

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ НА КАРБИДНУЮ ПОДСИСТЕМУ
ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭП-823***

В.В. Линник^{1,2}, Н.А. Полехина¹, И.Ю. Литовченко¹, К.В. Алмаева¹,
С.А. Аккузин¹, В.М. Чернов³, М.В. Леонтьева-Смирнова³

¹ *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

³ *АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара», г. Москва, Россия*

Исследованы особенности карбидной подсистемы 12%-й хромистой жаропрочной ферритно-мартенситной стали ЭП-823 после традиционной термической обработки (ТТО) и высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО). После обеих обработок в стали наблюдаются грубодисперсные карбиды типа $M_{23}C_6$ ($M - Fe, Cr$) и карбонитриды типа MX ($M - Nb, Mo, V$; $X - C, N$), а также наноразмерные частицы типа MX . ВТМО приводит к уменьшению средних размеров и поверхностной плотности карбидов $M_{23}C_6$ и одновременному увеличению объемной доли мелкодисперсных карбонитридов типа MX при уменьшении их средних размеров по сравнению с ТТО. Согласно оценкам величины дисперсного упрочнения обнаруженными частицами вторых фаз по механизму Орована, наноразмерные частицы карбонитридной фазы обеспечивают наиболее значительный вклад в предел текучести стали ЭП-823. Повышение после ВТМО их дисперсности и объемной доли является одной из причин более высоких, относительно ТТО, значений прочностных свойств стали.

Ключевые слова: ферритно-мартенситная сталь, термомеханическая обработка, карбидная подсистема, дисперсное упрочнение.

Введение

Оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) ядерных реакторов работают под воздействием высоких температур и нейтронных потоков, что определяет выбор применяемых для их изготовления конструкционных материалов. Основные требования для таких материалов – высокие значения жаропрочности, сопротивления радиационному распуханию и гелиевому охрупчиванию [1, 2].

Ферритно-мартенситные стали рассматриваются в настоящее время как перспективные конструкционные материалы для оболочек ТВЭЛов ядерных реакторов нового (IV) поколения, поскольку удовлетворяют указанным требованиям [2–4]. Они обладают высокой теплопроводностью и коррозионной стойкостью, низкой склонностью к радиационному распуханию, низким коэффициентом теплового расширения [5–9]. Стали ферритно-мартенситного класса наиболее подробно изучены в структурном состоянии после традиционной термической обработки (ТТО), которая включает в себя нормализацию и высокотемпературный отпуск [8, 10–12].

Для повышения эффективности работы ядерного реактора необходимо увеличивать его верхние рабочие температуры, что обуславливает необходимость увеличения высокотемпературной прочности ферритно-мартенситных сталей. Эффективным методом модификации микроструктуры и повышения механических свойств сталей является термомеханическая обработка [1–8].

Одним из наиболее перспективных российских представителей реакторных ферритно-мартенситных сталей является 12%-я хромистая дисперсно-упрочненная сталь ЭП-823 [11]. В работах [12, 13] показано, что высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) стали ЭП-823 приводит к существенному изменению ее микроструктуры и повышению прочностных свойств. Однако влияние ВТМО на карбидную подсистему стали ранее подробно не исследовалось.

В настоящей работе проведено исследование особенностей карбидной подсистемы ферритно-мартенситной стали ЭП-823 после высокотемпературной термомеханической обработки в сравнении с традиционным режимом обработки.

* Исследование выполнено в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0008.

Материал и методика эксперимента

Элементный состав стали ЭП-823 представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав стали ЭП-823 (вес.%, основа Fe)

C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ce	Ti	B	Al
0.14	10	0.5	0.6	0.2	0.2	0.5	0.03	0.5	1	0.1	0.05	0.006	0.02

Традиционная термическая обработка заключалась в нормализации при $T = 1100$ °C (выдержка при температуре аустенизации в течение 1 ч) и отпуске при $T = 720$ °C (в течение 3 ч).

Высокотемпературная термомеханическая обработка представляла собой нагрев до $T = 1100$ °C с выдержкой в течение 1 ч, горячую пластическую деформацию прокаткой до величины $\varepsilon \approx 50\%$ (прокатный стан находился при комнатной температуре; температура образца на выходе из стана была не ниже ≈ 700 °C) с последующей закалкой в воду и отпуск при $T = 720$ °C, 1 ч.

