

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

**Н. А. Азаренков
В. Г. Кириченко
В. В. Левенец
И.М. Неклюдов**

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Харьков – 2013

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.385

А-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 13 от 21.12. 2011 г.)*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор С.Д. Лавриненко, Национальный научный центр «ХФТИ»;

доктор физико-математических наук, профессор П. И. Стоев, Национальный научный центр «ХФТИ»;

А -21

Ядерно-физические методы в материаловедении:

учебное пособие, Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Левенец В. В., Неклюдов И.М.– Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. – 300 с.

В пособии изложены основы ядерно-физических методов анализа в материаловедении. Рассмотрены фундаментальные принципы элементного анализа с помощью ядерно-физических методов, регистрации сверхтонких взаимодействий и результаты усовершенствования методики наблюдения ЯФМ. Приведены многочисленные примеры использования ядерно-физических методов анализа элементного и фазового состава различных функциональных материалов.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

Табл.21. Ил.70. Библиогр.; 92 назв.

УДК 539.143.49:620.193
ББК 22.385

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2013

ISBN 978-966-816-215-9

© Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Левенец В. В., Неклюдов И.М.

© Дончик И. Н., дизайн обложки, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 4.	ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СТАЛЕЙ	230
§ 4.1.	Анализ и определение толщины пленочных покрытий на поверхности металлов и полупроводников	232
§ 4.1.1.	Определение толщины слоя методом ХРИ	233
§ 4.1.2.	Определение профиля концентрации (метод ХРИ). Обратные задачи. Метод максимального правдоподобия	237
§ 4.2.	Ядерно-физический анализ сталей	246
§ 4.2.1.	Мессбауэровский фазовый анализ железорудных материалов и продуктов металлургического передела	247
§ 4.2.2.	Мессбауэровское исследование $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при термомеханической обработке и облучении сталей	271
§ 4.3.	Влияние ионной и лазерной обработки на поверхность сталей	270
§4.4.	Мессбауэровское исследование сварных швов сталей 06X16H15M3B и 12X18H10T	287
§4.5.	Исследование коррозии сталей X18H10T и ЭИ-847 в нитрине и жидком натрии	291
	Литература	298

ГЛАВА 4. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

МЕТАЛЛОВ И СТАЛЕЙ

Конструкционные и функциональные материалы – ядерные топливные и конструкционные материалы, композиты, тонкопленочные структуры и многие другие – определяют конкурентоспособность не только ядерной отрасли, но технологического уровня страны в целом [4]. В некоторых сплавах обнаружен эффект, обеспечивающий высокие эксплуатационные свойства материалов. В отличие от деградации свойств материалов, связанной с появлением хрупкости при радиационном воздействии, облучение сплавов Ni-Cr-Mo приводит к увеличению прочности при сохранении вязкости при высокодозном облучении. В твердом растворе наноструктурной подрешетки образуются кластеры ближнего упорядочения – ловушки вакансий и интерстиций с периодом 5–10 нм, соизмеримым с длиной свободного пробега радиационных точечных дефектов, что является наиболее эффективным способом обеспечения радиационной стойкости. Сплавы подобного класса уже используются для особо ответственных элементов ядерных реакторов: систем управления реакторов АЭС, конструкционных материалов активных зон транспортных реакторов нового поколения.

Нержавеющие бористые стали перспективны для использования в системах управления ядерных реакторов, создания ядерно-безопасного оборудования для обращения с отработавшим ядерным топливом и его переработки. Для получения равномерного распределения боридов в бористой стали использован метод сверхбыстрого охлаждения частиц расплава. При последующих переделах образуются выделения боридов нанометрового уровня. Переход к наноструктурным боросодержащим выделениям (размером 5–100 нм) позволяет увеличить содержание бора в 3–4 раза при сохранении пластичности и свариваемости нержавеющей сталей.

Одной из главных проблем является обеспечение радиационной стойкости стальной оболочки тепловыделяющего элемента при повышенных характеристиках жаропрочности. Разработанная в «Бочваровском институте» технология получения дисперсно-упрочненной оксидами стали (ДУО-сталь) включает получение гомогенных быстрозакаленных порошков методом центробежного распыления расплава, твердофазное легирование матричного материала нанодисперсными оксидами иттрия, компактирование порошков и термомеханическую обработку для создания в матрице стали выделений оксидов иттрия нанометрового масштаба. Сталь имеет ферритную структуру с вытянутыми областями вдоль направления экструзии, состоящими из крупных (30–50 мкм) и мелких (0,5–2 мкм) зерен. Наноструктурированная ДУО-сталь сохраняет достаточно высокое остаточное удлинение после обработки со степенями деформации до 60% и высокие параметры жаропрочности по сравнению со штатной сталью.

Создание таких сталей может способствовать повышению конкурентной способности действующих и разрабатываемых реакторов на быстрых нейтронах. Кроме того, очень важно создать новые материалы с быстрым спадом наведенной активности и материалы, обладающие повышенной радиационной стойкостью и увеличенным сроком службы (до 60 лет) с обеспечением экологической безопасности конструкций ядерных энергетических установок. Реализация приведенных примеров разработок сталей невозможна без развитой базы производства железорудных и передельных материалов высокого качества, которые включают восстановление и обогащение железных руд, производство окатышей, агломерата, чугуна, проведение фазового анализа на всех этапах технологического процесса – от сырья до конечного продукта.

Отметим важность совершенствования системы измерений параметров конструкционных и ядерных материалов, поскольку задачи анализа, контроля, учета, физической защиты конструкционных и ядерных материалов по-прежнему актуальны. Необходимо разрабатывать новые экспрессные методы

фазового и структурного анализа новых материалов и композиций. Ядерно-физические методы микроскопического анализа локального окружения атомов и исследование сверхтонких взаимодействий (СТВ) на ядрах атомов-зондов в матрицах металлических и неметаллических материалов применяются для решения многих задач физики твердого тела, физики радиационных повреждений, физического и реакторного материаловедения, ядерной энергетики, металлургии. Применение ядерно-физических методов для регистрации СТВ в твердых телах составляет предмет исследований ядерно-физического материаловедения сплавов [5–13].

§ 4.1. Анализ и определение толщины пленочных покрытий на поверхности металлов и полупроводников

Для определения толщины пленок и покрытий широко используется метод РОР. Однако в этой технологии существуют определенные ограничения, когда пленка состоит из металла более легкого, чем элемент матрицы, или в случае двух соседних элементов и недостаточного энергетического разрешения детектирующей аппаратуры. Кроме того, аккуратное определение толщины ультратонких слоев (<1 нм) требует относительно длительных измерений. В тоже время метод ХРИ с протонами низких энергий широко используется для таких исследований в случае тонких пленок и модифицированной поверхности твердых тел. В этом случае нет ограничений по элементному составу. Благоприятным фактором при этом является то, что при уменьшении энергии протонов тормозной фон уменьшается быстрее, чем падает сечение возбуждения рентгеновского излучения, что значительно улучшает отношение сигнал/фон для элементов с $Z < 30$. Вследствие этого снижается предел обнаружения для этих элементов.

§ 4.1.1. Определение толщины слоя методом ХРИ

Рассмотрим случай слоя из одного элемента с ограниченной толщиной, расположенного между точками x_1 и x_2 в матричном образце в соответствии с методикой из работы [1]. Тогда выход $Y(E_I)$ рентгеновского излучения от атомов слоя для частиц с энергией E_I будет

$$Y(E_I) = \eta \int_{x_1}^{x_2} \sigma(E_I(x)) \exp[-\alpha \mu_m x_1 - \alpha \mu_s (x - x_1)] dx, \quad (4.1)$$

где η учитывает эффективность регистрации излучения и телесный угол детектора; $\sigma(E_I(x))$ – сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения частицами с энергией E_I ; α – геометрический фактор; μ_m, μ_s – коэффициент поглощения излучения в матрице и слое. Считаем, что атомы распределены в слое равномерно, вследствие этого интеграл в (4.1) является монотонной функцией толщины слоя. Проведем замену функций из (4.1) значениями в середине слоя. Тогда записав $x_c = \frac{1}{2}(x_2 - x_1)$, получим

$$Y(E_I) = \eta \sigma(E_I(x_1 + x_c)) \exp[-\alpha(\mu_m x_1 + \mu_s x_c)]. \quad (4.2)$$

Для частиц с энергией $E_2 = E_1 - \Delta E$ выход рентгеновского излучения будет иметь вид аналогичный (4.2).

Пусть S_I – средние тормозные потери в матрице при $x \leq x_1$, а S_{I_s} – тормозные потери в слое. Предполагаем, что $S_{I_s} = k S_I$, тогда энергия частиц $E_I = E_I - S_I x_1 - k S_I x_c$. С учетом этого получим

$$Y(E_I) = \eta \sigma(E_I - S_I(x_1 - kx_c)) \exp[-\alpha(\mu_m x_1 + \mu_s x_c)]. \quad (4.3)$$

Если проделать подобные операции для энергии $E_2 = E_1 - \Delta E$, то придем к выражению

$$\frac{Y(E_1)}{Y(E_1 - \Delta E)} = \frac{\sigma(E_1 - S_1(x_1 + kx_c))}{\sigma(E_1 - \Delta E - S_2(x_1 + kx_c))}. \quad (4.4)$$

В практическом случае нанесения покрытия в виде пленки на массивную подложку, выражение (4.4) может быть упрощено с учетом конкретных условий. Так как $x_1 = 0$, а сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения является функцией энергии вида $\sigma \approx E^n$, где n может быть определено подгонкой в требуемом энергетическом диапазоне, то выражение (4.4) можно переписать в виде

$$\frac{Y(E_1)}{Y(E_1 - \Delta E)} = \frac{\sigma(E_1 - S_1x_c)}{\sigma(E_1 - \Delta E - S_2x_c)} = \frac{(E_1 - S_1x_c)^n}{(E_1 - \Delta E - S_2x_c)^n}. \quad (4.5)$$

Толщина нанесенного покрытия (пленки)

$$x_c = \frac{E_1^n \sqrt[n]{\frac{Y(E_1 - \Delta E)}{Y(E_1)}} - (E_1 - \Delta E)}{S_1^n \sqrt[n]{\frac{Y(E_1 - \Delta E)}{Y(E_1)}} - S_2} = \frac{\alpha E_1 - (E_1 - \Delta E)}{\alpha S_1 - S_2}, \quad (4.6)$$

где $\alpha = \sqrt[n]{\frac{Y(E_1 - \Delta E)}{Y(E_1)}}$.

Диапазон применимости метода ограничивается сделанными допущениями и зависит от вещества покрытия. Лучшие результаты достигаются при толщинах в районе $1\text{мг}/\text{см}^2$ и менее для элементов с $Z \approx 30$. Ошибка определения толщины пленки будет определяться погрешностью измерения заряда, табличных данных тормозных потерь, энергетической погрешностью ускорителя и статистической погрешностью и, в общем случае, равняется 2–10%.

Однако в случае определения толщины пленки в других диапазонах толщин или из материалов вне указанного региона порядковых номеров, требуется другой подход. Сущность этого подхода к измерению толщины слоя состоит в следующем. Запишем выход характеристического рентгеновского излучения из толстой мишени в виде

$$Y_m = k_m \int_{E_p}^0 \frac{\sigma_m(E)}{S(E)} e^{-\mu_m x(E)} dE = k_m I_m. \quad (4.7)$$

Рассчитав I_m для элемента подложки и элемента покрытия (пленки) и измерив Y_m экспериментально, можно определить для каждого из элементов коэффициент k_m , учитывающий телесный угол детектора и его эффективность регистрации рентгеновского излучения. Затем, полагая, что покрытие состоит из элемента n , а подложка из элемента m , рассчитаем выходы ХРИ для покрытия и подложки с учетом поглощения излучения подложки в покрытии. Варьируем толщину покрытия в необходимом нам диапазоне. Строим функцию отношения выходов рентгеновского излучения К-серии элементов покрытия и подложки в зависимости от толщины покрытия, где в виде k используется коэффициент, полученный из предыдущего выражения (4.7). Тогда окончательно можно записать

$$\frac{Y_n}{Y_m} = \frac{k_n \int_{E_p}^{E_p-St} \frac{\sigma_n(E)}{S(E)} e^{-\mu_n x(E)} dE}{k_m e^{-\mu_m t} \int_{E_p-St}^0 \frac{\sigma_m(E)}{S(E)} e^{-\mu_m x(E)} dE} = R(t). \quad (4.8)$$

Рассчитав на исследуемом образце отношение выходов ХРИ и используя калибровочную прямую, можно определить толщину пленки, нанесенной на подложку.

Таким способом были определены толщины пленок из Ge и Si, нанесенные на подложку из Mo с помощью газотворидной технологии. Образцы облучались пучком протонов с энергией 1700 кэВ, током 50 нА в канале №5 АЯФК «Сокол». Рентгеновское излучение К-серии Si, Ge, Mo, проходя через коллиматор 0,8 мм, регистрировалось Si-pin детектором. Для подавления тормозного фона перед детектором располагался поглотитель из фольги Al толщиной 24 мкм.

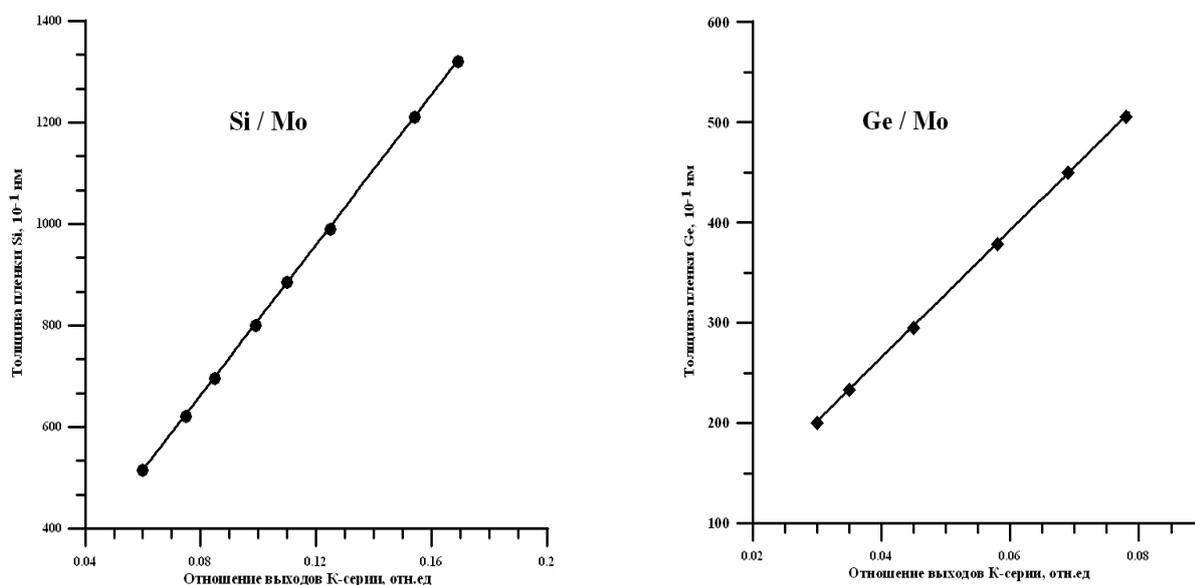


Рис. 4.1. Калибровочные прямые

На рис. 4.1 показаны калибровочные прямые, полученные на основании формулы 4.8. Эти прямые впоследствии были использованы для определения

толщин пленок. Результаты анализа толщины пленок из Si и Ge на подложке из Mo, полученные в процессе отработки технологии создания гетерогенных структур на основе кремния и германия газофазным методом, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Толщины пленок Si, Ge на подложке Mo

Образец	Толщина пленки Si, Å	Образец	Толщина пленки Ge, Å
4,1	980±50	6,1	263±6
4,2	897±46	6,2	271±6
4,3	1233±118	6,3	341±13
4,4	608±59	6,4	472±15

§ 4.1.2. Определение профиля концентрации (метод ХРИ). Обратные задачи. Метод максимального правдоподобия

Определение изменений излучений или потока частиц после взаимодействия с веществом является прямой задачей физического метода. Однако обычно более важным является решение обратной задачи – определение физических свойств вещества на основе указанных изменений, т. е. данных эксперимента, полученных физическим методом. И если для решения прямой задачи необходимо знать одну причинно-следственную связь, то для решения обратной задачи требуется учитывать многие причинно-следственные связи.

Математически под обратной задачей понимается задача отыскания функции z по функции u , получаемой из эксперимента, из уравнения вида

$$u = Az,$$

где A есть некоторый оператор, включающий модель процесса ядерно-физического метода анализа и аппаратную функцию. Тогда его можно представить в виде

$$A = SB.$$

Линейный оператор S осуществляет конволюцию истинного спектра с аппаратной функцией и нелинейный оператор B описывает процесс, лежащий в основе метода анализа.

Определение u является корректно поставленной задачей, если выполняются требования:

- 1) решение существует;
- 2) решение единственно;
- 3) решение устойчиво по отношению к малым изменениям данных эксперимента.

Однако хорошо известно, что большинство обратных задач являются некорректно поставленными – малым возмущениям исходных данных (данные эксперимента) могут соответствовать сколь угодно большие возмущения решения.

В общем случае определение распределения примеси в образце из данных при облучении пучком ионов является некорректно-поставленной обратной задачей. Связано это с энергетическим страгглингом пучка, ограничениями по энергетическому разрешению и т. д. Во многих случаях обратная задача может быть представлена интегральным уравнением Фредгольда 1-го рода

$$I(\vec{x}) = \int_{\Omega} K(\vec{x}, \vec{y})c(\vec{y})d\vec{y}, \quad (4.9)$$

где $I(\vec{x})$ – непосредственно измеряемая величина; $c(\vec{y})$ – подлежащая определению характеристика, в общем случае трехмерная; Ω – область, по которой производится интегрирование; $K(\vec{x}, \vec{y})$ – ядро интегрального преобразования, которое определяется используемым для диагностики конкретным физическим методом.

Основополагающая теория некорректных задач изложена в монографии (метод регуляризации по Тихонову) [2], а методы их решения (регуляризирующие алгоритмы) получили достаточно широкое развитие и применение. Важно отметить, что регуляризирующие алгоритмы гарантируют сходимость последовательности приближенных решений к точному решению обратной задачи, то есть при стремлении ошибки экспериментальных данных к нулю, приближенное решение стремится к точному.

Одним из наиболее широко используемых алгоритмов является метод максимального правдоподобия (МП). Он впервые был введен в качестве метода оценки параметров и наиболее подробно изложен в виде алгоритма в работе [3], где он был успешно использован в области преобразования изображений. Этот алгоритм применяется для восстановления изображений от пучка частиц в эмиссионной и просвечивающей томографии. Впоследствии этот метод был применен для изучения профиля распределения элементов в образце с использованием метода ХРИ [4].

Суть метода МП в применении к ХРИ состоит в следующем.

Пучок ионов с энергией E_0 падает под углом θ к нормали к поверхности образца. Образец предполагается толстым. ХРИ, излучаемое под углом φ к нормали к поверхности, регистрируется детектором. Геометрическая схема эксперимента приведена на рис. 4.2.

Зарегистрированный выход ХРИ $Y(E_0, \theta, \varphi)$ дается выражением

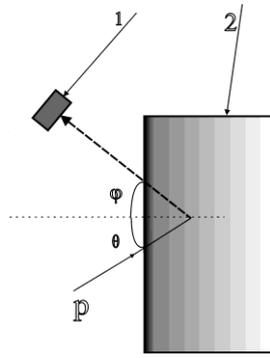


Рис. 4.2. Геометрия эксперимента при определении профиля примеси методом ХРИ: 1 – детектор рентгеновского излучения, 2 – мишень

$$Y(E_0, \theta, \varphi) = \frac{\eta N_p \Omega}{4\pi} \int_0^{R \cos \theta} c(x) \sigma(E(x)) \exp(-\mu x / \cos \varphi) dx, \quad (4.10)$$

где N_p – поток падающих частиц, η – эффективность детектора, Ω – телесный угол детектора, $c(x)$ – профиль концентрации по направлению x , $\sigma(E)$ – сечение образования ХРИ элемента ионом с энергией E , μ – коэффициент поглощения излучения в образце, R – пробег ионов с начальной энергией E_0 в веществе образца. Энергетическим страгглингом в этом выражении пренебрегаем.

