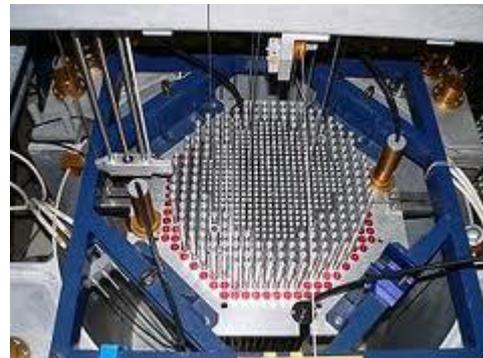


# В. Г. Кириченко

## ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

### СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

#### ГЛАВА 7



Харьков – 2015

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

**В. Г. Кириченко**

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ  
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ  
ГЛАВА 7**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**Харьков – 2015**

ББК 22.383

К-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета  
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина*

**Рецензенты:** С. Д. Лавриненко, доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

АА. Пархоменко, доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

к-21 Кириченко В. Г.

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ  
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 7**

-Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 469 с.–209 ил.

**ISBN 978-966-623-493-6**

В монографии изложены результаты исследований в области радиационного материаловедения, на основе уникальных ядерно-физических методов исследования СТВ в твердых телах. Приведены данные о кинетике и механизмах фазовых превращений в сплавах циркония и сталях, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии. Изложены результаты анализа трансмутационных эффектов в сплавах циркония. Обнаруженная впервые приповерхностная сегрегация интерметаллических включений позволяет на микроскопическом уровне понять и изучить роль выделений и механизмы и пути повышения радиационной и коррозионной стойкости циркониевых сплавов. конструкционных материалов. Основные результаты можно использовать при анализе свойств широкого класса современных

© Харьковский национальный университет

имени В. Н. Каразина, 2015

© В. Г. Кириченко, 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 7	ЯДЕРНО - ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И СТАЛЕЙ	329
7.1.	Мессбауэровский фазовый анализ железорудных материалов и продуктов металлургического передела	329
7.1.1.	Исследование фазового состава железорудных материалов с низким содержанием железа после сепарации в слабых магнитных полях	330
7.1.2.	Фазовый анализ материалов после высокотемпературного нагрева	331
7.1.3.	Восстановление железорудных окатышей и проблема вторичного окисления металлизированных окатышей	334
7.2.	Влияние добавок церия на структуру феррита серых чугунов	338
7.3.	Мессбауэровское исследование $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения при термомеханической обработке сталей	343
7.4.	Влияние ударно-волнового воздействия	353
7.5.	Мессбауэровское исследование $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения при облучении сталей	359
7.5.1.	Структура приповерхностных слоев железа после ионного облучения и изохронного отжига	359
7.5.2.	Влияние гамма -облучения на структуру сталей	364
7.6.	Влияние ионной и лазерной обработки на поверхность сталей	367
7.7.	Мессбауэровское исследование сварных швов сталей 06X16H15M3B и 12X18H10T	381
7.8.	Исследование коррозии сталей X18H10T и ЭИ-847 в нитрине и натрии	384
7.9.	Структура и фазовый состав модельных систем дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа	390

## ГЛАВА 7. ЯДЕРНО - ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И СТАЛЕЙ

Одной из главных проблем является обеспечение радиационной стойкости стальной оболочки тепловыделяющего элемента при повышенных характеристиках жаропрочности. Например, 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 ЯЭУ. Необходимо разрабатывать новые экспрессные методы фазового и структурного анализа новых материалов и композиций. Применение ядерно-физических методов для регистрации СТВ в твердых телах составляет предмет исследований ядерно-физического металловедения сталей [264, 440-442,]. Цель настоящего раздела работы – изучение методами ядерно-физического металловедения структурно-фазового состояния железорудных материалов и аустенитных коррозионностойких сталей в условиях термомеханического, радиационного и коррозионного воздействия.

### 7.1. Мессбауэровский фазовый анализ железорудных материалов и продуктов металлургического передела

Реализация разработок и модифицирования сталей невозможна без развитой базы производства железорудных и передельных материалов высокого качества, которые включают обогащение и восстановление железных руд, производство окатышей, агломерата, чугуна, проведение фазового анализа на всех этапах.

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 [443-452]. Кроме того, необходимо возобновление работ по прямому получению высокочистого путем восстановления железорудных окатышей для создания в стране несуществующей до сих пор высокоэффективной экологически более чистой технологической цепочки: горнообогатительный комбинат – электрометаллургический комбинат. Одним из эффективных методов обогащения руд с низким содержанием железа, находящимся в парамагнитном состоянии, является воздействие на железорудные материалы сильных магнитных полей. Эта технология будет иметь большое значение по мере истощения залежей руды с большим содержанием железа

#### 7.1.1. 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 бедных парамагнитных руд необходимо использование высоко градиентных сверхпроводящих магнитов, создающие поля 5 Тл. В данной работе проведено обогащение железорудного материала, взятого из «хвостов» обогатительного комбината и содержащего железо в парамагнитном состоянии путем магнитной сепарации в поле напряженностью 0,2 Тл. Мессбауэровский фазовый анализ с помощью МСКЭ исходных проб свидетельствует о наличии парамагнитного закисного железа в виде ионов  $Fe^{2+}$  (рис.7.1). На рис. 7.2 приведена реперная зависимость содержания  $Fe_{общ.}$  от интегральной интенсивности спектра рассеяния S.

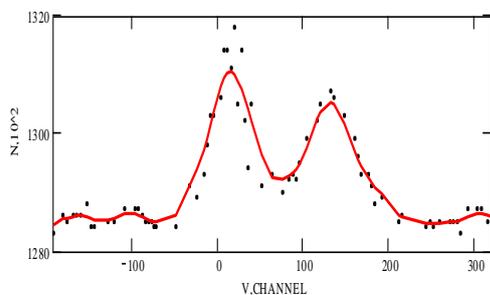


Рис.7.1. Мессбауэровский спектр рассеяния анализируемого сырья

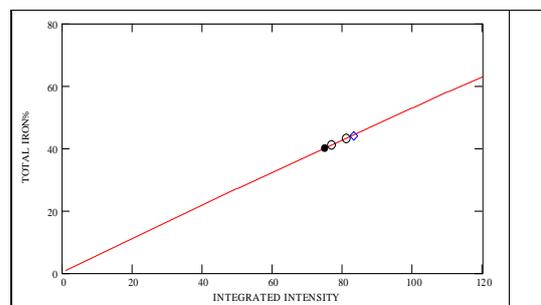


Рис. 7.2. Содержание  $Fe_{общ.}$  в пробах до (o) и после (◇) обработки в магнитном поле на реперной прямой

Параметры мессбауэровского спектра рассеяния следующие: изомерный сдвиг (отн.  $\alpha - Fe$ )  $\delta=1,42$  мм/с, квадрупольное расщепление  $\Delta E_Q$ , полуширины линий дублета  $\Gamma_1=1,02$  мм/с и  $\Gamma_2=0,78$  мм/с. Асимметрия пиков говорит о наличии небольшого количества ионов  $Fe^{3+}$ . После нанесения на реперную зависимость полученных значений интегральной интенсивности спектров рассеяния определили содержание  $Fe_{общ.}$  (погрешность в пределах точки). Для пробы в исходном состоянии содержание  $Fe_{общ.}$  равно  $40 \pm 2\%$ , а после обработки пробы в магнитном поле 0,2 Тл -  $44 \pm 2\%$ . Таким образом, мессбауэровский фазовый анализ с помощью МСКЭ немагнитных фаз с низким содержанием железа (до 40%) продемонстрировал возможность обогащения немагнитных фаз в магнитных полях. Эффект обогащения достигает 10% в полях 0,2 Тл.

#### 7.1.2. Фазовый анализ материалов после высокотемпературного нагрева

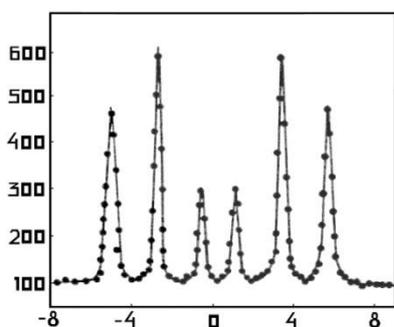
Одним из важных частных вопросов физико-химического исследования доменных процессов является анализ влияния свойств железорудного сырья в формировании зоны “размягчение-расплавление” при высоких температурах, что обуславливает показатели плавки на агрегатах большого объема.

Рассмотрим мессбауэровские спектры основных фаз, встречающиеся при исследовании окислительно-восстановительных процессов. Спектр поглощения металлического железа представлен шестью линиями, которые обусловлены сверхтонким зеемановским расщеплением ядерных уровней (рис. 7.3).

Согласно диаграмме состояния железо – кислород устойчивыми соединениями являются  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ . Спектр поглощения гематита представлен шестью линиями со следующими параметрами:  $\delta=0,59$  мм/сек относительно  $\text{Co}^{57}$  в  $\text{Cr}$ ,  $H_{\text{эфф}}=505$  кЭ (рис. 7.4). При температурах выше  $T_N$  магнитное поле на ядрах исчезает совсем, а ромбоэдрическая решетка испытывает небольшое сжатие вдоль тригональной оси. Суперпарамагнетизм гематита характерен для частиц размером менее  $100\text{\AA}$ . В ряду  $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$  при окислительно-восстановительных процессах разложение вюстита происходит в два этапа с формированием промежуточных фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Мессбауэровский спектр магнетита представляет собой суперпозицию двух спектров, обусловленных наличием двух магнитных подрешеток.

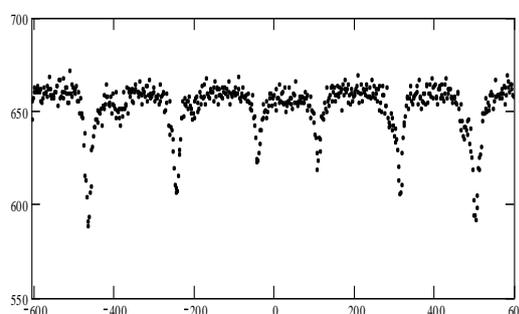
Вюстит обладает кубической гранецентрированной решеткой типа  $\text{NaCl}$ . При комнатных температурах мессбауэровский спектр имеет вид дублета. Величина квадрупольного расщепления пропорциональна дефектности вюстита (рис. 7.5)

$N, 10^2, \text{имп.}$



$V, \text{мм/с}$

$N, 10^2, \text{имп.}$



$V, \text{каналы}$

Рис. 7.3 Спектр МСКЭ в геометрии обратного рассеяния поверхности железа, обогащенного изотопом  $\text{Fe}^{57}$  до 85%  
 Рис. 7.4. Спектр поглощения в геометрии пропускания  $\gamma$ -квантов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{C}$  природного изотопного состава

Проведено исследование железорудных материалов двух типов – агломерата и окатышей, подвергшихся нагревания в диапазоне  $1300 - 1560^\circ \text{C}$ .

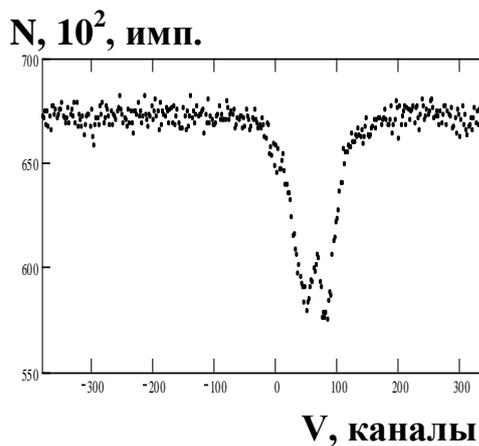


Рис. 7.5. Спектр поглощения вюститита в геометрии пропускания  $\gamma$ -квантов

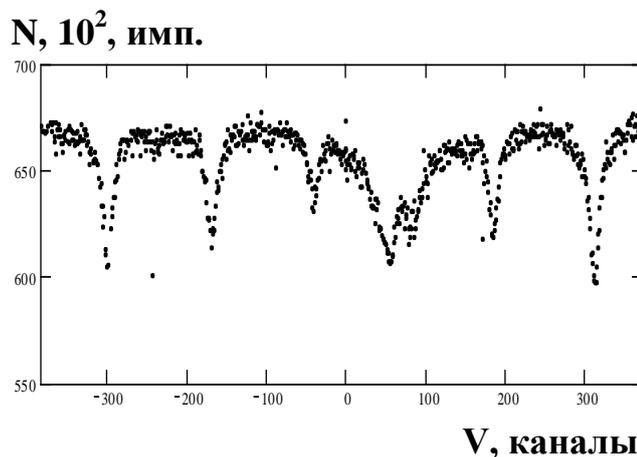


Рис. 7.6. Спектр образца состава Fe общ. (62.13%); FeO(26.30%) Fe мет. (37.22%)

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. Типичный спектр исследуемых проб представляет суперпозицию компонентов FeO,  $\alpha$  – Fe,  $Fe_2O_3$  (рис. 7.6). Анализ мессбауэровских спектров поглощения и рентгеноструктурных данных позволяет сделать вывод о том, что в высокоосновных агломератах содержание закиси железа ниже, чем в окатышах, а 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 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 домнах.

### 7.1.3. Восстановление железорудных окатышей и проблема вторичного окисления металлизированных окатышей

Наиболее эффективным процессом получения высокочистого железа является прямое восстановление железорудных материалов водородом, природным газом и др. 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 [440-452]. Обнаружены две стадии разупрочнения железорудных окатышей при их восстановлении в зависимости от времени выдержки при 600 °С в атмосфере Ar+H<sub>2</sub>. Поведение окатышей в этом случае отличается от рассмотренного ранее случая доменного передела. Первая стадия разупрочнения связана с трещинообразованием окатышей, инициируемых фазовым превращением Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вторая стадия может быть связана с увеличением вероятности образования трещин по межфазным границам FeO/ α-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, обладает развитой поверхностью и, как следствие, - пирофорностью.

В [440, 449] с помощью мессбауэровской спектроскопии на поглощение ядрами Fe<sup>57</sup> исследовался фазовый состав губчатого железа, полученного восстановлением гематита в водороде и подвергнутого в дальнейшем дегазации и окислению. При температуре окисления губчатого железа, равной 350°С, кинетика роста окисной фазы предположительно близка к параболическому закону. На рис. 7.7а приведен спектр поглощения образца губчатого железа, полученного восстановлением при 400° С., спектр поглощения окисленного образца показан на рис. 7.7б.

