полировки в растворе хромового ангидрида CrO_3 в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 .

Результаты исследований

ДСК-кривые и определенные по ним критические точки фазовых ($\alpha \rightarrow \gamma$)- и ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращений приведены на рис. 1 и в табл. 2. В табл. 2 параметры A_{c1} и A_{c3}

Таблица 2. Критические точки фазовых переходов в сталях ЭК-181 и ЧС-139, определенные методом ДСК при непрерывном нагреве и охлаждении

Сталь	Нагрев			Охлаждение	
	Температура нагрева, °С	A_{c1} , °С	A_{c3} , °С	M_s , °С	M_f , °С
ЭК-181	1100	866–876	896–908	366–397	293–308
ЧС-139	1100	839–842	872–881	340–355	230–236

определяют температуры начала и конца ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения при нагреве, а параметры M_s и M_f определяют температуры начала и конца ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения при охлаждении, соответственно.

Как видно из табл. 2, A_{c1} и A_{c3} попадают в характерные интервалы этих величин для 9–12%-ных хромистых сталей: $A_{c1} \approx (730–880)^\circ\text{C}$, $A_{c3} \approx (850–1000)^\circ\text{C}$ [5–7]. Отметим, что точка A_{c1} в исследуемых сталях находится вблизи верхней границы указанного интервала. При этом межкритический интервал температур (МКИ) в них составляет $(A_{c3} - A_{c1}) \approx 30–40^\circ\text{C}$ (табл. 2, рис. 1). Эта величина значительно меньше, по сравнению с представленными для 9–12%-ных хромистых сталей в работах [7–9], согласно которым величина МКИ в таких сталях находится в пределах от 60°С до 150°С. В [7] предполагается, что сужение МКИ связано с усложнением системы легирования (с увеличением в составе сталей количества ферритообразующих элементов (Cr, V, Ta и т.д.)) и означает необходимость повышения температуры нагрева под закалку.

Из табл. 2 следует, что в стали ЧС-139 интервал ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения сдвинут относительно стали ЭК-181 на $\sim 30–40^\circ\text{C}$ в область более низких температур. Аналогичным образом ведут себя и критические точки ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения. Для стали ЧС-139 точки M_s и M_f смещены по сравнению с ЭК-181 в область более низких температур на $\sim 30–60^\circ\text{C}$ (табл. 2, рис. 1). Это может быть связано с более высокой концентрацией γ -стабилизирующих элементов (C, N, Ni) в стали ЧС-139.

Отметим также, что в обеих исследуемых сталях ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращение протекает при более низких (на $\sim 100–200^\circ\text{C}$) температурах по сравнению с 7–9%-ными хромистыми сталями [7]. Это повышает степень переохлаждения аустенита и способствует увеличению интенсивности фазового наклепа.

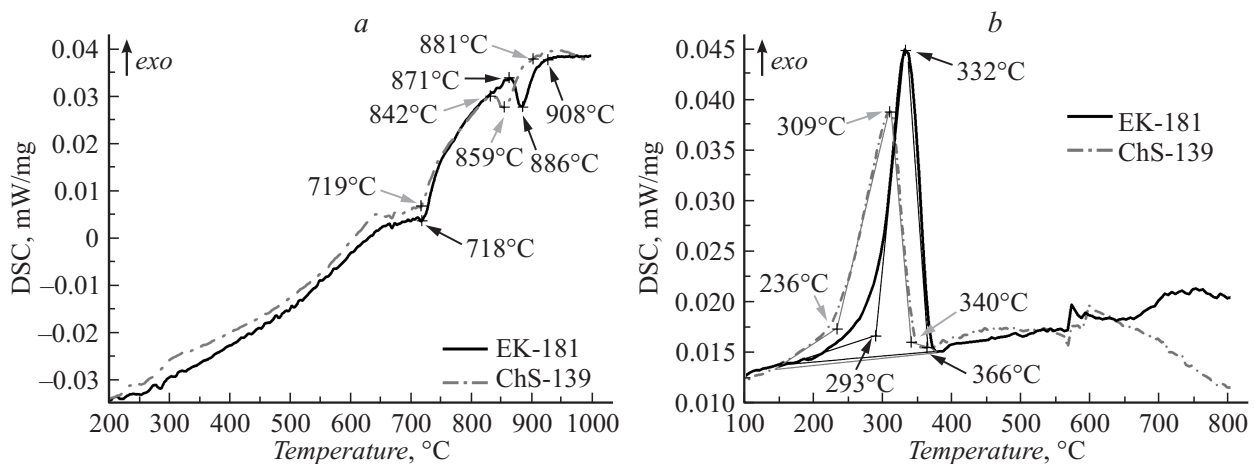


Рис. 1. ДСК-кривые образцов сталей ЭК-181 и ЧС-139 после закалки: *a* — нагрев, *b* — охлаждение.