Если предположить, что образец разделен на срезы равной толщины, то профиль $c(x)$ можно выразить в виде

$$c(x) = \sum_j c_j f_j(x), \quad (4.11)$$

где

$$f_j(x) = \begin{cases} 1 & \text{для } x_{j-1} < x < x_j \\ 0 & \text{для } x < x_{j-1} \text{ и } x > x_j \end{cases},$$

(4.12)

$$c_{x_j} = jt, j=0,1,\dots,j_{max}, \quad (4.13)$$

где t – толщина каждого среза и j_{max} – количество срезов. Преобразуем уравнение (4.10) в матричное уравнение

$$Y_i = \sum_j A_{ij} c_j, \quad (4.14)$$

где $Y_i = Y(E_{0i}, \theta_i, \varphi_i)$ является выходом ХРИ зарегистрированным при определенных условиях $(E_{0i}, \theta_i, \varphi_i)$, и

$$A_{ij} = \frac{\eta N_p \Omega}{4\pi} \int_{x_{j-1}}^{x_j} \sigma(E(x)) \exp(-\mu x / \cos \varphi_i) dx. \quad (4.15)$$

Величина A_{ij} зависит не только от матричного состава образца, но также и от профиля концентрации $c(x)$. Тем не менее, в методе ХРИ в первом приближении можно считать, что энергия ионов $E(x)$ при прохождении слоя определенной толщины образца и коэффициент поглощения ХРИ μ не зависят от концентрации микроэлемента.

Исходя из того, что измеряемая величина Y_i может быть представлена как

$$Y_i = \sum_j X_{ij}, \quad (4.16)$$

где X_{ij} – набор случайных величин, который может быть интерпретирован как вклад в выход из образца рентгеновского излучения от j -го среза образца при определенных экспериментальных условиях $(E_{0i}, \theta_i, \varphi_i)$. Регистрируемое характеристическое рентгеновское излучение является пуассоновской

случайной величиной и, как следствие, распределение X_{ij} также является пуассоновским, и имеют плотность распределения вероятности

$$h_{ij}(X_{ij}, c_j) = \exp(-A_{ij}c_j) \frac{(-A_{ij}c_j)^{X_{ij}}}{X_{ij}!},$$

$A_{ij}c_j$ – представляет собой среднее значение X_{ij} . Плотность вероятности для всего набора X_{ij} равна $h(X, c) = \prod_{i,j} h_{ij}$ и является функцией правдоподобия. Для практических целей обычно используется логарифм функции правдоподобия:

$$\ln h(X, c) = \sum_i \sum_j [-A_{ij}c_j + X_{ij} \ln(A_{ij}c_j) - \ln(X_{ij}!)]. \quad (4.17)$$

Величины X_{ij} не являются непосредственно регистрируемыми, они связаны с Y_i соотношением (4.16). Наиболее правдоподобное решение для матричного уравнения (4.14) может быть получено как совокупность таких c_j , при которых плотность вероятности $h(X, c)$ (или ее логарифм) имеет максимум. Взяв частную производную от равенства (4.17) по c_j и приравняв ее нулю, получим уравнение для определения c_j .

$$c_j^{(n+1)} = \frac{c_j^{(n)}}{\sum_i A_{ij}} \sum_i A_{ij} \left(\frac{Y_i}{\sum_k A_{ik} c_k^{(n)}} \right). \quad (4.18)$$

Формула (4.18) задает вычислительный алгоритм метода максимального правдоподобия, с начальной оценкой, равной средней концентрации, определяемого элемента.

Было проведено сравнительное тестирование метода максимального правдоподобия и метода регуляризации по Тихонову. Рассматривался образец

из кремния с примесью фосфора. Плотность исследуемого образца равнялась $5,0 \cdot 10^{22}$ атомов в см^3 . Диапазон энергий пучка протонов составлял 0,6...2,0 МэВ. Максимальная глубина проникновения пучка разбивалась на пятнадцать слоев. Моделировались четыре профиля: с постоянным распределением примеси, с растущим и падающим распределением и с распределением в виде функции Гаусса. К расчетным значениям выхода рентгеновского излучения также был добавлен шум в виде гауссовского распределения с нулевым средним значением и разной дисперсией. Ее относительные значения составляли 0,0; 0,001, 0,003; 0,01; 0,03 и 0,08 для каждого профиля. При тестировании алгоритма МП исследовалась зависимость восстанавливаемых профилей концентраций от абсолютной погрешности алгоритма.

В результате сравнения было выяснено, что в отсутствии погрешности и при малых значениях ее метод максимального правдоподобия позволяет более надежно восстановить тестовый профиль примеси в образце, а с увеличением погрешности выхода рентгеновского излучения, как и следовало ожидать, ухудшается качество восстановления для обеих технологий. Также установлено, что для метода максимального правдоподобия существует оптимальное значение абсолютной погрешности алгоритма, при которой восстановленный профиль наиболее близок к тестовому.

Тестирование разработанной технологии осуществлялось путем применения ее к восстановлению профиля концентрации германия в кремнии с использованием расчетных выходов характеристического рентгеновского излучения и экспериментально на образце чистого германия. Модельный профиль в виде функции Гаусса с нулевым средним значением и дисперсией, равной 0,01, а также подгонка с помощью созданной программы показаны на рис. 4.3. Видно, что от значения погрешности алгоритма (Δ_{alg}) зависит качество подгонки профиля, и при $\Delta=5,0 \cdot 10^{15}$ достигается наиболее оптимальный вариант (рис. 4.3(в)). При этом весь профиль хорошо описывается подгоночной

кривой. Различие присутствует только в удаленной от поверхности образца части гауссиана и достигает нескольких процентов.

В экспериментальных условиях, подобных для исследуемых образцов, был протестирован образец из чистого германия. Подгонка полученного профиля по излучению К-серии германия с помощью алгоритма максимального правдоподобия показана на рис. 4.4.

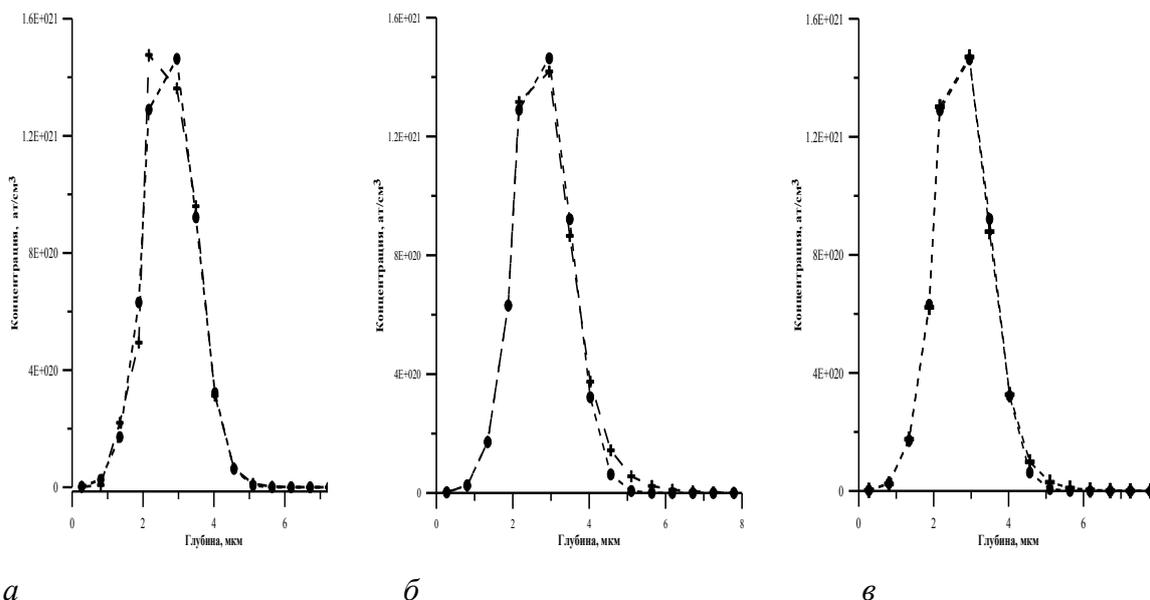


Рис. 4.3. Модельный профиль Ge в кремнии и подгонка с помощью алгоритма МП с разными значениями погрешности алгоритма: ● – тестовый профиль, ► – подгонка, а – $\Delta=5,0 \cdot 10^{17}$; б – $\Delta=5,0 \cdot 10^{16}$; в – $\Delta=5,0 \cdot 10^{15}$

Критерий работы программы основывался на минимуме относительной погрешности $\Delta_r = \max_i (|Y_i - Y_i^{(m)}| / Y_i)$ для слоя с максимальным расхождением подгоночного и экспериментального выходов.

Как видно из рис. 4.4, восстановленный профиль концентрации до толщины слоя в 10 мкм представляет собой достаточно ровное плато, что соответствует равномерному распределению элемента в образце, затем идет спадание до нулевой концентрации на глубине, равной пробегу протонов в германии. Такое поведение профиля определяется уменьшением сечения возбуждения характеристического рентгеновского излучения и его все большим поглощением с ростом толщины анализируемого слоя. Кремний, с точки зрения пробега протонов и абсорбционных характеристик по отношению

к рентгеновскому излучению К-серии германия, является более удобной матрицей для определения профиля концентрации германия, чем тестируемый образец. Но и для этого случая глубина определения профиля германия не может превышать 12–16 мкм.

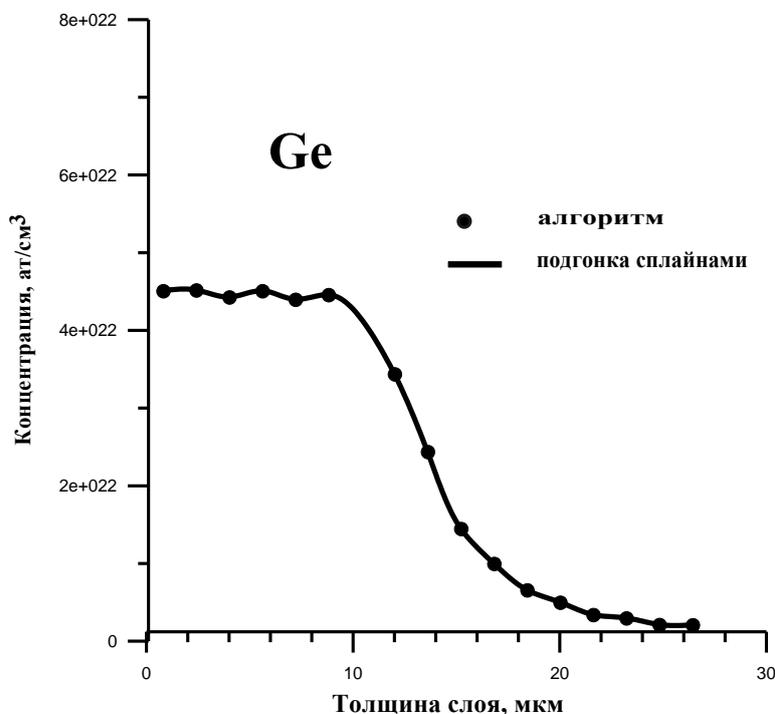


Рис. 4.4. Профиль концентрации Ge на образце чистого германия, полученный с помощью алгоритма максимального правдоподобия

Величины погрешностей при подгонке определяются тремя источниками. Первый – это погрешности эксперимента (статистические, измерение заряда, эффективность детектора и т. д. достаточно малы, и их вкладом можно пренебречь). Второй связан с погрешностью используемых фундаментальных величин: сечения, тормозные потери. Она в общем случае может достигать 5–10%. Третий определяет погрешность подгонки профиля. В настоящее время не разработаны критерии корректного определения погрешности, привносимой алгоритмом максимального правдоподобия, однако она может быть оценена в 15–20%. Таким образом, суммарная погрешность может достигать 25%. Это ограничивает пространственное разрешение метода и с его помощью возможно определение только гладких профилей.

§ 4.2. Ядерно-физический анализ сталей

В металловедческом исследовании железорудных материалов и сталей целесообразно применять такие эффективные методы исследования структуры и свойств твердых тел, как ЯГР спектроскопия на ядрах ^{57}Fe в геометрии пропускания, МСКЭ, рентгеноструктурный фазовый анализ, рентгеноспектральный анализ, резерфордское обратное рассеяние, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия; измерение параметров коррозии материалов, методы дифференциального термического анализа. Применяли широкий спектр внешних воздействий: термическая и механическая обработка в различных сочетаниях и последовательности; окисление и коррозионные испытания в газовых и жидких средах; облучение тяжелыми ионами, электронами, импульсным лазерным излучением. Для исследования влияния ионной имплантации проводили облучение сплавов ионами Cr^{4+} и Fe^{4+} при $T=300\text{ K}$ в вакууме на ускорителе тяжелых ионов.

На всех этапах термомеханической обработки (ТМО) проводили мессбауэровское и рентгенографическое исследование железорудных материалов и сталей. ЯГР спектры поглощения и спектры резонансного рассеяния регистрировали с помощью ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Источник γ -квантов ^{57}Co в матрице Cr находился при комнатной температуре. Градуировку спектрометра проводили с помощью стандартных железосодержащих гамма-резонансных поглотителей (ГСОН \# 1551-79). С помощью МСКЭ проводили идентификацию железосодержащих фаз в исходном состоянии сплава и в процессе изохронного отжига. Спектры обратного рассеяния описывают распределение железа и железосодержащих фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 \AA . Для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния использовали проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ЯГР спектрометром.

Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками ^{57}Fe использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка γ -квантов с помощью газового проточного детектора с осью вращения в плоскости образца. Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным и фотографическим методами на установке ДРОН-3,0 и УРС-50ИМ в $\text{Cu } k_{\alpha}$ и $\text{Fe } k_{\alpha}$ излучении. Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов проводили на спектрометре «Самбах MBX 268». Электронномикроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Анализ поверхности образцов сплавов циркония проводили с помощью микроскопа JEOL JSM-840.

§ 4.2.1. Мессбауэровский фазовый анализ железорудных материалов и продуктов металлургического передела

Необходимым и важным элементом производства обогащенных железорудных материалов и дальнейшего производства чугуна и стали является совершенствование техники фазового анализа и повышение точности определения фазового состава железорудного сырья и продуктов переработки этого сырья [16–19]. Объективные условия металлургического производства приводят к необходимости оптимизации исходного железорудного сырья в соответствии с технологическими стандартами и непрерывно улучшать качество готовой продукции. Таким образом, проблема фазового анализа железорудного сырья актуальна и требует своего решения. Решение данной проблемы открывает новые пути рационального использования ресурсов, выбор оптимальных параметров обработки при обогащении полезных ископаемых. Кроме того, необходимо возобновление работ по прямому получению высокочистого железа путем восстановления железорудных окатышей для создания в стране несуществующей до сих пор

высокоэффективной экологически более чистой технологической цепочки: горно-обогатительный комбинат – электрометаллургический комбинат. Одним из эффективных методов обогащения руд с низким содержанием железа, находящегося в парамагнитном состоянии, является воздействие на железорудные материалы сильных магнитных полей. Потребность в этой технологии будет возрастать по мере истощения залежей руды с большим содержанием железа. Поэтому фазовый анализ «хвостов» переработки железорудных материалов в ходе процесса обогащения сырья является столь важным.

Исследование фазового состава железорудных материалов с низким содержанием железа после сепарации в слабых магнитных полях.

Магнитная сепарация железорудных материалов с низким содержанием железа в парамагнитном состоянии в странах с богатыми железом рудами практически не исследуется и, тем более, не используется. Для полноценного развития методов магнитной сепарации, способных перерабатывать до 100 т/час бедных парамагнитных руд, необходимо использование высоко градиентных сверхпроводящих магнитов с полями до 5 Тл. В настоящее время такие сверхпроводящие системы применяют для удаления парамагнитных примесей железа из каолина, используемого в промышленности. Приведем результаты обогащения за счет магнитной сепарации в магнитном поле 0,2 Тл бедного железорудного материала, взятого из «хвостов» обогатительного комбината и содержащего железо в парамагнитном состоянии. Фазовый анализ исходных проб с помощью МСКЭ свидетельствует о наличии парамагнитного закисного железа в виде ионов Fe^{2+} (рис. 4.5).

Параметры мессбауэровского спектра рассеяния следующие: изомерный сдвиг $\delta=1,42$ мм/с (относительно α -Fe), квадрупольное расщепление ΔE_Q , полуширины линий дублета $\Gamma_1=1,02$ мм/с и $\Gamma_2=0,78$ мм/с. Асимметрия пиков говорит о наличии небольшого количества ионов Fe^{3+} . Получена линейная реперная зависимость общего содержания железа $Fe_{общ.}$ в пробах от

интегральной интенсивности спектра рассеяния S .

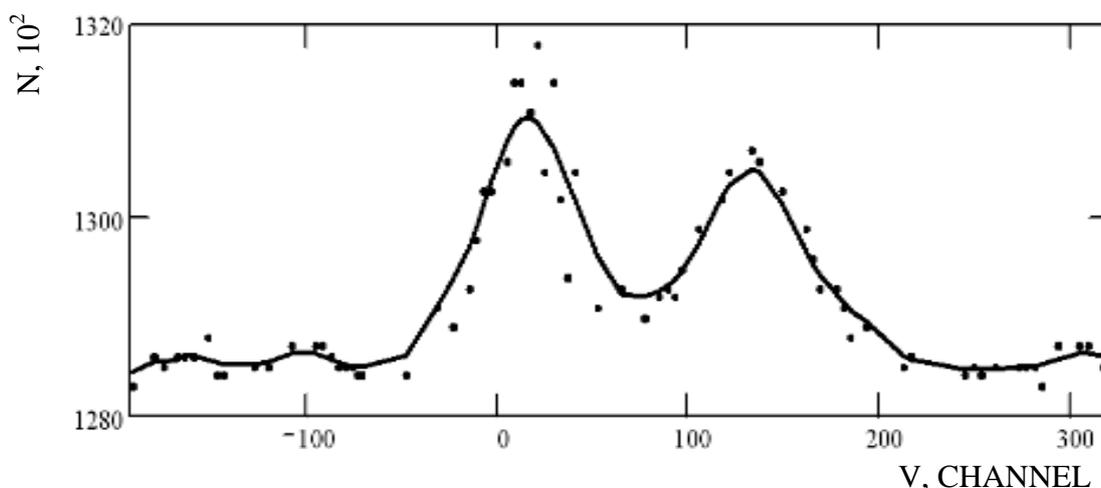


Рис. 4.5. Мессбауэровский спектр рассеяния анализируемого сырья

После нанесения на реперную зависимость полученных значений интегральной интенсивности спектров рассеяния определили содержание $Fe_{\text{общ}}$, погрешность – в пределах символа. Это значение составило для пробы в исходном состоянии $40 \pm 2\%$, а после обработки пробы в магнитном поле 0,2 Тл увеличилось до $44 \pm 2\%$. Таким образом, фазовый анализ с помощью МСКЭ немагнитных фаз с низким содержанием железа (до 40%) продемонстрировал возможность обогащения немагнитных фаз во внешних магнитных полях. В полях 0,2 Тл достигнут эффект обогащения 10%.

Фазовый анализ железорудных материалов после высокотемпературного нагрева. Одним из важных частных вопросов физико-химического исследования доменных процессов является анализ влияния свойств железорудного сырья в формировании зоны «размягчение–расплавление» при высоких температурах, что обуславливает показатели плавки на агрегатах большого объема. В связи с экспериментальными трудностями исследования поведения шихтовых материалов в высокотемпературной зоне доменных печей изучение процессов формирования расплавов производится в лабораторных условиях [20]. Рассмотрим мессбауэровские спектры основных фаз, встречающиеся при исследовании

окислительно-восстановительных процессов. Спектр рассеяния металлического железа представлен шестью линиями, которые обусловлены сверхтонким зеемановским расщеплением ядерных уровней (рис. 4.6), со значением сверхтонкого магнитного поля на ядрах $H_{эфф}=330$ кЭ.