Спектр поглощения окисленного образца представляет собой суперпозицию спектров поглощения α-Fe, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

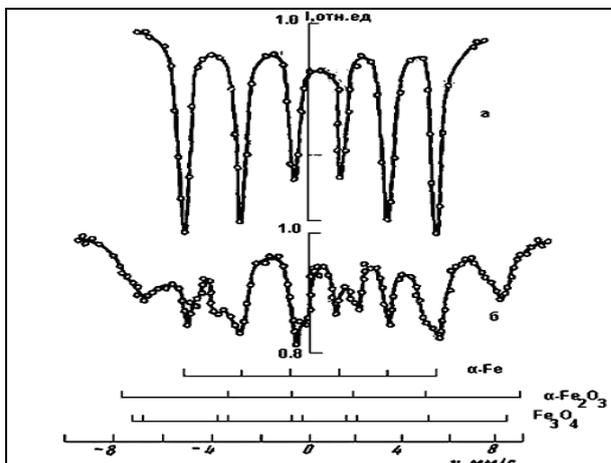


Рис. 7.7. Спектры поглощения продуктов восстановления и окисления

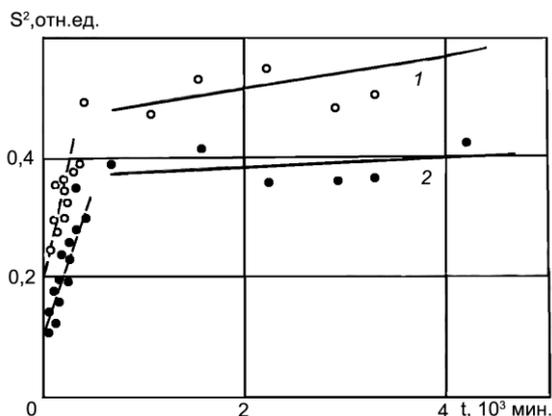


Рис. 7.8. Зависимости квадрата площади под спектром поглощения окисной фазы от времени окисления губчатого железа, полученного восстановлением при 400 °С (1) и 750 °С (2)

В некоторых случаях при восстановлении гематита водородом при 350°C спектр конечного продукта являлся суперпозицией шестилинейчатого спектра, характерного для  $\alpha$ -Fe, и дублета с изомерным сдвигом  $0.78 \pm 0.05$  м.м/с относительно нитродрусида натрия и квадрупольным расщеплением  $0.85 \pm 0.5$  мм/с. На рис. 7.8 показаны в относительных единицах зависимости от времени окисления квадрата площади спектра поглощения окисной фазы, состоящей из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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. На кинетических кривых можно выделить три участка, характеризующихся различными скоростями окисления. 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 характеризуется параболическим законом прироста окисной фазы в обоих случаях.

В получаемом в промышленных условиях губчатом железе содержится, как правило, 0,5—3,0% С, образовавшегося при разложении имеющихся в восстановительных газах углеводородов или окиси углерода. При более низких температурах возможно образование карбидов другого состава [440]. Коэффициент диффузии водорода в цементите в 20—25 раз меньше коэффициента диффузии водорода в решетке  $\alpha$ -Fe [449]. Появление межфазных

границ цементит – металл приводит к увеличению числа ловушек для водорода, но, с другой стороны, карбидизация может уменьшить адсорбционную способность поверхности губчатого железа. Рассмотрим состав губчатого железа, подвергнутого дегазации, карбидизации и окислению [450]. На рис. 7.9 представлены спектры губчатого железа, полученного восстановлением при 400°C (рис. 7.9 а) и подвергнутого затем карбидизации (рис. 7.9 б) в такой степени, что в карбидной фазе было связано около половины атомов железа. Здесь же приведены положения пиков поглощения для  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>3</sub>C. На рис. 7.10 представлены относительные изменения  $\epsilon^1 / \epsilon^0$  поглощения резонансного гамма-излучения для железосодержащих фаз от температуры окисления. За величину  $\epsilon^0$  для фазы, содержащейся с самого начала в образце, принималась интенсивность спектра этой фазы ( $\epsilon^1$  – то же, для этой фазы, но после окисления).

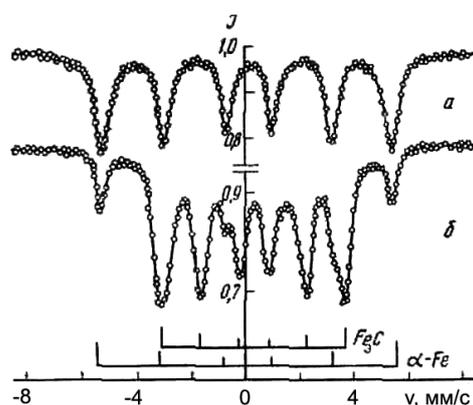


Рис. 7.9. Спектры поглощения железа: а — полученного восстановлением гематита в водороде при 400°C; б — подвергнутого далее карбидизации в токе СО при 410°C

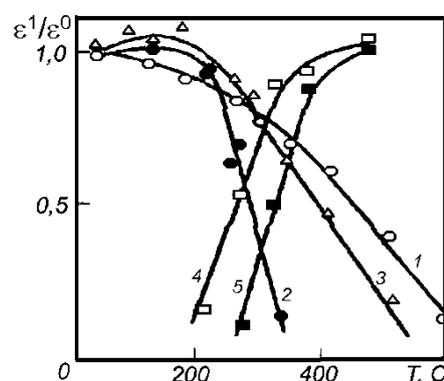


Рис. 7.10 Относительное изменение  $\epsilon^1 / \epsilon^0$  поглощения для фаз, входящих в состав окисленного материала, от температуры окисления: 1 —  $\alpha$ -Fe для чистого губчатого железа; 2 —  $\alpha$ -Fe в карбидизированном образце; 3 — Fe<sub>3</sub>C; 4 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в чистом губчатом железе; 5 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в карбидизированном образце

Зависимости для фазы  $Fe_3O_4$ , появляющейся в результате окисления, показывают, что не подвергнутое карбидизации губчатое железо начинает окисляться раньше. При этом количество металлической фазы в карбидизированном образце для интервала температур от комнатной до  $200^\circ C$  уменьшается с ростом температуры гораздо медленнее, чем в некарбидизированном.

На рис. 7.11 представлена зависимость доли атомов железа, связанных в  $Fe_3C$ , от температуры восстановления [450]. Количество реакционно активных карбидизации центров тем больше, чем ниже температура восстановления. Происходящее при карбидизации связывание в цементит наиболее сильно окисляющихся мест, может привести к пассивации. Эти соображения качественно подтверждаются зависимостями прироста окисной фазы от температуры окисления, представленными на рис. 7.12.

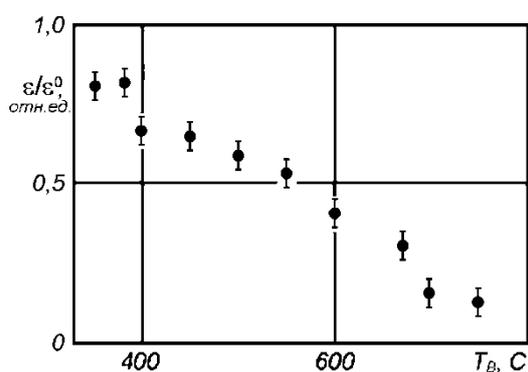


Рис. 7.11. Зависимость относительного поглощения в цементите от температуры восстановления  $T_{\text{в}}$  губчатого железа

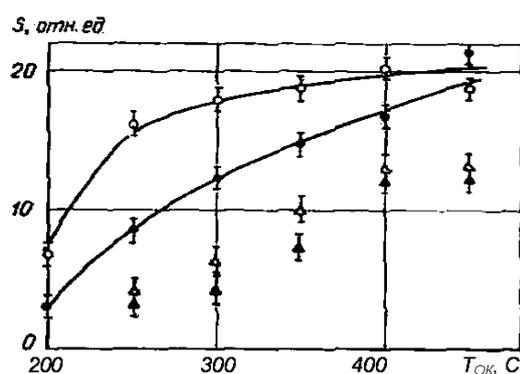


Рис. 7.12. Зависимость прироста окисной фазы  $S$  от температуры:  $\circ$  – восстановленного при  $400^\circ C$ ;  $\bullet$  - восстановленного при  $400^\circ C$  и карбидизированного при  $410^\circ C$ ;  $\Delta$  - восстановленного при  $750^\circ C$ ;  $\blacktriangle$  - восстановленного при  $750^\circ C$  и карбидизированного при  $410^\circ C$

Раньше начинает окисляться железо, восстановленное при более низкой температуре. Были оценены энергии активации  $Q$  процесса окисления  $\alpha$ -Fe в  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  в  $\alpha$ -Fe $_2O_3$ . Это позволило сделать вывод о росте  $Q$  при увеличении температуры восстановления от 400 до 700°C ( $Q(Fe_2O_3)$  изменяется от  $0,3 \pm 0,3$  до  $4,0 \pm 0,5$  ккал/моль, а  $Q(Fe_3O_4)$  от  $0,4 \pm 0,3$  до  $5,0 \pm 0,5$  ккал/моль). Карбидизация губки, полученной при 400°C, увеличивает  $Q$  вдвое ( $Q(Fe_3O_4) = 0,7 \pm 0,3$  ккал/моль и  $Q(Fe_2O_3) = 0,9 \pm 0,3$  ккал/моль). С другой стороны, науглероживание губки, полученной при 750°C, вдвое снижает  $Q$  ( $Q(Fe_3O_4) = 1,9 \pm 0,4$  ккал/моль и  $Q(Fe_2O_3) = 2,9 \pm 0,4$  ккал/моль). Следовательно, карбидизация влияет на скорость окисления двояко: уменьшает ее за счет химического связывания части реакционно активных участков поверхности и вместе с тем может увеличить скорость окисления, возможно из-за структурного несоответствия решеток  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3C$ .

Практический результат данного этапа исследования железорудных материалов заключается в разработке высокоэффективного и надежного способа защиты металлизированных окатышей от вторичного окисления после производства путем нанесения на поверхность окатышей отходов производства диметилтерефталата. Нанесение на поверхность металлизированных окатышей тонкого слоя вязких в широком температурном диапазоне отходов диметилтерефталата надежно защищает от вторичного окисления окатыши в газовой (воздушной) и жидкой (водной) среде [452].

## 7.2. Влияние добавок церия на структуру феррита серых чугунов

Феррит является одной из основных фаз чугунов и представляет собой твердый раствор внедрения углерода в  $\alpha$ -Fe, легированный примесями замещения марганца, кремния и других элементов. 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. 7.13). Рассмотрим мессбауэровский спектр поглощения феррита серого чугуна [453] (рис. 7.14).

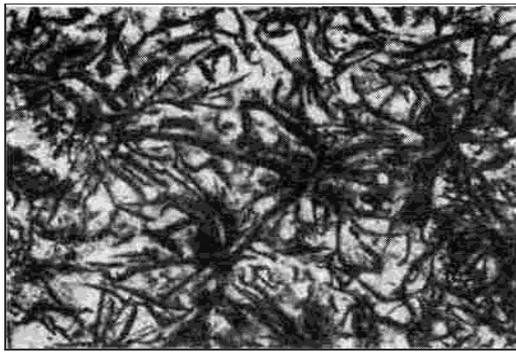


Рис. 7.13. Микрофотография поверхности чугуна

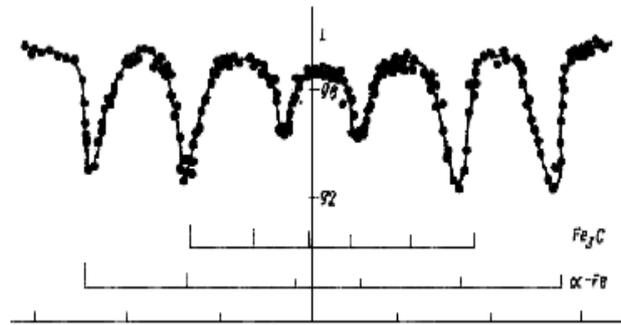


Рис. 7.14 Мессбауэровский спектр поглощения серого чугуна

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  $\alpha$ -Fe, а, второе (FeII) имеет в своей первой координационной сфере один примесный атом и характеризуется меньшим значением магнитного поля на ядрах  $Fe^{57}$ .

Суммарное содержание кремния и марганца в нашем случае соответствует примерно 3% (ат.). В соответствии с экспериментальными данными для сплавов Fe — Si [453] 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).

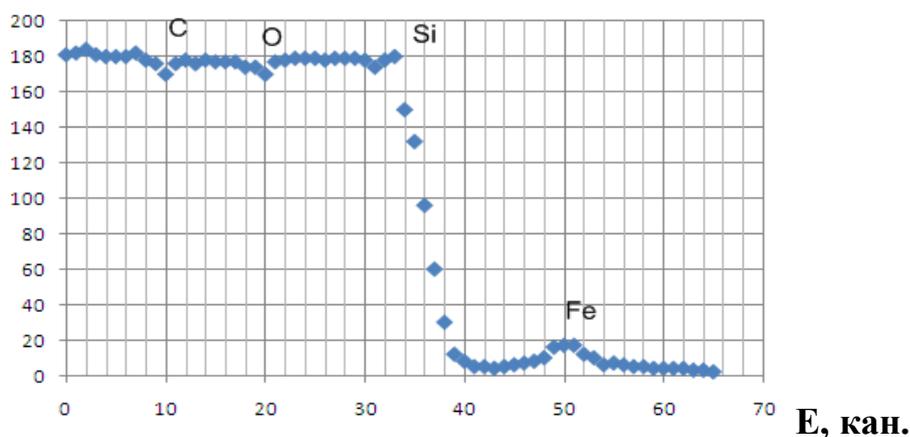
Суммарное возмущающее действие примесей кремния и марганца, находящихся одновременно в решетке феррита, сильнее, чем возмущение от такого же количества кремния или марганца. Предположение о примерно равных величинах вкладов в магнитное поле на ядрах  $Fe^{57}$  в положениях FeII от примесей кремния и марганца находящихся в первой и более удаленных координационных сферах, поддерживается тем, что магнитное поле на ядрах  $Fe^{57}$  в положениях FeII имеет среднюю величину  $(305 \pm 7)$  кЭ.

Рассмотрим результаты применения спектрометрии резерфордского обратного рассеяния для исследования элементного состава чугунов.

На рис. 7.15 приведены спектры резерфордского обратного рассеяния градуировочной системы монокристаллическая подложка Si ориентации (111) с нанесенной тонкой пленкой Fe и – поверхности шлифа чугуна.

Видно, что зарегистрированы все основные компоненты серых чугунов: основа – железо, углерод ( в форме графита), кремний, как легирующая добавка и кислород, видимо, попавший при термообработке в воздушной атмосфере. Не обнаружено ступеньки, соответствующей марганцу, близкой к Fe.

