

Исследование тонкой атомной структуры малоактивируемой хромистой стали методами мессбаэровской спектроскопии и калориметрии в интервале температур хрупко-вязкого перехода

**Н. В. Бойко, Ю. Н. Девятко, И. А. Евстюхина,
О. Н. Измайлов, С. Г. Рудаков, М. Н. Смирнов**

В интервале температур хрупко-вязкого перехода (ХВП) методом мессбаэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe обнаружены изменение силовых констант преимущественно в окружении железа с одним атомом хрома в ферритно-мартенситной 12%-ной хромистой стали ЭК181, а также аномалии в поведении эффективных магнитных полей и плотности 3d-электронов на ядрах Fe. Показано, что парциальная температура Дебая для окружения железа с одним атомом хрома вписывается в интервал температур ХВП. Из калориметрических измерений внутренней энергии выявлена аномалия в поведении теплоемкости, которая исчезает после термоциклирования ($-140 - +40^\circ\text{C}$) и появляется вновь после отжига при 550°C .

Ключевые слова: малоактивируемые ферритно-мартенситные 12%-ные хромистые стали, температура хрупко-вязкого перехода, мессбаэровская спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

A change of the force constants in the iron environment with one atom of chromium in the ferritic-martensitic 12% chromium steel EK181 at the ductile-brittle transition temperature (DBTT) has been found by Mossbauer spectroscopy. In the range of DBTT an anomalies of the effective magnetic fields and the 3d-electrons density at iron nuclei has been found. It is shown that of the partial Debye temperature for iron environment with one atom of chromium coincides with DBTT in the steel EK181. From Calorimetric measurements of the internal energy of the steel an anomalies in the behavior of the specific heat has been found. This anomalies disappears after thermal cycling ($-140 - +40^\circ\text{C}$) and reappears after annealing at 550°C .

Keywords: low activation ferritic-martensitic 12% chromium steels, ductile-brittle transition temperature, Mossbauer spectroscopy, differential scanning calorimetry.

Введение

Одной из особенностей многокомпонентных ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей, типичной для ОЦК металлов, является наличие хрупко-вязкого перехода [1 – 3]. Выявление природы этого явления представляет научный интерес и имеет практическое значение для разработки методов и технологии изготовления изделий из хромистых сталей. На сегодняшний день накоплен богатый экспериментальный материал по исследованию влияния структуры, состава, напряжений, состояния поверхности и других конструктивных параметров

сталей с ОЦК решетками на интервал температур ХВП [2 – 6]. Однако инженерный подход к решению данной проблемы не позволяет разделить влияние макро- и микропараметров материала на температуру ХВП. Важную роль при ХВП играет тонкая атомная структура материала [4 – 6], а изменение электронного окружения при ХВП указывает на изменение межатомных связей. Согласно [5, 6] ХВП обусловлен изменением силовых постоянных кристаллической решетки при критической температуре перехода. Поэтому цель данной работы — получение экспериментальных данных о тонкой атомной структуре, о термодинамических параметрах и элект-

ронной структуре стали в интервале температур ХВП методами мессбауэровской спектроскопии [5 – 7] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8].

Материал и методы исследования

Образцы для исследования были приготовлены в ВНИИНМ им. А.А. Бочвара и представляли собой фольги толщиной 50 мкм из малоактивируемой 12%-ной хромистой стали ЭК181 (Fe – 12 Cr – 2 W – V – Ta – В).

Мессбауэровские спектры были измерены в интервале температур –196 – +25°C в геометрии “на прохождение” на мессбауэровском спектрометре МС-1104Ем, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источника гамма-квантов служил ⁵⁷Co(Cr).

Разложение спектров на составляющие, соответствующие различным атомным конфигурациям, осуществляли двумя способами: восстановлением функции плотности распределения сверхтонких магнитных полей $p(H)$ и разложением спектра на составляющие по функции распределения Лоренца.

ДСК-кривые были получены при разных скоростях нагрева в температурном интервале (–150 – +550 °С) на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Du Pont, который позволяет количественно определять теплоемкость материала — в приборе используется принцип компенсации мощности, то есть энергия, выделяемая или поглощаемая образцом, компенсируется изменением в подводимой к печи мощности, и обработаны с помощью программы Universal Analysis 2000.

