

Исследование наномасштабного состояния ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термических обработок

С. В. Рогожкин, Н. А. Искандаров, А. А. Алеев, А. Г. Залужный,
А. А. Никитин, М. В. Леонтьева-Смирнова, Е. М. Можанов

Проведены томографические атомно-зондовые исследования ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали с быстрым спадом наведенной активности ЭК-181 ($\text{Fe} - 12 \text{ Cr} - 2 \text{ W} - \text{V} - \text{Ta} - \text{B} - 0,16 \text{ C}$) после различных режимов термической обработки: заводского отжига, закалки, традиционной (закалка + отпуск) и комбинированной (включающей дополнительное термоциклирование) термических обработок. Получены данные о содержании и распределении различных химических элементов в образцах после различных режимов обработки на масштабах от нескольких межатомных расстояний до нескольких сотен нанометров. Показано, что при традиционной термической обработке в матрице стали ЭК-181 формируются нанокластеры: области, обогащенные атомами V, Cr и N, размерами 2 – 4 нм и плотностью $\sim 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Ключевые слова: томографическая атомно-зондовая микроскопия, жаропрочность, дисперсионное упрочнение.

12%-Cr ferritic-martensitic reduced-activation steel Rusfer EK-181 ($\text{Fe} - 12 \text{ Cr} - 2 \text{ W} - \text{V} - \text{Ta} - \text{B} - 0,16 \text{ C}$) was investigated by atom probe tomography after various thermal treatments: annealing at 800 – 850 °C, normalizing, traditional thermal treatment (quenching + tempering) and combined heat treatment (quenching + thermal cycling + tempering). At scale from several angstroms to hundreds nanometers concentrations and spatial distribution of different chemical elements were obtained for specimens after various thermal treatments. It is shown that nanoclusters enriched in V, Cr and N are formed at traditional thermal treatment in matrix of steel EK-181. Average cluster size is about 2 – 4 nm and number density is $3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Keywords: atom probe tomography, high-temperature strength, precipitation hardening.

Введение

Хромистые ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом наведенной активности являются перспективными конструкционными материалами для ядерных и термоядерных реакторов нового поколения [1, 2]. Известными зарубежными материалами данного класса являются 9%-ные хромистые стали Eurofer-97, JLF-1, F82H, CLAM, 9Cr-2WV-Ta [3 – 7]. В России также разрабатываются материалы подобного класса, способные выдерживать высокие повреждающие дозы и работать при температурах до 700 °C. Особое внимание уделяется 12%-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181, обладающей повышенной жаропрочностью, существ-

венно превосходящей характеристики зарубежных аналогов при указанных температурах [8, 9]. Улучшение механических свойств может быть достигнуто посредством подбора системы легирования и режима термомеханических обработок, в результате чего эта сталь становится дисперсионно-твердеющим материалом [8 – 10].

Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано [8, 9], что различные виды термической обработки стали ЭК-181 позволяют сформировать в материале различные упрочняющие фазы. Например, в материалах после традиционной термической обработки, включающей закалку от 1070 – 1100°C и отпуск при 720°C, размеры карбидных фаз лежат в диапазоне 10 – 200 нм. При этом средний

размер карбидных фаз составляет 75 нм [9]. Томографические атомно-зондовые исследования ферритно-мартенситной стали ЭК-181 показали [11], что после традиционной термической обработки в матрице также формируются кластеры размерами ~ 3 нм, обогащенные ванадием, хромом и азотом.

Дальнейшее улучшение свойств стали ЭК-181 связывается с уменьшением размеров дисперсных частиц и их равномерным распределением. Это, в свою очередь, требует уточнения режимов термической обработки данного материала. Для оптимизации режимов термообработки необходима информация о наномасштабном состоянии стали ЭК-181, формируемом на различных стадиях термических обработок.

Цель настоящей работы — изучение наномасштабного состояния стали ЭК-181 методом томографической атомно-зондовой микроскопии после различных термических обработок.