$I, 10^2, \text{имп.}$



$I, 10^2, \text{имп.}$

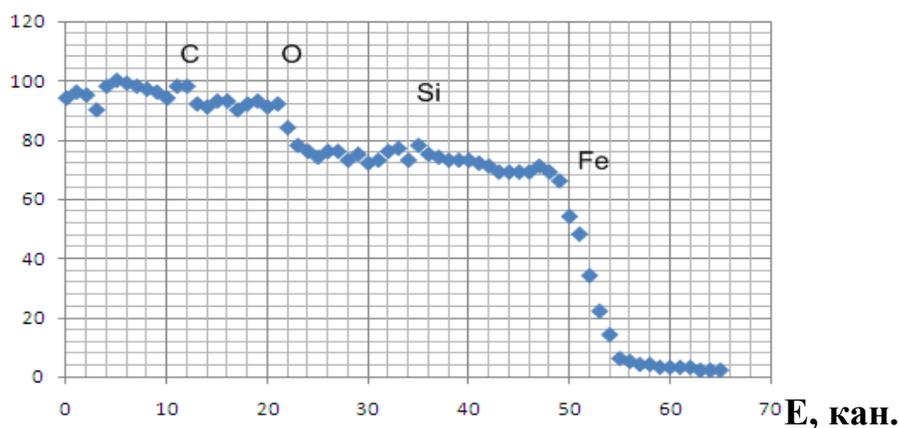


Рис. 7.15. Спектры резерфордского обратного рассеяния:вверху - градуировочный (монокристалл Si с пленкой Fe); внизу – поверхности шлифа чугуна

Рассмотрим взаимное влияние легирующих компонентов чугунов с различным количеством цериевого модификатора зерен графита [454].

Металлографический анализ показывает, что форма зерен графита изменяется с возрастанием концентрации церия (рис. 7.16). В немодифицированном чугунае графит кристаллизуется в виде розеток и отдельных пластин без предпочтительной ориентации. Металлическая матрица этого сплава имеет перлитно-ферритную микроструктуру (рис.7.16а). В чугунае с содержанием церия 0.06%, зерна графита приобретают неправильную форму, а металлическая матрица состоит из перлита и феррита (рис. 7.16б). При увеличении концентрации церия до 0.29% в чугунае наряду с графитом неправильной и глобулярной формы появляются аустенитно-графитные колонии (рис. 7.16в). Ферритная составляющая в структуре этого сплава полностью исчезает. Повышение содержания церия до 0.58% приводит к формированию графитных включений разветвленной формы и появлению в металлической основе чугуна грубых конгломератов ледебурита (рис. 7.16г).

На рис. 7.17 показаны некоторые спектры исследовавшихся чугунов.

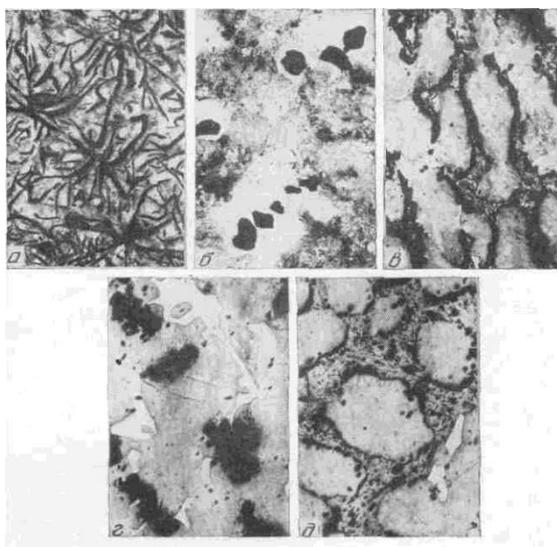


Рис. 7.16. Микроструктуры (x270) чугунов до отжига

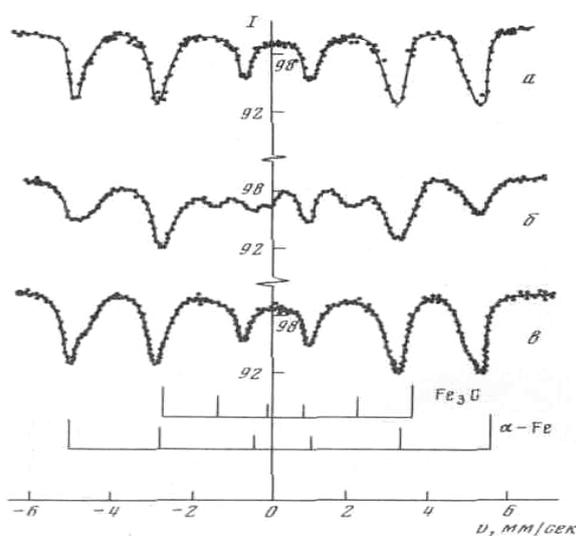


Рис. 7.17. Мессбауэровские спектры поглощения: а - немодифицированного чугуна; б-модифицированного чугуна до отжига и после отжига (в)

В структуре плавки с 1.31% Се (рис. 7.16д) значительно увеличилось количество перлита и доли графитной эвтектики. Отжиг не приводит к

изменению формы зерен графита в чугунах, содержащих 0.06, 0.29, 1.31% Ce, вызывая увеличение количества феррита в чугунах с 0.06 и 0.29% Ce.

Здесь же «гребенками» показаны положения линий в спектрах цементита  $Fe_3C$  и  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре. Спектр рис. 7.16а, относящийся к немодифицированному чугуну, похож на спектры сплавов замещения на основе  $\alpha$ -Fe (сплавов Fe-Si). Отжиг во всех случаях приводит к исчезновению линий цементита, присутствующего в модифицированном чугуне до отжига (рис. 7.16б). Вид спектра (рис. 7.16в) отожженного чугуна, содержащего 0.58% Ce, совпадает со спектром немодифицированного чугуна (рис. 7.16а). Эти спектры являются суперпозицией двух шестилинейчатых спектров от положений FeI и FeII.

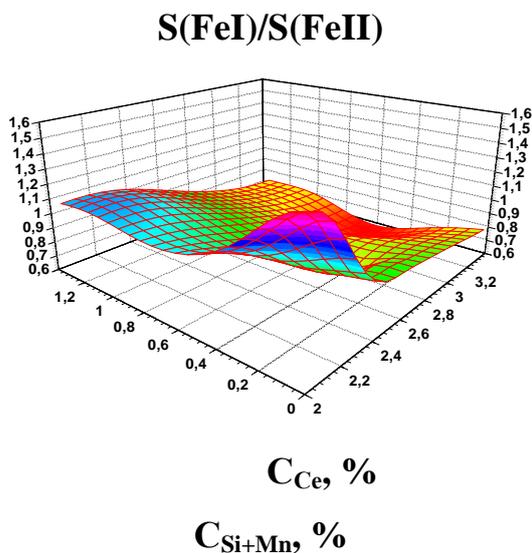


Рис. 7.18. Зависимость относительного содержания узлов FeI в цериевых чугунах от концентрации церия  $C_{Ce}$  и суммарной концентрации Si+Mn до отжига

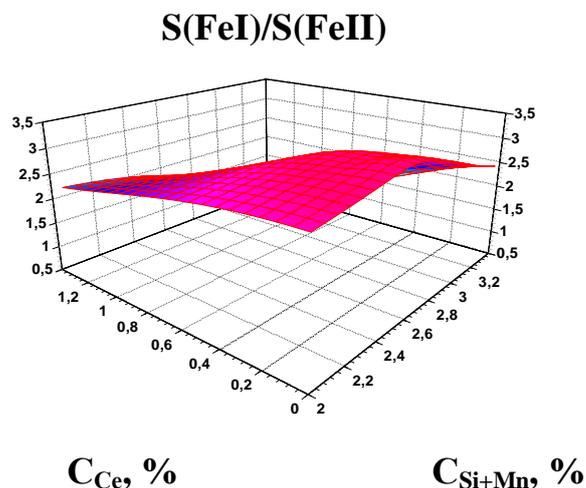


Рис. 7.19. Зависимость относительного содержания узлов FeI в цериевых чугунах от концентрации церия  $C_{Ce}$  и суммарной концентрации Si+Mn после отжига

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. 7.18, 7.19).

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

### 7.3. Мессбауэровское исследование $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения при термомеханической обработке сталей

Структурно-фазовое состояние аустенитных коррозионноустойчивых 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. Это приводит к необходимости комплексного исследования  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения при термомеханической обработке и облучении сталей.

При мессбауэровском исследовании  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращений в приповерхностных слоях аустенитных сталей обнаружили 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 [440, 455-457]. Модифицирование (например, легирование РЗМ) широко используется для получения сталей и сплавов со специальными свойствами. Целесообразно получение данных о фазовых и структурных изменениях на различных этапах ТМО при модифицировании

РЗМ аустенитных коррозионно-стойких сталей [440, 462]. 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. 7.20, 7.21). Границы зерен тонкие, прерывистые. В крупнозернистом аустените видны двойники. По электронномикроскопическим данным структура исходной стали представляет собой аустенитную матрицу ( $\gamma$  - Fe, параметр решетки  $a = 3,564\text{\AA}$ ), упрочненную выделениями мелкодисперсной второй фазы - некогерентными частицами карбида титана с параметром решетки  $a = 4,325\text{\AA}$ .

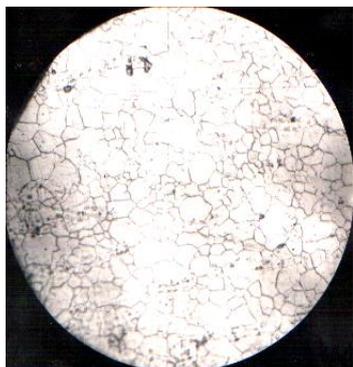


Рис. 7.20. Микроструктура стали 12X18H10Т в исходном состоянии ( $\times 300$ )

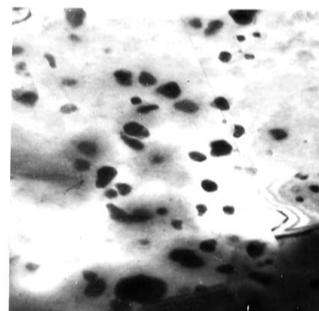


Рис.7.21. Микрофотография стали 12X18H10Т в исходном состоянии после отжига при 1323К в течение 0,5 ч. ( $\times 50000$ )

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  $h$ . Так, в мессбауэровских спектрах рассеяния деформированных образцов стали 12X18H10Т уже на ранних стадиях деформации дополнительно к одиночной линии  $\gamma$  - фазы, характеризующий спектр этой стали до прокатки, появляются линии  $\alpha$  - фазы., вызванные протеканием  $\gamma \rightarrow \alpha$  – перехода при пластической деформации (рис. 7.22). 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  $\gamma$  - фазы (рис. 7.23 в). Последующие отжиги так же приводили к восстановлению спектра  $\gamma$ - фазы. Модифицирование базовых сталей добавками РЗМ по данным мессбауэровского и рентгеноструктурного анализа 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 РЗМ.

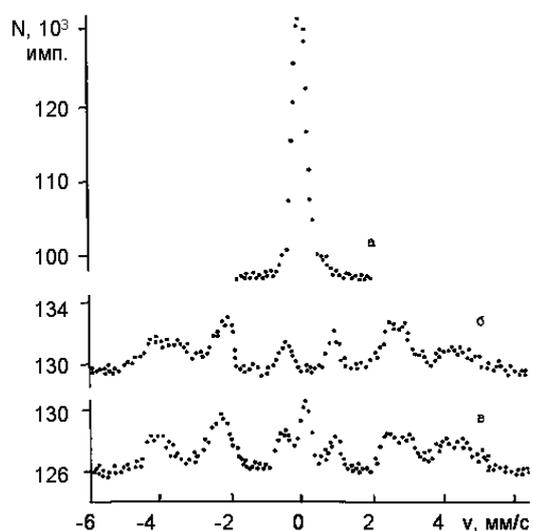


Рис. 7.22. Мессбауэровские спектры рассеяния стали 08Х16Н15М3Б: а) исходный образец, отжиг 1050 °С, б) деформированный до 80% обжатия, в) деформация + отжиг (1050°С, 30 мин.)

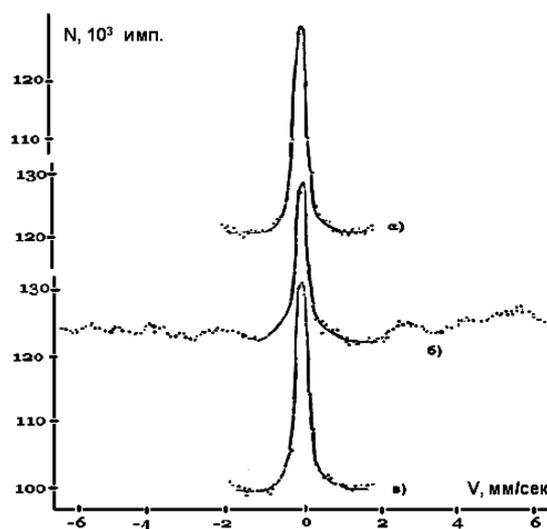


Рис. 7.23. Мессбауэровские спектры рассеяния стали 08Х16Н15М3Б. а) исходный образец, отжиг 1050 С, б) деформированный до 80% обжатия, в) деформация и отжиг (1050 С, 30 мин.)

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, является обнаружение ускорения  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, при модифицировании исходной стали. Кроме того, модифицирование приводит к дополнительному фазовому расслоению магнитной  $\alpha$  - фазы. 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.

Изучение процессов образования и взаимодействия радиационных и деформационных дефектов в сталях (типа 12X18H10T и 08X16H111M3B) важно для понимания механизмов структурно - фазовых превращений с целью прогнозирования процессов, происходящих в активной зоне ядерных реакторов. Неметаллические включения в стали традиционно рассматриваются как концентраторы напряжений и деформаций при различных механических и термических воздействиях. Локализацию напряжений и деформаций вблизи

неметаллических включений можно рассматривать как релаксационные явления и процессы, протекающих на межфазных границах включение — матрица и в матрице вблизи включения.

С одной стороны, неизменность распределения включений по размерам и их объемной доли после термообработки сплава позволяют отнести его к жаропрочным. С другой стороны, возможность контролируемого изменения степени дисперсности второй фазы путем подбора температурного режима обработки может быть использована для получения сплавов с заданными свойствами. Нами [460 - 462] изучались сплавы X18H10T, X18H10T+0,4%TiN, X18H10T+0,25%Y, X18H10T+0,25%Y+0,04%TiN и X16H8+0,1%TiN+0,1%Zr. Рассмотрим экспериментальные данные, описывающие микроструктуру сталей. Структура исходного сплава X18H10T представляет собой аустенитную матрицу ( $\gamma$ -Fe, ГЦК  $a=3,564 \text{ \AA}$ ) с выделениями мелкодисперсной второй фазы (рис. 7.23, 7.24). Выделения второй фазы относятся к карбиду титана (TiC, ГЦК  $a=4,325 \text{ \AA}$ ). Форма включений, в основном, неправильная.