Методика расчета мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры анализировали на основе модели [7, 9, 10], учитывающей межатомные взаимодействия в радиусе двух ближайших координационных сфер (КС). В число параметров модели входят параметры электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий, а также параметры ближнего атомного порядка в обобщенной КС. Анализ мессбауэровских спектров в магнитных сплавах облегчен тем обстоятельством, что значения внутреннего эффективного магнитного $\Delta H_{эф}$ поля на ядрах железа сильно зависят от числа немагнитных атомов примеси в окружении железа [9].

Отметим, что исследуемая сталь ЭК181 (Fe – 12 Cr – 2 W – V – Ta – В), кроме 11,9 ат.% хрома, содержит малые количества примесей ванадия, марганца и других немагнитных материалов. В зависимости от

вида примеси величина эффективного магнитного поля на ядре атома железа может изменяться как в сторону увеличения, так и в сторону его уменьшения: например, нахождение одного атома хрома в ближайшей КС железа уменьшает $\Delta H_{эф}$ на 26,9 кЭ [9].

Количество примесей, способных повлиять на изменение эффективного магнитного поля на ядрах железа, в хромистых сталях мало по сравнению с концентрацией атомов хрома. В связи с этим при исследовании тонкой атомной структуры стали можно учитывать только влияние атомов хрома, а влияние других примесей рассматривать как систематическую погрешность измерения. Кроме того, при любых режимах термообработки атомы более сильных по сравнению с хромом карбидообразующих элементов (V, W) выводятся из твердого раствора [11], а хром остается в твердом растворе и входит в состав выделяющихся карбидов [12]. Поэтому при анализе кривых резонансного поглощения использовали модель аддитивного линейного влияния атомов примеси на сверхтонкое магнитное поле $H_{эф}$ и изомерный сдвиг δ , а многокомпонентный сплав рассматривали как псевдобинарный (Fe – Cr).

Доли атомов железа с неэквивалентным окружением атомами хрома в ближайшей КС определяют интенсивности парциальных спектров поглощения, соответствующих этим окружениям. Оценим вероятности неэквивалентных окружений железа в твердом растворе в модели случайного расположения атомов с помощью биномиального распределения [7, 9, 10]:

$$P_{stat}(n) = \frac{j!}{n!(j-n)!} C_{Fe}^{j-n} C_{Cr}^n, \quad (1)$$

где $P_{stat}(n)$ — вероятность неэквивалентных окружений железа атомами хрома, $C_{Fe} + C_{Cr} = 1$; C_{Cr} — общая концентрация атомов примеси B в растворе; C_{Fe} — доля атомов железа; j — координационное число; n — число атомов хрома в обобщенной КС.

В табл. 1 приведены рассчитанные по формуле (1) вероятности неэквивалентных окружений железа в 12 ат.% твердом растворе с 0, 1, 2, 3, 4 и 5 атомами примеси. Согласно данным табл. 1 спектр твердого раствора должен представлять суперпозицию пяти секстетов, отвечающих указанным неэквивалентным окружениям железа. Шестым секстетом из-за его

Таблица 1

Вероятности $P_{stat}(n)$ неэквивалентных окружений железа в 12 ат.% твердом растворе при случайном расположении атомов примеси

| Число атомов Cr в обобщенной КС атомов Fe (n) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|------|------|------|------|-----|-----|
| $P_{stat}, \%$ | 16,7 | 31,9 | 28,3 | 15,4 | 5,8 | 1,5 |