Материал

Химический состав стали ЭК-181 представлен в таблице. Известно, что высокий уровень жаропрочности и радиационная стойкость стали ЭК-181 существенным образом зависят от режима термической обработки [9]. Для повышения уровня длительной прочности до 700°C применяется традиционная термическая обработка (ТТО). А для уменьшения величины сдвига порога хладноломкости под облучением, повышения ударной вязкости и относительного удлинения в области охрупчивания — комбинированная термическая обработка (КТО), включающая термоциклирование около точки начала фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ [9]. После термообработок ТТО и КТО содержание δ -феррита не превосходит 5%. Микроструктура стали после закалки с 1070–1100°C представляет собой мартенситную фазу, сформированную в результате полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$. Последующий отпуск при 720°C формирует ферритную матрицу, которая сохраняет структурную ориентацию мартенсита в закаленном состоянии. В процессе отпуска выделяются карбидные фазы: $M_{23}C_6$, M_6C , M_3C , VC, заметную часть которых составляют карбидные фазы VC. Карбидные фазы обеспечивают дисперсионное твердение и укрепление больше- и мало-угловых границ, что, в итоге, обуславливает термическую стабильность стали [8, 9].

В настоящей работе представлены результаты томографических атомно-зондовых исследований образцов 12%-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 в четырех состояниях:

- “1” — после заводского отжига при 800–850°C;
- “2” — после закалки от 1100°C (выдержка 40 мин);
- “3” — после ТТО: закалка от 1100°C (выдержка 40 мин) + отпуск при 720°C, 3 ч;
- “4” — после КТО: закалка от 1100°C (выдержка 40 мин) + термоциклирование + отпуск при 720°C, 1 ч.

Методика

Изучение наномасштабного состояния образцов стали ЭК-181 проводили методом томографической атомно-зондовой микроскопии на оптическом томографическом атомном зонде (САМЕСА) в Институте теоретической и экспериментальной физики. Принципиальная схема работы атомного зонда представлена на рис. 1.

На образец в форме иглы, помещенный в высоковакуумную систему, подается положительный потенциал порядка нескольких киловольт. Для испарения атомов с поверхности образца на контр-электрод подается отрицательный потенциал в виде импульсов с частотой 2 кГц. Оптимальная величина амплитуды импульсного потенциала находится в пределах 15–25% от постоянного. Форма и длительность импульса подбирается так, чтобы за один импульс испарялось не более одного-двух атомов. Каждый ион в зависимости от своей массы, энергии и точки испарения летит по своей траектории и регистрируется позиционно чувствительным детектором. Эффективность регистрации детектором прилетевших ионов ~ 50%. При попадании иона на детектор регистрируется место, куда попал ион и, исходя из этого, определяется расположение атома на поверхности иглы. Также определяется время

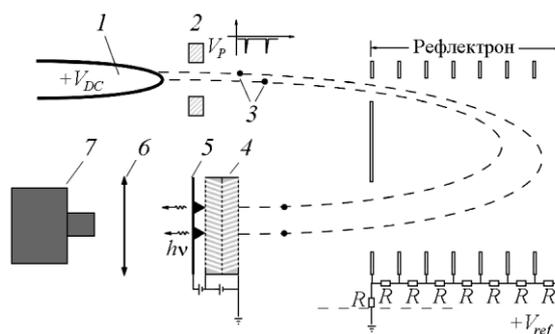


Рис. 1. Принципиальная схема работы оптического томографического атомного зонда: 1 — образец; 2 — контр-электрод; 3 — испаренные атомы (ионы); 4 — микроканальные пластины; 5 — люминесцентный экран; 6 — линзы; 7 — CDD камера. V_{DC} — постоянное напряжение, подаваемое на образец; V_p — импульсное напряжение, подаваемое на контр-электрод; V_{ref} — напряжение на рефлектроне ($V_{DC} + |V_p|$).

пролета испаренного иона как разница между моментом подачи импульса и моментом регистрации иона детектором. По этим данным определяется отношение массы к заряду (соответственно, химическая природа атома). Испаряя атомы, друг за другом и далее слой за слоем, собирается информация о трехмерном расположении атомов в исследуемом объеме [11 – 13].

