

06

Термическая стабильность микроструктуры 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей в процессе длительного старения при высоких температурах

© В.М. Чернов,^{1,2} М.В. Леонтьева-Смирнова,^{1,2} Е.М. Можанов,¹ Н.С. Николаева,¹ А.Н. Тюменцев,^{3,4,5}
Н.А. Полехина,^{3,5} И.Ю. Литовченко,^{3,4,5} Е.Г. Астафурова³

¹ ОАО „Высокотехнологический Научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара“, 123098 Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет — МИФИ, 115409 Москва, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия

⁴ Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования „Томский государственный университет“, 634050 Томск, Россия

⁵ Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова, 634050 Томск, Россия
e-mail: chernovv@bochvar.ru

(Поступило в Редакцию 4 февраля 2015 г.)

Представлены результаты структурных исследований и механических испытаний образцов 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 (RUSFER-EK-181, малоактивируемая) и ЧС-139 после длительного (13500 h) старения при температурах 450 и 620°C. Высокая термическая стабильность микроструктуры этих сталей при старении обеспечивает сохранение их исходных кратковременных механических свойств при исследованных температурах.

Введение

Жаропрочные 12%-ные хромистые ферритно-мартенситные стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181, Fe-12Cr-2W-V-B-0.16C, малоактивируемая) и ЧС-139 (Fe-12Cr-W-V-Ni-Mo-N-B-0.20C) являются перспективными конструкционными материалами для активных зон и внутрикорпусных устройств ядерных и термоядерных реакторов [1–3]. Условия эксплуатации реакторов нового поколения требуют дальнейшего улучшения жаропрочности при одновременном ослаблении тенденции к низкотемпературному охрупчиванию создаваемых сталей [1,4,5]. Поэтому необходимо детальное исследование термической стабильности микроструктуры, структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств указанных сталей при повышенных температурах.

Проведенное в работах [1–2,5] электронно-микроскопическое исследование стали ЭК-181 после традиционной термической обработки (ТТО) показало, что ее микроструктура представлена рейками отпущенного мартенсита субмикронного масштаба (средней ширины $\sim 0.5 \mu\text{m}$), ферритными зёрнами размером до нескольких микрометров, а также частицами неметаллических фаз — карбидами M_{23}C_6 (30–150 nm) и наноразмерными (5–10 nm) частицами кубического карбонитрида ванадия $\text{V}(\text{CN})$. В стали ЧС-139 из-за более высокого содержания углерода и карбидообразующих элементов (Mo, Nb, V, W) размеры, плотность и объемная доля карбидов M_{23}C_6 превышают таковые в стали ЭК-181.

Для снижения склонности сталей к низкотемпературному радиационному охрупчиванию применяют комбинированную термическую обработку (КТО) [1]. Эксперименты показывают [1], что термоциклирование активирует дополнительные структурно-фазовые превращения в стали ЭК-181, тем самым повышая ее пластические характеристики и ударную вязкость и снижая температуру вязко-хрупкого перехода. В [6] показано, что режим КТО приводит к более интенсивным процессам отпуска мартенсита, по сравнению с традиционной обработкой: увеличению объемной доли ферритной составляющей, увеличению (в 3–4 раза) размера структурных элементов до $\sim 2 \mu\text{m}$, снижению локальных внутренних напряжений. Карбиды M_{23}C_6 размерами $\leq 300 \text{ nm}$ распределены более однородно в структуре материала и имеют преимущественно равноосную форму. Плотность наноразмерных частиц $\text{V}(\text{CN})$ в несколько раз ниже, чем после ТТО.

В настоящей работе проведено исследование особенностей гетерофазной и дефектной субструктур и механических свойств сталей ЭК-181 и ЧС-139 после ТМО и КТО и последующего длительного (13 500 h) старения при температурах $T = 450$ и 620°C .

Материал и методика эксперимента

Химический состав сталей представлен в таблице [1,3]. Режим ТТО включал закалку на воздух (нормализацию) от $T = 1100^\circ\text{C}$ (выдержка в течение 1 h) и

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

Марка	C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ta	Ce	B	Zr
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	0.05
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	0.01

отпуск при $T = 720^\circ\text{C}$ (выдержка в течение 3 h). Режим КТО включал нормализацию при $T = 1100^\circ\text{C}$ (выдержка в течение 1 h), термоциклирование около критической температуры начала ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения (A_{c1}) и отпуск при $T = 720^\circ\text{C}$ (выдержка в течение 1 h). Старение образцов, прошедших ТТО и КТО, осуществлялось при температурах $T = 450$ и 620°C в течение 13500 h.