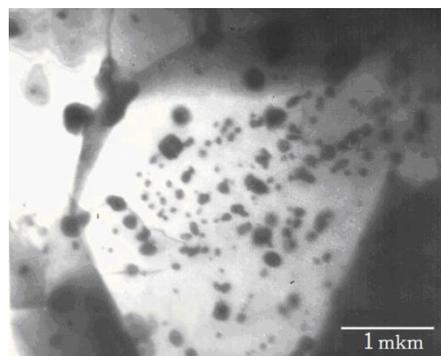
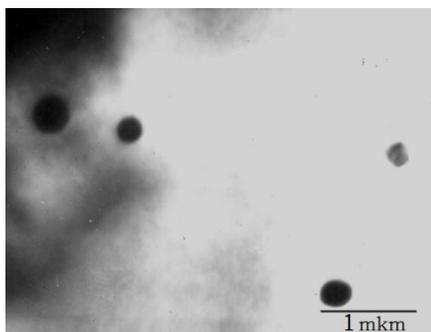
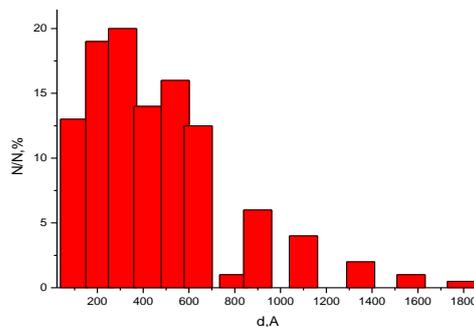
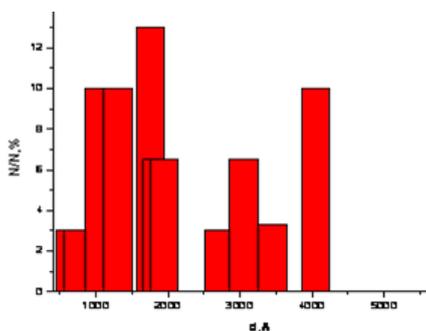


Рис. 7.23. Микрофотография исходного сплава X18H10T

Рис. 7.24. Микрофотография сплава X18H10T+0.04 %TiN

Распределение  $N(i)/N$  включений по размерам  $d$  показано на рис. 7.25, 7.26.



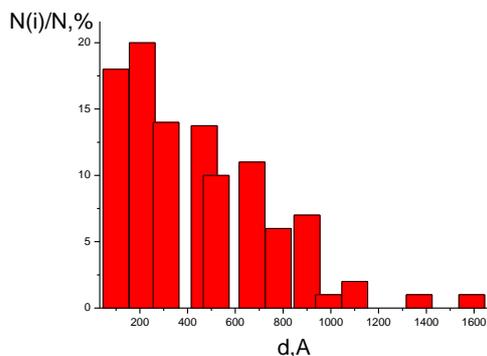


Рис. 7.25. Распределение включений по размерам для исходного сплава X18H10T (вверху) и отожженного при  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин

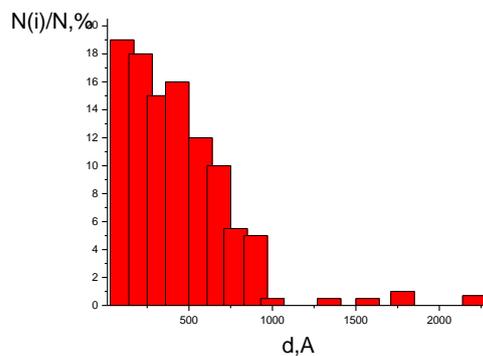


Рис. 7.26. Распределение включений по размерам сплава X18H10T+0.04%TiN (вверху) и X18H10T, отожженного при  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  и далее при  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$  5 ч

Включения располагаются в матрице некогерентно, когерентность возникает после отжига. Отжиг при  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к исчезновению включений малых размеров ( $d < 600\text{ }\text{Å}$ ). Сплав X18H10T+0,25%Y демонстрирует, в основном, такое же, как и сплав X18H10T поведение характеристик второй фазы при термообработке.

В сплаве X18H10T+0,4%TiN дополнительный отжиг при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к значительному возрастанию объемной зоны мелких включений. Дополнительный отжиг при  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к заметным изменениям, в то время как пятичасовая экспозиция при  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  после отжига при  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  вызывает появление мелкодисперсных включений, распределение по размерам которых аналогично распределению их в сплаве после отжига при  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Возрастает также их объемная доля.

В сплаве X18H10T+0,25%Y+0,04%TiN, также как и в случае изученных сплавов, термообработка, включающая отжиг при  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  и дополнительный отжиг при двух температурах не вносит изменений в характеристики второй фазы на всех этапах термообработки. Отжиг при  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к изменениям, аналогичным для ранее изученных сплавов. Вместе с тем, при дополнительном отжиге сплава при  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (после отжига при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) не наблюдается заметного выделения мелкодисперсной второй фазы. На основании полученных результатов можно сказать, что во всех изученных

сплавах, приготовленных на базе X18H10T, при затвердевании образуется мелкодисперсная вторая фаза – карбид титана, упрочняющая сплав. В сплавах, легированных нитридом титана, вторая фаза, возможно, состоит из смеси нитрида и карбида титана. В связи с тем, что структуры TiN и TiC одинаковы, а параметры решетки различаются не значительно ( $a_{\text{TiN}}=4,225 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{TiC}}=4,325 \text{ \AA}$ ), разделить структурно указанные фазы и смеси не представляется возможным. Исчезновение мелкодисперсных включений в результате отжига при  $T=1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , что является закономерностью, общей для всех включений изученных сплавов, происходит, по-видимому, в результате оствальдова созревания частиц карбида титана. При этом исчезновение мелких включений сопровождается возрастанием доли крупных при практически неизменной объемной доле включений. В пользу этого механизма свидетельствует также сильная зависимость скорости созревания от температуры отжига (резкие изменения формы распределения среднего размера включений; температура отжига от 1050 до 1200  $^\circ\text{C}$ ). Анализ структуры второй фазы, выделившейся в результате дополнительного отжига при 800  $^\circ\text{C}$  после отжига при  $T=1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в сплаве X18H10T+0,04%TiN показал, что указанная фаза также состоит из карбида титана. Электронографическим методом соединения TiN в указанном сплаве не обнаруживается. Это заставляет предположить, что TiN не является стабильным в аустените при температурах, близких к температуре плавления и, диссоциируя на Ti и N, растворяется в матрице сплава. В процессе дополнительного отжига при  $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$  избыточный Ti вступая в реакцию с углеродом образует мелкодисперсные выделения карбида титана. В сплаве X18H10T+0,25%Y+0,04%TiN процесс выделения мелкодисперсных включений TiC в результате дополнительного отжига при  $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$  по-видимому обусловлен наличием иттрия.

В сплаве X16H8+0,1%TiN+0,1%Zr наблюдается гетерофазная структура на основе смеси двух фаз  $\alpha$  – Fe и  $\gamma$  – Fe. Образцы характеризуются микроструктурой с высокой плотностью дислокаций. Структурный анализ показывает наличие двух типов включений TiC и TiN одновременно

присутствующих в сплаве. При этом следует заметить, что нитрид титана встречается в сплаве значительно реже карбида титана.

Рассмотрим изменение распределения частиц по размерам после добавления в исходный сплав мелкодисперсных частиц TiN на примере трехмерных диаграмм в координатах температура отжига - размер включений - доля включений для трех температур отжига 800, 1050 и 1200 (рис. 7.27). На рис. 7.27б приведена диаграмма с дополнением данных по повторному отжигу при 350 °С. После добавления в сталь нитрида титана получаем диаграмму, приведенную на рис. 7.26в, характеризующуюся наличием значительного количества мелкодисперсных включений, образующихся после повторного низкотемпературного отжига. Этот процесс, хотя и зависит от температуры отжига и наличия упругих напряжений, носит иной характер, чем описанный в [458] процесс уменьшения в размерах мартенситных пластин в сплаве Fe-Ni-Mn. измельчения частиц второй фазы. Отжиг при  $T=1200$  °С также как и для сплава X18H10T приводит к возрастанию среднего размера включений. В результате дополнительного отжига при  $T=800$  °С также наблюдается некоторое количество мелких ( $d\sim 300$  Å) включений с характерным когерентным контрастом.

После добавления иттрия диаграмма распределения включений по размерам приобретает следующий вид (рис. 7.27г), характеризующийся увеличением степени неоднородности распределения включений по размерам при изменении параметров термической обработки. Анализ 3D-диаграмм показывает, что кроме корректно воспроизведенных результатов исследования наблюдаются области, в которых необходимо произвести соответствующие отжики и последующие измерения распределения включений по размерам.

Значительный интерес представляют факторы распределения и роста зерен в структурах при исследовании метрических, топологических микроструктуры поликристаллических металлов, сплавов, соединений и минералов. Геометрическая вероятностная феноменология описания фазовых превращений микроструктуры иллюстрируется решением задачи о кристаллизации расплава стали. Кристаллизация расплава стали – это фазовый переход первого рода,

протекающий по механизму образования, роста и столкновения зародышей, описываемый сигмоидной форме кривой "степень превращения – время".

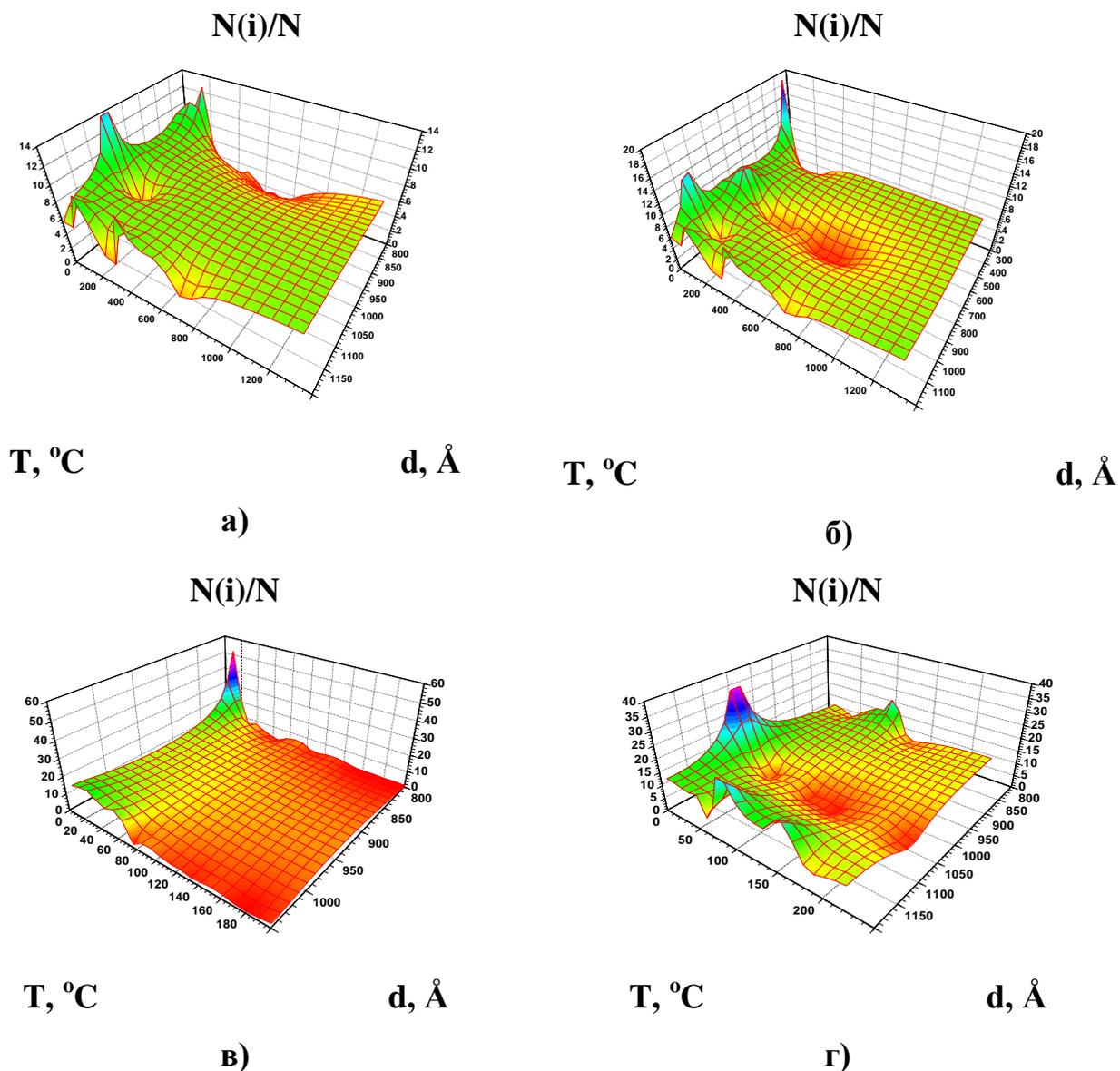


Рис. 7. 27. 3D – диаграмма исходной стали X18H10T в координатах температура отжига - размер включений - доля включений (а); 3D – диаграмма исходной стали X18H10T с дополнением данных по повторному отжигу при  $350 ^\circ\text{C}$  (б); в) 3D – диаграмма стали X18H10T+TiN; г) - 3D – диаграмма стали X18H10T+Y

Общность процессов, таким образом, относится к верхней ступени микро- макро иерархии. Результаты работ Джонсона, Мэла и Авраами примерно одинаковы, хотя получены различными методами [289].

Дополнительную информацию о микроструктуре препарированных объектов исследования можно получить, проанализировав зависимость суммы внутренних углов зерен от размера зерен. Кроме того, можно использовать значения разностей внутренних углов соседних зерен. Полученные зависимости разности внутренних углов ( $\delta\Sigma\alpha$ , в единицах  $\pi$ ) от суммы внутренних углов ( $\Sigma\alpha$ , в единицах  $\pi$ ) зерен для стали X18H10T и для образца альфа-железа представлены на рис. 7.29. Из этих данных видно, что значения суммы внутренних углов зерен группируются вокруг значений  $2\pi$ ,  $3\pi$  и  $4\pi$ . Разумеется, это не случайное совпадение и связано с процессом роста зерен, которые непрерывно заполняют трехмерное пространство поликристаллического материала. Видно, что наблюдается три, по крайней мере, группы распределения зерен и можно выделить три подобных группы по значениям суммы и разности углов на диаграммах. Возможно, наблюдаемые распределения и зависимости связаны с разбиением двумерного пространства на многоугольники Вороного-Дирихле. Многоугольники Вороного-Дирихле это двумерные отображения многогранников Вороного-Дирихле, - выпуклой совокупности точек, каждая из которых ближе к данному атому, чем к другим. Многогранники Вороного-Дирихле заполняют пространство структуры без пропусков.