Приготовление образцов проводили с помощью стандартной методики электрохимической полировки [11, 14]. В процессе атомно-зондовых исследований стали ЭК-181 температура образца поддерживалась около 70 К. Испарение атомов с поверхности образцов проводилось при напряжениях 1 – 8 кВ постоянной составляющей, при этом амплитуда импульсной составляющей устанавливалась на уровне 20% от постоянной. Значения температуры образца и амплитуды импульсной составляющей напряжения выбирали так, чтобы обеспечить достаточно низкую селективность полевого испарения атомов и, одновременно, высокую устойчивость образца к разрушению в процессе исследования.

Результаты атомно-зондовых исследований стали ЭК-181

На начальной стадии обработки результатов томографической атомно-зондовой микроскопии анализировался масс-спектр всех зарегистрированных ионов. На рис. 2 изображены характерные участки масс-спектров стали ЭК-181, соответствующие состояниям “1” (после заводского отжига), “2” (после закалки) и “3” (после закалки и отпуска). Масс-спектр состояния “2” в отличие от масс-спектра состояния “1” имеет дополнительно пики 6 а.е.м., 12 а.е.м., 24 а.е.м. (отвечающие испарившимся ионам углерода C и C_2), а также пики двухзарядных и трехзарядных ионов W и WN . Масс-спектр состояния “4” (после КТО) идентичен масс-спектру состояния “1” (после заводского отжига) за исключением пиков, отвечающих пикам углерода, обнаруженных только в одном из исследованных объемов состояния “4”.

В масс-спектре состояния “3” обнаружены пики, отвечающие однозарядным и двухзарядным ионам углерода C . Кроме того, обнаружен пик 32,5 а.е.м. (рис. 2б), соответствующий испаренному (в процессе атомно-зондового исследования) иону VN^{2+} , что возможно лишь при наличии в материале сильной химической связи между атомами ванадия и азота. Расшифровка масс-спектра позволила определить средние значения концентраций элементов. Эти данные для всех состояний (термообработок) стали ЭК-181 представлены в таблице.

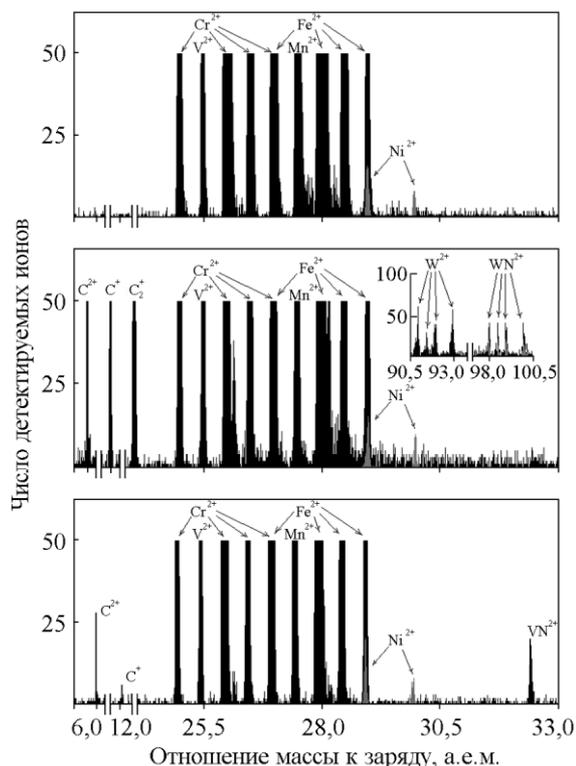


Рис. 2. Масс-спектр стали ЭК-181: а – после заводского отжига; б – после закалки; в – после традиционной термической обработки.

На второй стадии обработки томографических атомно-зондовых данных анализировалось трехмерное распределение атомов в исследованных объемах состояний “1” – “4” стали ЭК-181. Характерные размеры этих объемов составляют $\sim 10 \times 10 \times (50 - 250) \text{ нм}^3$. Все исследованные области представляют собой однофазный твердый раствор, в ряде случаев содержащий неоднородное распределение некоторых элементов либо кластеры размерами в несколько нанометров. Примеры трехмерных распределений атомов представлены на рис. 3, 4. Для большей наглядности распределения различных химических элементов представлены отдельно. Каждый атом на рисунках изображается точкой.