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

Механические испытания методом активного растяжения осуществлялись со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 1.0 \text{ mm/min}$ в вакууме $\sim 10^{-2}$ Pa. Образцы имели пропорциональную цилиндрическую форму с диаметром рабочей части 3 mm, диаметром головки 6 mm, длиной рабочей части 15 mm и общей длиной 26 mm.

Результаты исследований

Электронно-микроскопическое исследование показало, что длительное старение при $T = 450^\circ\text{C}$ качественно не изменяет микроструктуру сталей ЭК-181 и ЧС-139, сформированную при традиционной термической обработке.

— Сохраняется высокая объемная доля пакетного мартенсита с высокой плотностью дислокаций (рис. 1, e). Средняя ширина реек отпущенного мартенсита увеличивается примерно в 1.5 (от 500 до 700 nm) раза.

— Плотность и размеры частиц M_{23}C_6 меняются незначительно (рис. 1, c, e). Как и в случае традиционной термической обработки, размеры карбидов M_{23}C_6 в стали ЭК-181 составляют от 30 до 150 nm, в стали ЧС-139 — от 150 до 400 nm. Большинство частиц имеют неравноосную форму и располагаются преимущественно на границах мартенситных реек. Равноосные выделения фазы M_{23}C_6 , как правило, обнаруживаются внутри кристаллов мартенсита и зерен феррита (рис. 1, c).

— Сохраняется высокая объемная доля наноразмерных частиц карбонитрида ванадия $\text{V}(\text{CN})$ (рис. 1, a). Процессы их коагуляции, несмотря на длительные времена старения, выражены достаточно слабо. При этом можно выделить два типа частиц: частицы, размеры которых сравнимы с таковыми в исходном (до отжига) состоянии (5–10 nm), и более крупные выделения фазы $\text{V}(\text{CN})$, имеющие форму тонких пластинок длиной

до 25 nm и шириной менее 15 nm. Частицы $\text{V}(\text{CN})$ размерами 5–10 nm наблюдаются преимущественно на дислокациях (рис. 1, a).

Повышение температуры отжига от 450 до 620°C после ТТО приводит к более интенсивным процессам отпуска мартенсита.

— Увеличиваются объемная доля и размеры ферритных зерен с соответствующим уменьшением объемной доли отпущенного мартенсита. В зернах феррита в 2–3 раза снижается плотность дислокаций. При этом средняя ширина мартенситных реек практически не меняется (рис. 1, e, f).

— Увеличиваются плотность (в 2–3 раза) и размеры карбидов M_{23}C_6 (рис. 1, f). Такие частицы обнаруживаются при этом как на границах, так и внутри кристаллов феррита и пакетного мартенсита в виде стержнеобразных (длиной до $1 \mu\text{m}$) или равноосных выделений размерами до $\sim 0.7 \mu\text{m}$.

— Следствием процессов коагуляции является также уменьшение плотности и увеличение размеров наночастиц карбонитрида $\text{V}(\text{CN})$. Тем не менее и в зернах феррита, и в рейках отпущенного мартенсита (рис. 1, b, f) сохраняется достаточно высокая ($\rho \approx (2-5) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) плотность дислокаций, закреплённых такими частицами с размерами до $\sim 25 \text{ nm}$.

Помимо количественных изменений старение при 620°C приводит к некоторым качественным изменениям микроструктуры сталей.

— Появляются практически равноосные зерна феррита субмикроструктурного (до $\sim 300 \text{ nm}$) масштаба, свидетельствующие о частичном протекании рекристаллизационных процессов.

Старение при 450°C после КТО приводит к следующему.

— Значительно более интенсивным процессам возврата дефектной микроструктуры мартенсита (уменьшению плотности дислокаций и увеличению ширины мартенситных реек, рис. 2, b).

— Интенсивным процессам зарождения и роста зерен феррита. Наблюдаются практически бездефектные или с невысокой плотностью дислокаций зерна феррита размерами до 500 nm (рис. 2, a, d). Предполагается, что такие зерна являются следствием прошедших процессов рекристаллизации. Границы зерен равновесные, хорошо отпущенные.