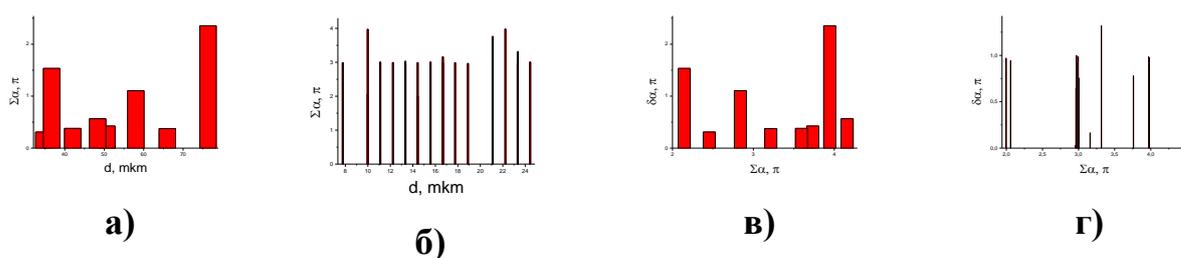


Рис. 7.28. Распределение суммы внутренних углов зерен для чистого железа (а) и стали (б) по размерам зерен и распределение разности значений суммы углов по сумме внутренних углов для для чистого железа (в) и стали (г)

Использование многоугольников Вороного-Дирихле позволяет перекрыть пятью типами многоугольников все двумерное пространство и таким образом описать образующиеся в металлографии лвухмерные плоские проекции

трехмерных выпуклых многогранников Дирихле-Вороного при сечении плоскостями трехмерных скоплений зерен поликристаллических материалов для формирования изображения поверхности исследуемого шлифа. Расчеты для таких многоугольников дают значения  $2\pi$ ,  $3\pi$ ,  $4\pi$ , которым примерно соответствуют полученные значения близким к  $2\pi$ ,  $3\pi$  и  $4\pi$  вокруг которых группируются наши данные для контрольного образца и образца стали X18H10T.

Таким образом, двумерные сечения зерен представляют собой многоугольники трех типов, основным из которых является многоугольник Вороного-Дирихле с суммой внутренних углов в диапазоне  $2\pi - 4\pi$ . Подтверждение этому в случае тонких пленок можно найти в [289].

Учитывая то, что место атомов, или структурных единиц, в нашем случае анализа микроструктуры структуры зерен поликристаллов занимают геометрические центры кристаллизации или центры зародышей зерен, важно то, что в процессах роста и зародышеобразования в сплавах фигурируют угловые зависимости энергии поверхностного натяжения, разориентации зерен, углы двойникования. Поэтому обнаруженные угловые зависимости для каждой из групп зерен выделенных в стали X18H10T могут дать дополнительную информацию о структуре и росте зерен. Кроме того, важным является то, что введенные в работе параметры – сумма внутренних углов многоугольника и разность этой суммы для соседних многоугольников ранее не использовались при анализе многоугольников Вороного-Дирихле.

Отметим, что наибольшее число зерен получено с суммой углов  $3\pi$ , поэтому анализ данных в дальнейшем может определяться именно этим типом зерен и их связью с механическими свойствами.

Предложен метод анализа угловых параметров зерен (суммы внутренних углов) и разности углов между соседними зернами. Показано, что значения углов группируются вокруг дискретных величин  $2\pi$ ,  $3\pi$ ,  $4\pi$  определяемых заполнением двумерного пространства пятью типами многоугольников Вороного-Дирихле

#### 7.4. Влияние ударно-волнового воздействия на структуру сталей

Нагружение ударными волнами находит применение как способ упрочнения металлов и сплавов [458-463]. При воздействии на материал взрывной нагрузки по последнему распространяется ударная волна. В резко ограниченных областях происходит локальное расплавление металла и интенсивная пластическая деформация. Оценки микроскопической диффузии в таких ситуациях дают аномально высокие значения коэффициента диффузии, например Fe в Ti ( $D_{\varepsilon} = 10^{-5} - 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ), которые трудно объяснить в рамках известных механизмов атомной диффузии. Сталь 38ХНЗМФА относится к классу конструкционных улучшаемых сталей. Эти стали (40Х, 40ХФА, 30ХГСА) содержат 0,3-0,5 % углерода и 1-6 % легирующих элементов. Ударные волны создавали соударением метаемой пластины, с поверхностью исследуемой стали 38ХНЗМФА. Метаемую пластину разгоняли детонационной волной. Давление на фронте составляло от 10 до 23 ГПа. В табл. 7.1 представлены характеристики обработки образцов, механические свойства (предел прочности  $\sigma_B$ , удлинение  $\delta$ , сужение  $\Psi$ ,  $a_H$ ).

Микроструктура образцов представлена на рис.7.29. Микроструктура исходного образца 2 (рис.7.29а) демонстрирует мелкозернистую ферритную структуру с мелкодисперсными карбидами. Микроструктура исходного образца после стандартной закалки 2 (рис. 7.29б) обусловлена мартенситом закалки.

Микроструктура образца 3 (рис.7.29в), обработанного ударными волнами, демонстрирует размножение дислокаций и изменение микроструктуры, заключающееся в появлении крупных, почти равноосных, зерен.

Возможно, произошла динамическая рекристаллизация, так как границы зерен имеют характерную зубчатую форму. Кроме того, могло пройти динамическое деформационное старение.

На начальной стадии происходит закрепление карбидов и нитридов дислокациями. В результате дилатометрических измерений установлено, что для образца 3 исходная температура  $A_{c3} = 775 \text{ С}$  смещается примерно на 50 С в сторону высоких температур.

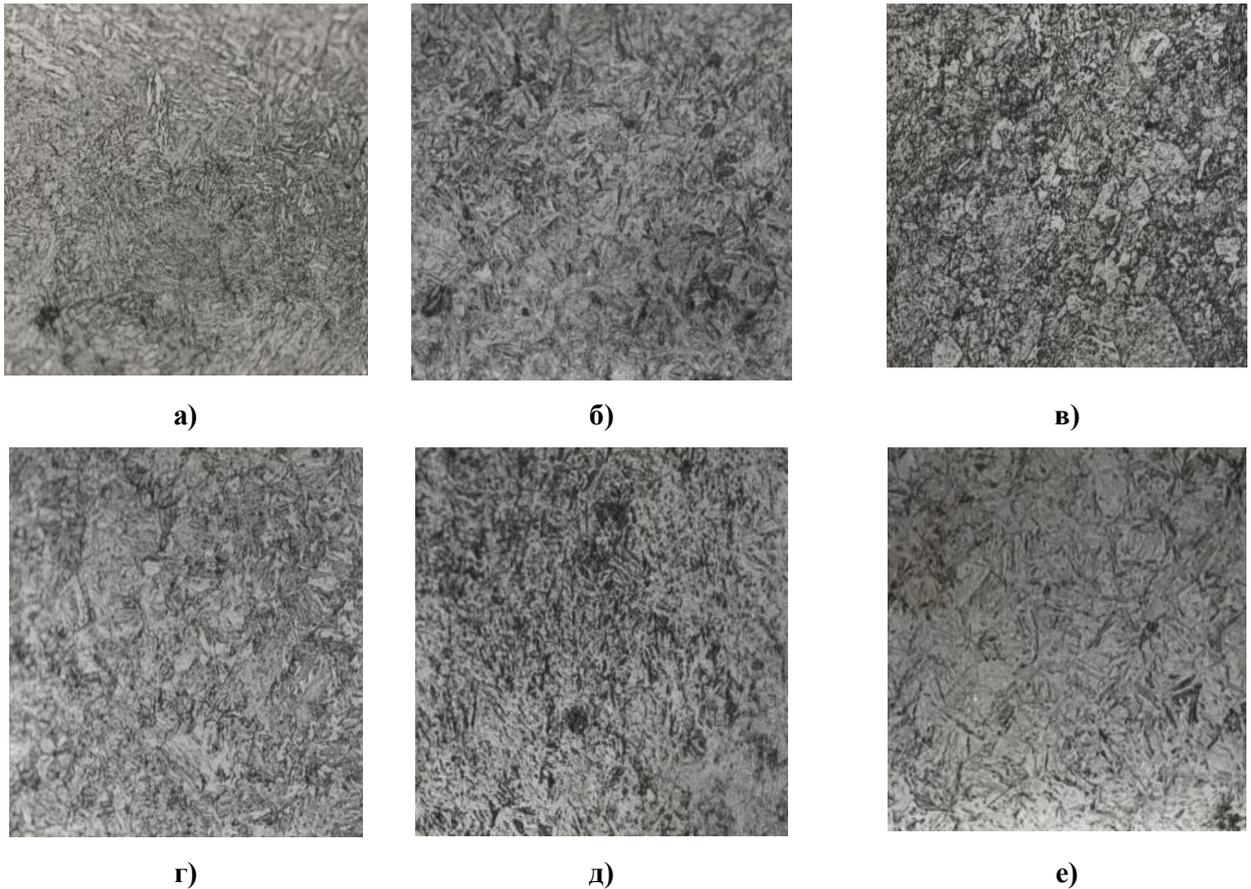


Рис. 7.29. Микрофотографии поверхности образцов после обработки: а – исходный образец 1; б – образец 2 – исходный +закалка; в – образец 3 после холодной обработки; г – образец 4 после холодной обработки+закалка; д – образец 5 после горячей обработки(720 С); е - образец 6 после горячей обработки (930 С). 200<sup>x</sup>

Обычная закалка по режиму 2 не смещает  $A_{c3}$ . Таким образом, структура образцов стали стабилизируется в процессе ударной обработки. Микроструктура образца 4 (рис.7.29г) должна дать ответ на вопрос о различии между мартенситом после закалки обычного образца в состоянии поставки и мартенситом после закалки ударно обработанного образца. Скорее всего, свой вклад в упрочнение вносит изменение в кинетике аустенитного превращения, а именно - изменение размера исходного аустенитного зерна и различие в морфологии мартенсита, расположении и размерах карбидных частиц.

Таблица 7.1. Механические свойства исследованных образцов и

параметры термомеханической и ударно-волновой обработки

Образцы	Режимы термо механической обработки	Данные выбранного слоя заготовки	Механические свойства					
			$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.2}$	$\delta, \%$	$\Psi, \%$	$a_n$ , кгм/см <sup>2</sup>	HRC
38O 1	Исходный	а)Состояние поставки. б) Прутки: закалка 850 С, масло, отпуск 600 С. НВ=269	а)1110 б)1180	а)10 5	12 12	а) 49 50	780 кДж/м <sup>2</sup>	а) 32
38ТЗ 2	Исходный + стандартная закалка от 860 °С в масло	Состояние поставки+закалка.	1750	167	2:5	2..34	1.5	59
38НМО 3	Ударная обработка при 350 С охлаждение в воду	38НМО прогревался до 350 С до ударного воздействия.	1100	101	11. 5	61	6.5	35
38НМОЗ 4	Закалка от 930 С в воду	Низкотемпературная механическая обработка+закалка.	1900	161	6	44	10	50
38ВМО2 5	Ударная обработка при 720°С, охлаждение в воду	Режим 38ВМО2 – аналог 38ВМО, Т обработки 720 °С	1900	155			7	50
38ВМО 6	Ударная обработка при 930°С, охлаждение в воду	38ВМО был нагрет до 930 °С к моменту обработки.	2000: 2300		0:4 4	0..19	1	61

Микроструктура образца 6, который деформировался в межкритическом интервале, представлена на рис.7.29е. Основной фазой в исследованных образцах является мартенсит с различным содержанием углерода. Микроструктура образца 5 (рис.7.29д) полностью его структурное состояние после закалки в процессе ударно – волновой обработки. В процессе обжата происходит отвод тепла через 38НМО до  $T < T_{Ac1} \approx 500$  °С. Затем вся сборка опускалась в воду. В материале имеются микротрещины, располагающиеся по границам зерен. Именно они являются причиной хрупкого поведения материала при испытаниях. Микротрещины могли появиться в результате

слишком жесткого соотношения  $T - \epsilon$ , при котором не выполнилось соотношение зернограницной деформации (ЗГД) и внутризеренной деформации для сохранения сплошности материала - доля ЗГД оказалась слишком мала. Для данного материала характерен высокий уровень остаточных напряжений. В образце 38ВМО тетрагональные искажения уменьшаются, что соответствует содержанию углерода  $\sim 0.21\%$ . Появляется текстура в направлении  $\langle 110 \rangle$ . Наблюдается линия цементита, которая соответствует самой интенсивной линии (112); цементит с ромбической решеткой. В мартенсите содержание углерода снижается до 0,21%, что коррелирует с увеличением концентрации карбида  $Fe_3C$  (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Фазовый состав обработанных образцов

Образец	Мартенсит		Аустенит	Цементит	Фазы
	a, Å	c, Å	a, Å		
380	2.864				Мартенсит. Содержание углерода в мартенсите $C \approx 0.15$
38ТЗ	2.851	2.894	3.627		Мартенсит + аустенит. Содержание углерода в мартенсите $C \approx 0.33\%$ Содержание аустенита $\sim 7\%$ .
38НМО	2.868	2.894			Мартенсит. Содержание углерода в мартенсите $C \approx 0.1\%$
38НМОЗ	2.865	2.894	3.604		Мартенсит + аустенит. Содержание углерода в мартенсите $C \approx 0.15$ Содержание аустенита $\sim 3.5\%$
38ВМО	2.866 2,8722	2.894		a = 4,52 Å; b = 5,09 Å; c = 6,75 Å	Мартенсит + цементит. Содержание углерода в мартенсите $C \approx 0.21\% - 0,23\%$

Из табл. 7.1, 7.2 видно, что значительное повышение  $\sigma_B$  для образца 38ВМО можно связать с наличием фазы цементита  $Fe_3C$  с ромбической структурой и параметрами  $a = 4,52 \text{ Å}$  ;  $b = 5,09 \text{ Å}$  ;  $c = 6,75 \text{ Å}$ . По рентгеноструктурным данным, аустенит обнаружен только в образцах, подвергавшихся закалке, причем после ударной обработки его содержание понижено. Основной фазой в образцах является  $\alpha$  – мартенсит с различным содержанием углерода.

Так в образце 2 оценка содержания С дает значение  $\approx 0.33\%$  при параметрах решетки  $a = 2,851 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,894 \text{ \AA}$ . В мартенсите образца 3 содержание углерода снижается до  $\approx 0.21\%$ , что коррелирует с образованием и повышенной концентрацией цементита в этом образце. При этом в образце 3 исчезает дифракционная линия в направлении  $\langle 100 \rangle$ , что объясняется появлением текстуры в направлении  $\langle 110 \rangle$  (рис. 7.30).

На рис.7.31 представлена зависимость значений предела прочности от содержания углерода в мартенсите. Эта зависимость качественно подтверждает важную роль контроля и регулирования содержания углерода в отдельных фазах – мартенсите, аустените, цементите.