Согласно диаграмме состояния железо-кислород, устойчивыми соединениями являются Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO . Гематит имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку типа корунда. В интервале температур T_M-T_N (T_M – температура Морина, T_N – температура Нееля) магнитная структура гематита антиферромагнитная. Спектр поглощения гематита представлен шестью линиями и обусловлен зеемановским расщеплением ядерных уровней (рис. 4.7).

Градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe в $\alpha-Fe_2O_3$ является аксиально-симметричным и связан в основном с распределением ионов Fe^{3+} в решетке гематита. Наличие градиента электрического поля приводит к небольшому смещению ядерных уровней и, в отличие от $\alpha-Fe$, нарушению их эквидистантности.

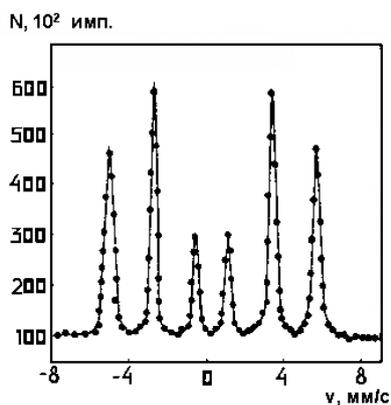


Рис. 4.6. Спектр МСКЭ в геометрии обратного рассеяния поверхности железа, обогащенного изотопом ^{57}Fe до 85%

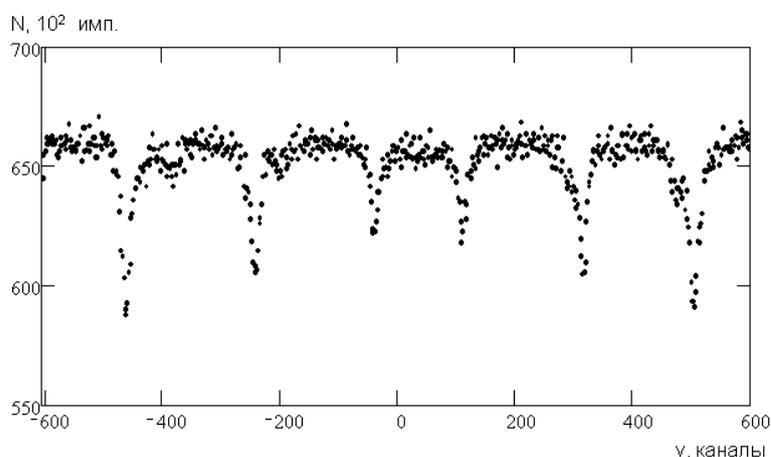


Рис. 4.7. Спектр поглощения $\alpha-Fe_2O_3$ природного изотопного состава в геометрии пропускания γ -квантов

При температурах выше T_N магнитное поле на ядрах исчезает совсем, а

ромбоэдрическая решетка испытывает небольшое сжатие вдоль тригональной оси, приводящее к увеличению квадрупольного расщепления. Суперпарамагнетизм гематита характерен для частиц размером менее 100 Å. Мессбауэровский спектр γ -Fe₂O₃ при комнатных температурах имеет вид секстиплета со следующими параметрами: $\delta=0,59$ мм/с относительно ⁵⁷Co в Cr, $H_{эфф}=505$ кЭ. Слой γ -Fe₂O₃ может образоваться на поверхности частиц α -Fe, причем даже при толщине пленки 1,5–2 атомных слоя он оказывается магнитоупорядоченным из-за влияния α -Fe.

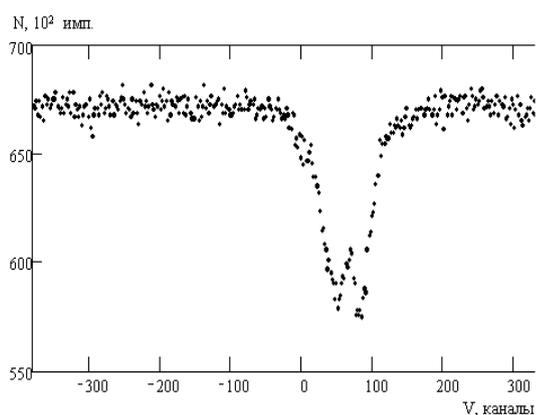
В ряду FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ при окислительно-восстановительных процессах разложение вюстита происходит в два этапа с формированием промежуточных фаз Fe₃O₄ и α -Fe. Магнетит образуется в микрообластях с дефицитом железа. Структуру Fe₃O₄ можно рассматривать как совокупность плоскостей из ионов O²⁻, между которыми располагаются плоскости из ионов железа. Порядок чередования плоскостей Fe_n следующий: первая плоскость состоит из ионов только октаэдрической координации Fe(B), вторая – из тетра- и октаэдрических ионов железа в отношении 2:1. Мессбауэровский спектр магнетита представляет собой суперпозицию двух спектров, обусловленных наличием двух магнитных подрешеток.

Вюстит обладает кубической гранцентрированной решеткой типа NaCl. В его структуре можно выделить чередующиеся плоскости ионов O и Fe, причем расположение металлических ионов в плоскостях сходно с расположением атомов в плоскости (111) в структуре α -Fe. Это свидетельствует о том, что решетка FeO формируется в результате диффузии кислорода в α -Fe с образованием плоскостей из атомов кислорода между слоями из атомов железа. При комнатных температурах мессбауэровский спектр имеет вид дублета. Величина квадрупольного расщепления пропорциональна дефектности вюстита (рис. 4.8).

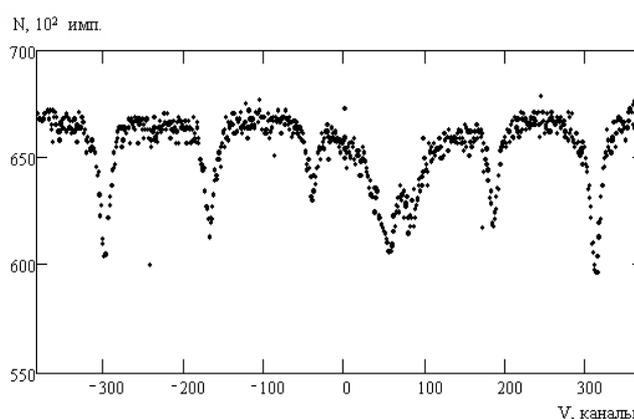
Изменение свойств железорудного сырья в процессе формирования зоны «размягчение–расплавление» при высоких температурах, например, в процессе

восстановления в доменных печах, во многом определяет показатели плавки, особенно в агрегатах большого объема. Мессбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и химический анализ использовали для определения фазового состава жидкой фазы при формировании расплавов шихтовых материалов при высоких температурах. Исследовали железорудные материалы двух типов: агломерат и окатыши, после нагрева в диапазоне 1300–1560 С. Агломерат имел основность $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,44$, а окатыши - 0,56.

Важным является вопрос о распределении MgO (магнезии) между железосодержащими соединениями и шлаковой связкой. Считается, что по мере восстановления MgO может входить в фазы Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_xO и железосодержащие шлаковые материалы. Одним из требований к железорудному сырью является повышение их основности до 1,2; хотя наибольшей прочностью обладают окатыши естественной основности. Следует ожидать, что при увеличении основности сырья относительное содержание железа в оксидной фазе будет уменьшаться с одновременным переходом атомов железа в связку (силикатную или ферритную). Подобное явление наблюдается в нашем случае. Типичный спектр исследуемых проб представляет суперпозицию компонентов FeO , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3 (рис. 4.9).



**Рис. 4.8. Спектр поглощения
гематита в геометрии пропускания γ -
квантов**



**Рис. 4.9. Спектр образца состава: Fe общ.
(62,13%); FeO (26,30%); $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ (37,22%)**

Анализ мессбауэровских спектров поглощения и рентгеноструктурных данных позволяет сделать вывод о том, что в высокоосновных агломератах содержание закиси железа ниже, чем в окатышах. В исходном агломерате с высокой основностью содержание гематита ниже, чем в исходных окатышах с низкой основностью. При восстановлении агломерата и окатышей в агломерате возрастает доля ферритной связки, в полном соответствии с представлениями об увеличении доли связки при обжиге высокоосновного железорудного сырья. Это явление может играть важную роль в определении оптимального состава и условий высокотемпературной обработки агломерата. При обеспечении высокой степени восстановления агломерата жидкая фаза формируется на основе нерудных оксидов и роль MgO при этом велика. В окатышах количество FeO и MgO велико, что приводит к большому количеству FeO в расплавах. Это определяет более низкие показатели плавки при использовании окатышей в доменных печах.

Фазовый состав железорудных окатышей. Восстановление окатышей и проблема вторичного окисления губчатого железа и металлизированных окатышей. Наиболее эффективным процессом получения высокочистого железа является прямое восстановление железорудных материалов водородом, природным газом и др. Изменение фазового состава железорудных окатышей в процессе восстановления, приводящее к непрерывной перестройке межфазных границ и полей упругих напряжений, существенно влияет на механическую прочность и газодинамические свойства восстанавливаемого материала. Прочность окатышей, не содержащих в большом количестве шлаковой связки, в процессе металлизации будет зависеть, в основном, от особенностей структурно-фазовых превращений железосодержащих фаз в процессе восстановления [21]. Обнаружены две стадии разупрочнения железорудных окатышей при их восстановлении в зависимости от времени выдержки при 600⁰С в атмосфере Ar+H₂. Поведение окатышей в этом случае отличается от рассмотренного ранее случая доменного передела. Первая стадия разупрочнения связана с трещинообразованием окатышей, инициируемых фазовым превращением

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Вторая стадия может быть связана с увеличением вероятности образования трещин по межфазным границам $\text{FeO}/\alpha\text{-Fe}$ с ростом площади межфазных границ и механических напряжений, которые должны приближаться к максимальным при фазовом составе окатышей с примерно равным содержанием этих фаз.

Губчатое железо, являющееся продуктом восстановления железорудных материалов (в виде железорудных окатышей), обладает развитой поверхностью, что может приводить при соответствующем значении удельной поверхности к пирофорности (самовозгоранию) полученных металлизированных окатышей. Отсюда необходимость исследования кинетики окисления железной губки и разработки методов ее пассивации. В работе [22] с помощью мессбауэровской спектроскопии на поглощение ядрами ^{57}Fe исследовали фазовый состав губчатого железа, полученного восстановлением гематита в водороде и подвергнутого в дальнейшем дегазации и окислению. Исходные образцы готовили осаждением однородного слоя порошка гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (обогащенного до 85% стабильным изотопом ^{57}Fe) на слюдяную подложку толщиной 100 мкм. Восстановление исходных образцов проводили в печи сопротивления в токе водорода (чистотой 99,99%) в диапазоне температур 350–800 $^{\circ}\text{C}$. При температуре окисления губчатого железа, равной 350 $^{\circ}\text{C}$, фазовый анализ будет наиболее простым, а кинетика роста окисной фазы предположительно близка к параболическому закону. На рис. 4.10 а приведен спектр поглощения образца губчатого железа, полученного восстановлением при 400 $^{\circ}\text{C}$, спектр поглощения окисленного образца губчатого железа показан на рис. 4.10 б.

Величина магнитного расщепления не отличается от величины расщепления спектра массивного железа. Спектр поглощения окисленного образца (рис. 4.10 б) представляет собой суперпозицию спектров поглощения $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Величины изомерных сдвигов и магнитных полей на ядрах Fe^{57} в губчатом железе в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0,02$ мм/с и ± 10 кЭ

соответственно) были одинаковы для всех образцов независимо от температуры восстановления и совпали с соответствующими величинами для массивного α -Fe. В некоторых случаях при восстановлении гематита водородом при 350°C спектр конечного продукта являлся суперпозицией шестилинейчатого спектра, характерного для α -Fe, и дублета с изомерным сдвигом $0,78 \pm 0,05$ мм/с относительно нитропрусида натрия и квадрупольным расщеплением $0,85 \pm 0,5$ мм/с. Дублет не исчезал после отжига образца в атмосфере водорода при 350°C , а также выдержки на воздухе при комнатной температуре.

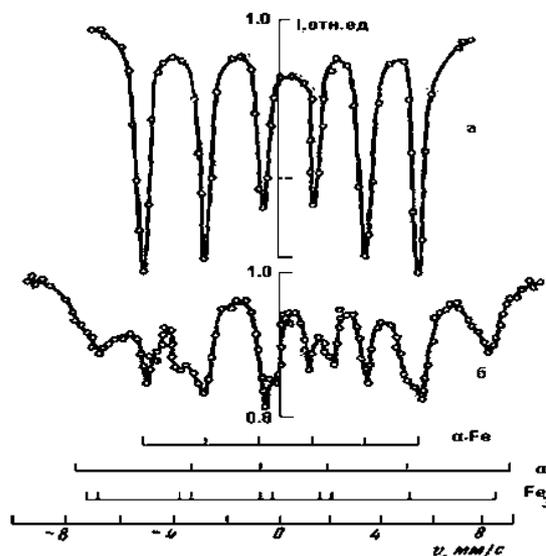


Рис. 4.10. Спектры поглощения продуктов окисления (а) и восстановления (б) губчатого железа

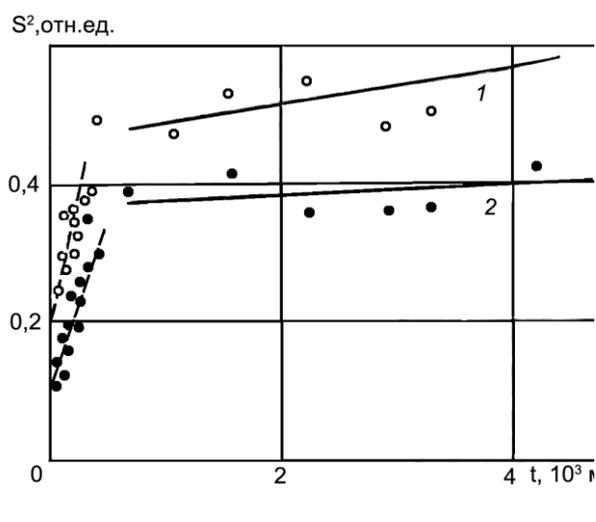


Рис. 4.11. Зависимости квадрата площади под спектром поглощения окисной фазы от времени окисления образцов губчатого железа, полученных восстановлением при 400°C (1) и 750°C (2)

На рис. 4.11 в относительных единицах показаны зависимости от времени окисления квадрата площади спектра поглощения окисной фазы, состоящей из Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зависимость 1 описывает процесс окисления губчатого железа, полученного восстановлением при 400°C , зависимость 2 относится к губчатому железу, полученному при 750°C . Ход кинетических кривых в обоих случаях одинаков, но скорость окисления образцов серии 1 заметно выше, чем образцов серии 2. На кинетических кривых можно выделить три участка,

характеризующихся различными скоростями окисления. На первом за время до 5 мин около 45% всех атомов железа образцов серии 1 переходит в окисную фазу, для серии 2 – около 30% атомов железа. Возможно, что первая стадия частично связана с адсорбированным на поверхности губки кислородом и быстрым окислением на воздухе из-за большой поверхности губчатого железа. Вторая стадия (около 7 часов для серии 1 и около 11 часов для серии 2) характеризуется простым параболическим законом прироста окисной фазы в обоих случаях. Видимо, на первых двух стадиях происходит окисление наиболее дефектных мест железной губки, а на второй стадии начинает сказываться влияние окисного слоя. Третий участок кинетических кривых характеризуется простым параболическим законом и насыщением прироста окисной фазы. На третьей стадии процесс окисления губчатого железа существенно замедляется после прохождения начальной стадии, характеризующейся высокой скоростью протекания реакции. Но даже на третьей стадии скорости окисления образцов серий 1 и 2 различны.

В получаемом в промышленных условиях губчатом железе содержится, как правило, 0,5–3,0% углерода, образовавшегося при разложении имеющихся в восстановительных газах углеводородов или окиси углерода [22]. При температурах выше 400 С в бинарной системе Fe-C образуется карбид Fe_3C (цементит). При более низких температурах возможно образование карбидов другого состава [23]. Так как температура восстановления обычно выше 400⁰С, то основным результатом карбидизации должно быть образование цементита. Карбидизация может существенно изменить ход процесса восстановления и свойства готового продукта, в частности его пирофорность. Коэффициент диффузии водорода в цементите в 20–25 раз меньше коэффициента диффузии водорода в решетке α -Fe [23]. Появление межфазных границ цементит–металл приводит к увеличению числа ловушек для водорода, но, с другой стороны, карбидизация может уменьшить адсорбционную способность поверхности губчатого железа.

Приведем результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии на поглощение ядрами ^{57}Fe фазового состава губчатого железа, полученного восстановлением гематита в водороде и подвергнутого в дальнейшем дегазации, карбидизации и окислению [24]. Восстановление и выдержку полученного губчатого железа в атмосфере водорода в интервале температур $350\text{--}750^\circ\text{C}$ производили в установленной на спектрометре камере. Дегазацию осуществляли здесь же нагревом образца в вакууме. Науглероживание и окисление производили в отдельной трубчатой горизонтальной печи. Карбидизацию осуществляли в токе окиси углерода при температуре 410°C . На рис. 4.12 представлены спектры губчатого железа, полученного восстановлением при 400°C (рис. 4.12 а) и подвергнутого затем карбидизации (рис. 4.12 б) в такой степени, что в карбидной фазе было связано около половины атомов железа. Здесь же приведены положения пиков поглощения для $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3C .

Видно, что спектр некарбидизированного губчатого железа типичен для $\alpha\text{-Fe}$, а в случае карбидизированного железа является суперпозицией спектров $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3C . Кристаллическая структура цементита Fe_3C орторомбическая, в элементарной ячейке атомы Fe занимают два неэквивалентных положения, причем в первом неэквивалентном положении атом Fe окружен тремя атомами C и одиннадцатью атомами Fe, во втором неэквивалентном положении атом Fe имеет своими соседями два атома C и двенадцать атомов Fe. Цементит – ферромагнетик с температурой Кюри, изменяющейся в зависимости от стехиометрии от 187 до 477 K, поэтому при комнатной температуре спектр Fe_3C характеризуется магнитным расщеплением.

На рис. 4.13 представлены относительные изменения поглощения резонансного гамма-излучения $\varepsilon^1/\varepsilon^0$ для железосодержащих фаз от температуры окисления. За величину ε^0 для фазы, содержащейся с самого начала в образце, принимали интенсивность спектра этой фазы (ε^1 – интенсивность спектра этой фазы после окисления). Зависимости для фазы Fe_3O_4 , появляющейся в

результате окисления, показывают, что не подвергнутое карбидизации губчатое железо начинает окисляться раньше.

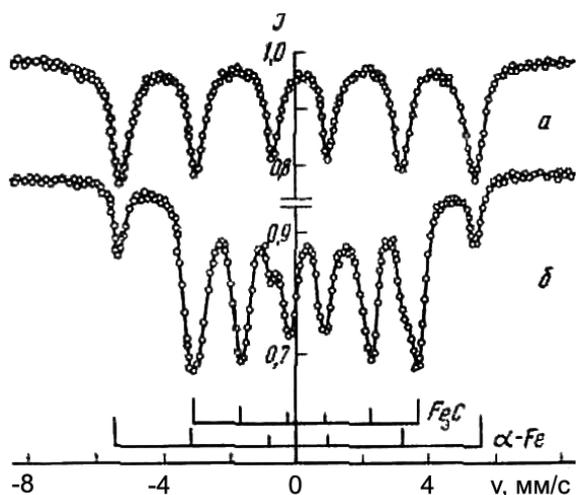


Рис. 4.12. Спектры поглощения железа а – полученного восстановлением гематита в водороде при 400°C ; б – подвергнутого затем карбидизации в токе CO при 410°C

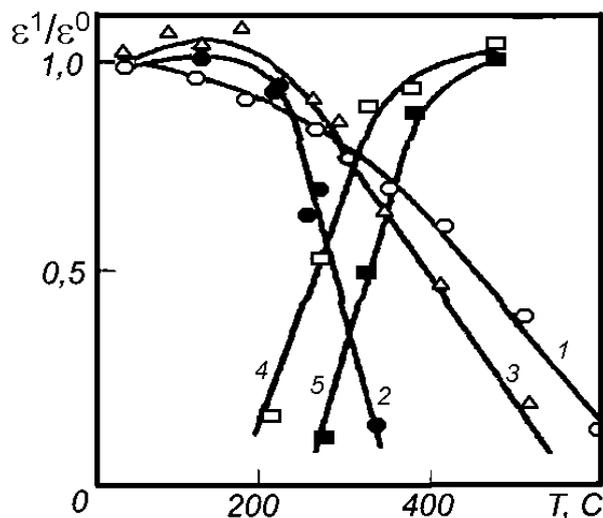


Рис. 4.13. Относительное изменение поглощения резонансного γ -излучения ϵ^1/ϵ^0 для фаз окисленного материала от температуры окисления: 1 – $\alpha\text{-Fe}$ для чистого губчатого железа; 2 – $\alpha\text{-Fe}$ в карбидизированном образце; 3 – Fe_3C ; 4 – Fe_3O_4 в чистом губчатом железе; 5 – Fe_3O_4 в карбидизированном образце

В карбидизированном образце в интервале температур от комнатной до $\sim 150^{\circ}\text{C}$ наблюдается увеличение интенсивности линий цементита, максимум содержания которого приходится на температуру около 100°C . Это увеличение может быть связано либо с улучшением структуры цементита при повышении температуры, либо с переходом части атомов железа из состояния $\alpha\text{-Fe}$ в цементит в областях, насыщенных сажистым углеродом, либо с обоими факторами. При этом количество металлической фазы в карбидизированном образце для интервала температур от комнатной до 200°C уменьшается с ростом температуры гораздо медленнее, чем в некарбидизированном.