Электронно-микроскопические исследования частиц вторых фаз проводили на углеродных репликах и тонких фольгах с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ), оснащенного приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) INCA Energy, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan MIRA 3 в Томском региональном центре коллективного пользования ТГУ (Центр (№ 13.ЦКП.21.0012) поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693).

Для выявления структуры поверхности и исследования карбидной подсистемы стали ЭП-823 (изготовления реплик) были подготовлены травленные шлифы. Полированная поверхность травилась в реактиве Виллелла (1 г пикриновой кислоты + 5 мл соляной кислоты + 100 мл спирта).

Для изготовления реплик на травленную поверхность наносили тонкий слой углерода методом термического испарения графита в вакууме. С помощью толстого слоя желатина углеродный слой снимался с исследуемой поверхности образца, далее желатин растворяли в горячей воде, реплики промывались и вылавливались на медные сетки.

Тонкие фольги получали методом электрополировки в растворе хромового ангидрида (CrO_3 , 50 г) в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4 , 450 мл).

По ПЭМ-изображениям реплик были проведены оценки поверхностной плотности грубодисперсных частиц как отношение площади, занимаемой частицами, к площади исследуемого участка. По темнопольным электронно-микроскопическим изображениям частиц в тонких фольгах были проведены оценки их объемных долей как отношение объемов, занимаемых всеми наблюдаемыми частицами, к объему исследованного участка фольги (в приближении шарообразной формы частиц и толщине фольги ≈ 0.1 мкм).

Результаты исследований

Исследования травленных шлифов стали ЭП-823 после ВТМО методом сканирующей электронной микроскопии показали, что в микроструктуре стали присутствуют относительно грубодисперсные частицы вторых фаз (рис. 1). Большинство из них имеют субмикронные размеры. Кроме того, обнаружено некоторое количество частиц размерами в несколько микрометров.

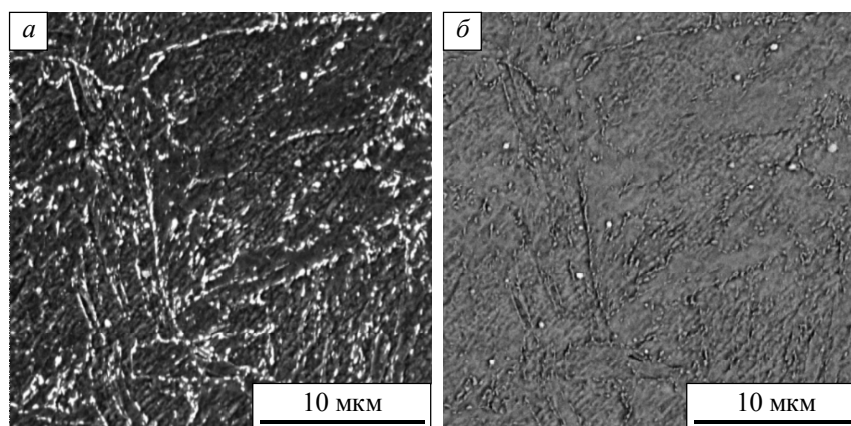


Рис. 1. СЭМ-изображения травленной поверхности стали ЭП-823 после ВТМО во вторичных электронах (SE) (а) и в обратнорассеянных электронах (BSE) (б)

На изображении, полученном в обратнорассеянных электронах (СЭМ BSE), видны частицы серого цвета, расположенные преимущественно по границам бывших аустенитных зерен и мартенситных блоков, и частицы белого цвета, расположенные внутри зерен матрицы. ЭДС-анализ (рис. 2) показал, что серые частицы обогащены хромом и марганцем. На основе указанных результатов и литературных данных [2–4, 9–11] предполагается, что эти частицы являются карбидами $M_{23}C_6$. Белые частицы (выделены стрелками) (рис. 2) на основе ниобия и молибдена, по-видимому, представляют собой карбонитриды типа MX (M – Nb, Mo и V, X – C, N) [2, 4, 9–11].

Отметим, что исследование травленной поверхности стали ЭП-823 после ТТО методом сканирующей электронной микроскопии показало качественно аналогичные результаты.