В процессе термических обработок происходит формирование (либо растворение) карбидов, которые сложно обнаружить с помощью томографического атомного зонда (из-за их большого размера $> 10 \text{ нм}$ и малой концентрации $< 10^{22} \text{ м}^{-3}$), но можно обнаружить проявление этих процессов на изменении концентраций карбидообразующих элементов в матрице. Поэтому было проведено сравнение полученных значений концентраций элементов C , V и N для различных состояний стали ЭК-181 (рис. 5).

В исследованных областях твердого раствора после заводского отжига (состояние “1”) все хими-

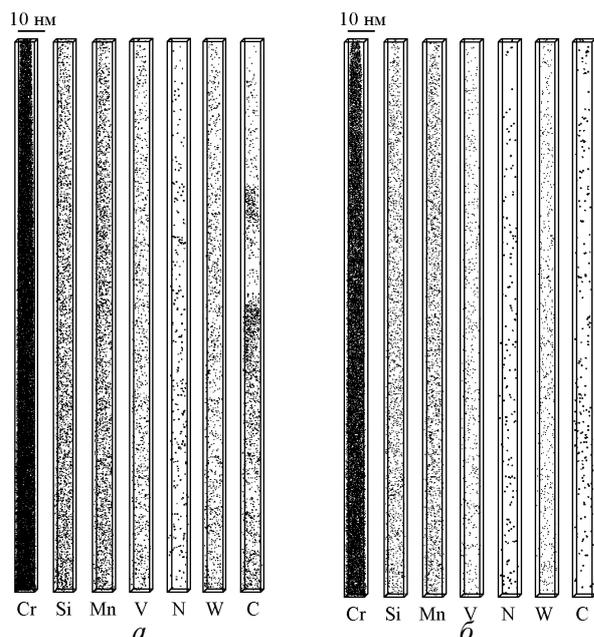


Рис. 3. Атомно-зондовые изображения распределения некоторых химических элементов в исследованных объемах стали ЭК-181 после закалки: *a* – твердый раствор с высоким содержанием углерода; *б* – твердый раствор с низким содержанием углерода.

ческие элементы распределены равномерно. Матрица значительно обеднена по азоту и ванадию (по сравнению со средними значениями, таблица). Атомы углерода в матрице этого состояния не обнаружены. Скорее всего, исследуемые объемы представляют собой феррит, в котором концентрация углерода при комнатной температуре весьма незначительна $\sim 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ ат. % [15].

Проведенные томографические атомно-зондовые исследования стали ЭК-181 после закалки (состояние “2”) обнаружили объемы с высоким ($\sim 0,7$ ат. %) и низким ($\sim 0,09$ ат. %) содержанием углерода (таблица). При этом в объемах с высоким содержанием углерода, атомы углерода распределены неравномерно (рис. 3*a*), а средняя по объему концентрация углерода ($\sim 0,7$ ат. %) близка к объемному значению (0,64 ат. %). Характерные размеры (вдоль оси испарения исследуемого объема) областей с повышенным содержанием углерода составляют $\sim 10 - 20$ нм. Концентрация углерода в этих областях составляет ~ 2 ат. %. В исследованных объемах с низким содержанием углерода, углерод распределен равномерно (рис. 3*б*), при этом концентрация углерода ($\sim 0,09$ ат. %) близка к предельному равновесному значению содержания углерода в феррите [15].

В объемах с высоким содержанием углерода значение концентрации ванадия близко к среднему

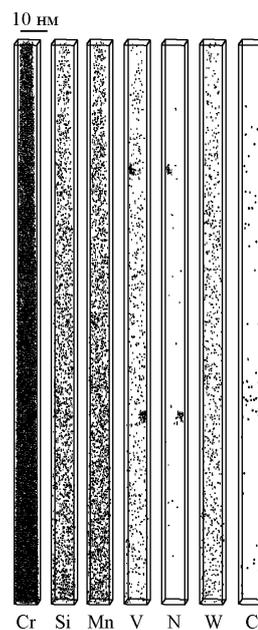


Рис. 4. Атомно-зондовые изображения распределения некоторых химических элементов в исследованных объемах стали ЭК-181 после традиционной термической обработки.