Таблица 2

Рассчитанные величины эффективных магнитных полей ($H_{эф}$) и изомерных сдвигов (δ), полученных из мессбауэровских спектров для различных окружений железа атомами хрома при варьировании температуры

| Число атомов Cr в обобщенной КС атома Fe | $H_{эф}$, кЭ | | δ , мм/с | |
|---|---------------|-------------|-----------------|---------------|
| | 25°C | -196°C | 25°C | -196°C |
| 0 | 342,3 ± 0,7 | 352,2 ± 0,7 | -0,024 ± 0,002 | 0,082 ± 0,002 |
| 1 | 316,2 ± 0,7 | 323,4 ± 0,7 | -0,039 ± 0,002 | 0,071 ± 0,002 |
| 2 | 300,8 ± 0,7 | 302,6 ± 0,7 | -0,050 ± 0,002 | 0,057 ± 0,002 |
| 3 | 282,5 ± 0,7 | 282,9 ± 0,7 | -0,057 ± 0,002 | 0,046 ± 0,002 |
| 4 | 264,2 ± 0,7 | 263,0 ± 0,7 | -0,071 ± 0,002 | 0,028 ± 0,002 |

малой интенсивности (1,5% от общего значения интенсивности линий для твердого раствора) можно пренебречь. Появление в спектрах других секстетов с меньшими значениями эффективных магнитных полей соответствует наличию других фаз.

Известно [13], что структура стали типа ЭК181 после традиционной для хромистых сталей термообработки (закалка + отпуск) представляет собой ферритную и карбидную фазы. Наличие железо-содержащей карбидной фазы можно наблюдать с помощью мессбауэровской спектроскопии. Атомы железа в ней обладают магнитным полем, близким магнитному полю подспектра для случая, соответствующего атомам железа, имеющим в ближайшем окружении 4 атома хрома [10]. Однако доля этой фазы невелика по сравнению с количеством твердого раствора α -железа. Поэтому при обработке мессбауэровских спектров следует учесть вклад этой фазы (в пределах 2%) в площадь подспектра, соответствующего атомам железа, имеющим в ближайшем окружении 4 атома хрома.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Мессбауэровские спектры стали при температурах -196 и 25°C представлены на рис. 1. Согласно

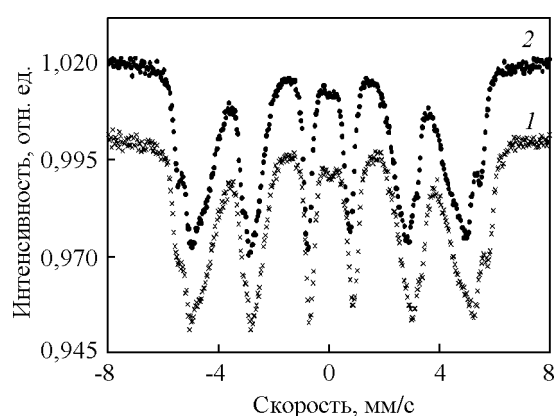


Рис. 1. Мессбауэровские спектры стали ЭК-181, снятые при температурах 25°C (1) и -196°C (2).

описанной выше методике полученные спектры раскладывали на пять секстетов с разными значениями эффективных магнитных полей, отвечающих позициям Fe, которые имеют среди своих ближайших соседей 0, 1, 2, 3 и 4 атома хрома. Также в мессбауэровском спектре стали присутствует парамагнитная фаза (одиночная линия в центральной части спектра), однако ее доля в общем спектре составляет менее 1%.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения $H_{эф}$ и δ для различных окружений железа атомами хрома в твердом растворе α -железа, полученные из анализа мессбауэровских спектров при разных температурах. Как видно из таблицы, при низкой температуре измерений (-196°C) происходит увеличение изомерного сдвига всех парциальных подспектров, обусловленное увеличением электронной плотности 3d-электронов на ядрах железа. Это связано с ростом силовых констант взаимодействий атомов в кристаллической решетке. Наряду с этим наблюдается также незначительное увеличение $H_{эф}$ на ядрах железа при пониженной температуре измерений.

На рис. 2 приведена гистограмма изменения интенсивностей подспектров, соответствующих различным окружениям атомов железа атомами хрома. Как видно из гистограммы, при низкой

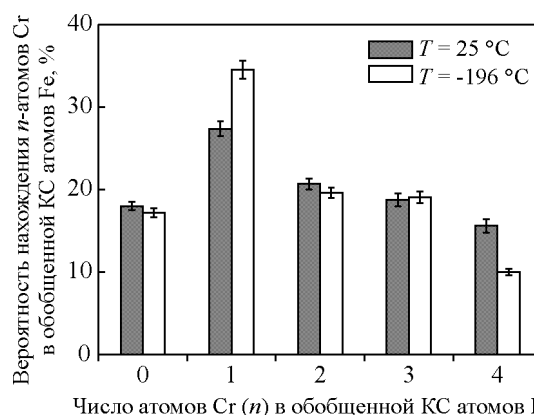


Рис. 2. Гистограмма относительных долей интенсивностей подспектров, соответствующих неэквивалентным окружениям железа в твердом растворе.