— Значительно более низкому объемному содержанию наночастиц $\text{V}(\text{CN})$ по сравнению с традиционной термообработкой (рис. 2, d). Согласно [5], термоциклирование в режиме комбинированной термической обработки способствует интенсивному связыванию углерода

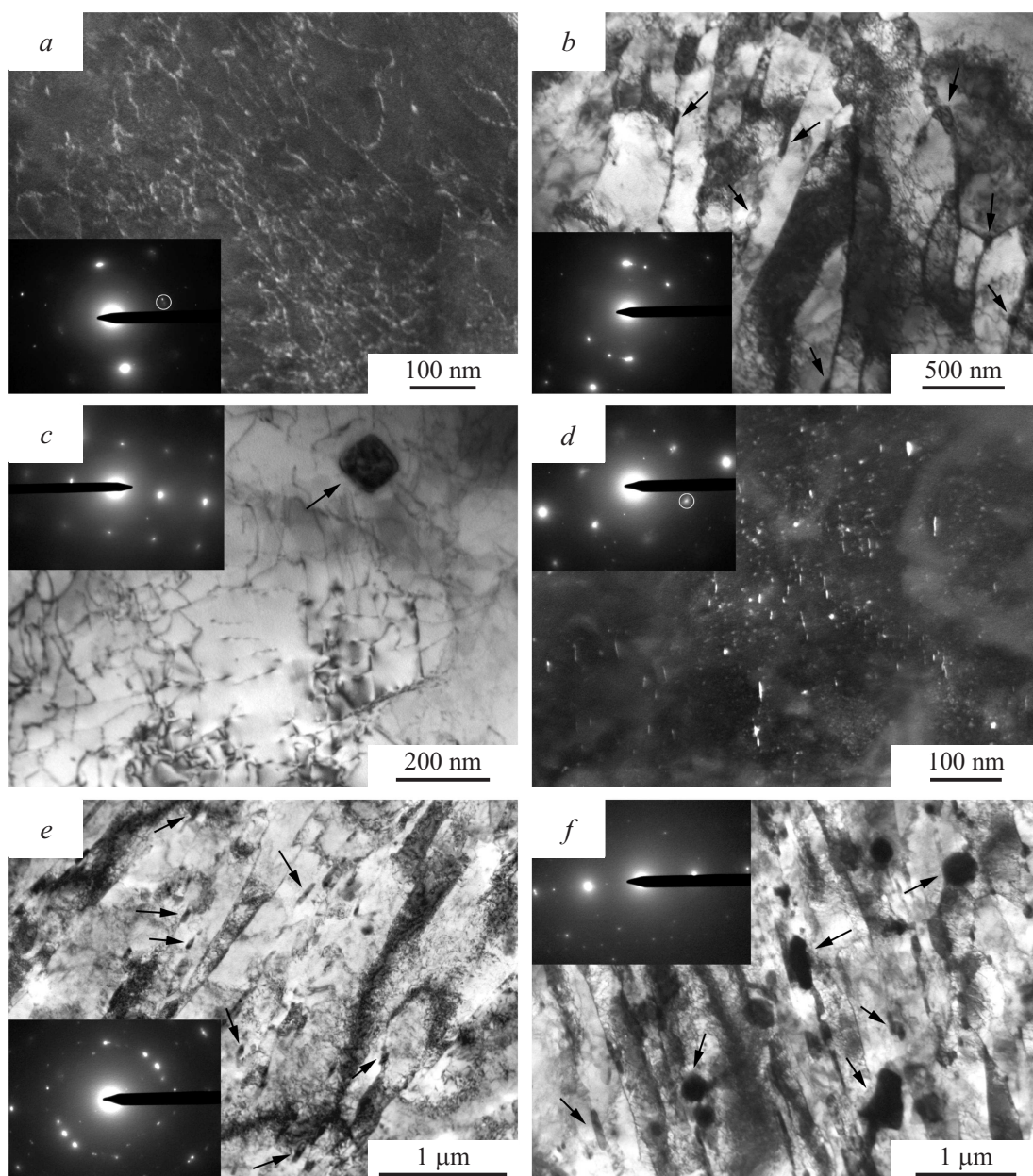


Рис. 1. Микроструктура сталей ЭК-181 (*a, b, c*) и ЧС-139 (*d, e, f*) после термообработки по традиционному режиму (ТТО) и последующего старения (13 500 h) при $T = 450^\circ\text{C}$ (*a, c, e*) и $T = 620^\circ\text{C}$ (*b, d, f*).