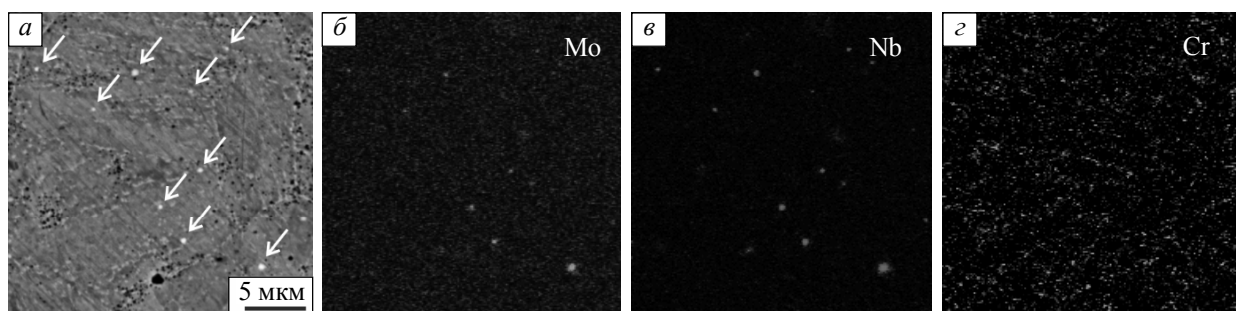


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц вторых фаз после VTMO:
а – СЭМ (BSE)-изображение; б–г – карты локального элементного микроанализа

Результаты структурных исследований углеродных реплик после VTMO (рис. 3) методами просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данные СЭМ-исследований. Установлено, что после обеих исследуемых обработок в микроструктуре стали присутствуют два типа частиц – частицы типа $M_{23}C_6$ и MX. Карбиды $M_{23}C_6$ в основном имеют неравноосную форму, в то время как частицы типа MX на основе Nb или Mo представлены глобулярными включениями.

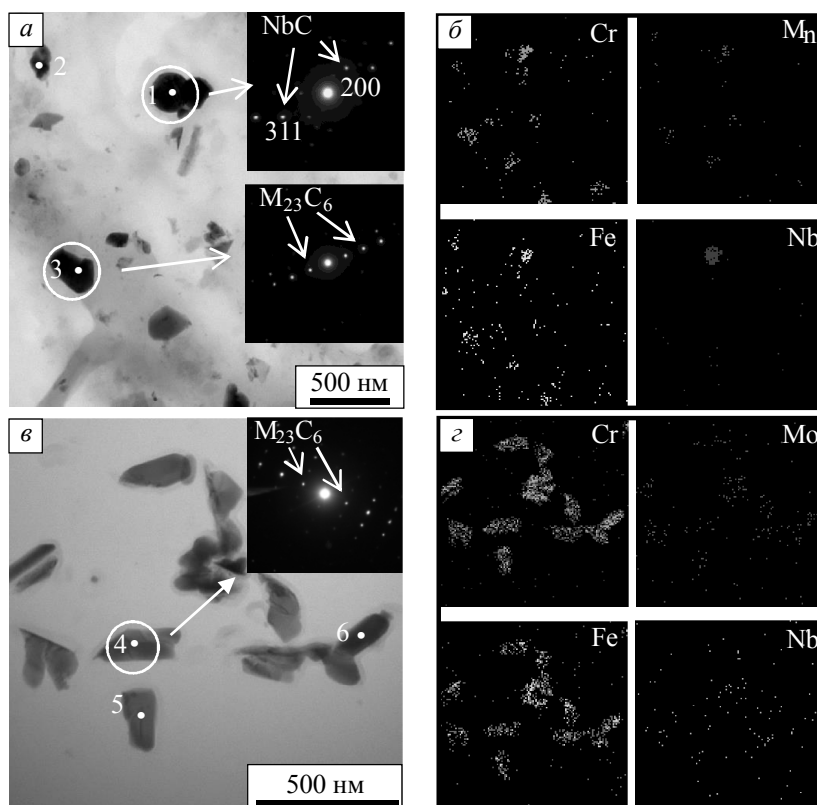


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения частиц $M_{23}C_6$ и MX после VTMO (а, б) и ТТО (в, г), полученные на репликах: а, в – светловое изображение и дифракционные картины с выделенных кружками участков; б, г – карты локального элементного микроанализа

На рис. 3 видны карбиды $M_{23}C_6$ на основе Cr и Fe, а также относительно крупная (≈ 200 нм) частица типа MX.