температуре (-196°C) значительно увеличивается интенсивность подспектра, соответствующего окружению атома железа с одним атомом примеси. Как правило, увеличение доли окружений с одним атомом хрома связывают с процессом ближнего атомного упорядочения в твердом растворе, связанным с перераспределением атомов [7, 10, 14]. Поскольку перераспределение атомов в твердом растворе при снижении температуры маловероятно, то увеличение относительной доли интенсивности подспектра, соответствующего ближайшему окружению железа с одним атомом примеси, может быть связано либо с увеличением вероятности эффекта Мессбауэра, что обусловлено увеличением взаимодействия между атомами в данной конфигурации, либо с увеличением упругих напряжений, возникающих в поликристаллическом материале при понижении температуры, за счет анизотропии коэффициентов термического расширения.

Интересно отметить, что в работе [4] для стали ЭК181 в температурном интервале $200 - 250\text{ K}$ ($-73 - -23^{\circ}\text{C}$) наблюдается характерный излом кривой зависимости логарифмического декремента от температуры, что свидетельствует об избытке краевых дислокаций одного механического знака. Этот излом авторы связывают с резким изменением электронного торможения дислокаций в той же температурной области, где наблюдается ХВП при ударных испытаниях. Известно [5, 6], что при малых силовых постоянных подвижность дислокаций высока, а при больших очень низка и обуславливает высокую хрупкость материала. Таким образом, ХВП обусловлен изменением силовых постоянных кристаллической решетки при критической температуре перехода.

Изменение интенсивностей подспектров с температурой позволило оценить парциальные температуры Дебая различных окружений атомов железа атомами хрома. Вероятность эффекта Мессбауэра для каждого из окружений, а, следовательно, и количественное распределение мессбауэровских атомов в различных окружениях не известны (часть атомов железа находится в других фазах). Поэтому для вычисления температуры Дебая применен метод отношений площадей. Температура Дебая для твердого раствора, рассчитанная по изменению

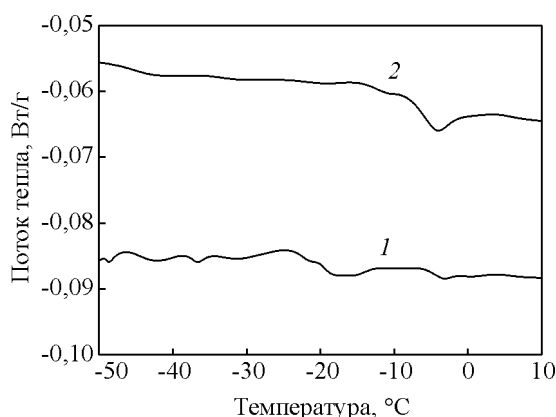


Рис. 3. ДСК-кривые образцов стали ЭК181 в интервале температур от -50 до 10°C со скоростью $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$: 1 – нагрев ($15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) от -140 до 550°C ; 2 – повторный нагрев ($15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) от -140 до 100°C .

суммарной площади под спектром составила 66°C . В табл. 3 приведены парциальные температуры Дебая для различных окружений железа.

Как видно из табл. 3, парциальная температура Дебая для атомов железа с одним атомом хрома в ближайшем окружении (-27°C), совпадающая с температурной областью ХВП [2 – 4], заметно отличается от остальных температур, а относительная доля этих окружений велика (31,9%). Поэтому в интервале температур $-35 \div -19^{\circ}\text{C}$ должна наблюдаться “аномалия” фононного спектра, вызванное ростом силовых констант межатомных связей. Подобные изменения можно выявить, исследуя изменение теплоемкости методом ДСК.