С ростом температуры выше 150°C начинается заметное окисление

металлической фазы и в карбидизированном образце, причем процесс окисления развивается более интенсивно, чем в чистом губчатом железе.Metalлическая фаза в первом случае исчезает при 300°C , а во втором – при 600°C . Уменьшению количества этой фазы сопутствуют распад цементита и увеличение количества магнетита, причем при 500°C окисная фаза целиком представлена магнетитом. Отсюда можно сделать вывод, что при температурах выше 150°C наличие цементита в железной губке может ухудшить ее коррозионную стойкость. Возможно, это связано с распадом цементита и образованием в окисной пленке пузырьков CO и CO_2 , разрыхляющих слой. При температурах ниже 150°C карбидизация может приводить к пассивации железной губки, предположительно, за счет связывания в цементит наиболее дефектных участков поверхности.

На рис. 4.14 представлена зависимость доли атомов железа, связанных в Fe_3C , от температуры восстановления [24]. Наибольшее количество Fe_3C (около 80% от всего количества атомов железа) образуется в образце, полученном восстановлением при 350°C . Наименьшее количество (10–12% атомов Fe) связывается в Fe_3C в губке, полученной при 750°C . В целом, количество цементита монотонно уменьшается с ростом температуры восстановления. Большое количество Fe_3C в губке, полученной при 350°C , позволяет предположить, что при использованном режиме науглероживания в цементит связаны не только поверхностные, но и более глубоко лежащие слои атомов железа. Из рис. 4.12 следует, что количество активных относительно реакции карбидизации центров тем больше, чем ниже температура восстановления. Можно предположить, что активные центры могут быть в основном таковыми и в процессе окисления. Тогда происходящее при карбидизации связывание в цементит наиболее сильно окисляющихся участков может привести к некоторой пассивации. Эти соображения качественно подтверждаются зависимостями прироста окисной фазы от температуры окисления, представленными на рис. 4.15, (время окисления при каждой температуре – 20 мин).

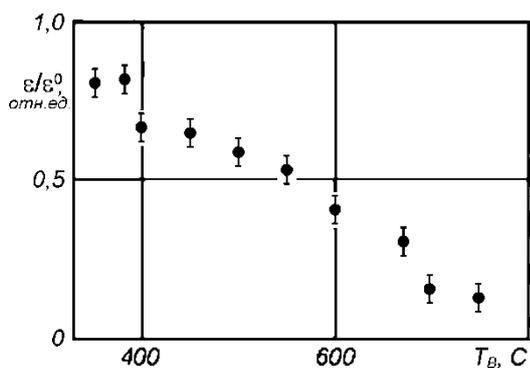


Рис. 4.14. Зависимость относительного поглощения в цементите от температуры восстановления $T_{\text{В}}$ губчатого железа

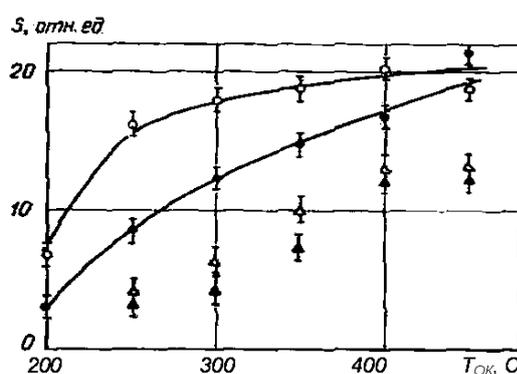


Рис. 4.15. Зависимость прироста окисной фазы S от температуры окисления губчатого железа: ○ – восстановленного при 400 С; ● – восстановленного при 400 С и карбидизированного при 410 С; Δ – восстановленного при 750 С; ▲ – восстановленного при 750 С и карбидизированного при 410 С

Раньше всего начинает окисляться железо, восстановленное при более низкой температуре, причем до 250⁰С прирост окисной фазы наибольший. Карбидизация заметно изменяет температурную зависимость прироста, уменьшая его вплоть до 400⁰С. Но на губку, полученную при 750⁰С, карбидизация действует гораздо слабее, что указывает на более сложный характер влияния цементита на скорость окисления. Были оценены энергии активации Q процесса окисления $\alpha\text{-Fe}$ в Fe_3O_4 и Fe_3O_4 в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это позволило сделать вывод о ее росте при увеличении температуры восстановления от 400 до 700⁰С ($Q(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ изменяется от $0,3 \pm 0,3$ до $4,0 \pm 0,5$ ккал/моль, а $Q(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ – от $0,4 \pm 0,3$ до $5,0 \pm 0,5$ ккал/моль). Увеличение Q с ростом температуры восстановления может быть связано с существенно меньшей дефектностью кристаллической структуры при более высокой температуре восстановления, что приводит к меньшему потоку диффундирующих атомов в процессе окисления. Карбидизация губки, полученной при 400⁰С, увеличивает энергию активации Q вдвое ($Q(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,7 \pm 0,3$ ккал/моль и $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,9 \pm 0,3$ ккал/моль).

С другой стороны, науглероживание губки, полученной при 750°C , вдвое снижает Q ($Q(\text{Fe}_3\text{O}_4)=1,9\pm 0,4$ ккал/моль и $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3)=2,9\pm 0,4$ ккал/моль). Следовательно, можно предположить, что карбидизация влияет на скорость окисления двояко: уменьшает ее за счет химического связывания части активных участков поверхности и, вместе с тем, может увеличить скорость окисления, возможно, из-за структурного несоответствия решеток $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3C . Если губка получена при 400°C , то, по-видимому, сокращение площади настолько значительно, что оказывает решающее влияние на снижение скорости окисления. На различную степень дефектности кристаллической структуры исследованных образцов указывают и температуры, соответствующие порогу окисления. Например, температура порога окисления составляет 120 и 200°C для губки, полученной восстановлением при 400 и 700°C соответственно.

Практический результат данного этапа исследования железорудных материалов заключается в разработке высокоэффективного и надежного способа защиты произведенных металлизированных окатышей от вторичного окисления путем нанесения на их поверхность отходов производства диметилтерефталата. Нанесенный слой вязких в широком температурном диапазоне отходов диметилтерефталата надежно защищает окатыши от вторичного окисления в газовой (воздушной) и жидкой (водной) среде [25].

Влияние добавок церия на распределение примесей в феррите серых чугунов. Рассмотрим мессбауэровский спектр поглощения феррита серого чугуна [26]. Феррит является одной из основных фаз чугунов и представляет собой твердый раствор внедрения углерода в $\alpha\text{-Fe}$, легированный примесями замещения марганца, кремния и других элементов. Содержание примесей в феррите и их распределение по объему зерен зависят от исходных продуктов и условий кристаллизации чугуна. Для исследования свойств отдельных железосодержащих фаз чугунов с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe необходимо определить суммарное воздействие химических

элементов, входящих в состав чугунов, на спектры поглощения этих соединений. В случае феррита основными по массе примесями будут атомы кремния и марганца.

Серый чугун имел химический состав: 3,01% C; 1,15% Si; 0,83% Mn; 0,037% P; 0,006% S (вес). Металлографический анализ показал, что в чугуне графит имеет пластинчатую форму, а металлическая основа – перлитное строение (рис. 4.16). На рис. 4.17 представлен спектр поглощения. Видно, что спектр является шестилинейчатый с асимметричными линиями. В сплавах Fe-Si, содержащих не более 3 ат.% Si имеется два неэквивалентных положения атомов железа в сплаве. Первое из этих положений (FeI) не имеет в своей первой координационной сфере примесных атомов кремния и поэтому характеризуется спектром чистого α -Fe, а второе (FeII) имеет в своей первой координационной сфере один примесный атом и характеризуется меньшим значением магнитного поля на ядрах ^{57}Fe . При этом ширины линий для FeI и FeII оказываются примерно равными ширине линий спектра α -Fe. Суммарное содержание кремния и марганца в нашем случае соответствует примерно 3 ат.%. В соответствии с экспериментальными данными для сплавов Fe-Si [26], отношение интенсивности спектра для FeI к интенсивности спектра для FeII в сплаве Fe-2,29 ат.%Si должно быть равно 3, а в сплаве Fe-3 ат.%Si = 2,44. Для чугуна же это отношение оказывается значительно меньше (1,52), а ширина линии для спектра FeII в 1,65 раза больше, чем для спектра FeI (ширина линии для FeI равна 0,35 мм/с, для FeII – 0,58 мм/с). Суммарное возмущающее действие примесей кремния и марганца, находящихся одновременно в решетке феррита, сильнее, чем возмущение от такого же количества кремния или марганца. Это может быть вызвано наличием вклада от атомов кремния и марганца, находящихся в более удаленных координационных сферах, причем этот вклад примерно равен вкладу от примесей в первой координационной сфере. Предположение о примерно равных величинах вкладов в магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в положениях FeII от примесей кремния и марганца, находящихся в первой и более удаленных координационных сферах, поддерживается тем,

что магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в положениях FeII имеет среднюю величину (305 ± 7) кЭ.

Рассмотрим взаимное влияние легирующих компонентов чугунов на их растворимость и распределение по узлам кристаллической решетки феррита и цементита серых чугунов, содержащих различное количество цериевого модификатора зерен графита [27]. В общем случае мессбауэровский спектр не подвергнутого закалке чугуна должен быть суперпозицией спектров двух его основных железосодержащих фаз – феррита и цементита. Наличие примесей в феррите приводит к появлению неэквивалентных положений атомов железа в его кристаллической решетке. Чугуны доэвтектического состава получали в индукционной печи.

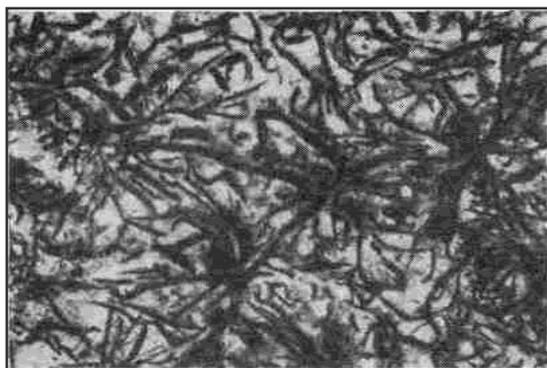


Рис. 4.16. Микрофотография поверхности чугуна

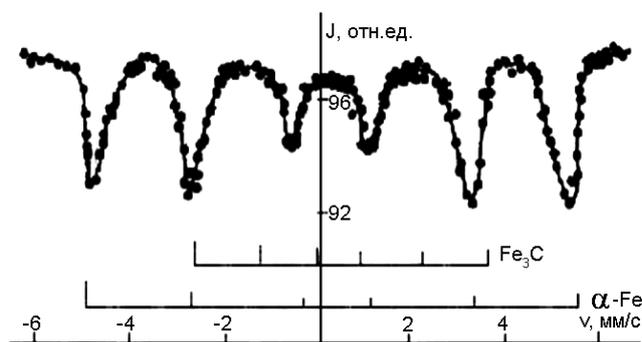


Рис. 4.17. Мессбауэровский спектр поглощения серого чугуна

Металлографический анализ показывает, что форма зерен графита изменяется с возрастанием концентрации церия (рис. 4.18). В немодифицированном чугуне графит кристаллизуется в виде розеток и отдельных пластин без предпочтительной ориентации. Металлическая матрица этого сплава имеет перлитно-ферритную микроструктуру (рис. 4.18 а). В чугуне с содержанием церия 0,06%, зерна графита приобретают неправильную форму, а металлическая матрица состоит из перлита и феррита (рис. 4.18 б). При

увеличении концентрации церия до 0,29% в чугунах, наряду с графитом неправильной и глобулярной формы, появляются аустенитно-графитные колонии (рис. 4.18 в). Ферритная составляющая в структуре этого сплава полностью исчезает. Повышение содержания церия до 0,58% приводит к формированию графитных включений разветвленной (крабообразной) формы и появлению в металлической основе чугуна грубых конгломератов ледебурита (рис. 4.18 г). В структуре плавки с 1,31% Се (рис. 4.18 д) значительно увеличилось количество перлита и доли графитной эвтектики. Отжиг не приводит к существенному изменению формы зерен графита в чугунах, содержащих 0,06; 0,29; 1,31% Се, вызывая увеличение количества феррита в чугунах с 0,06 и 0,29% Се. Микроструктура сплава с 1,31% Се после отжига представлена перлитом. В отожженном чугунах, содержащем 0,58% Се, наряду с частичной графитизацией цементита, укрупнением и коагуляцией графитных зерен наблюдается близкая к шаровидной форма зерен графита с несколько разветвленными краями и тонкой ферритной оторочкой.

На рис. 4.19 показаны некоторые спектры исследованных чугунов. Здесь же «гребенками» показаны положения линий в спектрах цементита Fe_3C и α -Fe при комнатной температуре. Спектр рис. 4.19 а, относящийся к немодифицированному чугунах, похож на спектры сплавов замещения на основе α -Fe (например, сплавов Fe-Si). Отжиг во всех случаях приводит к исчезновению линий цементита, присутствующего в модифицированном чугунах до отжига (рис. 4.19 б). Вид спектра отожженного чугуна, содержащего 0,58% Се (рис. 4.19 в), совпадает со спектром немодифицированного чугуна (рис. 4.19 а). Эти спектры, в основном, связаны с положениями атомов железа в феррите. Анализ спектров, отнесенных к фазе феррита, производили при упрощающем предположении, что спектр является суперпозицией двух шестилинейчатых спектров от положений FeI и FeII. Положения FeI относятся к атомам железа, далеким от примесей, поэтому спектр поглощения их можно считать совпадающим со спектром α -Fe. Положения FeII относятся к атомам железа, находящимся в областях возмущений примесными атомами. Во всех

случаях спектр FeII характеризуется шириной линии, значительно превышающей ширину линии FeI даже после отжига. Это может быть связано с тем, что положения FeII объединяют различные неэквивалентные положения атомов железа, характеризующихся различающимися параметрами. Отношение интенсивностей спектров $S(\text{FeI})/S(\text{FeII})$ для положений FeI и FeII последовательно падает при увеличении суммарного содержания кремния и марганца и соответственно уменьшении числа положений FeI. Введение 1,15% Се приводит к некоторому снижению отношения $S(\text{FeI})/S(\text{FeII})$. При дальнейшем увеличении содержания церия наблюдается такая же картина, что связано с влиянием добавок церия на количество и распределение примесей в решетке феррита. Число положений FeI уменьшается с ростом содержания церия.

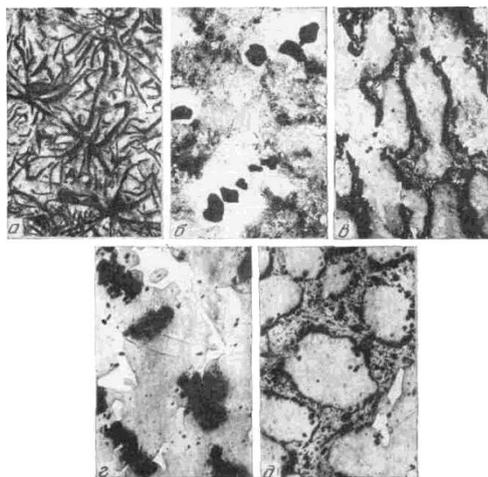


Рис. 4.18. Микроструктуры чугунов до отжига (x270)

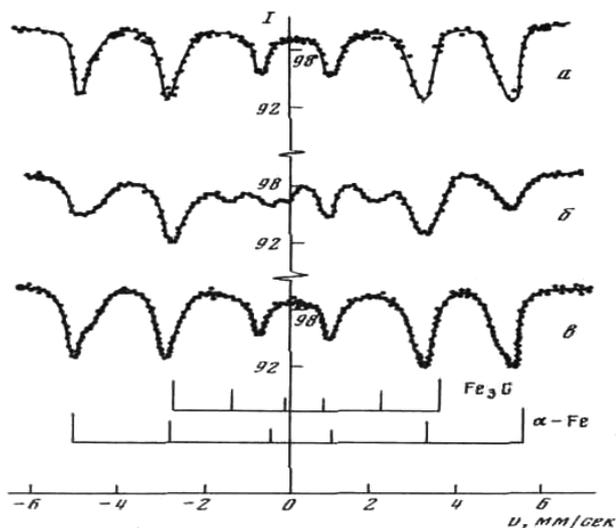


Рис. 4.19. Мессбауэровские спектры поглощения чугуна немодифицированного (а), модифицированного до отжига (б) и после отжига (в)

Отжиг приводит к уменьшению ширины линии и увеличению числа положений FeI. Это связано с очисткой тела ферритных зерен. Влияние отжига, приводящего к очистке зерна чугунов, что проявляется в увеличении относительной концентрации узлов FeI, показано на 3D-диаграммах (рис. 4.20–4.21).

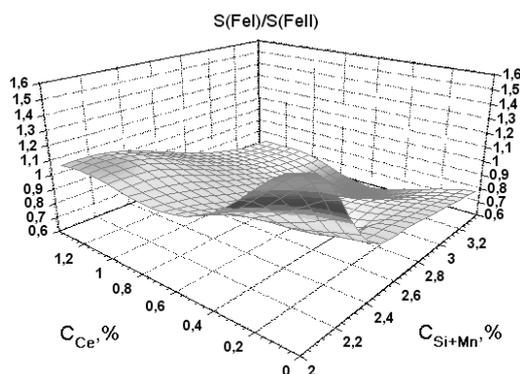


Рис. 4.20. Зависимость относительного содержания узлов FeI в цериевых чугунах от концентрации церия C_{Ce} и суммарной концентрации $C_{(Si+Mn)}$ до отжига

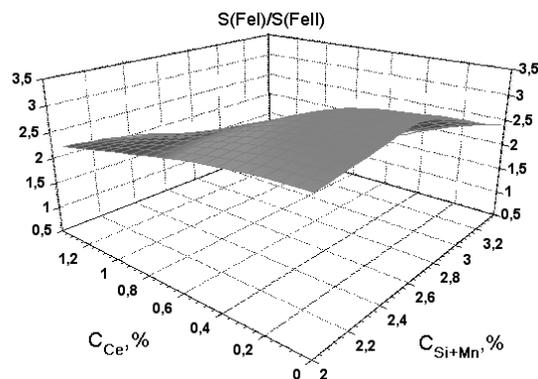


Рис. 4.21. Зависимость относительного содержания узлов FeI в цериевых чугунах от концентрации церия C_{Ce} и суммарной концентрации $C_{(Si+Mn)}$ после отжига

Величина магнитного поля на ядрах железа ^{57}Fe , находящихся в положениях FeI, совпала с соответствующим значением для $\alpha\text{-Fe}$. Для положений FeII величина магнитного поля $H(\text{FeII})$ на ядрах ^{57}Fe в среднем было равна 307 кЭ и не зависела от составов чугунов. Для цементита величина магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в среднем была равна 205 ± 10 кЭ, что попадает в интервал известных значений для этого соединения. На следующем этапе передела получаем железо различной чистоты и стали разнообразного сортамента.