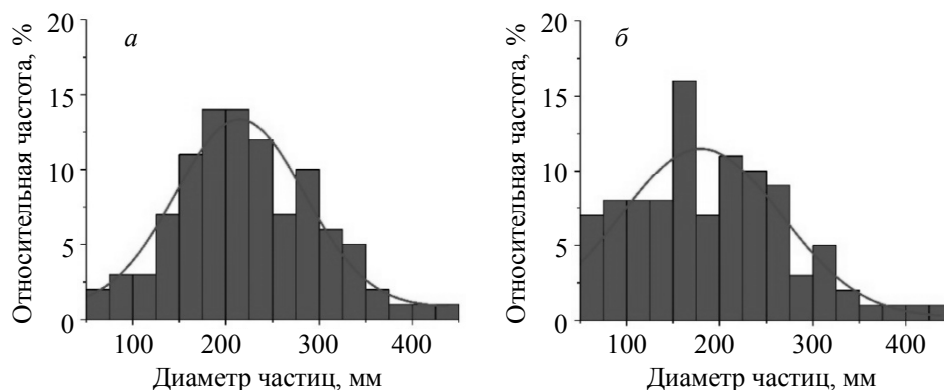
В табл. 2 представлен элементный состав частиц вторых фаз после ВТМО и ТТО, отмеченных цифрами (1–6) на рис. 3. Как видно из этой таблицы, элементный состав частиц различается от одной частицы к другой: в частице 1 значительное (95.12 вес.%) содержание Nb, в частицах 2–6 высокое (52–58 вес.%) содержание Cr, в частице 2 повышенное (16.85 вес.%) содержание W, в частицах 1 и 4 повышенное (1.67–2.85 вес.%) содержание V. При этом кардинальных различий между содержанием основных легирующих элементов в частицах в зависимости от режима обработки (ТТО, ВТМО) не обнаружено. Выделения каких-либо новых фаз, по сравнению с ТТО, в результате ВТМО не происходит.

Таблица 2

Элементный состав частиц ферритно-мартенситной стали ЭП-823 (в точках 1–6 на рис. 3) после ВТМО (в точках 1–3 на рис. 3, а) и ТТО (в точках 4–6 на рис. 3, б)

Номер точки	Элемент								
	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
1	0.45	2.85	1.13	0	0.27	0	95.12	0	2.87
2	0.32	0.51	52.38	1.28	26.37	0	0.22	4.43	16.85
3	0.14	1.07	53.98	0.92	29.07	0.57	0.28	4.49	9.47
4	0.22	1.67	57.93	1.02	26.25	0.51	0	5.35	7.67
5	0.56	0.96	56.99	1.66	25.73	0.15	0.22	6.28	7.45
6	0.40	0.86	57.68	1.18	25.53	0.28	0.70	6.95	6.43

На рис. 4 представлено распределение грубодисперсных частиц по размерам, построенное на основании анализа результатов ПЭМ-исследований на репликах. Из рисунка видно, что ВТМО приводит к измельчению карбидов $M_{23}C_6$. Большинство частиц после ТТО имеют размеры около 220 нм, в то время как после ВТМО – 170 нм. Также после ВТМО значительно возрастает доля относительно мелких (размерами до 100 нм) частиц $M_{23}C_6$ (рис. 4).

Рис. 4. Распределение частиц $M_{23}C_6$ по размерам после ТТО (а) и ВТМО (б)

Электронно-микроскопические исследования на тонких фольгах показали, что в микроструктуре стали ЭП-823, помимо грубодисперсных частиц $M_{23}C_6$ и MX, наблюдаются также мелкодисперсные (размерами до 10–15 нм) частицы карбонитридов типа MX на основе Nb, V и Mo, имеющие ГЦК-решетку. На рис. 5 приведено темнопольное изображение в рефлексе типа (200) фазы MX и соответствующая дифракционная картина со схемой ее расшифровки. На дифракции видны слабые размытые рефлексы карбидов NbC и относительно яркие рефлексы, принадлежащие карбидам $M_{23}C_6$.

На основе темнопольных изображений были проведены оценки объемной доли мелкодисперсных частиц типа MX. Из этих оценок следует, что ВТМО приводит к увеличению объемной доли и уменьшению размеров обсуждаемых наночастиц по сравнению с состоянием после традиционной термообработки. Так, после ТТО объемная доля мелкодисперсных частиц составляет $(0.6 \pm 0.2)\%$, после ВТМО она возрастает до $(0.9 \pm 0.2)\%$. Средний размер указанных частиц составляет 9 нм после ТТО и 6 нм после ВТМО (рис. 5).