в карбиды M_{23}C_6 , что препятствует формированию частиц карбонитрида ванадия $\text{V}(\text{CN})$. Предполагается, что следствием таких изменений в карбидной подсистеме сталей является более интенсивный отпуск мартенсита, по сравнению с ТТО.

— Локально сохраняется структура отпущенного мартенсита с шириной пакетов от $\sim 300\text{ nm}$ до $1\ \mu\text{m}$. Границы мартенситных реек искривляются, приобретая округлую форму (рис. 2, *d*), происходит рассыпание малоугловых границ. При этом плотность дислокаций сравнима с состоянием после КТО.

— Размеры, объемная доля и характер распределения карбидов M_{23}C_6 практически не изменяются после КТО

(рис. 2, *b*). Равноосные карбиды M_{23}C_6 имеют размеры $50\text{--}150\text{ nm}$ (в стали ЭК-181), $50\text{--}250\text{ nm}$ (в стали ЧС-139), неравноосные выделения M_{23}C_6 располагаются преимущественно по границам зерен и могут достигать $\sim 500\text{ nm}$ в длину.

Повышение температуры старения от 450 до 620°C сталей после КТО приводит к следующим изменениям.

— Происходит более интенсивное зарождение и рост рекристаллизованных зерен феррита. Их средний размер может достигать $\sim 1\ \mu\text{m}$, что в $\sim 2\text{--}3$ раза превышает размер, характерный для старения при 450°C (рис. 2, *f*).

— Заметного увеличения размеров и объемной доли карбидов M_{23}C_6 по сравнению со старением при

