

## МИКРОДЕФОРМАЦИИ В СТАЛЯХ С ДИСПЕРСИОННЫМ УПРОЧНЕНИЕМ

*Г. Д. Бокучава, И. В. Папушкин, В. В. Сумин, Д. Азнабаев,  
Б. Мухаметулы, А. М. Балагуров*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

*Д. В. Шептяков*

Институт им. Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария

Методом нейтронной дифракции высокого разрешения исследованы микродеформации в трех сериях образцов из различных марок нержавеющей аустенитных дисперсионно-упрочненных сталей, которые используются для производства различных конструктивных 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.

Using high-resolution neutron diffraction, microstrain was investigated in three series of samples of stainless austenitic dispersion-hardened steels, which are used as various structural reactor components. The effect of temperature and duration of heat treatment on the precipitation of dispersion-hardened phase particles, as well as on lattice parameter changes and microstrain, was studied. In all studied steels an increase in microstrain at coherence failure was observed.

PACS: 61.05.F

### 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 нержавеющих 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.

## 1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Дифракционные эксперименты были проведены на установке HRPT [1], действующей на источнике нейтронов SINQ в Институте им. 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.

На предварительном этапе работы была проведена оценка разрешающей способности HRPT и его чувствительности к уширению дифракционных пиков, основными причинами которых являются микродеформации в материале и конечные размеры кристаллитов. Для этого были измерены дифракционные спектры от порошка  $Na_2Al_2Ca_3F_{14}$  (NAC), традиционно используемого для калибровки и определения функции разрешения нейтронных дифрактометров. Как видно из рис. 1, на котором показано сравнение функции разрешения HRPT с ширинами некоторых дифракционных пиков от наших образцов сталей, имеющиеся эффекты уширения с помощью этого дифрактометра могут быть измерены достаточно легко и надежно.

Для количественных оценок следует воспользоваться формулами, связывающими ширину дифракционных линий с характеристиками микроструктуры материала — величиной микродеформаций  $\varepsilon = \Delta a/a_0$ ,  $a_0$  — параметр элементарной ячейки, и характерным размером когерентно рассеивающих областей  $D$  (обычно их называют размером кристаллитов). Соответствующие вклады в ширину линии есть (см., например, [2])

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad \beta_\varepsilon = 4\varepsilon \operatorname{tg} \theta, \quad (1)$$

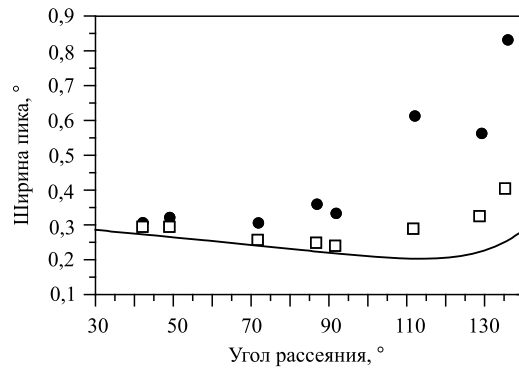


Рис. 1. Ширины некоторых дифракционных пиков (точки) от двух образцов стали 40X4Г18Ф (отжиг при 600 и 700 °С), измеренных на HRPT при  $\lambda = 1,494 \text{ \AA}$ , в сравнении с его функцией разрешения (сплошная линия)

где  $\beta$  — интегральная ширина в радианах в шкале углов рассеяния, т. е. площадь пика, деленная на его амплитуду;  $k$  — безразмерный коэффициент, зависящий как от сингонии, так и от формы кристалла и т. д., и в общем случае близкий к 0,9 [3];  $\lambda$  — длина волны, при которой велось измерение;  $\theta$  — угол Брэгга. Как правило, распределение кристаллитов по размерам дает лоренцевский вклад в ширину линии, тогда как вклад от микродеформаций имеет гауссовский вид. Более важным является то, что угловые зависимости этих двух вкладов существенно различаются и, проводя анализ в широком интервале углов Брэгга, удастся уверенно их разделять. Практика работы на HRPT показала, что можно регистрировать уширение пиков из-за наличия микродеформаций при  $\varepsilon \geq 10^{-4}$  и конечных размеров кристаллитов при  $D \leq 2000 \text{ \AA}$ .