На рис. 3 представлены ДСК-кривые образцов стали ЭК181 в интервале температур от -50 до 10°C . В области температур -10°C при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ наблюдается скачок теплового потока. При увеличении скорости нагрева до $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ этот скачок смещается в сторону больших температур (-5°C).

Наличие скачка теплового потока свидетельствует о скачке теплоемкости, что указывает на наличие фазового перехода второго рода. В этом же интервале температур в ферритно-мартенситных сталях наблюдается ХВП, являющийся фазовым превращением второго рода. Обнаруженная аномалия в поведении теплоемкости свидетельствует об изменении фононного спектра в этой области температур и связана, по-видимому, с ХВП.

Скачок теплового потока проявляется на ДСК-кривых при термоциклировании от -140 до 40°C (рис. 4), однако при этом происходит уменьшение величины скачка.

Интересно отметить, что величина скачка теплового потока восстанавливается (по величине) после нагрева образца до 550°C (рис. 5). По-видимому, это

Таблица 3

| Парциальные температуры Дебая (θ , $^{\circ}\text{C}$) для различных окружений железа | | | | | |
|--|------------|-------------|------------|------------|---------------|
| n | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| θ , $^{\circ}\text{C}$ | 97 ± 8 | -27 ± 8 | 99 ± 8 | 57 ± 5 | 377 ± 120 |

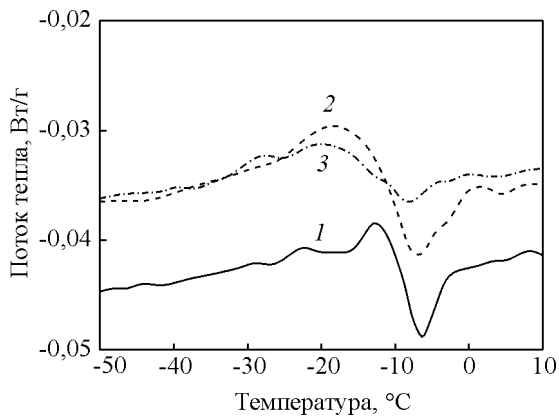


Рис. 4. ДСК-кривые при термоциклировании от -140 до 40°C : 1 – нагрев ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) от -140 до 40°C после высокотемпературного отжига; 2 – повторный нагрев ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) от -140 до 40°C ; 3 – повторный нагрев ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) от -140 до 40°C .

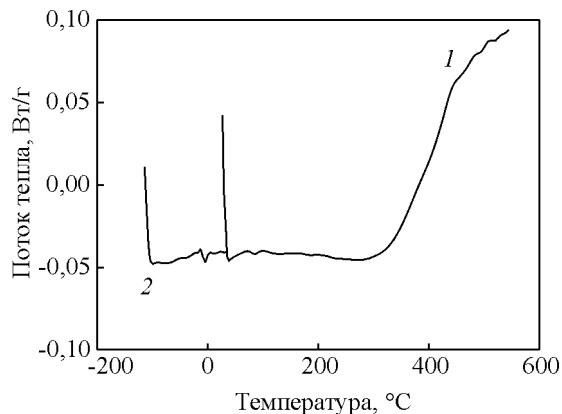


Рис. 5. ДСК-кривые: 1 – высокотемпературный нагрев 550°C ; 2 – повторный нагрев ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) от -140 до 40°C .

связано с тем, что при таком нагреве отжигаются упругие напряжения в образце, возникающие при термоциклировании за счет различной ориентации зерен.

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить модельное описание колебаний атомов в твердом растворе $\alpha\text{-Fe}$. При низких температурах атомы колеблются в потенциальной яме практически прямоугольной формы. В этом случае сильная межатомная связь приводит к высоким прочностным свойствам, малой ударной вязкости и соответственно низкой хрупкой прочности твердого раствора $\alpha\text{-Fe}$. Выше температуры ХВП “жесткость” связей атомов уменьшается, характер увеличения среднеквадратичных смещений изменяется, повышается пластичность, и твердый раствор $\alpha\text{-Fe}$ становится “вязким”.

Выводы

1. В области температур ХВП в стали ЭК181 обнаружены аномалии в поведении:

- теплового потока (теплоемкости);
- среднеквадратичных смещений атомов железа (вероятности эффекта Мессбауэра);
- эффективных магнитных полей на ядрах Fe;
- плотности 3d-электронов на ядрах Fe.