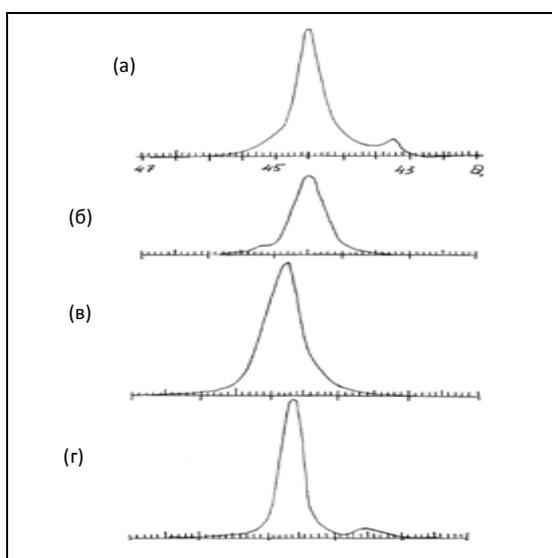


Рис. 7.30. Рентгеновские профили линии (001) образцов: 38ТЗ - (а). 38НМОЗ (б) 38О (в); 38ВМО(г)

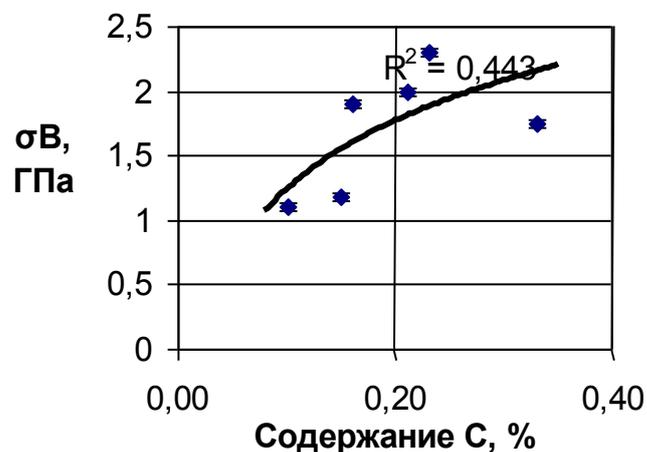


Рис. 7.31. Зависимость предела прочности от содержания углерода в мартенсите

По мессбауэровским данным мартенсит в поверхностных слоях представлен спектром рассеяния с магнитным расщеплением по величине близкой к  $\alpha$  – железу и соответствующей величиной сверхтонкого магнитного поля около 330 кЭ. Мессбаэровские данные подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа, но содержание аустенита по данным МСКЭ отличается вследствие различия в толщине анализируемого слоя (соответственно, 3 мкм и 0,1 мкм). По мессбауэровским данным мартенсит в

поверхностных слоях исследованных образцов представлен спектром рассеяния с параметрами, близкими к ферромагнитной мартенситной фазе. Линии уширены, а результаты компьютерной обработки позволяют сделать заключение о расслоении фаз в поверхностных слоях. При этом с уменьшением параметра решетки наблюдается уменьшение содержания углерода в аустените. Мессбауэровские данные подтверждают эти результаты, но содержание аустенита по данным МСКЭ отличается вследствие различия в толщине анализируемого слоя, что подтверждает наличие расслоения фаз в стали после обработки.

Формирование структуры в поверхностных слоях стали при ударном воздействии происходит следующим образом. После соударения пластин при достижении предела текучести возникает волна пластической нагрузки, которая распространяется со скоростью, определяемой балансом внешнего давления и внутреннего напряжения [465, 466].

#### 7.5. Мессбауэровское исследование $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения при облучении сталей

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 1000Å.

##### 7.5.1. Структура приповерхностных слоев железа после ионного облучения и изохронного отжига

Исследование возврата свойств облученного  $\alpha$ -Fe идентификация радиационных дефектов способствуют более полному пониманию основных механизмов, определяющих высокую радиационную стойкость феррита [467 - 469]. Конфигурации комплексов радиационных дефектов и их эволюция при отжиге зависят от присутствия междоузельных примесей. Облучение ионами  $Fe^{4+}$  фольги карбонильного железа площадью около 1 см<sup>2</sup> проводилось на

ускорителе тяжелых ионов при комнатной температуре и 500 °С ( $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ ;  $1 \cdot 10^{17}$ ;  $1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ;  $E = 600 \text{ кэВ}$ ) в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ . Плотность дислокаций  $N$  была равна  $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  для деформированных фольг. Отжиг при 450 °С снижает  $N$  до  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . После имплантации плотность дислокаций на облученной стороне фольги снижается до  $0,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  для  $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и до  $0,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  для  $\Phi = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Имплантация при комнатной температуре сопровождается радиационным отжигом, воздействие которого на величину  $N$  возрастает с увеличением  $\Phi$  и по степени влияния сравнимо с применявшимся после облучения изохронным отжигом. Облучение при 500 °С приводит к снижению плотности дислокаций до  $0,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  для всех  $\Phi$ . Облучение при комнатной температуре и 500 °С не изменяет вида мессбауэровского спектра: он остается шестилинейчатым, но наблюдается симметричное уширение спектральных линий, возрастающее с ростом  $\Phi$  (рис. 7.32).

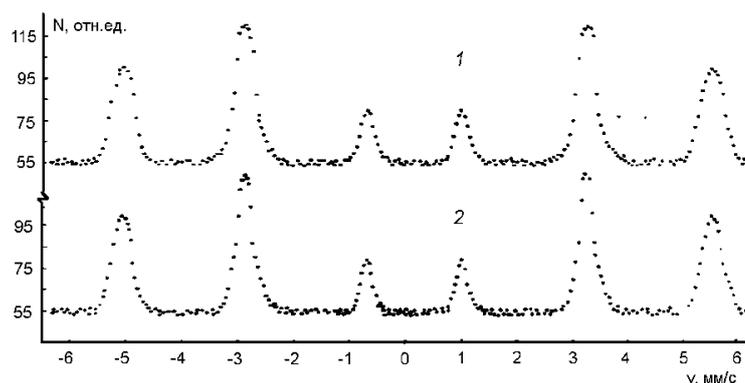


Рис. 7.32. МСКЭ спектры рассеяния  $\alpha$ -Fe после облучения ( $T=770\text{К}$ ,  $D=1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ )  
вверху – облученная сторона; внизу-необлученная сторона

Уширение свидетельствует о появлении под влиянием облучения неэквивалентных положений атомов Fe в решетке. Для выяснения причин уширения линий мессбауэровских спектров проводили изохронный отжиг облученных фольг. На рис. 7.33 представлены температурные зависимости средних значений полуширин  $\Gamma$  линий мессбауэровского спектра, облученного при комнатной температуре  $\alpha$ -Fe. ( $\Phi = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ). Видно, что отжиг уменьшает  $\Gamma$  для обеих сторон фольги. Уширение линии связано с упругими напряжениями, причем источниками полей деформации в решетке  $\alpha$ -Fe могут

быть вакансии и различные комплексы дефектов вакансионного и междоузельного типов. Облучение  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре 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 500°C возрастает вероятность образования крупных пор, и исчезает значительная доля мелких комплексов. Поэтому при высокотемпературном облучении следует ожидать меньшего уширения мессбауэровских спектров при том же  $\Phi$ .

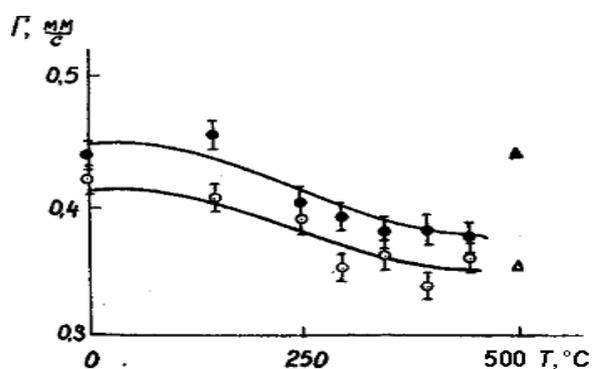


Рис. 7.33. Зависимости полуширины линии мессбауэровских спектров рассеяния облученной (•) при 300 °C и необлученной (o) сторон фольги от температуры отжига. Треугольники справа от температурных зависимостей – величины  $\Gamma$  для  $\alpha$ -Fe, облученного при 500°C таким же  $\Phi$  (незачерненный – необлученная сторона, зачерненный – облученная)

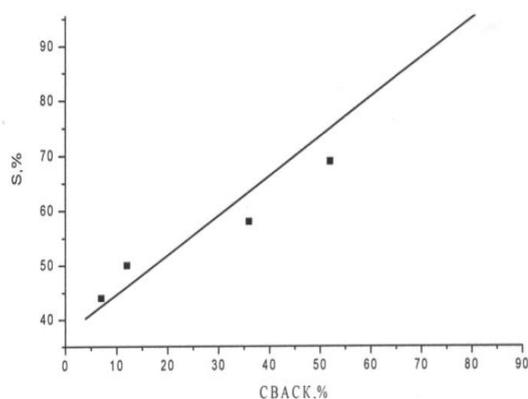


Рис.7.34. Зависимость величины радиационного охрупчивания (S,%) от параметра СВАСК(слева направо)-медь, никель, железо, цирконий, хром.

Экспериментальные данные не соответствуют этому предположению: зависимости  $\Gamma$  от температуры облучения не выявлено. 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  $\delta V$  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  $Q = (0,3 \pm 0,1) \text{ эВ}$ . Такая энергия активации с точностью до экспериментальной ошибки совпадает с энергией активации роста выделений цементита в стали ( $\sim 0,3 \text{ эВ}$  [440]).

Существенное влияние электронные свойства металлов и сплавов оказывают 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. Практическое применение разработанные методы анализа сплавов с микродобавками нашли при создании сталей типа HSLA [470].

Для ядер-зондов  $\text{Fe}^{57}$  увеличение изомерного сдвига в сторону положительных значений соответствует уменьшению  $s$ -электронной плотности при увеличении общего числа электронов. С другой стороны значения доли «внеословных» электронов свидетельствуют об имеющейся корреляции между уменьшением  $s$ -электронной плотности на ядрах-зондах и уменьшением доли

«внеостовных» электронов [440]. 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 [359]. СВАСК определяется количеством локализованных s-электронов в металле. Как видно из результатов, представленных на рис. 7.34, степень низкотемпературного радиационного охрупчивания материалов (определяемая как относительное изменение равномерного удлинения в результате электронного облучения- S) увеличивается с ростом количества локализованных электронов в металле. Эти электроны могут участвовать в ковалентных направленных связях.

В связи с обнаруженными упругими напряжениями в ОЦК железе при ионном облучении важной проблемой является анализ упругих напряжений в ОЦК сплавах, например, на основе ванадия, которые обладают привлекательными свойствами для применений в ТЯР. Была предпринята попытка улучшить высокотемпературную прочность путем создания сплавов V – (1,7-2,4 вес. %)Y, обладающих мелкодисперсной структурой. Однако примеси внедрения могут вызывать деградацию механических свойств и высокую наведенную активность. Поэтому важной проблемой металлургии ванадиевых сплавов является анализ взаимодействия V с примесями внедрения, такими как C, O и N. Выделения фаз, возникающих в результате реакции V или растворенных атомов с этими примесями, препятствуют движению дислокаций, увеличивая тем самым прочность сплава. Легирование сплава V–Fe оловом, алюминием, кремнием и иттрием изменяет растворимость в нем кислорода и азота и приводит к значительному уширению мёссбауэровских спектров  $\Delta\Gamma/\Gamma$ , указывающему на рост анизотропных напряжений с ростом относительного значения параметра решетки  $\Delta a/a$  при увеличении содержания O и N в решетке ванадия [471]. Вместе с тем, по мере насыщения решетки газом степень анизотропии напряжений падает, на что указывает последовательное

смещение линейных зависимостей  $\Delta\Gamma/\Gamma$  от  $\Delta a/a$  вправо по оси  $\Delta a/a$ . Отсюда можно предположить, что зависимость  $\Delta\Gamma/\Gamma$  от  $\Delta a/a$  сплава в общем случае является немонотонной функцией, обладающей максимумом. Уменьшение анизотропии после достижения максимума можно ожидать как следствие усреднения хаотически ориентированных градиентов электрических полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  при достаточно большом содержании  $O$  и  $N$ , а также проявления начинающегося упорядочения междоузельных атомов в решетке. Полуширина спектра рассеяния в 1.4 раза больше полуширины спектров поглощения. Такое различие говорит о более высоком содержании газа в приповерхностном слое и соответственно более сильных упругих напряжениях в нем по сравнению со средними напряжениями в объеме. Растворение приводит не только к однородной дилатации решетки, но и к анизотропным упругим напряжениям. Степень анизотропии может быть немонотонной функцией концентрации  $O$  и  $N$ .

#### 7.5.2. Влияние гамма-облучения на структуру сталей

Известно, что реакторное облучение нейтронами сопровождается облучением  $\gamma$  - квантами. В активных зонах реакторов плотность потока  $\gamma$  - излучения с энергией более 0,2 МэВ составляет  $10^{13}$ - $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, что приводит к радиационному  $\gamma$  - отжигу. Эффект радиационного отжига определяется величиной плотности потока  $\gamma$  - излучения, и в количественном отношении эффективность воздействия  $\gamma$  - излучения достаточно велика. Данных о влиянии  $\gamma$  - облучения на структуру, фазовый состав и кинетику  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения в деформированных аустенитных сталях 12X18H10T и 08X16H15M3B недостаточно для надежного прогнозирования их эксплуатационных характеристик. Кроме того, интенсивное  $\gamma$  - облучение сталей может быть использовано для имитации эффектов облучения конструкционных материалов ядерных реакторов, ускорителей, накопительных колец и плазменных установок. Это послужило основанием для проведения исследования структурно-фазовых превращений в сталях при отжиге, деформации и гамма – облучении [472-475]. Наряду с массивными образцами

(пластины) осуществлялось изучение кинетики образования мартенсита при деформации отожженных фольг толщиной  $\sim 50$  мкм. Следует отметить, что холодная прокатка сталей 12X18H10T и 08X16H11M3Б с обжатием до 80% практически не приводит к изменению ширины линий  $\gamma$  - фазы. В отличие от массивных образцов, изменение величины резонансного рассеяния  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , характеризующее развитие мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, наблюдалось лишь в фольгах стали 12X18H10T. Образцы стали 08X16H11M3Б были деформационно стабильны в изучаемых условиях. 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 имеет пластинчатую форму. После больших степеней деформации феррит имеет глобулярную форму. Уменьшение размера зерна аустенита ускоряет  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение, к этому же приводит и увеличение степени предварительной деформации аустенита. С помощью термомеханической обработки можно регулировать величину зерна аустенита, с обязательным учетом различных механизмов роста зерна [472].

Особенно большую плотность дислокаций и других дефектов следует ожидать в тонком приповерхностном слое (до 1 мкм). 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.