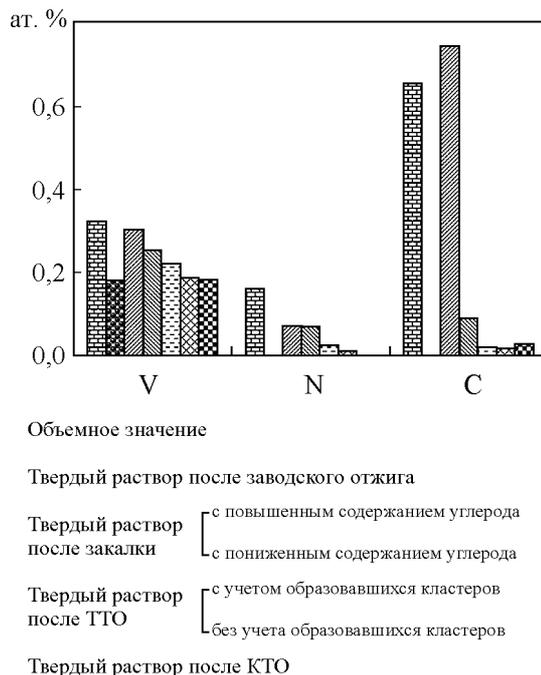


Рис. 5. Средние значения концентраций элементов V, N и C после различных режимов термической обработки.

значению (таблица, рис. 5), в объемах с низким содержанием углерода концентрация ванадия ниже среднего значения для массивного образца.

Атомно-зондовые исследования состояния “2” выявили в твердом растворе атомы азота, которые не

зерен [15]. Можно предположить, что все исследуемые объемы твердого раствора — феррит. Электронно-микроскопические исследования стали также показывают, что в процессе отпуска после закалки формируется ферритная матрица, сохраняющая структурную ориентацию мартенсита в закаленном состоянии [8].

В работах [8, 9] было показано, что отпуск после закалки приводит к образованию многообразных по составу и размерам карбидных фаз: $M_{23}C_6$, M_6C , M_3C , TaC , VC (размеры карбидных фаз лежат в диапазоне 10 – 200 нм). Настоящее исследование обнаружило в твердом растворе после ТТО, кластеры размером 2 – 4 нм, обогащенные в основном элементами V, Cr и N.

Исследование образцов после КТО (состояние “4”) показало, что все элементы в твердом растворе распределены равномерно. Углерод был обнаружен лишь в одном из исследованных объемов, при этом его концентрация составляла 0,16 ат. %.

Среднее значение концентрации ванадия в твердом растворе состояния “4” в пределах погрешности совпадает со средним значением концентрации ванадия в исследованных объемах после ТТО и значением концентрации ванадия в матрице после ТТО (таблица).

Атомы N в твердом растворе состояния “4” не обнаружены. В работе [8] было показано, что КТО приводит к формированию структуры, которая по морфологическим признакам может быть отнесена к состоянию высокотемпературного отпуска мартенситной фазы.

Обсуждение результатов

В работах [8, 9] было показано, что сталь ЭК-181 имеет высокий уровень жаропрочности после ТТО. Именно в этом состоянии были обнаружены образовавшиеся в твердом растворе наноразмерные кластеры. В формировании нанокластеров основную роль играет ванадий. Можно предположить, что для формирования кластеров концентрация ванадия в твердом растворе должна превышать 0,2 ат. %. Вместе с тем, при ТТО концентрация углерода в твердом растворе незначительна ~ 0,02 ат. %. Он сосредоточен в карбидных частицах больших размеров [8, 9], не попавших в область томографических исследований, и не участвует в формировании кластеров. При этом атомы N после ТТО в основном сконцентрированы в кластерах, что приводит к обеднению этим элементом матрицы.