Структура приповерхностных слоев железа после ионного облучения и изохронного отжига. Имитационные эксперименты, использующие облучение тяжелыми ионами, достаточно эффективны при предварительном отборе перспективных материалов и прогнозировании результатов реакторных испытаний. При ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое, глубиной порядка 1000 Å. Исследование возврата свойств облученного $\alpha\text{-Fe}$ идентификация радиационных дефектов способствуют более полному пониманию основных механизмов, определяющих высокую радиационную стойкость феррита [28]. Конфигурации комплексов радиационных дефектов и их эволюция при отжиге зависят от присутствия междоузельных примесей. Облучение ионами Fe^{4+} с энергией $E=600$ кэВ

участка фольги карбонильного железа проводили на ускорителе тяжелых ионов в вакууме $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па при температурах 300 и 500°C потоками $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$; $1 \cdot 10^{17}$; $1,4 \cdot 10^{17}$ см^{-2} . Плотность дислокаций для деформированных фольг равнялась $2,5 \cdot 10^{11}$ см^{-2} . Отжиг при 450°C снижает ее до $1 \cdot 10^{11}$ см^{-2} . После имплантации плотность дислокаций на облученной стороне фольги снижается до $0,7 \cdot 10^{11}$ см^{-2} для $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ см^{-2} и до $0,4 \cdot 10^{11}$ см^{-2} для $\Phi = 1,4 \cdot 10^{17}$ см^{-2} . Имплантация при комнатной температуре сопровождается радиационным отжигом, воздействие которого на величину плотности дислокаций возрастает с увеличением потока и по степени влияния сравнимо с применявшимся после облучения изохронным отжигом. Облучение при 500°C приводит к снижению плотности дислокаций до $0,3 \cdot 10^{11}$ см^{-2} для всех значений потока. Облучение при комнатной температуре и при 500°C не изменяет вида мессбауэровского спектра: он остается шестилинейчатым, но наблюдается симметричное уширение спектральных линий, возрастающее с ростом потока (рис. 4.22). Уширение свидетельствует о появлении под влиянием облучения неэквивалентных положений атомов Fe в решетке.

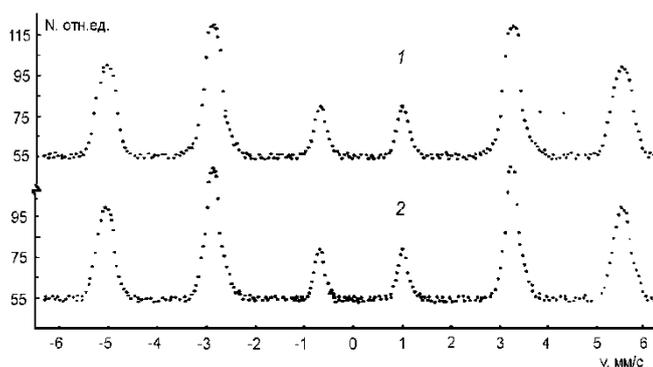


Рис. 4.22. МСКЭ спектры рассеяния α -Fe после облучения

($T=500^{\circ}\text{C}$, $\Phi=1,5 \cdot 10^{17}$ см^{-2}): 1 – облученная сторона; 2 – необлученная сторона

Для выяснения причин уширения линий мессбауэровских спектров проводили изохронный отжиг облученных фольг. На рис. 4.23 представлены температурные зависимости средних значений полуширин Γ линий мессбауэровского спектра, облученного при комнатной температуре α -Fe

($\Phi=1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Видно, что отжиг уменьшает Γ для облученной и необлученной сторон фольги. Уширение линии связано с упругими напряжениями, причем источниками полей деформации в решетке $\alpha\text{-Fe}$ могут быть вакансии и различные комплексы дефектов вакансионного и междоузельного типов. Облучение $\alpha\text{-Fe}$ при температуре комнатной и 500°C приводит к разным наборам радиационных дефектов. При комнатной температуре облучения дислокации и неподвижные вакансии являются эффективными стоками точечных дефектов, поэтому наиболее вероятно образование скоплений междоузельного типа и мелких вакансионных кластеров. При температуре облучения 500°C возрастает вероятность образования крупных пор, и исчезает значительная доля мелких комплексов, поэтому при высокотемпературном облучении следует ожидать меньшее уширение мессбауэровских спектров при том же потоке Φ . Экспериментальные данные не соответствуют этому предположению: зависимости Γ от температуры облучения не было выявлено [28].

Основной причиной уширения линий спектров являются поля деформации от междоузельных атомов углерода, их скоплений и аморфных выделений карбидов. В случае выделений одного типа в металле уширение $\Delta\Gamma$ линий мессбауэровского спектра ядер в металлах связано с полями деформаций и пропорционально $\delta V/V$, где $\delta V/V$ – отношение объема δV выделений к объему V металла (если количество выделений мало). Если же число выделений нельзя считать малым, то $\Delta\Gamma \sim (\delta V/V)^{1/2}$. Учитывая, что междоузельные атомы углерода, их скопления и выделения карбидов создают в решетке феррита упругие напряжения одного знака, из температурной зависимости уширения спектральных мессбауэровских линий можно грубо оценить энергию активации Q процесса, ответственного за уширение. Такая оценка была произведена с помощью уравнения Аврами: $\delta V/V = 1 - \exp(-Kt^n)$, где K – константа скорости реакции, обычно предполагаемая экспоненциально зависящей от Q : $K \sim \exp(Q/kT)$; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; t – длительность отжига; n – порядок реакции. Из наклона зависимостей $\ln \ln[1/1 -$

$\delta V/V]$ для случая $\Delta\Gamma \sim (\delta V/V)^{1/2}$ получено $Q=(0,3 \pm 0,1)$ эВ. Эта энергия активации с точностью до экспериментальной ошибки совпадает с энергией активации роста выделений цементита в стали ($\sim 0,3$ эВ [29]).

Электронные свойства металлов и сплавов оказывают существенное влияние на формирование границ зерен и их свойства, например, на сегрегацию примесей на границах и на поверхности. Возможно усиление ковалентных связей между атомами переходного металла и сегрегирующими атомами металлоидов в сплаве за счет ослабления связей типа металл-металл, что может вызывать охрупчивание. Разработанные методы анализа сплавов с микродобавками нашли практическое применение при создании сталей типа HSLA [30]. Этот класс сталей базируется на принципе низкого уровня выбранных легирующих компонентов. При оптимальном режиме горячей деформации достигается формирование и стабилизация мелкозернистого аустенита и игольчатого феррита, упрочненных выделениями карбонитридных фаз, сдерживающих движение границ зерен аустенита.

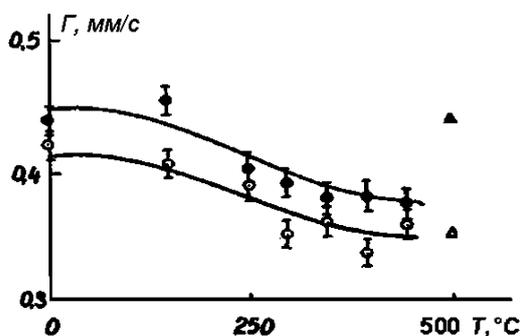


Рис. 4.23. Зависимости от температуры отжига полуширины линии мессбауэровских спектров рассеяния Γ облученной при 300 С (●) и необлученной (○) сторон фольги α -Fe. Справа – Γ для α -Fe, облученного при 500 С таким же потоком (Δ – необлученная сторона; ▲ – облученная сторона)

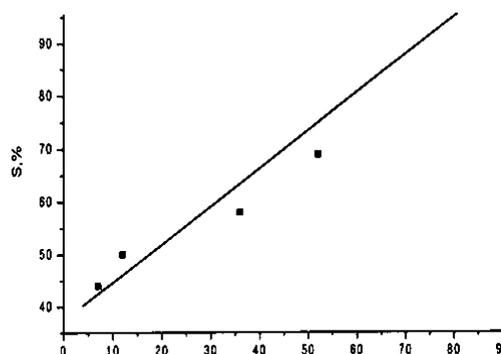


Рис. 4.24. Зависимость величины радиационного охрупчивания ($S, \%$) от параметра СВАСК. Слева направо: медь, никель, железо, хром

Для ядер-зондов ^{57}Fe увеличение изомерного сдвига в сторону положительных значений соответствует уменьшению s-электронной плотности при увеличении общего числа электронов. С другой стороны, значения доли «внеостовных» электронов свидетельствуют об имеющейся корреляции между уменьшением s-электронной плотности на ядрах-зондах и уменьшением доли «внеостовных» электронов [31]. Это свидетельствует как о переносе заряда, так и о возможном увеличении степени ковалентности связи между атомами в переходных металлах при увеличении доли «внеостовных» d-электронов.

Приведенные результаты можно переформулировать в терминах статистического веса атомных стабильных конфигураций (СВАСК), предложенного для оценки относительной стабильности электронных s-конфигураций в металле [32]. СВАСК определяется количеством локализованных s-электронов в металле. Как видно из представленных на рис. 4.24 результатов, степень низкотемпературного радиационного охрупчивания материалов (определяемая как относительное изменение равномерного удлинения S в результате облучения) увеличивается с ростом количества локализованных электронов в металле. Эти электроны могут участвовать в ковалентных направленных связях. Предложенный метод обнаружения упругих напряжений может быть с успехом использован при исследовании других металлов путем введения в них ядерных зондов, например, ядер-зондов ^{57}Fe . К примеру, в связи с обнаруженными значительными упругими напряжениями в ОЦК железе при ионном облучении, актуальной задачей является анализ упругих напряжений в близких по структуре сплавах на основе ОЦК ванадия, которые обладают привлекательными свойствами для применений в термоядерных реакторах. Высокотемпературную прочность ванадия можно улучшить путем создания сплавов V-(1,7-2,4вес.%)Y, но примеси внедрения могут вызвать как ухудшение механических свойств, так и высокую наведенную активность. Поэтому важной задачей для металлургии ванадиевых сплавов является анализ взаимодействия V с примесями внедрения, такими как C, O и N. Легирование сплава V- ^{57}Fe оловом, алюминием, кремнием и иттрием

изменяет растворимость в нем кислорода и азота и приводит к значительному уширению $\Delta\Gamma/\Gamma$ мессбауэровских спектров, указывающему на рост анизотропных напряжений [33]. Одновременно наблюдается прирост параметра решетки $\Delta a/a$ при увеличении содержания O и N в решетке ванадия. По мере насыщения решетки примесями внедрения степень анизотропии напряжений падает. Уменьшение анизотропии может быть связано с упорядочением междоузельных атомов в решетке. Полуширина спектра рассеяния в 1,4 раза больше полуширины спектров поглощения. Такое различие свидетельствует о более высоком содержании примесей внедрения в приповерхностном слое и, соответственно, более сильных упругих напряжениях в нем, по сравнению со средними напряжениями в объеме. Подобные процессы взаимодействия примесей внедрения с поверхностью могут приводить к аморфизации тонких пленок железа, хрома и других металлов при лазерном импульсном осаждении конденсатов [34, 35].

§4.2.2. Мессбауэровское исследование $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения при термомеханической обработке и облучении сталей

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с ядерно-физическими исследованиями процессов, протекающих при термомеханической обработке, сварке, облучении и коррозии аустенитных коррозионностойких сталей. Аустенитные коррозионностойкие хромоникелевые стали широко применяются в ядерной энергетике в качестве конструкционного материала элементов активной зоны ядерных реакторов. Кроме того, аустенитные стали являются основными конструкционными материалами установок термоядерного синтеза, ускорителей и других высоковакуумных устройств и, таким образом, предназначены для работы в условиях интенсивного радиационного воздействия, тепловых нагрузок и механических напряжений. Изучение процессов образования и взаимодействия радиационных и деформационных дефектов в сталях (типа 12X18H10T и 08X16H111M3B) для ядерной энергетике

важно для понимания механизмов структурно-фазовых превращений с целью прогнозирования процессов, происходящих в активной зоне ядерных реакторов.

Структурно-фазовое состояние аустенитных коррозионностойких сталей и его изменения, включающие фазовые превращения, модифицирование структуры, выпадение вторых фаз и т. п., во многом определяют эксплуатационные свойства изделий и конструкций в условиях воздействия термических, механических, радиационных нагрузок, а также коррозионно-активных сред. В частности, большое внимание уделяется $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, протекающему в аустенитных сталях при механическом и радиационном воздействии, причем механизм этого превращения различен. Экспериментальные данные свидетельствуют, что существует тесная взаимосвязь между протеканием $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, вызванного холодной деформацией, внешним давлением, выделением оксидных фаз, микролегированием и изменением текстуры сталей, сегрегацией примесей на поверхности и границах раздела, величиной зерна аустенита. Это указывает на необходимость комплексного исследования $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при термомеханической обработке и облучении сталей.

Мессбауэровское исследование $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений в приповерхностных слоях аустенитных сталей показало существенное отличие протекания $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностных слоях от аналогичного превращения в объеме сталей при холодной пластической деформации и коррозии в различных средах [36, 37]. При ТМО аустенитных коррозионно-стойких сталей применяются температурные режимы, включающие, в частности, аустенизацию (отжиг или закалку), различные стабилизирующие отжиги, а так же вакуумную горячую и холодную (при комнатной температуре) деформации. В указанных процессах используется эффект существования $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений. Сущность технологического поиска ТМО заключается в том, чтобы получить благоприятное структурно-фазовое состояние материала, обуславливающего

реализацию требуемых радиационных, коррозионных и механических свойств. Наименее изучены экспериментально эти превращения в приповерхностных слоях сталей.

Модифицирование, например, легирование редкоземельными металлами (РЗМ), широко используется для получения сталей и сплавов со специальными свойствами. Согласно мессбауэровским, металлографическим и рентгеноструктурным данным, в исходном состоянии основной фазой в отожженных сталях 08X16H15M3Б, 06X16H15M3Б, 12X18H10Т является парамагнитный при комнатной температуре аустенит с текстурой $\{110\} \langle 112 \rangle$, унаследованной от горячей вакуумной прокатки (рис. 4.25–4.26).

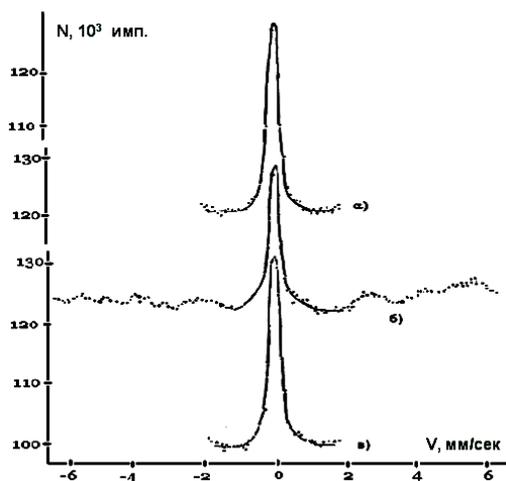


Рис. 4.25. Мессбауэровские спектры рассеяния стали 08X16H15M3Б:

- а) исходный образец, отжиг 1050°C ,**
- б) деформированный до 80% обжатия,**
- в) деформация и отжиг (1050°C , 30 мин)**

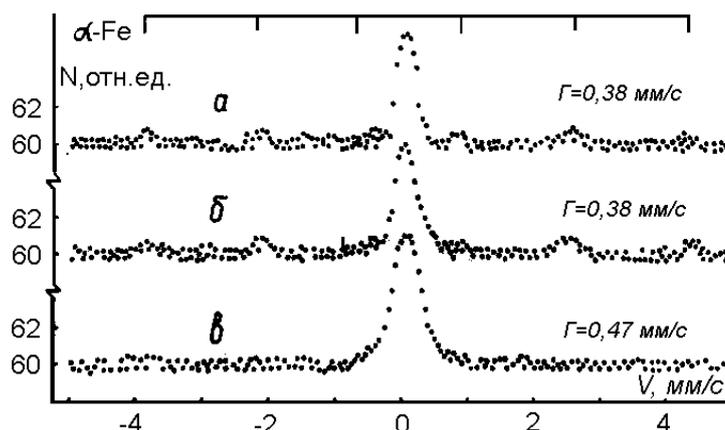


Рис. 4.26. МСКЭ спектры рассеяния поверхности стали X18H10 а) деформированный образец; б) необлученная сторона образца; в) облученная сторона образца. Гребенка – положения линий α -фазы

Структура стали 12X18H10Т в исходном состоянии, выявленная электролитическим травлением в концентрированном растворе азотной кислоты, – это однородный легированный γ -твердый раствор. Границы зерен

тонкие, прерывистые. По электронномикроскопическим данным, структура исходной стали представляет собой аустенитную матрицу (γ -Fe, параметр решетки $a=3,564 \text{ \AA}$). Электронограммы углеродных реплик показали, что выделения второй фазы – это некогерентные частицы карбида титана с параметром решетки $a=4,325 \text{ \AA}$.

Холодная деформация прокаткой при комнатной температуре приводит к развитию в приповерхностных слоях мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, интенсивность которого зависит от состава стали и степени обжатия. Так, в мессбауэровских спектрах рассеяния деформированных образцов стали 12X18H10T уже на ранних стадиях деформации дополнительно к одиночной линии γ -фазы, характеризующий спектр этой стали до прокатки, появляются линии α -фазы, вызванные протеканием $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода при пластической деформации (рис. 4.27).

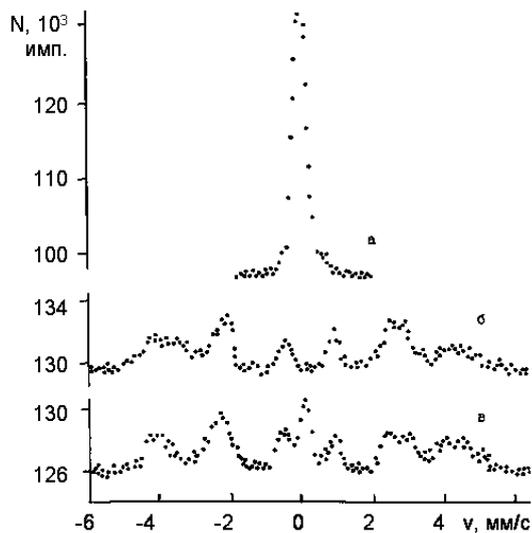


Рис. 4.27. Спектры рассеяния стали 12X18H10T: а) после отжига, б) после деформации ($\eta=20\%$), в) после деформации ($\eta=80\%$) и отжига при 893 К в течение 1 ч

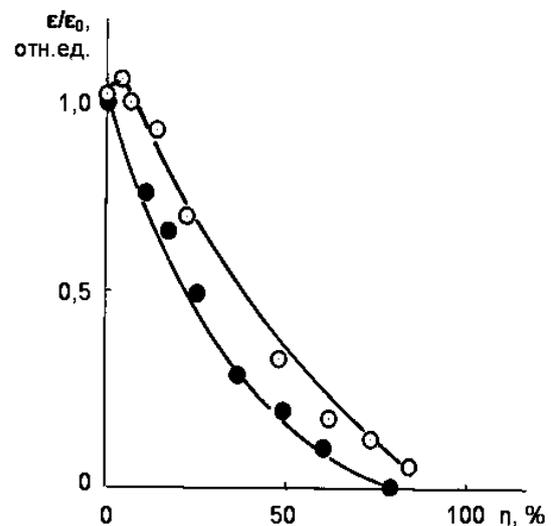


Рис. 4.28. Зависимость относительного содержания γ -фазы в слое толщиной 0,1 мкм от степени обжатия η при прокатке стали 12X18H10T в необлученном (●) и облученном (○) состоянии. Погрешность в пределах контура экспериментальной точки

После проведения отжигов (аустенизирующего и комбинированного) в исследуемой стали происходит обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение при указанных температурах и формируется текстура обратного фазового превращения, о чем свидетельствует восстановление параметров спектра γ -фазы (рис. 4.27 в). Последующие отжиги так же приводили к восстановлению спектра γ -фазы. Модифицирование базовых сталей добавками РЗМ по данным мессбауэровского и рентгеноструктурного анализов не приводит к существенному изменению их фазового состояния. Основной фазой, по-прежнему, является аустенит. Для модифицированной стали 12Х18Н10Т текстура прокатки сохраняется, но линии аустенита уширены, что указывает на искажение решетки аустенита при модифицировании добавками РЗМ.