Образцы для исследования представляли собой аустенитные стали X16N15M3T1 и H26X5T3, обе упрочненные  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , 40X4Г18Ф2, упрочненная VC (далее они обозначаются как S1, S2 и S3 соответственно), изготовленные в виде цилиндров диаметром 6 мм. В исходном состоянии они отжигались при 450 °С в течение 2 ч с последующей закалкой в воде. Температуры их последующей термообработки и время выдержки при них были выбраны на основании результатов работы [4], в которой приведены кинетические кривые выпадения  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  в закаленном сплаве Fe–Ni–Ti при изотермических отжигах и при облучении и показано, что характерный размер выделений при изотермическом отжиге 650 °С составил от 3 до 10 нм при изменении времени отжига от 2 до 12 ч. Наши экспериментальные данные получены для стали S1, отожженной в течение 1, 6 и 12 ч при температурах 600 и 700 °С, для стали S2, отожженной при таких же условиях, кроме точки 700 °С (6 ч), и для стали S3, отожженной при таких же условиях, кроме точек 700 °С (1 и 6 ч).

Измерения дифракционных спектров проведены при комнатной температуре для двух длин волн первичного пучка ( $\lambda = 1,1545$  и  $1,494 \text{ \AA}$ ). Обработка дифракционных данных проведена по методу Ритвелда с помощью программного пакета FullProf [5], 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

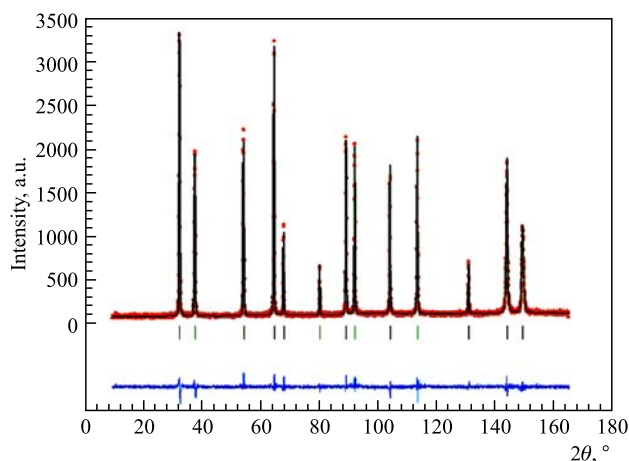


Рис. 2. Типичный дифракционный спектр от образца из стали X16H15M3T1, измеренный на HRPT при  $\lambda = 1,1545 \text{ \AA}$  и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, расчетная и разностная (внизу) кривые и расчетные положения пиков (вертикальные штрихи). Дифракционные пики соответствуют интервалу межплоскостных расстояний  $0,55\text{--}2,15 \text{ \AA}$

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 (ГЦК) 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. 2.

## 2. 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. 3 и 4 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. 3 показано поведение параметра элементарной ячейки сталей при их изотермических отжигах в зависимости от времени выдержки. Видно, что кроме точки для S3 ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в зависимостях параметра от температуры и времени отжига нет каких-либо особенностей, поэтому далее в основном анализируется только поведение микродеформаций в образцах.

Поведение микродеформаций в сталях при их изотермических отжигах в зависимости от времени выдержки показано на рис. 4. Видно, что отжиг при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  оставляет

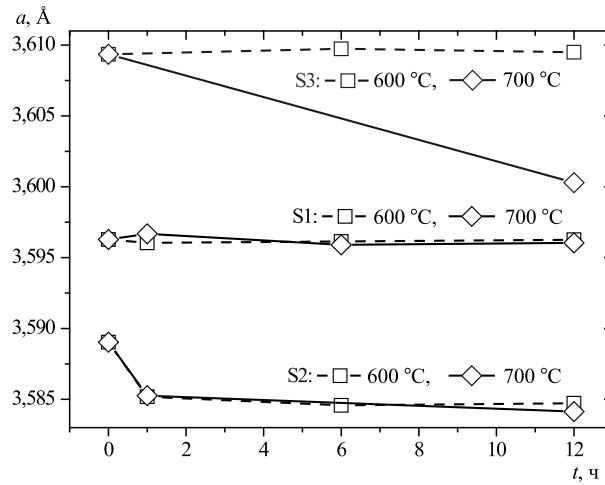


Рис. 3. Поведение параметра элементарной ячейки при изотермических отжигах образцов сталей в зависимости от времени выдержки. Значение параметра в исходном состоянии показано для нулевого значения времени. Ошибки экспериментальных точек меньше размера символов