2. Установлено, что аномалия в поведении теплоемкости исчезает после термоциклирования ($-140 + 40^\circ\text{C}$) и появляется вновь после отжига при 550°C .

3. Показано, что наблюдающиеся аномалии в поведении вероятности эффекта Мессбауэра, эффективных магнитных полей на ядрах Fe и плотности 3d-электронов на ядрах Fe связаны с изменением силовых констант только в окружении железа с одним атомом хрома.

4. Рассчитаны парциальные температуры Дебая для различных окружений атомов железа примесями в твердом растворе.

5. Обнаружено, что парциальная температура Дебая для окружения железа с одним атомом хрома находится в интервале температур ХВП в стали ЭК181.

Авторы работы выражают благодарность М.В.Леонтьевой-Смирновой и В.М.Чернову за предоставленные образцы и консультации.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы.

Литература

1. Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Агеев В.С. и др. Влияние исходного структурного состояния на склонность 12% хромистых сталей к охрупчиванию под облучением. Сборник докладов 3-ей межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Димитровград, 27 – 30 октября 1992 г., Димитровград, 1994, т. 2, с. 56 – 68
2. Ермолаев Г.Н., Голиков И.В., Леонтьева-Смирнова М.В. и др. Механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной 12%-ой хромистой стали ЭК181 (RUSFER-EK-181) при статистических и ударных нагрузках. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2006, т. 2(67), с. 271 – 279.
3. Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M. et al. Structural materials for fusion power reactors – the RF R&D activities. Nucl. Fusion., 2007, v. 47, p. 839 – 848.
4. Кардашев Б.К., Нефагин А.С., Ермолаев Г.Н. и др. Внутреннее трение и хрупко-вязкий переход в

- конструкционных материалах. Письма в ЖТФ, 2006, т. 32, вып. 18, с. 44 – 48
5. Ларионов В.П., Семенов Я.С. Физические основы вязкохрупкого перехода низколегированных сталей и сплавов железа. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1992, 171 с.
 6. Семенов Я.С. Теория вязкохрупкого перехода сталей и сплавов железа. Обоснование механизма вязкохрупкого перехода. Доклады академии наук, 2007, т. 416, № 6, с. 780 – 783.
 7. Овчинников В.В. Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 256 с.
 8. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ. Пер с англ. М.: Мир, 1987, 456 с.
 9. Vincze I., Campbell I.A. Mossbauer measurements in iron based alloys with transition metals. J.Phys.F: Met.Phys., 1973, v. 3, p. 647 – 663.
 10. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Metallurgia, 1982, 144 с.
 11. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Metallurgia, 1986, 544 с.
 12. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Metallurgia, 1975, 584 с.
 13. Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. и др. Разработка жаропрочной 12%-ной хромистой стали 16X12B2ФТаР нового поколения с быстрым спадом наведенной активности для атомной энергетики России. МиТОМ, 2002, № 11, с. 60 – 64.
 14. Филлипова Н.П., Шабашов В.А., Николаев А.Л. Исследование радиационно-ускоренного ближнего упорядочения в бинарных сплавах методом ЯГР. ФММ, 2000, т. 90, № 2, с. 57 – 64.

Бойко Надежда Владимировна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (НИЯУ МИФИ), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области ядерно-физических методов исследования конденсированных сред.

Девятко Юрий Николаевич — НИЯУ МИФИ, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области теоретической физики твердого тела.

Евстюхина Ирина Александровна — НИЯУ МИФИ кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области ядерно-физических методов исследования конденсированных сред.

Измайлов Олег Николаевич — НИЯУ МИФИ, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области ядерно-физических методов исследования конденсированных сред.

Рудаков Сергей Геннадьевич — НИЯУ МИФИ, ведущий инженер. Специалист в области ядерно-физических методов исследования конденсированных сред. E-mail: SGRudakov@terphi.ru

Смирнов Максим Николаевич — НИЯУ МИФИ, студент. Специализируется в области ядерно-физических методов исследования конденсированных сред.