Экспериментальные исследования поверхностных слоев различной глубины аустенитной коррозионно-стойкой стали 12Х18Н10Т и модифицированного добавками РЗМ аналога показали, что ход и интенсивность протекания $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения существенно зависят от внешних воздействий: пластической деформации, термической обработки, сварки, коррозии. Более того, было показано, что и в исходном состоянии поставки в образцах стали наблюдается неоднородность структурно-фазового состояния в поверхностных слоях глубиной до 20 мкм. Возможно, это связано с общей тенденцией повышения содержания легирующих элементов в поверхностном слое в сталях класса 18–10, выплавляемых с добавками лома металлов, за счет их сегрегации, в частности меди. Поэтому при создании ответственных узлов ускорительной и криогенной техники желателен входной контроль фазового состава и структурно-фазового состояния поверхности поставляемого проката сталей. Важным результатом, полученным в работе [38], является обнаружение ускорения $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при модифицировании исходной стали.

Кроме того, модифицирование приводит к дополнительному фазовому расслоению магнитной α -фазы. ТМО может сгладить различия в структуре и текстуре стали, вносимые при модифицировании, сохранив основные

преимущества дополнительно легированных сталей в условиях облучения и коррозии. При этом следует иметь в виду, что полученные экспериментальные результаты для модифицирования сталей согласуются с основными особенностями поведения химически активных добавок (к которым относятся и РЗМ) в сталях. Так, растворимость элемента-модификатора и его химическая активность способствуют перераспределению других примесей в твердом растворе. Далее степень однородности распределения элемента-модификатора зависит от времени взаимодействия с дефектами, что может приводить и к сегрегации на дефектах. Таким образом, может возникать сегрегация атомов модифицирующего элемента на границах зерен, межфазных границах и внешней поверхности. Кроме того, модифицирование сталей приводит к выделению вторых фаз, содержащих атомы добавки и компонент сплава, включая вредные примеси. Выделение этих фаз происходит в основном по границам в результате специально подобранной ТМО сталей. Сегрегация примесей фаз может существенно изменить ход фазовых превращений, дисперсность частиц вторых фаз, что и наблюдается в нашем случае.

Облучение ионами Fe^{4+} участка фольги поверхности стали X18H10T проводили на ускорителе тяжелых ионов при комнатной температуре ($\Phi=4 \cdot 10^{16}$; $1 \cdot 10^{17}$; $1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Облучение приводит к обратному $\alpha \rightarrow \gamma$ превращению, что проявляется в исчезновении линий α -фазы. Эти процессы вызваны как радиационным отжигом, так и введением дефектов, о чем свидетельствует также уширение линии γ -фазы.

Известно, что реакторное облучение нейтронами сопровождается облучением γ -квантами. В активных зонах реакторов поток γ -излучения с энергией более 0,2 МэВ составляет $10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что приводит к радиационному γ -отжигу. При этом соответственно изменяются и свойства облучаемого материала. Эффект радиационного отжига определяется величиной плотности потока γ -излучения, и в количественном отношении эффективность воздействия γ -излучения достаточно велика. Кроме того,

интенсивное γ -облучение сталей может быть использовано для имитации эффектов облучения, воздействующего на конструкционные материалы ядерных реакторов, ускорителей, накопительных колец и плазменных установок.

Наряду с массивными образцами (пластины) изучали кинетику образования мартенсита при деформации отожженных фольг толщиной ~ 50 мкм. Для тонких фольг проявляется специфическая особенность при деформировании, по-видимому, играющая важную роль при прокатке тонкой ленты. Холодная пластическая деформация приводит к частичному мартенситному $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, зависящему от содержания никеля в сталях. Кинетика $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения зависит от степени холодной пластической деформации, размера зерна отожженного аустенита в исходном состоянии. В крупнозернистом аустените зародыши феррита образуются на границах двойников отжига и имеют пластинчатую форму. После больших степеней деформации феррит имеет глобулярную форму. Деформация мелкозернистого аустенита ведет к образованию глобулярного феррита по границам аустенитных зерен. Уменьшение размера зерна аустенита ускоряет $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, к этому же приводит и увеличение степени предварительной деформации аустенита.

Аустенитные коррозионностойкие стали могут обладать различным уровнем пластической деформации на разных участках деталей после ТМО. Особенно большую плотность дислокаций и других дефектов следует ожидать в тонком приповерхностном слое (до 1 мкм). Соответственно, будут наблюдаться отличия в поведении этого слоя от объема материала при облучении. Совместное влияние пластической деформации и облучения на поверхность стали приводит к изменению локального окружения ядер железа в приповерхностном слое и, возможно, обратному $\alpha \rightarrow \gamma$ превращению. В отличие от приповерхностного слоя толщиной $\sim 0,1$ мкм, в котором облучение приводит

к увеличению содержания γ -фазы в более толстом приповерхностном слое (до 3 мкм) преобладает скорее уменьшение количества γ -фазы.

Гамма-облучение отожженного образца стали 08X16H11M3B приводит к существенным изменениям его структурно-фазового состояния. Облучение γ -квантами приводит к изменению интенсивности рефлексов, что, очевидно, связано с характером изменения текстурированности образца при увеличении обжата и последующего радиационного воздействия. Текстура может оказывать существенное влияние на энергосиловые параметры пластической деформации и изменять влияние радиационного воздействия. На примере стали 12X18H10T рассмотрим воздействие γ -облучения на структуру и фазовый состав тонкого поверхностного слоя толщиной до 0,1 мкм (рис. 4.28). Основной фазой до облучения является аустенит, количество которого неодинаково на различных участках зависимости относительного содержания γ -фазы от степени обжата η . Облучение γ -квантами приводит к увеличению количества аустенита в приповерхностном слое, о чем свидетельствует соответствующее изменение интенсивности линии γ -фазы, которое после облучения достигает характерного для отожженного материала значения. Интенсивность и ширина линии γ -фазы при воздействии γ -облучения не претерпевают изменений. К уже отмеченному эффекту упорядочения под влиянием γ -облучения добавляются эффект увеличения диффузии компонентов сплавов. Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты невозможно объяснить увеличением концентрации точечных радиационных дефектов. Возможно, наличие локализованных состояний [40] приводит к образованию скоплений дефектов и их аннигиляции, ведущей к радиационному отжигу сильнодеформированных поверхностных слоев (толщиной 0,1 мкм) исследованных аустенитных сталей. Аналогичные изменения структуры и фазового состава поверхностного слоя получены и при анализе данных о влиянии γ -облучения ($E=1,25$ МэВ) на модифицированные стали и сварные соединения [41].

§ 4.3. Влияние ионной и лазерной обработки на поверхность сталей

Большинство лазерных технологических процессов связано с нагревом, плавлением и испарением вещества. Среди методов обработки материалов лазерным излучением выделяется поверхностное упрочнение лучом лазера. При этом твердость повышается на 15–20% по сравнению с известными методами термообработки. Методы лазерной обработки зависят от плотности излучения лазера и времени его воздействия.

Облучение металлических материалов концентрированными потоками энергии, а также неметаллическими и металлическими ионами в широком диапазоне энергий в последнее время широко используется для придания сплавам повышенного уровня эксплуатационных свойств. Однако механизм влияния облучения, в частности ионами азота, титана, на свойства сплавов во многих случаях не установлен, что в определенной степени связано с отсутствием данных по влиянию облучения на изменение химического состава и свойства сталей и сплавов [3–9]. Тем не менее, применение ионных пучков для обработки и модифицирования поверхности изделий непрерывно расширяется. Это обусловлено разработкой новых технологических процессов с возможностью управления энергетическими и временными характеристиками концентрированных потоков энергии.

Импульсное лазерное облучение поверхности карбонильного железа и сталей в воздушной атмосфере при комнатной температуре не приводит к окислению поверхности за счет использования импульсов длительностью от 30 до 50 нс. Также не наблюдается изменения веса образцов (использовались весы типа АДВ-200, точность 0,1 мг), что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности образцов. Наблюдается оплавление поверхности. По мессбауеровским данным облучение железа и сталей приводит к образованию в приповерхностном слое исходного ферромагнитного материала парамагнитной фазы, количество которой зависит от содержания углерода в материале. Энергия лазерного излучения поглощается в скин-слое облучаемого

вещества пленки и практически мгновенно (за время порядка 10^{-11}) передается решетке поглощающего материала. Материал, поглотивший излучение, быстро, за время порядка 1 нс, нагревается до температуры плавления. Остывание материала сопровождается движением фронта отвердевания с характерными скоростями 10 м/с от границы раздела жидкость–твердое тело к поверхности. Это движение и «замораживает» концентрационное распределение легирующих атомов в поверхностном слое металлической матрицы. Необходимо отметить, что представленная здесь упрощенная модель не учитывает такие эффекты, возникающие при лазерном воздействии, как испарение, поглощение лазерного излучения в паре, плазмообразование, взаимодействие пара (плазмы) с расплавленным слоем матрицы.

По данным МСКЭ в поверхностном слое альфа-железа глубиной до 0,1 мкм после лазерного облучения образовалась аустенитная γ -фаза (рис. 4.29, 4.30). Основной структурной составляющей деформированных образцов стали 20 является феррит.

Облучение ионами азота поверхности сталей, в частности стали 20 (рис. 4.31, 4.32), приводит к формированию достаточно большого количества парамагнитной фазы нитрида железа состава Fe_xN ($2 < x < 3$). Эта фаза термически стабильна до температур свыше $400^\circ C$. С другой стороны, при стимулированной ионами Ag имплантации ионов N в диапазоне $140^\circ C \leq T \leq 420^\circ C$ наблюдались следующие фазовые превращения $\epsilon-Fe_2N \rightarrow \epsilon-Fe_{2+x}N + \epsilon-Fe_{3,2}N$ и $\epsilon-Fe_{3,2}N + \gamma'-Fe_4N$ фазу [5].

Облучение потоком ионов титана приводит к формированию интерметаллида железо-титан (рис. 4.33, 4.34). На рис. 4.33, 4.34 приведены спектры стали 20 до и после облучения ионами титана. Толщина сформированного слоя Ti составляла 100 \AA . Этим объясняется слабая интенсивность дублетного спектра рассеяния, расположенного вблизи нуля скоростей (рис. 4.34), образовавшейся парамагнитной фазы на поверхности стали после кратковременного облучения пучком. Таким образом, импульсное

лазерное воздействие эффективно модифицирует поверхностные слои сплавов на основе железа и позволяет при совместном лазерном и ионном облучении поверхности стали регулировать относительное содержание альфа и гамма-фаз.

Приведенные на рис. 4.32 и 4.34 спектры отражают процесс формирования в ферромагнитной матрице парамагнитных фаз, которые в соответствии с диаграммами состояния систем железо–азот и железо–титан не могут образовываться в областях «железных» углов диаграмм состояния.

Обнаруженное противоречие можно попытаться объяснить, предположив, что в состав парамагнитной фазы, образующейся при внедрении атомов азота и титана в поверхностный слой, кроме сформировавшихся указанных фаз за счет повышенного содержания внедренных ионов, входит также γ -фаза (например, азотного аустенита), образующаяся при быстром остывании нагретого до высоких температур поверхностного слоя.

Это подтверждается приведенными выше данными по лазерному импульсному облучению поверхности карбонильного α -железа (рис. 4.29, 4.30). Можно заметить, что содержание парамагнитной фазы, образующейся после облучения азотом и титаном, коррелирует с различным положением центра температурного диапазона существования γ -фазы на приведенных диаграммах состояния (600 и 1150⁰С соответственно) (рис. 4.35, 4.36).

Это значит, что при одинаковом энергетическом вкладе в процессе внедрения ионов азота и титана γ -фаза в поверхностном слое образуется в большем количестве при облучении азотом. Не следует исключать и возможность образования карбида титана. Таким образом, результаты облучения азотом поверхностного слоя стали 20 и обработки пучком ионов Ti с формированием слоя Ti толщиной 100 Å можно объяснить с учетом температурных диапазонов формирования γ -фазы.

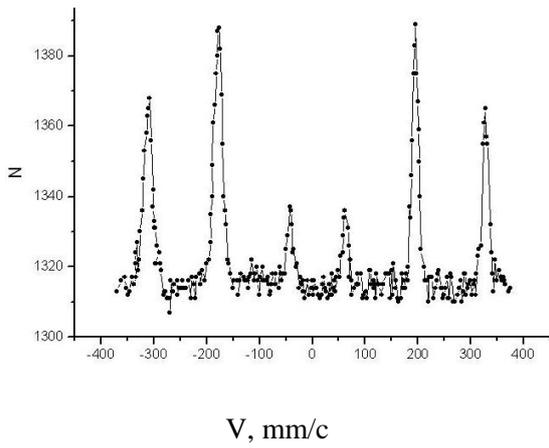


Рис. 4.29. Спектр МСКЭ поверхности необлученного карбонильного α -железа

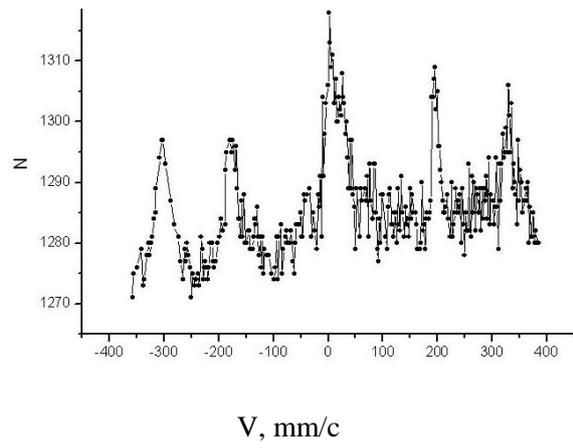


Рис. 4.30. Спектр МСКЭ облученной импульсом лазера поверхности карбонильного α -железа

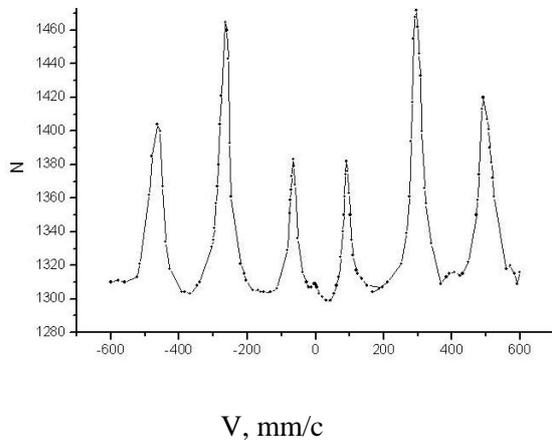


Рис. 4.31. Спектр необлученной поверхности стали 20

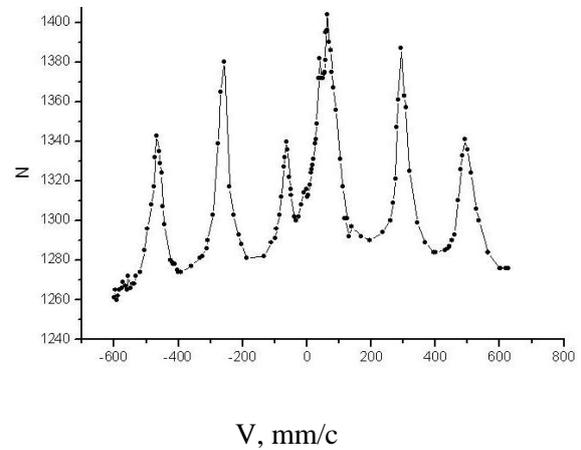


Рис. 4.32. Спектр стали 20 после облучение ионами азота

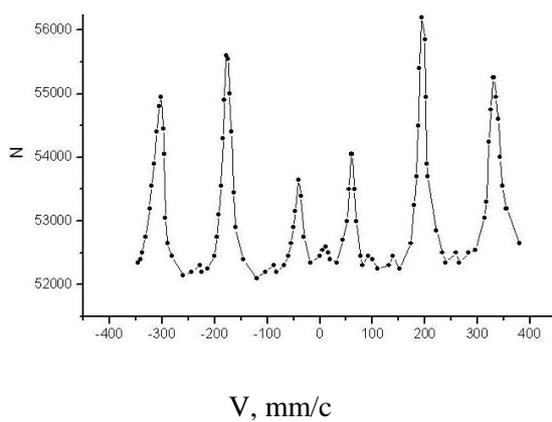


Рис. 4.33. Спектр необлученной поверхности стали 20

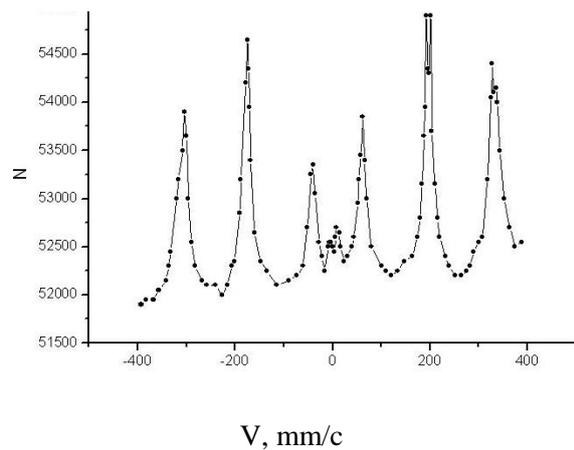


Рис. 4.34. Спектр стали 20 обработанной пучком ионов Ti. Слой Ti толщиной 100\AA

Эти данные согласуются с расчетами профилей распределения атомов отдачи железа, ионов азота и титана, проведенными с использованием программы «SRIM-2006» при помощи функции «TRIM Calculation» (рис. 4.37–4.40). Полученные данные о профилях распределений атомов отдачи железа и внедренных ионов азота (рис. 4.37, 4.38) и титана (рис. 4.39, 4.40) свидетельствуют о смещении примерно на 100 Å профилей внедренных ионов вглубь мишени по сравнению с профилями атомов отдачи железной матрицы. Следует отметить, что глубина проникновения ионов азота значительно больше, чем ионов титана, что удовлетворительно коррелирует с большей эффективностью формирования γ -фазы при облучении поверхности стали ионами азота (сравним рис. 4.32, 4.34). При увеличении энергии ионов азота пики распределения атомов отдачи железа и ионов азота одновременно смещаются внутрь мишени α -Fe. Аналогичный эффект наблюдается и в случае ионов титана – профили распределения атомов отдачи железа и ионов титана также смещаются внутрь мишени α -Fe. Однако облучение ионами титана приводит к меньшему относительному смещению профилей атомов отдачи железа и внедренных ионов титана. Введение углерода 0,2% C в поверхностный слой практически не сказывается на расчетных профилях распределения атомов отдачи и ионов титана.