На рис. 2 показаны температурные зависимости теплофизических свойств сталей ЭК-181 и ЧС-139.

Исследование показало, что ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращение оказывает влияние на характер температурной зависимости теплофизических свойств сталей ЭК-181 и ЧС-139. Это влияние заключается в следующем:

1. Появляются пики на кривых температурной зависимости удельной теплоемкости в интервалах $T \approx 842\text{--}900^\circ\text{C}$ в стали ЭК-181 и $T \approx 801\text{--}872^\circ\text{C}$ в стали ЧС-139 (рис. 2, *a*).

2. Примерно в тех же температурных интервалах наблюдается скачкообразное изменение среднего температурного коэффициента линейного расширения и плотности (рис. 2, *b, d*).

3. При $T \approx 800^\circ\text{C}$ в обеих исследуемых сталях обнаруживается минимум температуропроводности (рис. 2, *c*).

Указанные выше интервалы близки к температурным интервалам ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения, выявленным методом ДСК, и, как и в случае калориметрических исследований, отражают смещение области ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения стали ЧС-139 на $\sim 30^\circ\text{C}$ в область более низких, по сравнению с ЭК-181, температур (рис. 1, 2).

Помимо максимума, связанного с ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращением, на ДСК-кривых охлаждения сталей ЭК-181 и ЧС-139 обнаруживаются особенности в виде пиков либо перегибов в интервале температур $\approx 570\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 1, *b*). В соответствии с [7], в 12%-ных хромистых низкоуглеродистых сталях превращение переохлажденного аустенита может протекать в двух областях: низкотемпературной с образованием мартенсита и высокотемпературной с образованием α -феррита. Исходя из этого, обнаруженная особенность может быть связана с формированием α -феррита.

На ДСК-кривых нагрева особенности в виде перегибов либо минимумов, связанных с поглощением тепла, помимо температурного интервала ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения, наблюдаются также в интервале температур

$\approx 650\text{--}760^\circ\text{C}$ (рис. 1, *a*). На кривых температурной зависимости удельной теплоемкости в этом интервале для обеих исследуемых сталей обнаружен пик с вершиной при температуре $T \approx 730^\circ\text{C}$ (рис. 2, *a*). Эта температура является также температурой минимума на кривых теплопроводности (рис. 2, *e*). В [7–9] показано, что в 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталях точка Кюри (T_c) находится в интервале $713\text{--}768^\circ\text{C}$. Указанные выше особенности отражают магнитный фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние с температурой Кюри $T_c \approx 720\text{--}730^\circ\text{C}$.

В [10] показано, что в процессе отпуска стали ЭК-181 в интервале температур $650\text{--}720^\circ\text{C}$ происходит интенсивное выделение стабильных карбидов $M_{23}C_6$ и MX . Для выяснения возможности взаимосвязи этого явления с обсуждаемыми особенностями на ДСК-кривых проведено исследование влияния структурного состояния сталей на эти особенности. Поэтому, кроме ДСК-исследования закаленных образцов, когда практически весь углерод находится в твердом растворе, проведено аналогичное исследование после ТТО сталей, когда в ферритно-мартенситной структуре большая часть углерода связана в частицы карбидных фаз.

Такое исследование показало, что форма кривых нагрева и положение критических точек ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения не зависят от исходного структурного состояния образцов. Особенность в виде перегиба в интервале температур $\approx 630\text{--}740^\circ\text{C}$ присутствует как в закаленном состоянии, так и в состоянии после ТТО. Это свидетельствует, очевидно, о том, что указанная особенность не имеет отношения к процессам формирования карбидных фаз.