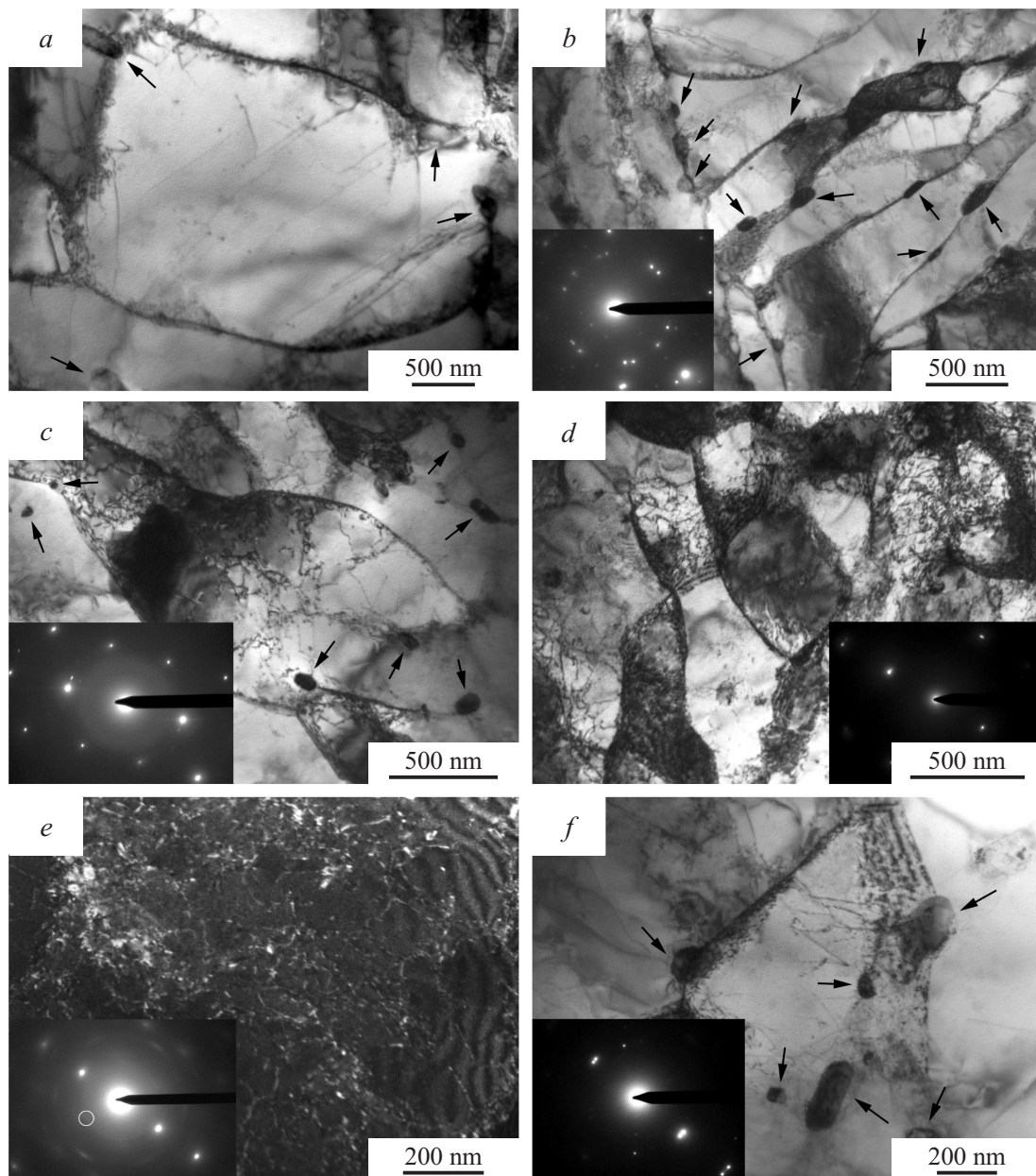


Рис. 2. Микроструктура сталей ЭК-181 (*a, b, c*) и ЧС-139 (*d, e, f*) после комбинированной термообработки (КТО) и последующего старения (13 500 h) при $T = 450^\circ\text{C}$ (*a, b, d*) и $T = 620^\circ\text{C}$ (*c, e, f*), стрелками указаны частицы фазы M_{23}C_6 .

$T = 450^\circ\text{C}$ не наблюдается (рис. 2, *c, f*). Отличие от старения при $T = 450^\circ\text{C}$ заключается в том, что большая часть таких частиц приобретает равноосную форму и располагается внутри ферритных зерен и искривленных мартенситных реек, а не по их границам. По-видимому, это также связано с более интенсивными процессами рассыпания малоугловых границ после такого отжига.

Сравнительный анализ микроструктуры сталей ЭК-181 и ЧС-139 свидетельствует о том, что процессы, происходящие в этих сталях при длительном старении при $T = 450$ и 620°C , аналогичны и связаны в основном с отпуском мартенсита и образованием зерен феррита. Отличительной особенностью гетерофазной структуры

стали ЧС-139 после такого старения являются в несколько раз более высокие плотность и размеры карбидов M_{23}C_6 .

Механические испытания на растяжение показали, что характеристики кратковременной прочности и пластичности сталей после длительного старения при $T = 450$ и 620°C сравнимы с исходными (до старения) после ТТО и КТО. Предел текучести сталей при $T = 620^\circ\text{C}$ сохраняется после длительного старения на уровне не менее 300 МПа (после ТТО, рис. 3, *a, 4, a*) и не менее 280 МПа (после КТО, рис. 3, *c, 4, c*), относительное удлинение в интервале температур $T = 20\text{--}620^\circ\text{C}$ изменяется в случае ТТО в пределах $\delta \approx 12\text{--}27\%$