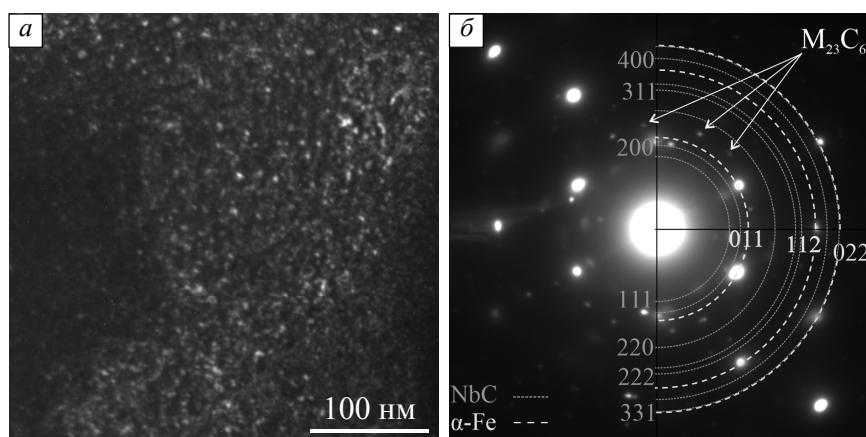


Рис. 5. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение частиц фазы МХ после ВТМО в рефлексе (200) (а) и соответствующая дифракционная картина со схемой ее расшифровки (б)

Таким образом, основные различия между обработками заключаются в изменении параметров карбидной подсистемы стали. Во-первых, ВТМО приводит к уменьшению, относительно ТТО, средних размеров грубодисперсных частиц до 170 нм. После ТТО их средние размеры составляют 220 нм. Во-вторых, в результате ВТМО происходит снижение поверхностной плотности карбидов $M_{23}C_6$. После ВТМО ее значение составляет $(4 \pm 1.5)\%$, после ТТО – $(5.5 \pm 1.5)\%$. В-третьих, в результате ВТМО возрастает объемная доля и уменьшаются средние размеры мелкодисперсных частиц типа МХ.

Аналогичное влияние термомеханических обработок на параметры карбидной подсистемы ферритно-мартенситных сталей отмечается в работах [7–10, 14]. Авторами [7–10] было обнаружено уменьшение средних размеров частиц вторых фаз, увеличение объемной доли мелкодисперсных частиц, а также уменьшение объемной доли грубодисперсных карбидов в результате термомеханических обработок. В [10] предполагается, что это связано с перераспределением углерода между грубодисперсными и наноразмерными частицами. Выделение наноразмерных частиц в условиях ВТМО происходит непосредственно в ходе горячей деформации и последующего охлаждения и способствует уменьшению размеров и поверхностной плотности грубодисперсных частиц $M_{23}C_6$, выделяющихся в условиях отпуска после горячей деформации и закалки. В случае ТТО оба типа частиц выделяются главным образом во время финального высокотемпературного отпуска стали [10].

Поскольку указанные выше частицы карбидов и карбонитридов могут вносить значительный вклад [2, 5, 10–13] в величину предела текучести стали, в настоящей работе были проведены оценки величины дисперсного упрочнения от этих частиц. При этом предполагается, что обсуждаемые частицы МХ залегают некогерентно по отношению к матрице, в пользу чего может свидетельствовать значительное, примерно в 1.5 раза, различие параметров решетки матрицы (ОЦК-Fe) и, например, частиц NbC. В этом случае вклад от дисперсного упрочнения можно оценить по формуле Орована, согласно которой упрочнение обратно пропорционально размеру дисперсных частиц [15]:

$$\Delta\sigma = \frac{G|b|}{\lambda}, \quad (1)$$

где $\lambda \approx R(2\pi/3f)^{1/2}$ – расстояние между частицами; G – модуль сдвига; f – их объемная доля [14].

Проведенные оценки показали, что для мелкодисперсных карбонитридов типа МХ величина дисперсного упрочнения по механизму Орована после ТТО составляет $\Delta\sigma \approx 250$ МПа. В случае ВТМО она может достигать $\Delta\sigma \approx 460$ МПа.

Оценки величины дисперсного упрочнения от грубодисперсных частиц типа $M_{23}C_6$ при их средних размерах 170 нм (ВТМО) и 220 нм (ТТО) и объемных долях 0.04 (ВТМО) и 0.055 (ТТО) показали, что она составляет 41 и 27 МПа для ВТМО и ТТО соответственно. Указанные значения примерно на порядок меньше величины дисперсного упрочнения наноразмерными частицами типа МХ.

Предел текучести стали ЭП-823 при комнатной температуре испытаний после ТТО и ВТМО составляет 730 и 795 МПа соответственно [12]. Как видно из представленных оценочных результатов, дисперсное упрочнение мелкодисперсными частицами типа МХ может вносить значительный вклад в предел текучести стали.