Сравнительное электронно-микроскопическое исследование сталей ЭК-181 и ЧС-139 после ТТО показало, что их структурно-фазовые состояния после такой обработки качественно подобны [11,12]. Размеры зерен и субзерен ферритно-мартенситной структуры указанных сталей близки. Средняя ширина мартен-

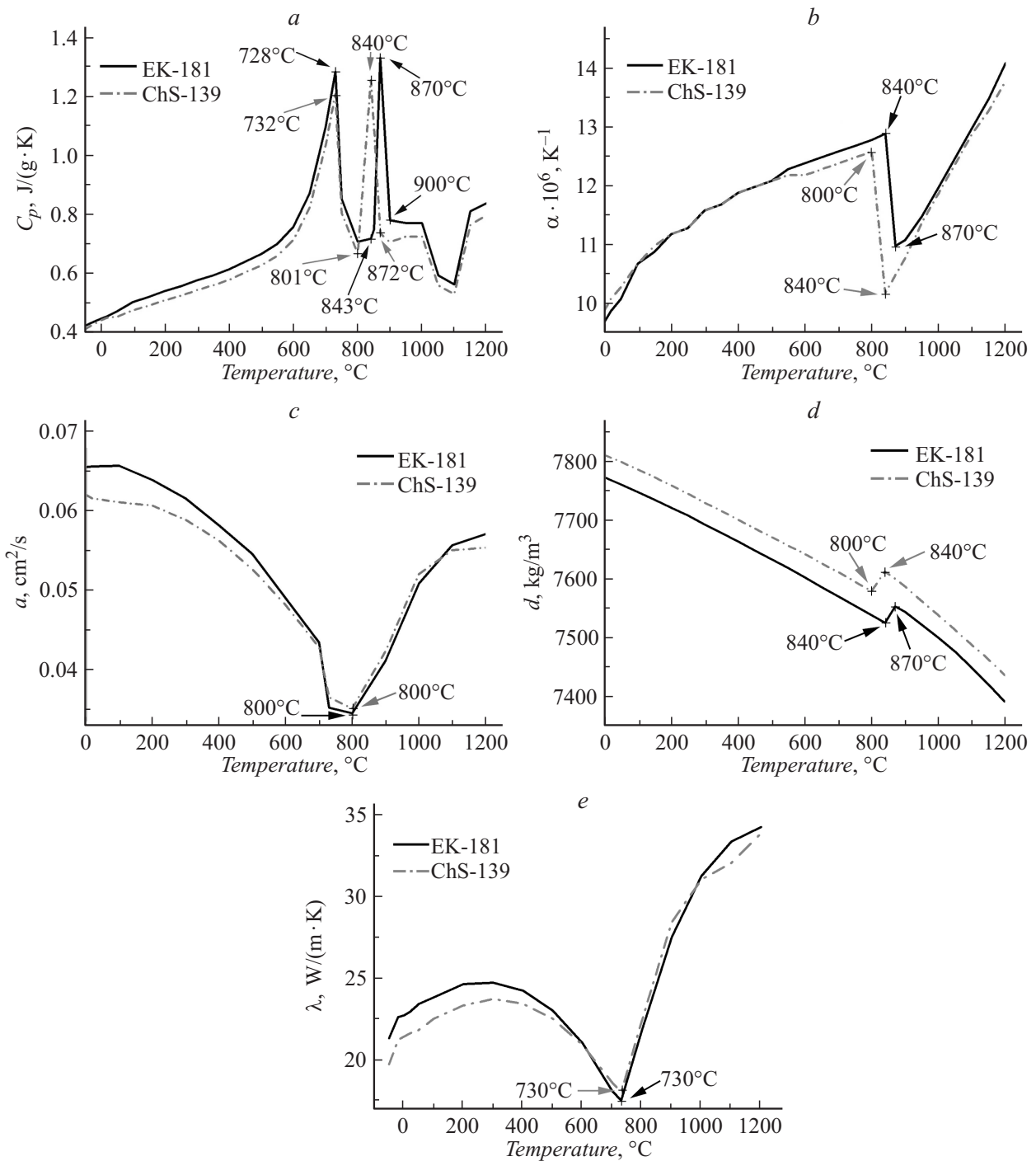


Рис. 2. Температурная зависимость физических свойств сталей ЭК-181 и ЧС-139: *a* — удельная теплоемкость, *b* — средний ТКЛР, *c* — теплопроводность, *d* — плотность, *e* — теплопроводность.

ситных пластин составляет $\approx 0.5 \mu\text{m}$ (рис. 3, *a*), размер зерен феррита может достигать нескольких μm (рис. 3, *b*). Частицы неметаллических фаз представлены карбидами M_{23}C_6 (рис. 3, *a, b*) и наноразмерными частицами кубического карбонитрида ванадия $\text{V}(\text{CN})$ (рис. 3, *c*). Большинство частиц M_{23}C_6 имеют неравноосную форму и располагаются преимущественно на границах мартенситных пластин и рек (рис. 3, *a*).