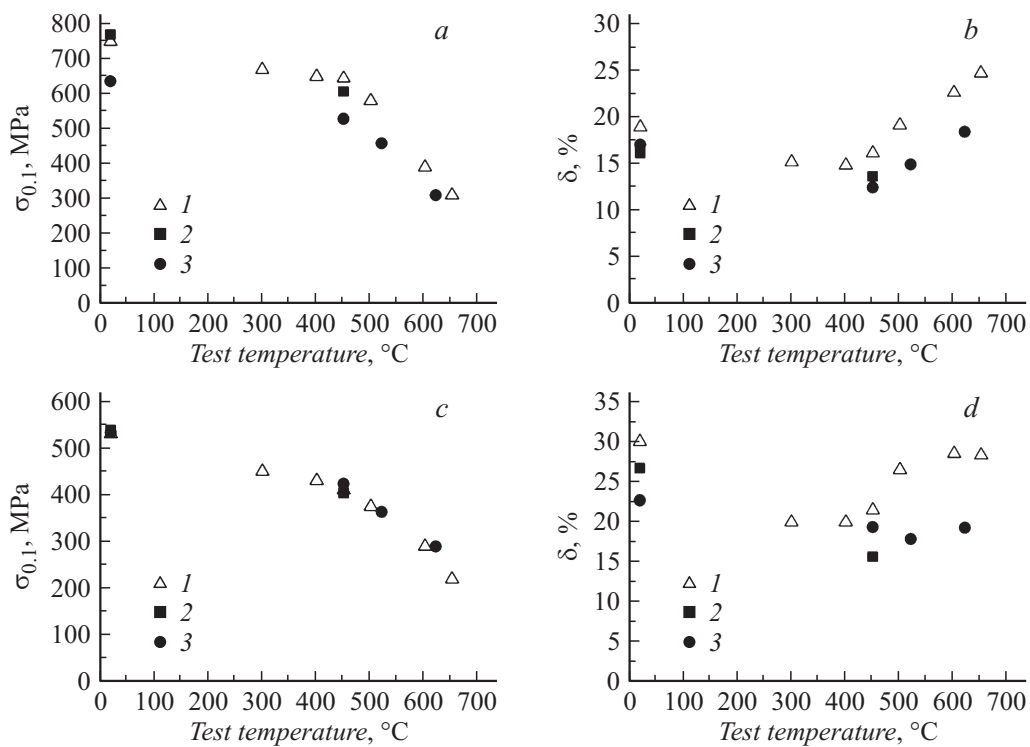


Рис. 3. Механические свойства стали ЭК-181: *a, b* — предел текучести и относительное удлинение соответственно после ТТО (1) и старения (13 500 h) при 450°C (2) и 620°C (3); *c, d* — предел текучести и относительное удлинение соответственно после КТО (1) и старения (13 500 h) при 450°C (2) и 620°C (3).

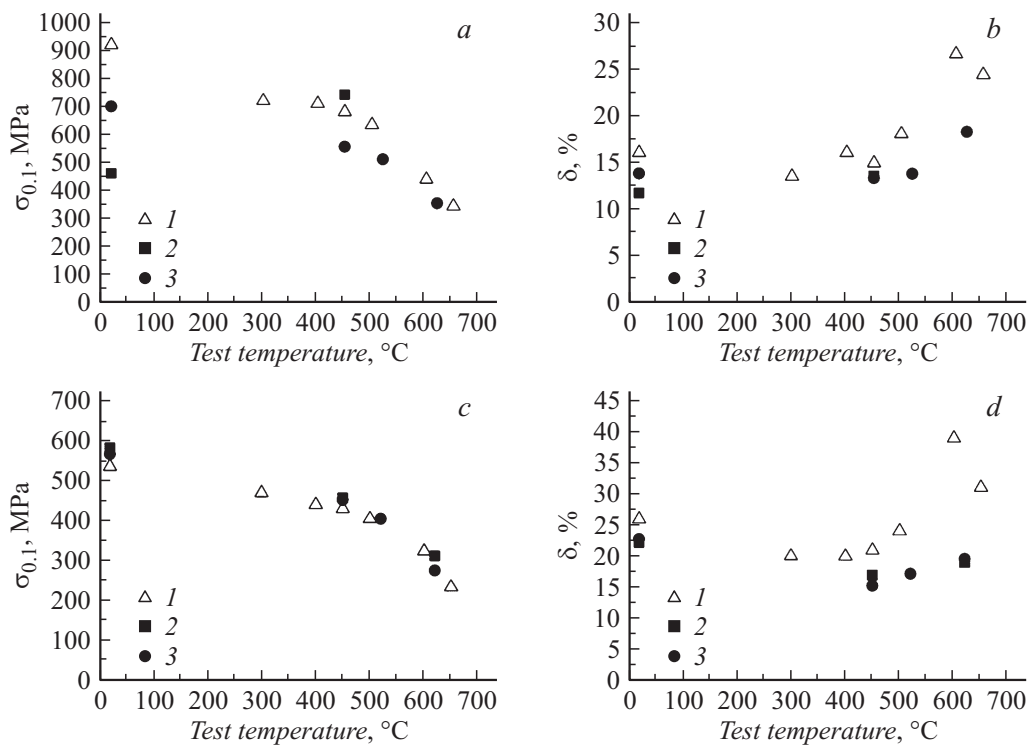


Рис. 4. Механические свойства стали ЧС-139: *a, b* — предел текучести и относительное удлинение соответственно после ТТО (1) и старения (13 500 h) при 450°C (2) и 620°C (3); *c, d* — предел текучести и относительное удлинение соответственно после КТО (1) и старения (13 500 h) при 450°C (2) и 620°C (3).