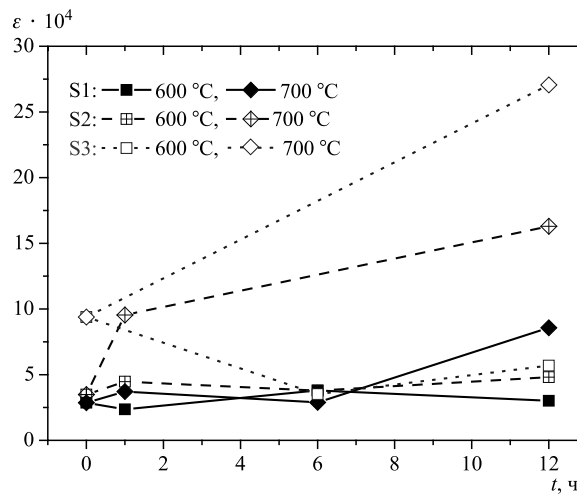


Рис. 4. Микродеформации в исследуемых образцах при изотермических отжигах образцов сталей в зависимости от времени выдержки. Значение параметра в исходном состоянии показано для нулевого значения времени

микродеформации примерно постоянными или даже уменьшает их. Наоборот, отжиг при 700 °С приводит к значительному увеличению микродеформаций.

Обсудим полученные результаты более подробно.

1. *Хромоникелевый аустенит с 1% Ti*. Анализ данных для стали X16H15M3T1, отожженной при температуре 600 °С, 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 °С повлек увеличение микродеформаций

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

Режим обработки — отжиг	$a, \text{Å}$			$\varepsilon \cdot 10^4$		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
450 °С, 2 ч	3,59628(2)	3,58903(2)	3,60935(4)	2,9	3,5	9,4
600 °С, 1 ч	3,59604(2)	3,58518(3)	—	2,4	4,5	—
600 °С, 6 ч	3,59614(2)	3,58457(3)	3,60974(3)	3,8	3,8	3,5
600 °С, 12 ч	3,59626(2)	3,58472(3)	3,60950(3)	3,0	4,8	5,7
700 °С, 1 ч	3,59668(2)	3,58525(3)	—	3,7	9,5	—
700 °С, 6 ч	3,59590(2)	—	—	2,9	—	—
700 °С, 12 ч	3,59604(3)	3,58413(5)	3,60029(7)	8,6	16,3	27,1

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 фазы  $\gamma' - \text{Ni}_3\text{Ti}$  даже для режима отжига 700 °С (12 ч), для которого зафиксировано резкое возрастание микродеформаций, что связано с ее небольшим объемным содержанием (менее 1 %).

2. *ГЦК-сплав H26X5T3 с 3 вес. % Ti.* Для ГЦК-сплава H26X5T3 с 3 вес. % Ti при отжиге 600 °С твердость возрастает от 1360 до 1880 МПа, а микродеформации остаются на уровне  $4,0 \cdot 10^{-4}$  при всех временах отжига. При отжиге 700 °С 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 фазы  $\gamma' - \text{Ni}_3\text{Ti}$  при обеих температурах отжига (рис. 5). Однако после отжига при 600 °С (и 700 °С, 1 ч) они имеют размытый вид, что говорит о малых размерах частиц фазы. Эти результаты подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронографии [4] — только после отжига при 700 °С (6 и 7 ч) появились частицы фазы  $\gamma' - \text{Ni}_3\text{Ti}$ . При отжиге 600 °С (и 700 °С, 1 ч) виден твидовый контраст, указывающий на изменения полей напряжения в твердом растворе матрицы из-за появления когерентных наночастиц фазы  $\gamma' - \text{Ni}_3\text{Ti}$ .

3. *Карбидо-ванадиевый аустенит 40X4Г18Ф2.* Для углеродистого аустенита с ванадием 40X4Г18Ф2 выпадение карбида ванадия при отжиге 600 °С (12 ч) снижает микродеформации с  $11 \cdot 10^{-4}$  до  $5,58 \cdot 10^{-4}$ , а микротвердость тем не менее растет от 2210 до 3130 МПа и далее несколько снижается до 2820 МПа. При этом уменьшение параметра ГЦК-матрицы почти не происходит. Данные ПЭМ указывают на твидовую рябь закаленного и отожженного образцов вплоть до выдержки 12 ч [6]. При этой температуре отжига на начальной ее стадии (1 ч) 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 [7]. Повышение же твердости при этих режимах обработки мы объясняем близостью данной стали к стали Гатфильда, в которой легко происходит  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  мартенситное превращение при деформации, в данном случае при испытании на твердость.