Равноосные выделения фазы M_{23}C_6 , как правило, обнаруживаются внутри кристаллов мартенсита и зерен феррита (рис. 3, *b*). Плотность и размеры мелкодисперсных частиц карбонитрида ванадия $\text{V}(\text{CN})$ в стали ЧС-139 после ТТО сравнимы с таковыми в стали ЭК-181 (рис. 3, *c*).

Различия в микроструктуре исследуемых сталей связаны, главным образом, с их карбидной подсистемой.

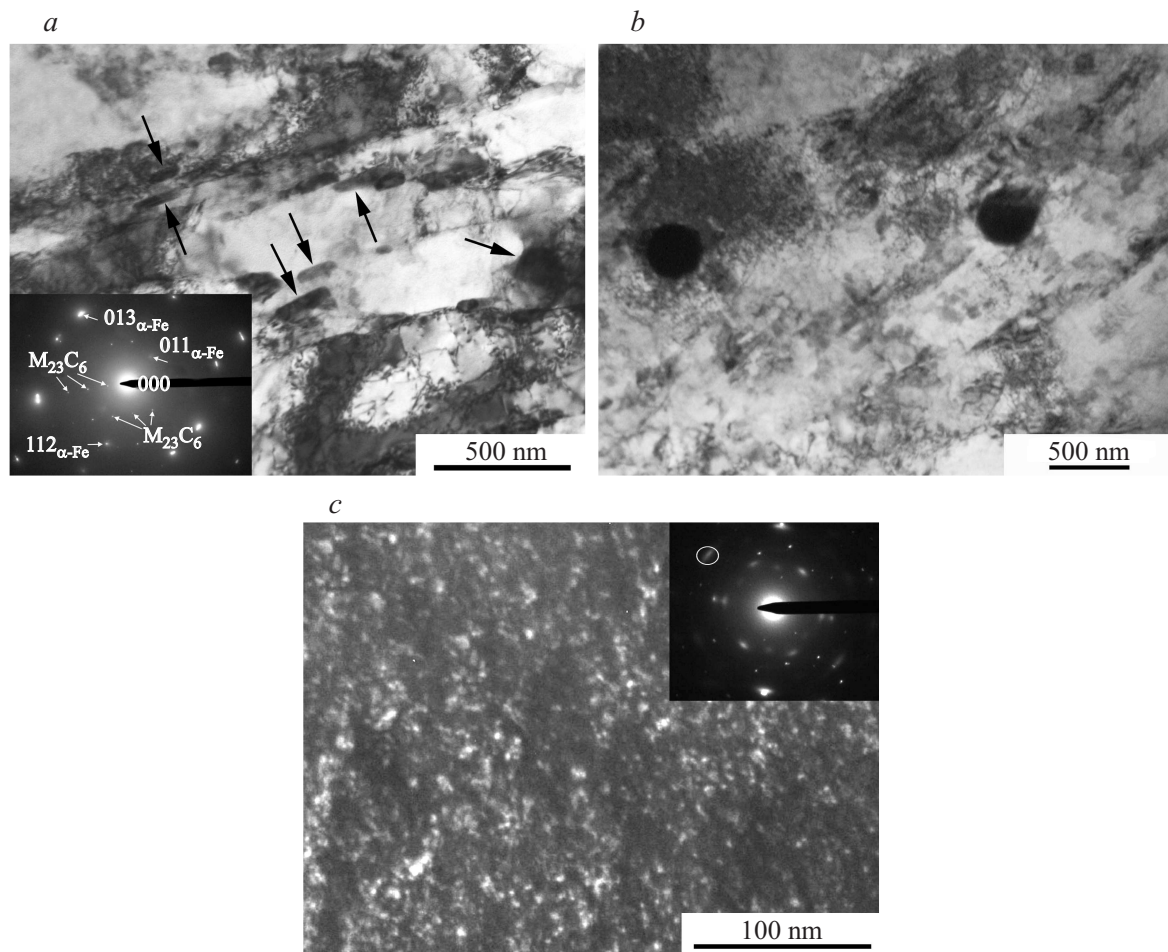


Рис. 3. Микроструктура сталей ЭК-181 (*a, c*) и ЧС-139 (*b*) после ТТО: *a* — область мартенсита (стрелками указаны карбиды $M_{23}C_6$), *b* — ферритная область, *c* — частицы карбонитрида ванадия $V(CN)$.