(рис. 3, *b*, 4, *b*), в случае КТО — в пределах $\delta \approx 16\text{--}38\%$ (рис. 3, *d*, 4, *d*).

Предполагается, что указанный выше достаточно высокий уровень высокотемпературной кратковременной прочности после ТТО главным образом определяется высокой плотностью наноразмерных частиц карбонитрида V(CN). Обладая высокой термической стабильностью при $T = 450$ и 620°C , эти частицы закрепляют элементы дефектной субструктуры (рис. 1, *b*, *d*) и обеспечивают сохранение после длительного старения ферритно-мартенситной структуры с высокой плотностью дислокаций и значимыми эффектами дисперсного и субструктурного упрочнений. В [7] показано, что карбиды M_{23}C_6 , выделившиеся по границам реек отпущенного мартенсита, тормозят миграцию границ зерен в условиях ползучести. Предполагается, что эти частицы, сдерживая миграцию границ зерен и тормозя процессы рекристаллизации, вносят существенный вклад в обеспечение структурной стабильности и в случае длительного старения рассматриваемых сталей.

Из-за более высокого содержания наноразмерных частиц V(CN) [6] эффективность дисперсионного твердения в случае ТТО оказывается выше, чем в случае КТО. Кроме того, режим КТО приводит к более интенсивному отпуску мартенсита, увеличению размеров структурных элементов и уменьшению плотности дислокаций [6], по сравнению с ТТО, что, в свою очередь, снижает эффективность субструктурного упрочнения. Указанные особенности, по-видимому, являются основной причиной снижения прочности и соответствующего повышения пластических характеристик материала после КТО, по сравнению с ТТО.

Заключение

Изучено влияние длительного (13 500 h) старения при 450 и 620°C на особенности структурно-фазовых состояний и физико-механические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 (RUSFER-EK-181, Fe-12Cr-2W-V-B-0.16C, малоактивируемая) и ЧС-139 (Fe-12Cr-W-V-Ni-Mo-N-B-0.20C) после традиционной (ТТО) и комбинированной (КТО) термических обработок.

Старение сталей после ТТО приводит в основном к количественным изменениям их микроструктуры, при этом сохраняется высокая объемная доля отпущенного мартенсита с высокой плотностью дислокаций, закрепленных наноразмерными частицами карбонитридной фазы V(CN).

Структурно-фазовые состояния сталей после длительных старений после КТО существенно отличается от состояний после ТТО: наблюдаются более интенсивные процессы отпуска мартенсита, возврата и рекристаллизации, следствием чего является формирование преимущественно ферритной структуры с невысокой плотностью наноразмерных частиц V(CN).

Высокая термическая стабильность микроструктуры сталей при исследованных температурах (450 и 620°C)

обеспечивает сохранение исходных значений кратковременной прочности и пластичности в исследованном интервале температур.

Работа выполнена по государственному контракту государственной корпорации „Росатом“ с ОАО „ВНИИНМ“ № Н.4х44.90.13.1082 и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00488-а и программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

- [1] Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н., Иолтуховский А.Г., Можанов Е.М., Ревизников Л.И., Цветлев 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. № 6. С. 40–52.
- [2] Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Budykin N.I., Devyatko Yu.N., Ioltoukhovskiy A.G., Mironova E.G., Shikov A.K., Sivak A.B., Yermolaev G.N., Kalashnikov A.N., Kuteev B.V., Blokhin A.I., Loginov N.I., Romanov V.A., Belyakov V.A., Kirillov I.R., Bulanov T.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K., Strebkov Yu.S., Tyumentsev A.N., Kardashev B.K., Mishin O.V., Vasiliev B.A. // Nucl. Fusion. 2007. Vol. 47. P. 839–848.
- [3] Ватулин А.В., Целищев А.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 11. С. 13–19.
- [4] Чернов В.М., Ермолаев Г.Н., Леонтьева-Смирнова М.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 72–77.
- [5] 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.
- [6] Шевяко Н.А., Астафурова Е.Г., Тюменцев А.Н., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. // Изв. вузов. Физика. 2009. № 12-2. С. 137–141.
- [7] Skorobogatykh V., Schenkova I., Dudko V., Belyakov A., Kaibyshev R. // Mater. Sci. Forum. 2010. N 638–642. P. 2315–2320.