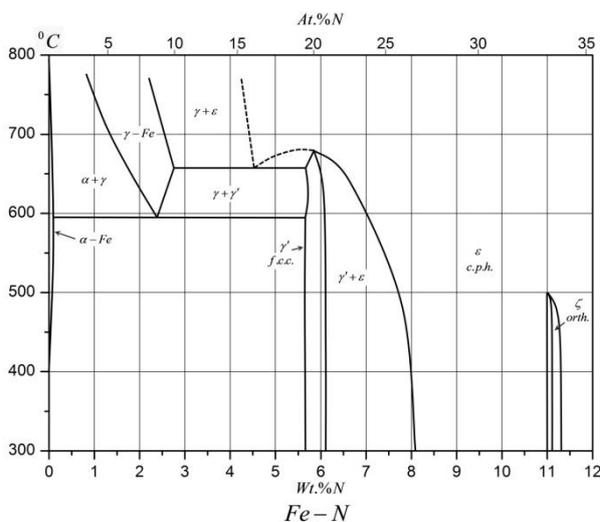


Рис. 4.35. Диаграмма состояния системы железо–азот

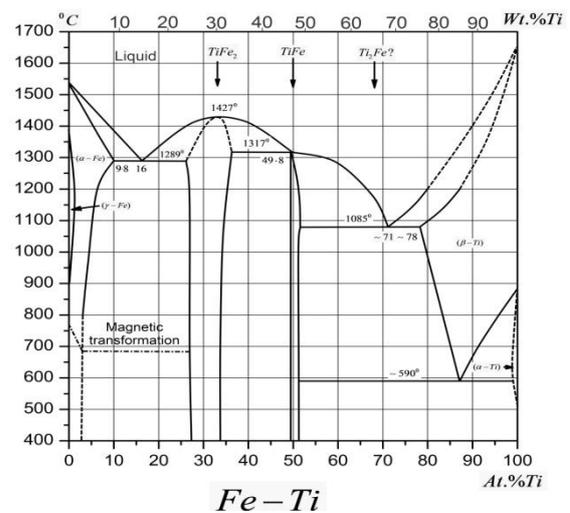


Рис. 4.36. Диаграмма состояния системы железо–титан

Кроме того, с использованием программы «SRIM-2006» рассчитывались профили распределения вакансий и смещений в поверхностном слое образцов. Таким образом, при анализе лазерного и ионного воздействия в связи с образованием при облучении парамагнитных фаз сложного состава возникает задача исследования влияния азота и титана, лазерного импульсного воздействия на структуру аустенитных материалов и их поверхность. К таким материалам относятся широко распространенные аустенитные коррозионностойкие стали с пониженным содержанием углерода (0,06–0,12% С). Основным фактором, ограничивающим использование аустенитных коррозионностойких сталей, как конструкционных материалов для быстрых реакторов и реакторов 4- и 5-го поколений является радиационное распухание [9]. Необходимая стойкость аустенитных сталей к распуханию достигается соответствующим легированием и термомеханической обработкой. Радиационное распухание многокомпонентных сталей является результатом сложных структурно-фазовых превращений при облучении. Радиационную стойкость можно попытаться повысить путем увеличения стабильности мультимасштабной структуры сталей – твердый раствор, дислокационная структура, система выделений вторичных фаз, границы зерен.

Среди радиационных процессов выделяется радиационно-стимулированная сегрегация, которая приводит к неоднородности твердого раствора и формированию выделений. Поэтому повышения радиационной стойкости сталей можно достичь путем создания системы стабильных мелкодисперсных выделений [9]. Локальное изменение состава, обусловленное радиационно-стимулированной сегрегацией, приводит к формированию выделений различных типов, среди которых следует обратить внимание на выделения, подавляющие распухание в результате ускоренной рекомбинации точечных дефектов на поверхности раздела выделение–матрица. Это карбиды МС (в основном TiC, NbC, VC), фосфиды Fe₂P или Ni₃Ti.

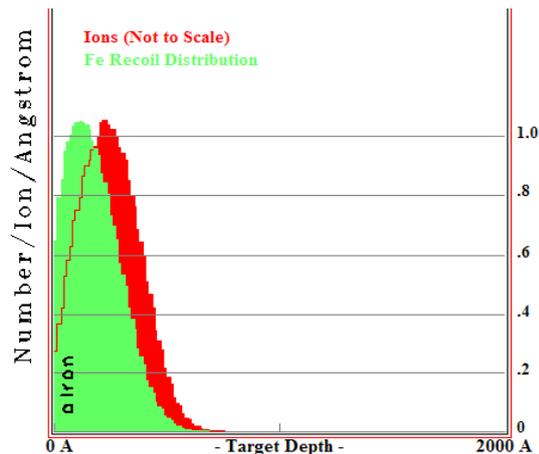


Рис. 4.37. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов азота с $E=20$ кэВ (справа) в α -железе

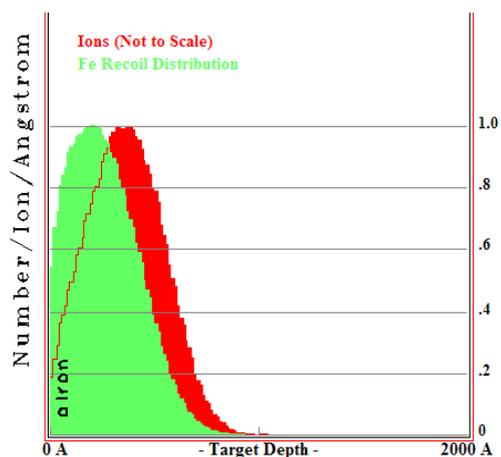


Рис. 4.38. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов азота с $E=30$ кэВ (справа) в α -железе

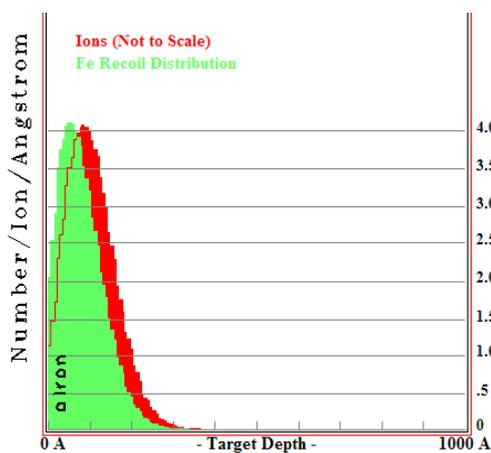


Рис. 4.39. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов титана с $E=22$ кэВ (справа) в α -железе

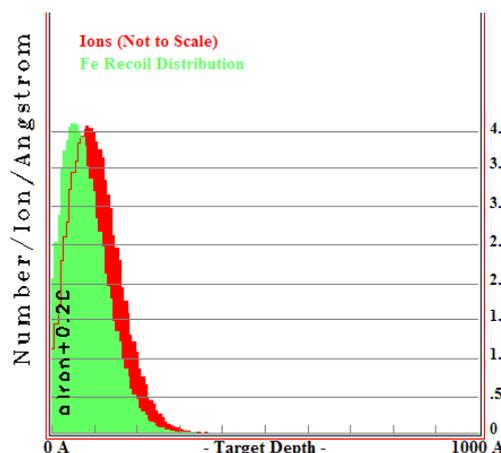


Рис. 4.40. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов титана с $E=22$ кэВ (справа) в мишени (α -железо + 0,2% углерода)

Так как сочетание и оптимизация процессов лазерной и ионной обработки (ионами азота и титана) для формирования комплексных поверхностных слоев, например, $(FeTi)N$, может приводить к значительной модификации поверхности сталей, как и в случае электронного [10] или γ -облучения сталей, то учитывая состав приведенных фаз с титаном и азотом, в данной работе проведено исследование микроструктуры стали X18H10T, дополнительно легированной наночастицами нитрида титана.

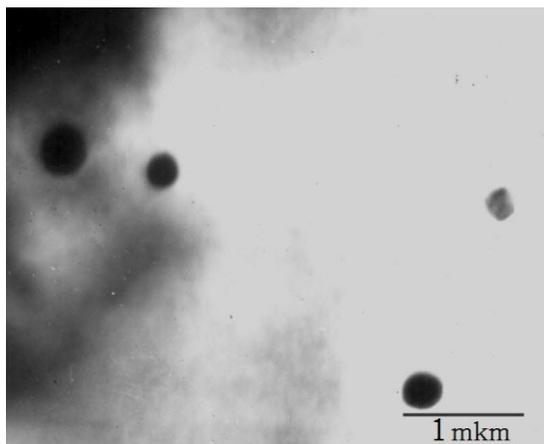


Рис. 4.41. Микрофотография исходного сплава X18H10T

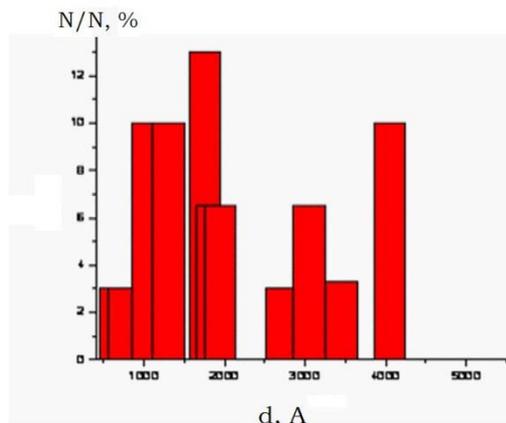


Рис. 4.42. Распределение включений по размерам в X18H10T

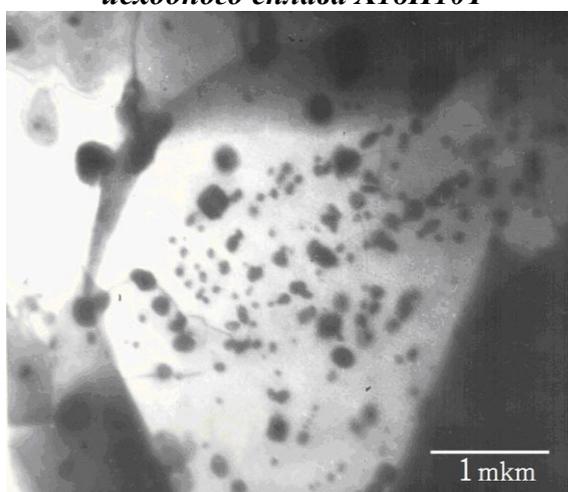


Рис. 4.43. Микрофотография сплава X18H10T+0,04%TiN

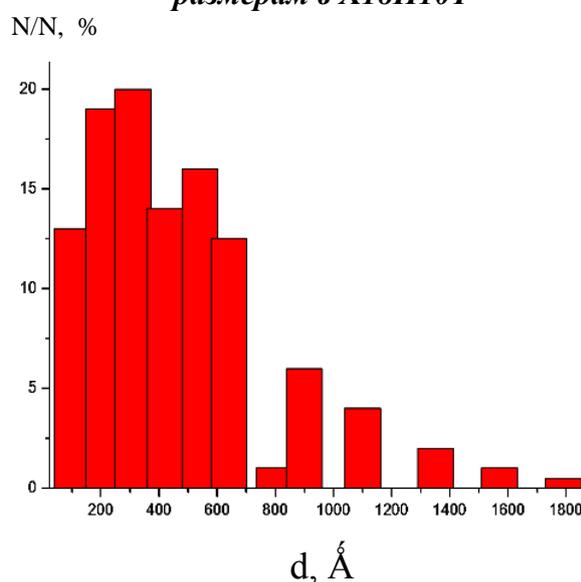


Рис. 4.44. Распределение включений в X18H10T+0,04%TiN

На рис. 4.41–4.44 приведены микрофотографии исходной и легированной частицами нитрида титана стали X18H10T, и распределение частиц включений (в основном карбида титана) по размерам. Легирование наночастицами нитрида титана приводит к сдвигу центра распределения в область средних значений около 30 нм по сравнению с исходным, превышающим 100 нм. При этом изменяется также форма распределения частиц по размерам (рис. 4.42, 4.44), приближаясь к нормальному распределению.

Лазерное импульсное облучение поверхности стали X18H10T приводит к значительному изменению структуры поверхности. Кроме образования отмеченных выше волнообразных структур сложной формы, происходит переориентация частиц включений вторых фаз в поверхностном слое, увеличение размеров зерен, изменение их формы. Размер зерен в центре облученного пятна (рис. 4.46) возрастает на некоторых участках поверхности до 40 мкм. Зерна в основном имеют форму близкую к равноосной. Наблюдаются поры и крупные включения.

На границе облученного пятна (рис. 4.45 сверху) и необлученной части поверхности (рис. 4.45 внизу) наблюдаются включения игольчатой формы, направленные по градиенту температуры при действии лазерного импульса.

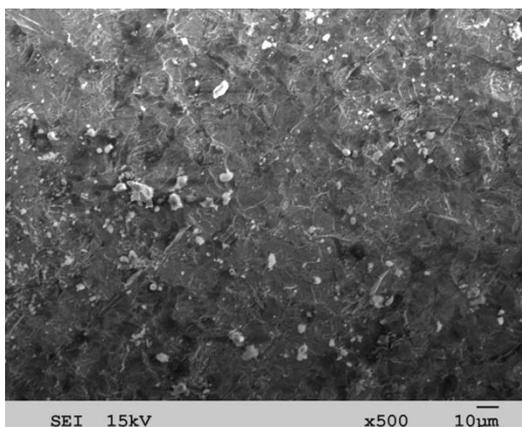


Рис. 4.45. Участок X18H10T на границе облученного пятна (вверху) и необлученной части поверхности (внизу)

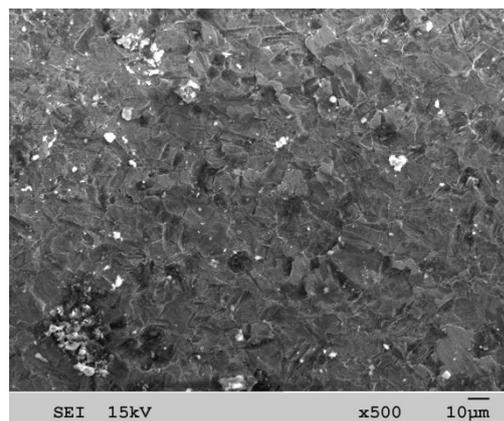


Рис. 4.46. Центр облученного лазером пятна на поверхности стали X18H10T

§ 4.4. Мессбауэровское исследование сварных швов сталей 06X16H15M3Б и 12X18H10T

Структурно-фазовое состояние аустенитных коррозионно-стойких сталей и его изменения при легировании и деформации во многом определяют эксплуатационные свойства изделий и конструкций в условиях воздействия

термических, механических, радиационных нагрузок, а также коррозионно-активных сред. Кроме того, установлено, что сварные соединения, полученные дуговой сваркой с газовой защитой, обладают высокой пластичностью, ударной вязкостью, прочностью по сравнению с соединениями, сваренными под флюсом. Это связано с повышенным содержанием феррита в шве при сварке с газовой защитой. Подобное увеличение содержания феррита в шве пытались достигнуть путем приложения растягивающих напряжений в процессе сварки.

Сварка коррозионнотойких сталей и сплавов, как правило, повышает чувствительность к коррозии за счет создания гетерогенной структуры и неоднородности состава шва [41–43]. Сварку пластин производили как аргонодуговым методом с использованием неплавящегося электрода при сквозном проплавлении пластины в ламинарном потоке аргона, так и электронно-лучевым методом в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

При сварке плавлением в защитных средах большое значение имеют окислительно-восстановительные процессы, протекающие в результате взаимодействия жидкого металла с защитной средой. Следствием указанных процессов является образование не только определенного количества оксидных и шлаковых включений на поверхности материала, но и изменение состава приповерхностных слоев металла сварного шва (СШ) и зоны термического влияния (ЗТВ), по сравнению с исходным структурно-фазовым состоянием перед сваркой.

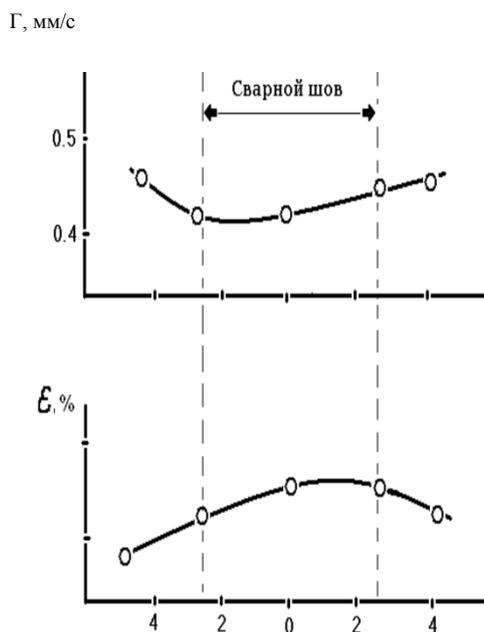
По мере удаления от шва по обе стороны относительная величина эффекта резонансного рассеяния $\varepsilon/\varepsilon_0$ (ε_0 – величина резонансного рассеяния металла пластины перед сваркой) достигала максимального значения на удалении 8–10 мм от центра шва (рис. 4.47). При исследовании исходных сталей после аргонно-дуговой сварки было обнаружено, что приповерхностный слой обеднен аустенитом, причем наиболее сильно это выражается в СШ и менее – в ЗТВ. По мере удаления приповерхностных слоев послойным травлением содержание аустенита возрастает и на глубине 50–70 мкм и более достигает

постоянной величины. Полученные из спектров МСКЭ зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от толщины d снятого слоя для внешней и обратной стороны шва, а также материала ЗТВ изображены на рис. 4.48 а. Кристаллизация металла СШ происходит в термодинамически неравновесных условиях, а ЗТВ подвергается температурному воздействию, интенсивность которого уменьшается по мере удаления от шва. В целом это приводит к структурной неоднородности металла, появлению градиента механических напряжений, а также к фазовой и химической неоднородности. Наиболее сильно выраженную неоднородность можно ожидать в приповерхностном слое, поскольку этот слой охлаждается наиболее быстро и вследствие влияния свободной поверхности на γ - α переход и сегрегацию примесей.

При изучении воздействия принудительной деформации металла СШ и ЗТВ на их фазовую неоднородность образцы готовили по двум схемам: 1) без приложения принудительной деформации, в состоянии свободной усадки; 2) с принудительной деформацией вдоль оси шва со скоростью растяжения 12–14 мм/мин. Для сравнения получаемых результатов сталь 12Х18Н10Т в образцах сварки с наложением принудительной деформации растягивали с такой же скоростью, несмотря на то, что 12–13 мм/мин значительно меньше критической скорости деформации 28–30 мм/мин для стали 12Х18Н10Т. Сопоставление результатов послойного анализа пластин до сварки, спектров поглощения и рассеяния на фольгах, полученных прокаткой при комнатной температуре, с показанными на рис. 4.48, 4.49 зависимостями, приводит к выводу, что обнаруженная фазовая неоднородность по глубине до 100 мкм присуща только металлу СШ и ЗТВ. Для стали 12Х18Н10Т характер зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0$ от d в основном подобен приведенным на рис. 4.48. Для пластины, растягиваемой при сварке, величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ выходят на стационарное значение при $d=5$ мкм.

Можно назвать несколько причин, приводящих к концентрационной неоднородности аустенита в приповерхностном слое сталей при сварке. В

приповерхностном слое толщиной $20-30 \text{ мкм} > d > 0,3 \text{ мкм}$ под влиянием свободной поверхности может происходить мартенситное превращение.



l, мм

Рис. 4.47. Зависимость величины резонансного рассеяния ε и полуширины Γ спектров рассеяния различных участков сварного шва

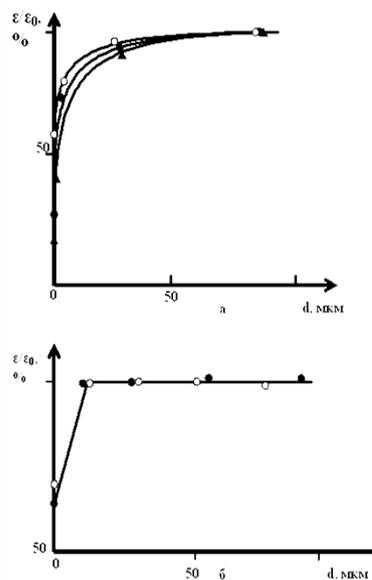


Рис. 4.48. Зависимости содержания аустенита в материале СШ от глубины для стали 06X16H15M3B.

● – плоская сторона СШ,

▲ – выпуклая сторона СШ, ○ – ЗТВ.

а) СШ выполнен без принудительной деформации; б) СШ выполнен с принудительной

деформацией со скоростью $v=14,4 \text{ мм/мин}$

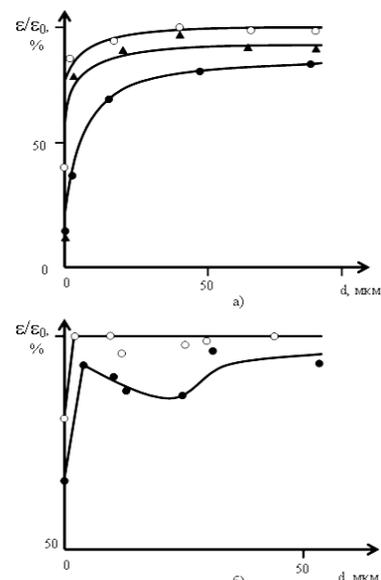


Рис. 4.49. Зависимости содержания аустенита в материале СШ от глубины для стали 12X18H10T.