Рассмотрим в качестве примера аустенитную коррозионностойкую сталь 08X16H11M3Б. Гамма- облучение отожженного образца приводит к существенным изменениям его структурно-фазового состояния. Облучение  $\gamma$  - квантами приводит к изменению интенсивности рефлексов, что очевидно, связано с характером изменения текстурированности образца при увеличении обжатия и последующего радиационного воздействия. Известно, что вид напряженно-деформированного состояния и величина пластической

деформации определяют характер текстуры, формирующейся в поликристаллических телах. В свою очередь, текстура может оказывать существенное влияние на энергосиловые параметры пластической деформации и изменять влияние радиационного воздействия. Подобным же образом на структуру толстых (до 3 мкм) поверхностных слоев влияет  $\gamma$  - облучение стали 12X18H10T. На примере стали 12X18H10T рассмотрим влияние деформации на структуру и фазовый состав слоя толщиной до 0,1 мкм по данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (рис. 7.35).

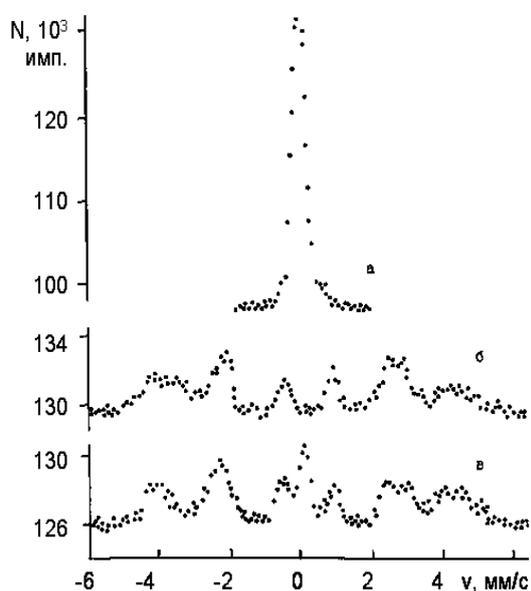


Рис. 7.35. Спектры рассеяния стали 12X18H10T после отжига (а), деформации ( $\eta = 20\%$ ) (б), деформации ( $\eta = 80\%$ ) и отжига при 893К в течение 1 ч. (в)

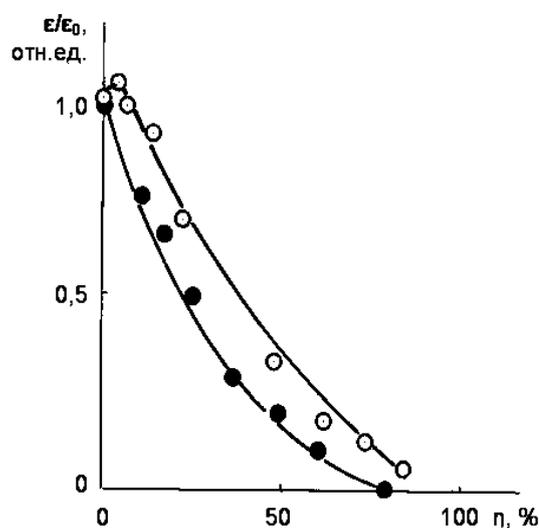


Рис. 7.36. Зависимость относительного содержания  $\gamma$  - фазы в слое толщиной 0,1 мкм от степени обжатия  $\eta$  при прокатке стали 12X18H10T в необлученном (●) и облученном (○) состоянии. Погрешность в пределах контура экспериментальной точки

Основной фазой до облучения является аустенит, количество которого различно на различных участках зависимости относительного содержания  $\gamma$  - фазы от степени обжатия  $\eta$ . Облучение  $\gamma$  - квантами приводит к увеличению количества аустенита в приповерхностном слое, о чем свидетельствует соответствующее изменение интенсивности линии  $\gamma$  - фазы, которое после

облучения  $\gamma$  - квантами достигает значения, характерного для отожженного материала. Интенсивность и ширина линии  $\gamma$  - фазы при воздействии  $\gamma$  - облучения не претерпевают изменений. К уже отмеченному эффекту упорядочения под влиянием  $\gamma$  - облучения можно добавить эффект увеличения диффузии компонент сплавов.

В отличие от приповерхностного слоя толщиной  $\sim 0,1$  мкм, в котором облучение приводит к увеличению содержания  $\gamma$  - фазы (рис. 7.36), в более толстом приповерхностном слое (до 3 мкм) преобладает скорее уменьшение количества  $\gamma$  - фазы. Аналогичные изменения структуры и фазового состава поверхностного слоя получены и при анализе данных о влиянии  $\gamma$  - облучения ( $E=1,25$  МэВ) на модифицированные стали и сварные соединения [473, 474]. Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты невозможно объяснить увеличением концентрации точечных радиационных дефектов. Возможно, наличие локализованных состояний [463] приводит к образованию скоплений дефектов и их аннигиляции, ведущей к радиационному отжигу сильнодеформированных поверхностных слоев (толщиной 0,1 мкм) исследованных аустенитных сталей.

#### 7.6. Влияние ионной и лазерной обработки на поверхность сталей

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 свойств сталей и сплавов [476]. Целью данного раздела работы являлось исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев альфа-железа и сталей после импульсного лазерного и ионного облучения [477- 481].

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 (точность 0,1 мг), что свидетельствует о отсутствии распыления поверхности образцов. Наблюдается оплавление поверхности. По мессбауэровским данным лазерное 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.

Таким образом, импульсное лазерное воздействие эффективно модифицирует поверхностные слои сплавов на основе железа и позволяет при совместном лазерном и ионном облучении поверхности ферромагнитной стали и железа с целью определения возможности регулирования относительного содержания альфа и гамма – фаз в результате кратковременного воздействия. По данным МСКЭ в поверхностном слое (до 0,1 мкм) альфа-железа после лазерного облучения в приповерхностном слое матрицы образовалась аустенитная  $\gamma$ - фаза (рис.7.37, 7.38). Основной структурной составляющей деформированных образцов стали 20 является феррит.

Облучение ионами азота поверхности сталей, в частности, стали 20 (рис. 7.39, 7.40) приводит к формированию достаточно большого количества парамагнитной фазы нитрида железа состава  $Fe_xN$  ( $2 < x < 3$ ). Эта фаза

термически стабильна до температур свыше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . С другой стороны при стимулированной ионами Ag имплантации ионов N в диапазоне  $140\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдались следующие фазовые превращения  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N} \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N} + \varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$  и  $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  фазу [5].

Облучение потоком ионов титана приводит к формированию интерметаллида железо-титан. На рис. 7.40, 7.41 приведены спектры стали 20 до и после облучения ионами титана. Толщина сформированного слоя Ti составляла  $100\text{ \AA}$ . Этим объясняется слабая интенсивность дублетного спектра рассеяния, расположенного вблизи нуля скоростей (рис.7.42), образовавшейся парамагнитной фазы на поверхности стали после кратковременного облучения пучком. Приведенные на рис. 7.40, 7.42 спектры отражают процесс формирования в ферромагнитной матрице парамагнитных фаз, которые в соответствие с диаграммами состояния систем железо-азот и железо-титан не могут образовываться в областях «железных» углов диаграмм состояния.

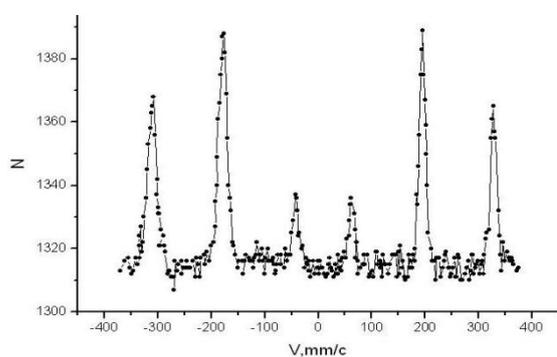


Рис.7.37.Спектр МСКЭ поверхности необлученного карбонильного  $\alpha$  - железа

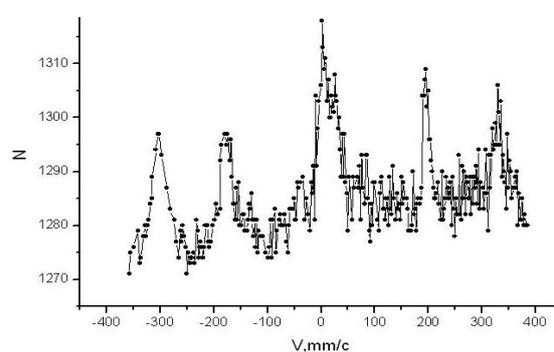


Рис. 7.38. Спектр МСКЭ облученной импульсом лазера поверхности карбонильного  $\alpha$ -железа

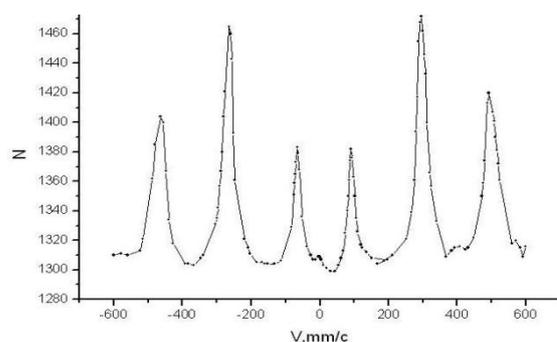


Рис.7.39.Спектр необлученной поверхности стали 20

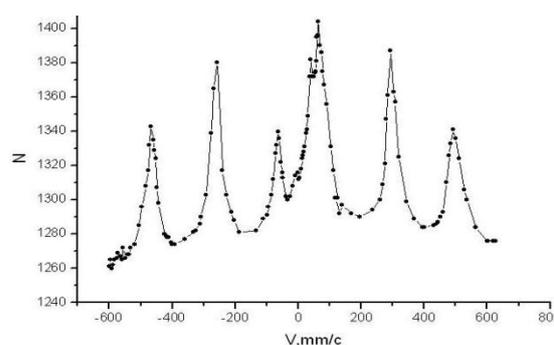


Рис. 7.40. Спектр стали 20 после облучение ионами азота.

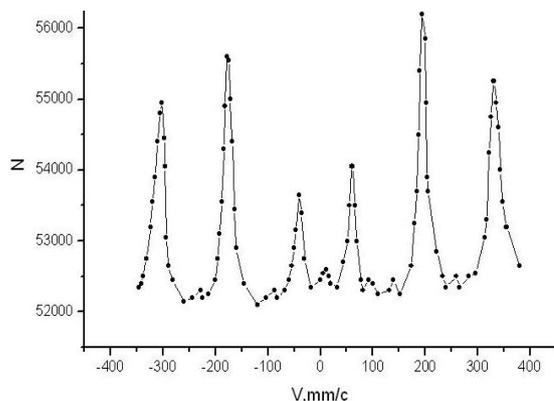


Рис.7.41. Спектр необлученной поверхности стали 20

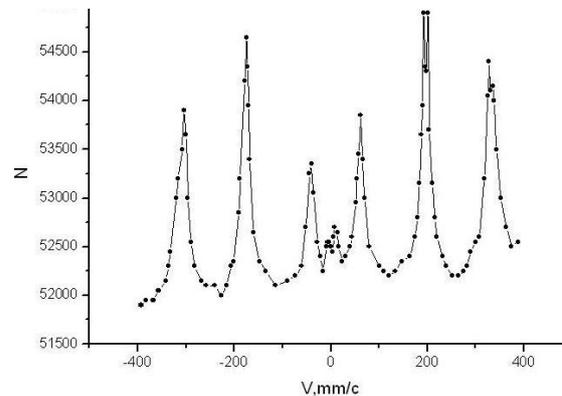


Рис. 7.42. Спектр стали 20 обработанной пучком ионов Ti. Слой Ti толщиной 100Å

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  $\gamma$  - фаза (например, азотного аустенита), образующаяся при быстром остывании нагретого до высоких температур поверхностного слоя. Это подтверждается приведенными выше данными по лазерному импульсному облучения поверхности карбонильного  $\alpha$  – железа (рис. 7.37, 7.38). Можно заметить, что содержание парамагнитной фазы образующейся после облучения азотом и титаном коррелирует с различным положением центра температурного диапазона существования  $\gamma$ - фазы на приведенных диаграммах состояния (600 и 1150 °С, соответственно, рис. 7.43, 7.44).

Это значит, что при одинаковом энергетическом вкладе в процессе внедрения ионов азота и титана  $\gamma$ -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 100Å можно объяснить с учетом температурных диапазонов формирования  $\gamma$ - фазы.

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. 7.45 – 7.48). Полученные данные о профилях распределений атомов отдачи железа и внедренных ионов азота (рис. 7.45, 7.46) и титана (рис. 7.47, 7.48) 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  $\gamma$ -фазы при облучении поверхности стали ионами азота (сравним рис. 7.40, 7.42). При увеличении энергии ионов азота пики распределения атомов отдачи железа и ионов азота одновременно смещаются внутрь мишени  $\alpha$ -Fe. При увеличении энергии ионов титана профили распределения атомов отдачи железа и ионов титана также смещаются внутрь мишени  $\alpha$ -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. 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-ого поколений является радиационное распухание [15]. Необходимая стойкость аустенитных сталей к распуханию достигается соответствующим легированием и термомеханической обработкой.