Предполагается, что формирующиеся нанокластеры служат как барьерами для движения

дислокаций, так и стоками для точечных дефектов. Поэтому увеличение их плотности, при условии их термической стабильности, должно обеспечить повышение радиационной стойкости и сохранение механических свойств при высоких температурах вплоть до 700°C. Полученные данные показывают, что после закалки основные карбидообразующие элементы находятся в твердом растворе. Последующие термические обработки в основном обеспечивают формирование крупных вторичных фаз и, как правило, идет гетерогенное зарождение этих фаз на границах [8]. Гомогенное зарождение частично реализовалось лишь при ТТО. Можно предположить, что совершенствование термической обработки позволит увеличить долю мелких карбидов (их кластеров) в объеме зерна.

Заключение

Проведены томографические атомно-зондовые исследования ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали ЭК-181 после различных режимов термической обработки: заводского отжига, закалки, традиционной (закалка + отпуск) и комбинированной (включающей дополнительное термоциклирование) термических обработок. Получены данные о содержании и распределении различных химических элементов в образцах после различных режимов обработки.

Показано, что после заводского отжига 800–850°C образцов стали ЭК-181 все элементы в твердом растворе распределены равномерно, но в матрице практически отсутствуют углерод и азот, концентрация ванадия менее 0,2 ат. %. После закалки значения концентраций всех химических элементов в твердом растворе близки к средним значениям, включая ванадий.

Томографические исследования стали ЭК-181 после ТТО, включающей закалку и отпуск, в твердом растворе обнаруживают нанокластеры, преимущественно обогащенные V, Cr, N. В целом во всех исследованных объемах твердого раствора уровень концентрации углерода ниже, чем в исследованном объеме твердого раствора после закалки. Обнаруженные кластеры имеют размер от 2 до 4 нм и плотность $3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Томографические исследования стали ЭК-181 после КТО (включающей термоциклирование) показали, что все элементы в твердом растворе распределены равномерно, и наноразмерных кластеров обнаружить не удалось. Известно [8, 9], что сталь ЭК-181 имеет высокий уровень жаропрочности именно после ТТО. В этом состоянии нами обнаружены образовавшиеся в твердом

растворе наноразмерные кластеры. Показано, что после традиционной термической обработки удается достичь наибольшей концентрации ванадия в исследованных объемах ($\sim 10 \times 10 \times (50 - 250) \text{ нм}^3$), чем после других термообработок, включающих отпуск. Можно предположить, что для формирования кластеров концентрация ванадия в матрице должна превышать 0,2 ат.%. Об этом свидетельствует то, что кластеры не были обнаружены после КТО (где концентрация ванадия в твердом растворе не более 0,2 ат.%). В то же время возникающие после ТТО кластеры обедняют окружающую их матрицу по ванадию также до 0,2 ат.%. Отметим, что при ТТО концентрация углерода в твердом растворе незначительна $\sim 0,02$ ат.%. Мы предполагаем, что он сосредоточен в карбидных частицах больших размеров [8, 9], не попавших в область томографических исследований, и не участвует в формировании кластеров; атомы азота после ТТО в основном сконцентрированы в кластерах, что приводит к обеднению этим элементом матрицы.