Благодаря более высокому содержанию углерода и карбидообразующих элементов (Mo, Nb, V, W) (табл. 1) размеры, плотность и объемная доля карбидов $M_{23}C_6$ в стали ЧС-139 превышают таковые в стали ЭК-181. Карбиды $M_{23}C_6$ в стали ЧС-139 после ТТО представляют собой частицы размерами от 150 до 400 нм (рис. 3, *b*), в стали ЭК-181 — от 30 до 150 нм (рис. 3, *a*) [10–11].

Заключение

Методом ДСК в условиях нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$ и охлаждения в атмосфере аргона определены критические точки ($\alpha \rightarrow \gamma$)- и ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращений в ферритно-мартенситных сталях ЭК-181 (RUSFER-EK-181, Fe–12Cr–2W–V–Ta–B, малоактивируемая) и ЧС-139 (Fe–12Cr–Ni–Mo–W–Nb–V–B). Установлено, что в стали ЧС-139 эти точки смещаются, по сравнению со сталью ЭК-181, в область более низких температур: на $30\text{--}40^\circ\text{C}$ для ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения и на $30\text{--}60^\circ\text{C}$ для ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения. Предполагается, что такое смещение обусловлено увеличением в ее состав

концентрации γ -стабилизирующих элементов (C, N, Ni). В интервале температур $650\text{--}760^\circ\text{C}$ наблюдается поглощение тепла, связанное с магнитным фазовым переходом с точкой Кюри $T_c \approx 720^\circ\text{C}$.

Изучены особенности температурных зависимостей теплофизических свойств исследуемых сталей (удельная теплоемкость, температуропроводность, ТКЛР, плотность, теплопроводность). В интервале ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения наблюдаются пики на кривых температурной зависимости удельной теплоемкости, скачкообразное изменение среднего температурного коэффициента линейного расширения, плотности и минимум температуропроводности. Пики удельной теплоемкости, минимумы теплопроводности и перегибы на кривых температуропроводности наблюдаются также в окрестности магнитного перехода (точки Кюри).

Сравнительное электронно-микроскопическое исследование структурно-фазовых состояний сталей после термообработки по режиму ТТО показало, что особенностью микроструктуры стали ЧС-139 являются значительно более высокие, по сравнению со сталью ЭК-181 размеры, плотность и объемная доля выделений $M_{23}C_6$.

Работа выполнена по Государственному контракту Государственной корпорации „Росатом“ с ОАО „ВНИИ-ИНМ“ № Н.4х.44.90.13.1082 и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00488-а и программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

- [1] *Ioltukhovskiy A.G., Leonteva-Smirnova M.V., Solonin M.I., Chernov V.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K., Bulanova T.M., Povstyanko A.V., Fedoseev A.E.* // Journ. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307–311. Pt A. P. 532–535.
- [2] *Ватулин А.В., Целищев А.В.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 11. С. 13–19.
- [3] *Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н., Иолтуховский А.Г., Можанов Е.М., Ревизников Л.И., Цвелев В.В., Чернов В.М., Буланова Т.М., Голованов В.Н., Островский З.О., Шамардин В.К., Блохин А.И., Иванов М.Б., Козлов Э.Н., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К.* // Перспективные материалы. 2006. Т. 6. С. 40–52.
- [4] *Ермолаев Г.Н., Голиков И.В., Леонтьева-Смирнова М.В., Мельников Г.И., Можанов Е.М., Чернов В.М.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. „Материаловедение и новые материалы“. 2006. Т. 2(67). С. 271–279.
- [5] *Чернов В.М., Ермолаев Г.Н., Леонтьева-Смирнова М.В.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 72–77.
- [6] *Журавлев Л.Г., Филатов В.И.* Физические методы исследования металлов и сплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. 165 с.
- [7] *Ланская К.А.* Высокохромистые жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1967. 216 с.
- [8] *Raju S., Jeya Ganesh B., Kumar Rai Arun, Mythili R., Saroja S., Baldev Raj* // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 405. P. 59–69.
- [9] *Jeya Ganesh B., Raju S., Kumar Rai Arun, Mohandas E., Vijayalakshmi M., Rao K. B. S., Baldev Raj* // Mater. Sci. Tech. 2011. Vol. 27. P. 500–512.
- [10] *Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Андреев А.В.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия термоядерный синтез. 2014. Т. 5. Вып. 1. С. 34–40.
- [11] *Шевяко Н.А., Астафурова Е.Г., Тюменцев А.Н., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М.* // Изв. вузов. Сер. физика. 2009. Т. 12. Вып. 2. С. 137–141.
- [12] *Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Астафурова Е.Г., Шевяко Н.А., Литовченко И.Ю.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 52–58.