● – плоская сторона СШ;

▲ – выпуклая сторона СШ;

○ – ЗТВ.

а) СШ выполнен без принудительной деформации;

б) СШ выполнен с принудительной деформацией со скоростью $v=15 \text{ мм/мин}$

Кроме этого, на интенсивность спектра аустенита могут влиять неметаллические включения. Сжатие концентрационных зависимостей аустенита по глубине под воздействием растягивающего усилия при сварке позволяет заключить, что, хотя неметаллические включения, количества которых должно уменьшаться с ростом d , могут ослаблять спектр аустенита, тем не менее, содержание аустенита зависит от уровня механических напряжений. Таким образом, показано, что фазовая неоднородность СШ и ЗТВ стали простирается на заметную глубину (до 50 мкм), что может сказаться на склонности СШ и ЗТВ к образованию трещин. Применяемый для оценки склонности к трещинообразованию метод наложения растягивающих напряжений при сварке приводит к перераспределению содержания аустенита в приповерхностном слое.

§ 4.5. Исследование коррозии сталей X18H10T и ЭИ-847 в нитрине и жидком натрии

Коррозионная стойкость в нитрине N_2O_4 нержавеющей сталей интенсивно изучается в связи с разработкой высокоэффективных ядерных энергетических установок с диссоциированным теплоносителем [42, 43]. Рассмотрим результаты исследования методом МСКЭ на ядрах ^{57}Fe поверхностного слоя образцов сталей X18H10T и ЭИ-847 при коррозии в N_2O_4 . Спектры сталей в исходном состоянии (до окисления), а также при температурах окисления в диапазоне 150–400 $^{\circ}C$ представлены одиночной линией аустенита. При повышении температуры до 650 $^{\circ}C$, наряду с линиями аустенита, появились линии гематита Fe_2O_3 , при этом интенсивность линий гематита для стали ЭИ-847 больше. На рис. 4.50 для разных температур коррозии представлены величины отношений резонансного рассеяния для стали X18H10T, окисленной и в исходном состоянии $\varepsilon/\varepsilon_{исх.}$. Это отношение характеризует относительное содержание аустенитной и окисной железосодержащих фаз в приповерхностном слое. При низкотемпературной коррозии наблюдается

ослабление линии аустенита, не сопровождающееся появлением линий других железосодержащих фаз и указывающее на то, что образуется поверхностный слой, не содержащий в заметном количестве железо. Из всех компонентов стали при формировании обедненного железом слоя наиболее значительный вклад дает хром. Более высокое содержание гематита в приповерхностном слое стали ЭИ-847 при $T=650^{\circ}\text{C}$, по сравнению с приповерхностным слоем стали X18H10T (в 2,1 и 1,2 раза соответственно для 5 и 10 часов окисления), также можно связать с меньшим содержанием хрома в стали ЭИ-847 (рис. 4.51).

Резкое изменение зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_{\text{исх}}$ аустенита при $T=650^{\circ}\text{C}$ соответствует появлению в заметном количестве кислорода при термическом разложении NO_2 в диапазоне температур $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Величина ослабления линии аустенита позволяет по порядку величины оценить толщину окисной пленки. При окислении стали OX16H5M3B в нитрине в течение 30 часов на границе раздела сталь-окисел наиболее сильно изменилось содержание Cr и Ni, при некотором снижении содержания железа. Толщина пленки на поверхности сталей изменяется примерно от 30 \AA ($T=250^{\circ}\text{C}$) до 100 \AA ($T=400^{\circ}\text{C}$), если использовать при оценке линейный коэффициент ослабления электронов для Fe. Толщины $30\text{--}100 \text{ \AA}$ соответствуют случаю образования на поверхности стали слоя Cr. Но эти величины примерно в 1,4 раза занижены, если ослабление линии аустенита связано с Cr_2O_3 .

Мессбауэровский спектр рассеяния образца стали ЭИ-847, окисленной в нитрине при 400°C и давлении 160 атм. в течение 360 часов, представлен линиями гематита, причем все их положения совпали с положениями линий Fe_2O_3 для ранних стадий коррозии. Рассмотрим случай окисления при 600°C . Окисная плёнка имеет трёхслойную структуру. Прилегающий к металлу слой состоит из хромита железа FeCr_2O_4 . Поверхностный слой состоит из железосодержащих оксидов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 с небольшим количеством никеля в виде примеси, и оксида хрома Cr_2O_3 , или, возможно, хромита железа FeCr_2O_4 , растворенного в Fe_3O_4 . Содержание оксида хрома увеличивается в глубину

окисной плёнки и имеет максимум 13% на глубине 4 мкм. Между этими двумя слоями располагается область, которая характеризуется небольшим уменьшением содержания хрома и увеличением содержания никеля и молибдена. По-видимому, здесь образуется некоторая шпинельная структура. В пользу того, что основной защитный слой на границе окисел–металл состоит из Fe_3O_4 свидетельствует тот факт, что отношение содержаний $\text{Cr}/\text{Fe} \approx 2$. Установлено, что примыкающая к границе окисел–металл зона матрицы обеднена хромом (10–11%), а содержание Ni и Mo возрастает до 22 и 7% соответственно (рис. 4.52). Рассмотрим результаты, касающиеся окисной плёнки, образовавшейся при 750°C . Здесь можно выделить четыре слоя. Поверхностный слой состоит, как и в предыдущем случае, из растворов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и Cr_2O_3 или FeCr_2O_4 . Затем содержание хрома падает от 20 до 10%, а содержание Ni и Mo увеличивается. Особенно значительно увеличение концентрации Mo: она увеличивается от 0 до 9% и имеет здесь максимум. Предположительно в этой зоне образовалась шпинель. Третий слой состоит из FeCr_2O_4 . Здесь, как и в первом образце, отношение концентраций хрома и железа ≈ 2 . Четвёртый слой представляет собой выделения FeCr_2O_4 в металлической матрице. Появление этого слоя может быть объяснено начавшимся процессом внутреннего окисления. Состав матрицы в этой и прилегающей к ней зоне обеднен хромом и обогащен никелем в несколько большей степени, чем в предыдущем случае, что может быть так же объяснено внутренним окислением преимущественно хрома.

Для определения фазового состава окисной плёнки был проведён послойный анализ с применением мессбауэровской методики. Результаты показали, что окисная плёнка образцов, окислявшихся при 600°C и 750°C , в основном состоит из Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и Cr_2O_3 . Вывод о том, что растворенным окислом хрома является Cr_2O_3 , а не FeCr_2O_4 , сделан на основании отсутствия в спектре линии хромита железа. Обнаружено различие в поверхностном слое окисла для исследовавшихся образцов. При окислении при температуре 600°C на поверхности находится почти чистый магнетит Fe_3O_4 . Поверхность же

образца, окисленного при 750°C , представляет собой либо смесь Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , либо тонкий слой Fe_2O_3 .

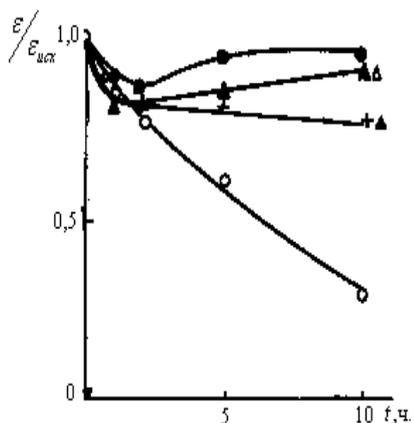


Рис. 4.50. Зависимость $\epsilon/\epsilon_{исх}$ для стали X18H10T от времени окисления

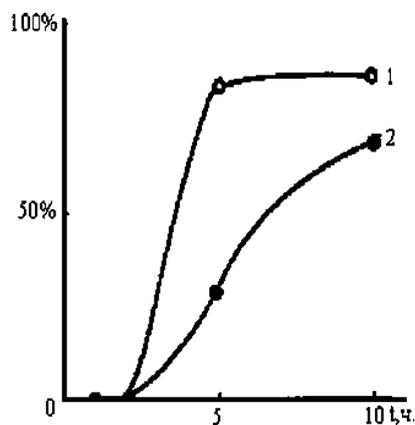


Рис. 4.51. Зависимость содержания Fe_2O_3 в приповерхностном слое стали от времени окисления: глубине слоя после окисления 1 - ЭИ-847, 2 - X18H10T

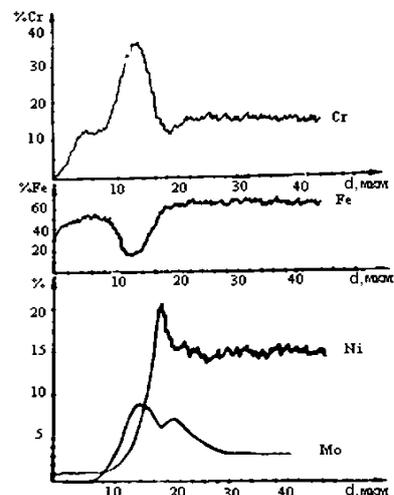


Рис. 4.52. Содержание Cr, Fe, Ni, Mo в окисной пленке стали ЭИ-847 по глубине слоя после окисления в нитрине

Исследование фазовых превращений в поверхностных слоях сталей 12X18H10T и 06X16H15M3Б при коррозии в жидком натрии обусловлен возросшим в последние годы интересом к жидкометаллическим средам, используемым в качестве теплоносителей в ядерных реакторах. При использовании для этих целей, в частности, натрия, лития, калия и их сплавов, а также свинца возникают проблемы изменения микроструктуры, состава и морфологии поверхности металлических конструкций. При взаимодействии хромоникелевых аустенитных коррозионностойких сталей с потоком жидкого щелочного металла – жидкометаллического теплоносителя – происходит изменение структуры и химического состава приповерхностного слоя стали за счет избирательного травления и вымывания компонентов стали, что приводит к структурно-фазовым превращениям (в том числе к $\gamma \rightarrow \alpha$

переходу) и пористости и ухудшает механические свойства поверхности стали [44–46]. Рассмотрим результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe методом МСКЭ изменения локального окружения атомов железа в приповерхностном слое толщиной $\sim 0,1$ мкм (1000 \AA) в сталях 12X18H10T и 06X16H15M3Б, подвергнутых коррозии в жидком натрии при 700°C в течение 5000 часов при скорости протекания натрия ≈ 1 м/с (рис. 4.53, 4.54).

Анализ мессбауэровских и рентгеновских данных показывает, что $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в стали 08X16H15M3Б происходит в более тонком слое, чем в стали 12X18H10T, что можно объяснить более высоким начальным содержанием никеля в стали 06X16H15M3Б и, как следствие, меньшей долей α -фазы, по сравнению со сталью 12X18H10T, при вымывании никеля натрием. Никель вымывается с большей скоростью, чем Cr и Fe. Появление вакансий в приповерхностном слое должно инициировать диффузионные процессы. Представляется, что формирующаяся в процессе коррозии локальная химическая неоднородность приповерхностного слоя является одной из главных причин взаимосвязанных процессов $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, развития пористости, зарождения и роста других фаз. Наличие широких групп локальных окружений ядер ^{57}Fe говорит о перераспределении атомов в ближайшем окружении атомов Fe как при прокатке, так и при коррозии, что приводит к неоднородности локального химического состава. Учитывая селективность вымывания никеля, для определения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe -N₁ (окружение Fe без примесей) и N₂ (окружение Fe с примесями) используем концентрационную зависимость среднего магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в сплавах Fe-Cr и получим среднее содержание хрома $X_1=10$ вес.% и $X_2=17$ вес.% в сталях 12X18H10T и 06X16H15M3Б соответственно. Обращает на себя внимание сохранение примерного содержания X_1 и X_2 для обеих сталей до и после коррозии. Видимо, если время экспозиции стали в Na достаточно велико для удаления основной части Ni из приповерхностного слоя,

то локальное окружение атомов железа в этом слое уже существенно не зависит от исходного химического состава стали.

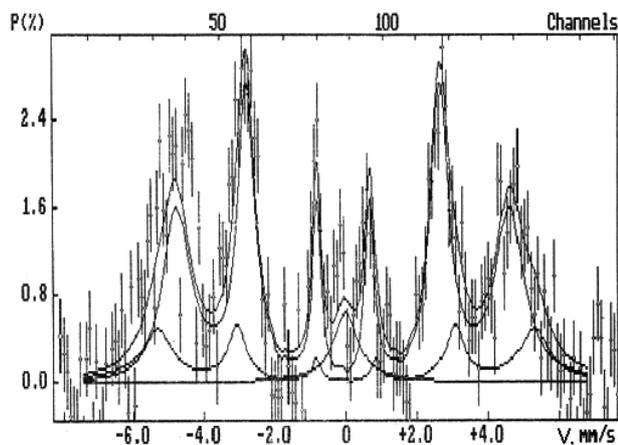


Рис. 4.53. МСКЭ спектр поверхности стали 12Х18Н10Т после коррозии в натрии

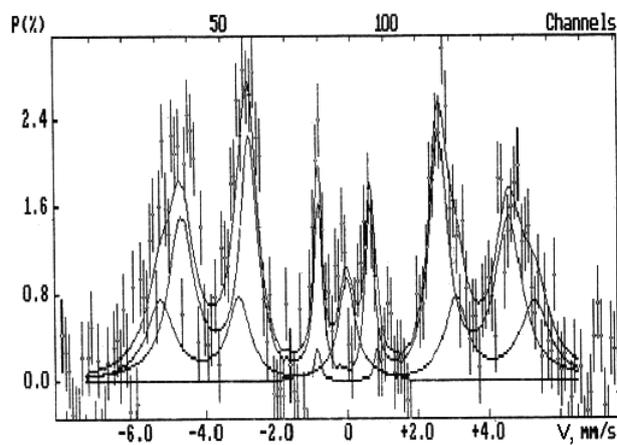


Рис. 4.54. МСКЭ спектр поверхности стали 08Х16Н15М3Б после коррозии в натрии

Замещение вакансий, образованных уходящими атомами Ni, атомами Fe и Cr энергетически выгодно из-за более сильной энергии связи пар Fe-Fe, Fe-Cr по сравнению с парами Fe-Ni, Ni-Ni. Можно сделать вывод, что $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в этих сталях при коррозии происходит вследствие образования химической неоднородности и механических напряжений. Диффузионное перераспределение элементов, приводящее к зарождению α -фазы, должно происходить и при пластической деформации. Химическая неоднородность, имеющая диффузионное происхождение, приведет при коррозии в жидких теплоносителях также к зарождению и росту других фаз, фаз Лавеса A_2B ($A=Fe, Cr, Ni; B=Mo, Ti, Nb$), упорядоченного твердого раствора Fe_xCr_y .

Как показано выше, деформация с обжатием до 80% при комнатной температуре приводит к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению только в стали 12Х18Н10Т, причём структура спектра α -фазы также указывает на два набора различных локальных окружений, но значение сверхтонкого магнитного поля $\bar{n} \approx 260$ кЭ. Увеличение

\bar{n} при коррозии, по сравнению с \bar{n} деформированной стали (290 и 260 кЭ соответственно), указывает на изменение локального окружения ядер ^{57}Fe в приповерхностном слое при коррозии не только вследствие ухода атомов никеля, но также и атомов хрома из первой координационной сферы атомов железа. Примесь Cr и Mo в α -Fe понижает \bar{n} на ядрах ^{57}Fe , а примесь Ni – увеличивает. Наличие широких групп локальных окружений ядер ^{57}Fe свидетельствует о перераспределении атомов в ближайшем окружении атомов Fe при коррозии, что приводит к неоднородности локального химического состава. Можно сделать вывод, что $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в этих сталях при коррозии происходит вследствие образования химической неоднородности и механических напряжений. Никель вымывается с большей скоростью, чем Cr и Fe. Появление вследствие этого вакансий в приповерхностном слое должно инициировать диффузионные процессы.

Литература

1. Benka O. Determination of impurity atoms in bulk material by proton-induced x rays / O. Benka, M. Geretschager, H. Paul // *Journal Applied Physics*. — 1976. — № 47. — P. 5090—5093.
2. Тихонов А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. — М. : Наука, 1986. — 356 с.
3. Dempster A. P. Maximum Likelihood from Incomplete Data via the EM Algorithm / A. P. Dempster, N. M. Laird, D. B. Rubin // *Journal of the Royal Statistical*. — 1977. — № 39. — P. 1—38.
4. Liew S. C. Application of an iterative maximum-likelihood algorithm in PIXE depth profiling of trace elements / S. C. Liew, K. K. Loh, S. M. Tang // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. — 1994. — В 85. — P. 499—502.
5. Кириченко В. Г. Ядерно-физическое металловедение сталей / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // *Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. — № 845. — Вип. 1/41. — 2009. — С. 39—61.
6. Письменецкий С. А. Микродозовая радиационная технология обработки инструмента / С. А. Письменецкий, В. Г. Кириченко // *Оборудование и инструмент*. — 2004. — № 6(52). — С. 12—14.
7. Кириченко В. Г. Структурно-фазовые превращения в аустенитных сталях при отжиге, деформации и гамма-облучении / В. Г. Кириченко, Д. В. Чмиль // *Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. — 2002. — № 574. — Вип. 4/20. — С. 89—92.
8. Изменение фазового состава и прочность железорудных окатышей из концентратов Лебединского ГОКа при восстановлении / [Зюбан О. П., Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Цвик Ж. Б., Чекин В. В.] // *Известия АН СССР. Сер. Металлы*. — 1987. — № 4. — С. 19—21.
9. Игрушин В. В. Защита металлизированных окатышей и армко-железа отходами производства диметилтерефталата / В. В. Игрушин, В. Г.

- Кириченко, В. В. Чекин // Защита металлов. — 1986. — Т. XXII. — С. 156—158.
10. Влияние добавок церия на распределение примесей в феррите серых чугунов / [Великодный А. И., Кириченко В. Г., Любченко А. П. и др.] // Известия АН СССР. Серия : Металлы. — 1977. — № 5. — С. 145—149.
 11. Исследование приповерхностных слоев фольги α -Fe после облучения ионами Fe^{4+} и изохронного отжига / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Машкаров Ю. Г. и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. : Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. — 1988. — Вып. 5(47). — С. 28—31.
 12. Внутренние напряжения в сплавах на основе ванадия при растворении кислорода и азота / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Снурникова А. И., Чекин В. В.] // Известия АН СССР. Сер. : Металлы. — 1986. — № 4. — С. 129—133.
 13. Аморфизация железа и хрома при лазерном испарении / [Багмут А. Г., Косевич В. М., Николайчук Г. П., Кириченко В. Г.] // Письма в журнал технической физики. — 1988. — Т. 14. — Вып. 23. — С. 2187—2190.
 14. Oxygen influence on structurization in transitional metal films deposited from laser erosion plasma / [Bagmut A. G., Kosevich V. M., Nikolaychuk G. P. et al.] // Functional materials. — Vol.6. — № 5. — December, 1999. — P. 951—957.
 15. Влияние добавок РЗМ на содержание аустенита в приповерхностных слоях сварных швов и зон термического влияния сталей 06X16H15M3B и 12X18H10T, легированных скандием / [Красноруцкий В. С., Черный Б. П., Татаринев В. Р. и др.] // Специальные вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловед. — 1986. — Вып. 3(3)-4(4). — С. 56—61.
 16. Мессбауэровское и рентгеноструктурное исследование сварных швов и зон термического влияния коррозионностойких сталей 09X16H15M3B и 12X18H10T / [Красноруцкий В. С., Татаринев В. Н., Кузовлев О. В. и др.]

- // Вопросы атомной науки и техн. Сер.сварка в ядерной технол. — 1986. — Вып. 2(17). — С. 8—11.
17. Исследование начальной стадии коррозии сталей 12X18H10T и 09X16H15M3B в нитрине методом мессбауэровской спектроскопии / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Лавренович А. Г. и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. — 1985. — Вып. 3(36). — С. 44—46.
18. Элементный и фазовый состав оксидного слоя на стали 09X16H15M3B при коррозии в нитрине / [Богач К. В., Игрушин В. В., Кириченко В. Г. и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные реакторы и технология. — 1988. — № 3(28). — С. 16—19.