Работа была выполнена при частичной поддержке Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом" и Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Klueh R. L., Harris D. R. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Application. ASTM stock Number: MONO3, 2001, 220 p.
2. Ватулин А. В. Малоактивируемые конструкционные материалы для ядерной техники (ТВС ЯЭУ). Вопросы атомной науки и техники. Серия "Материаловедение и новые материалы", 2004, вып.1, т. 62, с. 26 – 41.
3. Van der Schaaf B., Tavassoli F., Fazio C., Rigal E., Diegele E., Lindau R., LeMarois G. The Development of EUROFER Reduced Activation Steel, Fusion Engineering and Design, 2003, v. 69, p. 197 – 203.
4. Jitsukawa S., Tamura M., Van der Schaaf B., Klueh R.L., Alamo A., Petersen C., Schirra M., Spaetig P., Odette G.R., Tavassoli A.A., Shiba K., Kohyama A., Kimura A. Development of an extensive database of mechanical and physical properties for reduced-activation martensitic steel F82H. Journal of Nuclear Materials, 2002, v. 307 – 311, p. 179 – 186.
5. Li Y., Huang Q., Wu Y., Nagasaka T., Muroga T. Mechanical properties and microstructures of China low activation martensitic steel compared with JLF-1. Journal of Nuclear Materials, 2007, v. 367 – 370, p. 117 – 121.
6. Yu J., Huang Q., Wan F. Research and development on the China low activation martensitic steel (CLAM). Journal of Nuclear Materials, 2007, v. 367 – 370, p. 97 – 101.
7. Huang Y., Wan F., Xiao X., Ohnuki S., Hashimoto N. Microstructure change in deuterium implanted CLAM steel induced by electron irradiation, Science in China, Series G (Physics, Mechanics & Astronomy), 2011, v. 54, no. 1, p. 111 – 114.
8. Иолтуховский А. Г., Леонтьева-Смирнова М. В., Чернов В. М., Колобов Ю. Р., Козлов Э. Н. Структурные особенности жаропрочных 12%-ных хромистых сталей с быстрым спадом активности. Вопросы атомной науки и техники, Серия "Материаловедение и новые материалы", 2004, вып. 2, т. 63, с. 142 – 155.
9. 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.В., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181). Перспективные материалы, 2006, № 6, с. 40 – 52.
10. Klueh R.L., Hashimoto N., Maziasz P.J. New nanoparticle-strengthened ferritic/martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment. Journal of Nuclear Materials, 2007, v. 367 – 370, p. 48 – 53.
11. Рогожкин С.В., Агеев В.С., Алеев А.А., Залужный А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитин А.А. Томографическое атомно-зондовое исследование жаропрочной 12%-ной ферритно-мартенситной хромистой стали ЭК-181. Физика металлов и материаловедение, 2009, т. 108, № 6, с. 612 – 618.
12. Miller M. K. Atom probe tomography, Kluwer Academic, 2000, p. 159.
13. Рогожкин С.В., Суворов А.Л., Залужный А.Г., Алеев А.А., Бобков А.Ф., Зайцев С.В., Карпов А.В., Козодаев М.А., Логинов Б.А., Макеев О.Н. Атомно-масштабные исследования реакторных материалов. Вопросы атомной науки и техники, Серия "Материаловедение и новые материалы", 2006, вып. 1, т. 66, с. 3 – 23.
14. Miller M.K., Cerezo A., Hetherington M.G., Smith G.D.W. Atom Probe Field Ion Microscopy, Clarendon Press, Oxford, 1996, p. 476.
15. Бескорвайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995, 704 с.
16. Russel K.F., Miller M.K. Embrittlement of RPV steels: An atom probe tomography perspective. Journal of Nuclear Materials, 2007, v. 371, p. 145 – 160.

Рогожкин Сергей Васильевич — ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики (г. Москва), кандидат физико-математических наук, заместитель начальника центра. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: sergey.rogozhkin@itep.ru.

Искандаров Насиб Амирхан оглы — ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики (г. Москва), аспирант. Специалист в области ультрамикроскопии. E-mail: Iskandarov@itep.ru.

Алеев Андрей Аскольдович — ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики (г. Москва), инженер. Специалист в области ультрамикроскопии. E-mail: andrey.aleev@itep.ru.

Залужный Александр Георгиевич — ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, начальник центра. Специалист в области материаловедения. E-mail: Zaluzhnyi@itep.ru.

Никитин Александр Александрович — ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики (г. Москва), инженер. Специалист в области ультрамикроскопии. E-mail: aleksandr.nikitin@itep.ru.

Леонтьева-Смирнова Мария Владимировна — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара” (г. Москва), кандидат технических наук, доцент, начальник отдела. Специалист в области материаловедения и радиационного материаловедения. E-mail: Smirnova@bochvar.ru.

Можанов Евгений Михайлович — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара” (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и радиационного материаловедения. E-mail: z291@yandex.ru.