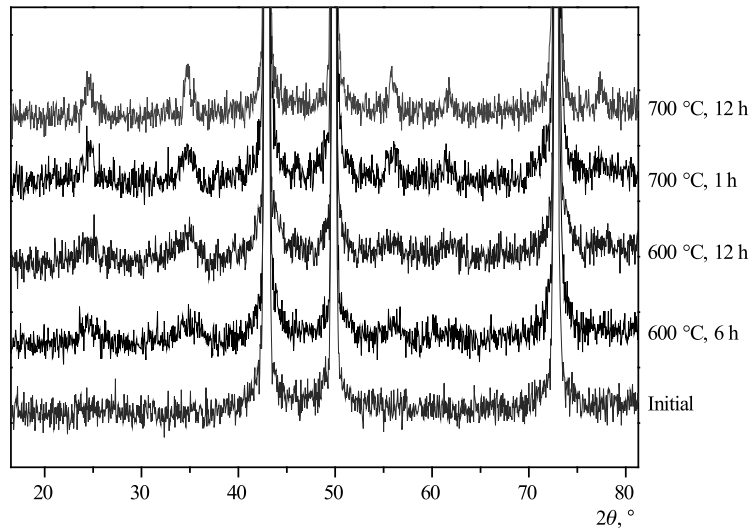


Рис. 5. Появление дифракционных пиков от фазы  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ti в зависимости от температуры и времени отжига закаленного сплава H26X5T3. Видны три интенсивных пика от сплава при  $2\theta \approx 42$ , 49 и 73°, пики малой интенсивности относятся к Ni<sub>3</sub>Ti-фазе

В результате же дестабилизирующего «высокотемпературного» (700–750 °C) старения, проходящего с выделением достаточно крупных (до 9–10 нм) некогерентных частиц VC, аустенитная матрица обедняется углеродом и ванадием. Эти результаты не противоречат нейтронографическим структурным данным. При «высокотемпературном» (700 °C) старении (рис. 3, таблица) из-за образования второй фазы — выпадения некогерентных достаточно крупных (до 9–10 нм) частиц VC — параметр уменьшается от 3,60956 до 3,60050 Å, т.е. на 0,00906 Å, или в пересчете на 1 ат. % 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 фазы  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ti H26X5T3 700 °C (6, 12 ч) (рис. 4).

Если воспользоваться простейшим приближением [6] пересчета микродеформаций в локальные микронапряжения  $\sigma = E\varepsilon$ , 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.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер поведения твердости и параметра кристаллической ГЦК-решетки стали X16H15M3T1 после отпуска не дает информации об изменении структуры вещества. В то время как проведенный анализ указывает на увеличение микродеформаций решетки

после отжига при 700 °С (12 ч), вызванных, скорее всего, образованиями кластеров типа Ni<sub>3</sub>Ti. 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 фаза  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ti образуется после отжига 700 °С длительностью примерно от 6 ч. В период роста количества предвыделений при 600 °С микродеформации не увеличиваются, хотя твердость повышается. А с ростом когерентно связанных с решеткой интерметаллических наночастиц растут твердость и уровень микродеформаций.

В отличие от стали H26X5T3, где параметр дисперсионно-упрочняющей фазы практически не отличается от параметра решетки матрицы, в стали 40X4Г18Ф2 параметр решетки наночастиц VC на 15,5 % выше, 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 [8].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №09-02-00289. Нейтронные эксперименты выполнены на нейтронном источнике SINQ (Институт им. Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария). Авторы выражают благодарность Б. Н. Гощицкому, В. В. Сагарадзе и В. И. Бобровскому за полезные дискуссии и обсуждение результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer P. et al. // Phys. B. 2000. V. 276–278. P. 146–147.
2. Mittemeijer E. J., Welzel U. // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 552–560.
3. Holzwarth U., Gibson N. // Nature Nanotechnology. 2011. V. 6. P. 534.
4. Сагарадзе В. В. и др. // ФММ. 2011. Т. 112, № 5. С. 543–551.
5. Rodríguez-Carvajal J. // Phys. B. 1993. V. 192. P. 55–69.
6. Сагарадзе В. В. и др. // ФММ. 2011. Т. 111, № 1. С. 82–92.
7. Банных О. А. и др. // Металлы. 2002. № 5. С. 55–59.
8. Хирш П. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

Получено 15 мая 2012 г.