Таким образом, увеличение дисперсности и объемной доли наноразмерных частиц является эффективным способом повышения прочностных свойств исследуемой ферритно-мартенситной стали ЭП-823. Кроме того, во многих работах сообщается [2, 5, 7–13], что обсуждаемые наноразмерные частицы, закрепляя дислокационную структуру стали, способствуют повышению термической стабильности ее микроструктуры при длительных высокотемпературных воздействиях, в том числе в условиях ползучести.

Заключение

После традиционной термической и высокотемпературной термомеханической обработки частицы вторых фаз в 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП-823 представлены грубодисперсными карбидами $M_{23}C_6$ на основе Fe и Cr, грубо- и мелкодисперсными карбонитридами типа МХ на основе Nb, Mo и V. ВТМО приводит к уменьшению поверхностной плотности и средних размеров грубодисперсных карбидов $M_{23}C_6$, а также к уменьшению средних размеров и увеличению объемной доли наноразмерных частиц типа МХ по сравнению с состоянием после ТТО. Повышенная объемная доля и меньшие средние размеры мелкодисперсных частиц обеспечивают более высокую эффективность дисперсного упрочнения по механизму Орована. Такая модификация карбидной подсистемы стали ЭП-823 в результате ВТМО способствует значительному увеличению ее предела текучести относительно состояния после ТТО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song M., Sun C., Fan Z., et al. // *Acta Mater.* – 2016. – V. 112. – P. 361–377.
2. Tan L., Busby J.T., Maziasz P.J., Yamamoto Y. // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – V. 441. – P. 713–717.
3. Shen Y., Shang Zh., Xu Zh., et al. // *Mater. Charact.* – 2016. – V. 119. – P. 13–23.
4. Xu Zh., Shen Y., Shang Z., et al. // *J. Nucl. Mater.* – 2018. – V. 509. – P. 355–365.
5. Zhou J.H., Shen Y.F., Hong Y.Y., et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2020. – V. 769. – Art. 138471.
6. Yin Sh., Liu Y., Zhao F. // *Fusion Eng. Des.* – 2021. – V. 173. – Art. 112785.
7. Shruti P., Sakthivel T., Rao G.V.S., et al. // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2019. – V. 50. – No. 10. – P. 4582–4593.
8. Prakash P., Vanaja J., Srinivasan N., et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. – V. 724. – P. 171–180.
9. Li S., Eliniyaz Z., Sun F., et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2013. – V. 559. – P. 882–888.
10. Polekhina N.A., Litovchenko I.Y., Tyumentsev A.N., et al. // *Tech. Phys.* – 2017. – V. 62. – No. 5. – P. 736–740.
11. Никитина А.А., Агеев В.С., Леонтьева-Смирнова М.В. и др. // *Атомная энергия.* – 2015. – Т. 119. – № 5. – С. 292–300.
12. Litovchenko I., Almaeva K., Polekhina N., et al. // *Metals.* – 2022. – V. 12. – No. 1. – P. 79.
13. Almaeva K.V., Polekhina N.A., Linnik V.V., Litovchenko I.Yu. // *AIP Conf. Proc.* – 2019. – V. 2167. – Art. 020013.
14. Vivas J., Capdevila C., Jimenez J.A., et al. // *Metals.* – 2017. – V. 7. – P. 236.
15. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. *Металлофизика высокопрочных сплавов.* – М.: Металлургия, 1986.

Поступила в редакцию 14.10.2022,
принята в печать 15.11.2022.

Линник Валерия Васильевна, инженер ИФПМ СО РАН, аспирант НИ ТГУ, e-mail: lera.linnik.1999@mail.ru;

Полехина Надежда Александровна, к.ф.-м.н., науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: nadejda89tsk@yandex.ru;

Литовченко Игорь Юрьевич, д.ф.-м.н., доцент, зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, e-mail: litovchenko@ispms.ru;

Алмаева Ксения Викторовна, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: kseni_ya_almaeva@mail.ru;

Аккузин Сергей Александрович, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: s.akkuzin@ispms.ru;

Чернов Вячеслав Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр. АО «ВНИИИМ им. А.А. Бочвара», e-mail: VMChernov@bochvar.ru;

Леонтьева-Смирнова Мария Владимировна, к.т.н., доцент, руководитель отдела АО «ВНИИИМ им. А.А. Бочвара», e-mail: MVLeonteva-Smirnova@bochvar.ru.