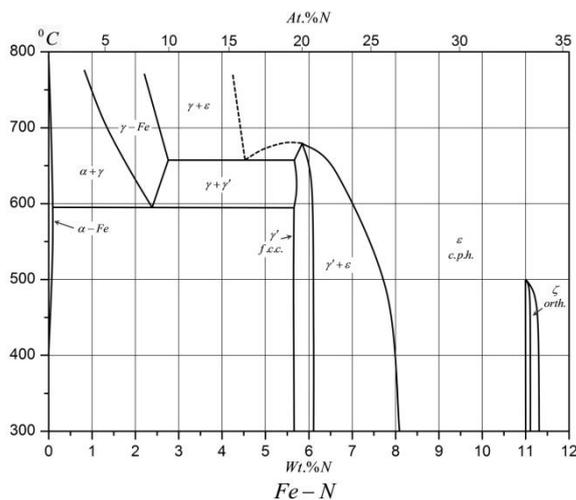


Рис.7.43. Диаграмма состояния системы железо-азот

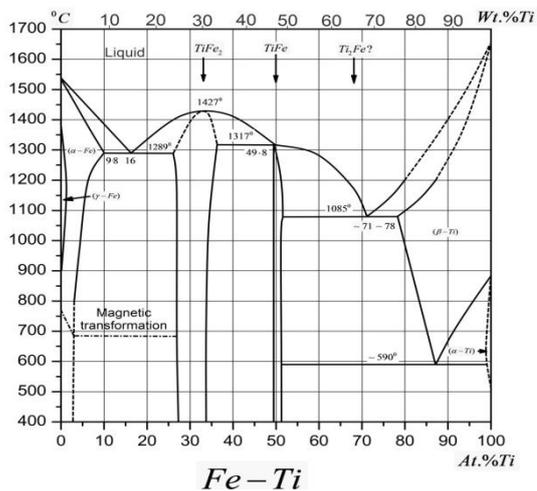


Рис.7.44.. Диаграмма состояния системы железо-титан

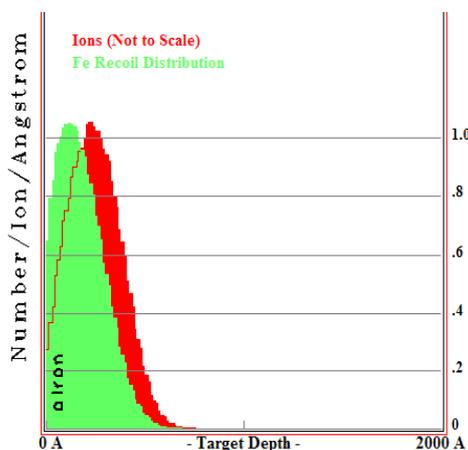


Рис. 7.45.. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов азота с E= 20 кэВ (справа) в альфа-железе

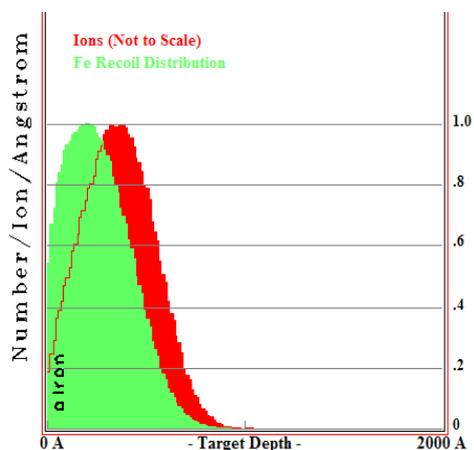


Рис. 7.46. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов азота с E=30 кэВ (справа) в альфа-железе

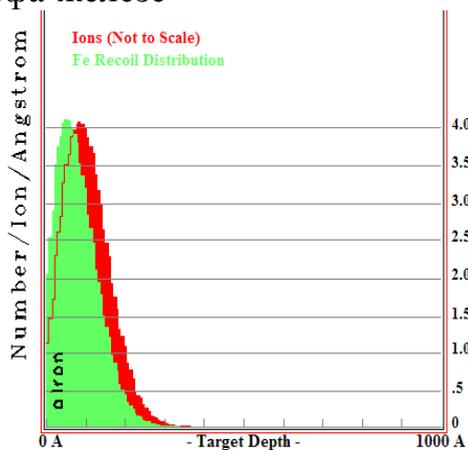


Рис. 7.47. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов титана с E= 22кэВ (справа) в альфа-железе

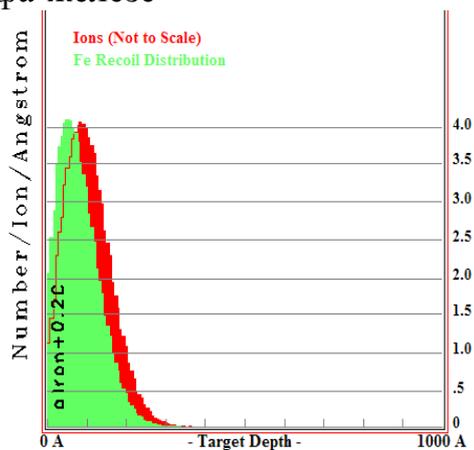


Рис. 7.48. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов титана с E=22кэВ (справа) в мишени (альфа-железо + 0,2% углерода)

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. 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 MC (в основном TiC, NbC, VC), фосфиды Fe<sub>2</sub>P или Ni<sub>3</sub>Ti. 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 облучения сталей [186]. Лазерное импульсное облучение поверхности стали X18H10T приводит к значительному изменению структуры поверхности. Кроме образования, отмеченных выше волнообразных структур сложной формы (по сравнению с волновыми структурами, обнаруженными ранее и приведенными в [5]), происходит переориентация частиц включений вторых фаз в поверхностном слое, увеличение размеров зерен, изменение их формы. На границе облученного пятна (рис. 7.49 вверху) и необлученной части поверхности (рис. 7.49 внизу) наблюдаются включения игольчатой формы, оси которых направлена по градиенту температуры при действии лазерного импульса

Размер зерен в центре облученного пятна (рис. 7.50) возрастает на некоторых участках поверхности до 40 мкм. Зерна в основном имеют форму близкую к равноосной. Наблюдаются поры и крупные включения.

Имитационное облучение ионами  $Fe^{4+}$  и  $Cr^{4+}$  участка поверхности деформированной фольги стали X18H10T проводилось 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 (рис. 7.51), что проявляется в исчезновении линий  $\alpha$ -фазы. Эти процессы вызваны как радиационным отжигом, так и введением дефектов, о чем свидетельствует также уширение на 25% линии  $\gamma$ - фазы [482].

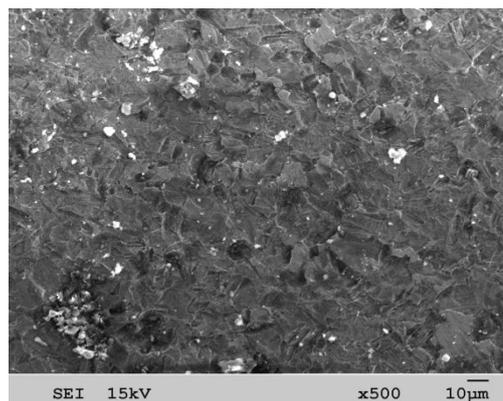
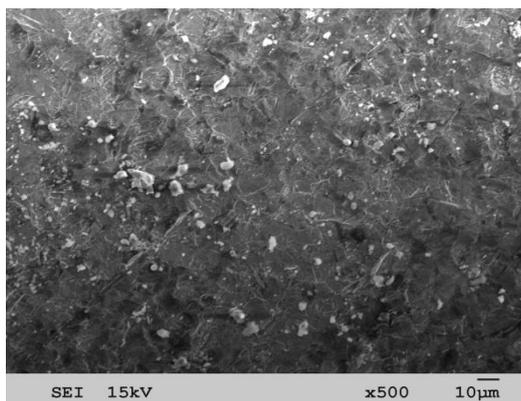


Рис. 7.49. Участок образца X18H10T на границе облученного пятна и необлученной части поверхности (внизу) Рис. 7.50. Центр облученного лазером пятна на поверхности стали X18H10T

Подобная возможность протекания фазовых  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращений в кристаллическом железе под действием нейтронного облучения в низкоэнергетических каскадах смещений показана в [483]. Возможно, в данном случае облучения стали X18H10T реализуется не только накопление упругих искажений, как в случае облученного ионами  $Fe^{4+}$  кристаллического  $\alpha$ -железа [10, 11], проявляющееся в уширении линий спектра рассеяния, так и эффекты наблюдавшиеся при гамма-облучении стали. Облучение  $\gamma$ -квантами приводит к увеличению количества аустенита в приповерхностном слое, о чем свидетельствует изменение интенсивности линии  $\gamma$ -фазы.

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты невозможно объяснить увеличением концентрации точечных радиационных дефектов. Возможно,

наличие локализованных состояний 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  $\gamma$ -облучения ( $E=1,25$  МэВ) на модифицированные стали и сварные соединения [12].

$N, 10^4, \text{имп}$

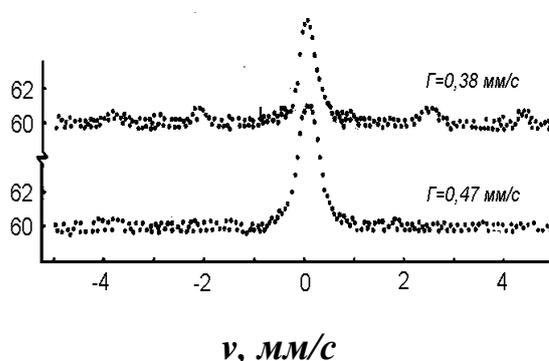


Рис. 7.51. МСКЭ спектры рассеяния поверхности стали X18H10T: вверху - необлученная сторона; внизу - облученная сторона образца

$\rho, 10^{11}, \text{см}^{-2}$

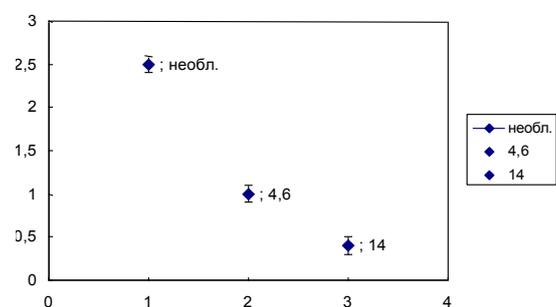


Рис.7.52. Зависимость плотности дислокаций от флюенса

$\Phi, 10^{16}, \text{см}^{-2}$

В данной работе для определения изомерных сдвигов в матрицах Cu, Pd, Cr использовались радиоактивные источники  $^{57}\text{Co}$ , введенные в эти матрицы (поликристаллические). Для измерения изомерных сдвигов в матрицах Fe, Zr, V, использовались металлические поликристаллические фольги этих элементов и радиоактивный источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома. В нашем случае плотность дислокаций (рис. 7.53) снижается, как с ростом температуры отжига, начиная с температур около  $300^\circ\text{C}$ , так и при росте флюенса (рис. 7.52) и при повышении температуры облучения. Возможно, это обусловлено отличием процессов, происходящих при высокотемпературном облучении.

Так, облучение перлитной стали при температурах выше 250 °С приводит не к росту, а к падению остаточного электросопротивления, что свидетельствует о другой природе процессов при высокотемпературном облучении [484]. При облучении перлитной стали должны накапливаться радиационные дефекты. Однако рост электросопротивления значительно ниже, чем уменьшение, обусловленное вкладом либо распадом твердого раствора, либо сегрегацией примесей на границах зерен, либо фазовыми превращениями. Вызванные облучением процессы перераспределения примесей и фазовых превращений могут вносить существенный вклад также и в изменение механических свойств облучаемых сталей (в частности, радиационное охрупчивание). При этом может меняться характер разрушения с транскристаллитного на межкристаллитный. Это происходит из-за ослабления границ зерен вследствие обогащения примесями (фосфором).

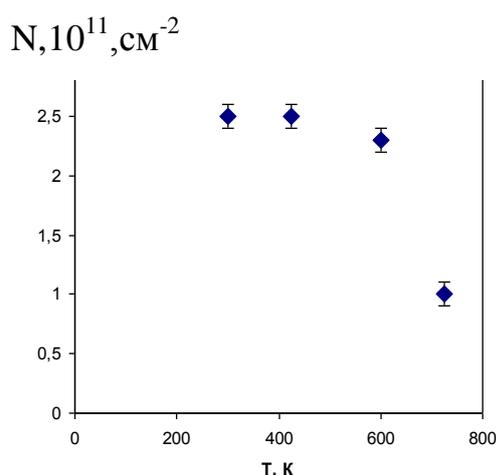


Рис.7.53. Зависимость плотности дислокаций от температуры отжига

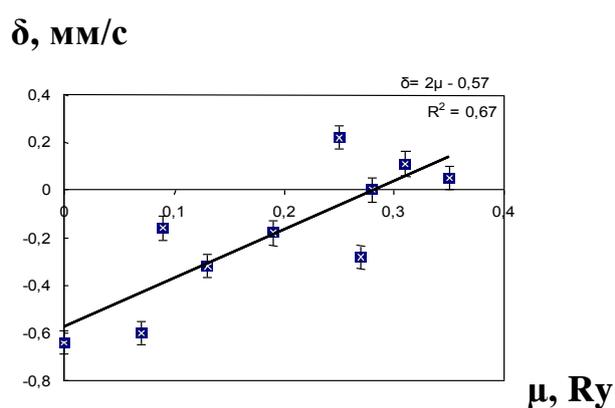


Рис. 7.54. Соотношение между изомерным сдвигом и электроотрицательностью

Радиационная и тепловая хрупкости схожи, причем тепловая хрупкость связана с сегрегацией примесей на границах зерен. Кроме того, существует корреляция между электросопротивлением, изменением твердости и степенью охрупчивания, что свидетельствует в пользу высказанного предположения.

В таблице 7.3 приведены скорректированные на изменение атомного объема в различных матрицах 3d-металлов значения изомерного сдвига на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и расчетные относительные значения доли «внеостовных» d-электронов ( $n_d/n_{s+p+d}$ ), находящихся за пределами сферы, вписанной в ячейку Вигнера-Зейтца (по отношению к суммарному вкладу s-, p-, d-электронов внутри этой сферы взятому в [485]).

Для ядер-зондов  $^{57}\text{Fe}$  увеличение изомерного сдвига в сторону положительных значений соответствует уменьшению s-электронной плотности при увеличении общего числа электронов, т.е. при движении по 3d-ряду слева направо. С другой стороны, значения представленные в колонке 4 таблицы доли «внеостовных» электронов свидетельствуют об имеющейся корреляции между уменьшением s-электронной плотности на ядрах-зондах и уменьшением доли «внеостовных» электронов.

Таблица 7.3. Значения изомерного сдвига на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , доли «внеостовных» электронов ( $n_d/n_{s+p+d}$ ) и электроотрицательности для 3d-металлов

Элемент	$N_{s+d}$	Изомерный сдвиг, $\delta$ , мм/с	$(n_d/n_{s+p+d})$ , отн. ед.	Электроотрицательность $\mu$ (Ry), относительно Sc
Sc	3	-0,64(1)		0
Ti	4	-0,60(1)	0,34	0,07
V	5	-0,32(1)	0,28	0,13
Cr	6	-0,18(1)	0,229	0,19
Mn	7	-0,28(1)	0,16	0,27
Fe	8	0,00(1)	0,137	0,28
Co	9	+0,05(1)	0,087	0,35
Ni	1 0	+0,11(1)	0,069	0,34
Cu	1 1	+0,22(1)	0,058	0,25
Zr		-0,16		0,09

Это свидетельствует как о переносе заряда, так и о возможном увеличении степени ковалентности связи между атомами в переходных металлах при увеличении доли «внеословных» d-электронов. Увеличение доли «внеословных» электронов симбатно увеличению s-электронной плотности на ядрах-зондах за счет уменьшению экранировки ее d-электронами.

Сопоставление изомерных сдвигов со шкалами электроотрицательностей матриц приводит к выводу о больших и систематических химических эффектах, связанных с переносом электронного заряда при сплавлении (рис. 7.55, 7.56). Характеристикой этого являются скорректированные на объем примеси изомерные сдвиги для примесей  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{193}\text{Jr}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$  в различных матрицах.

В целом имеющиеся данные показывают, что при имплантации  $^{57}\text{Fe}$  в различные матрицы (от Be до U) образуются стабильные твердые растворы, даже если содержание примеси значительно превышает предел растворимости ее в данном металле. Это можно объяснить чрезвычайно высокой скоростью закалки вследствие малого времени, требующегося для рассеяния энергии имплантируемого иона в каскаде столкновений. Так, если при дозах, меньших  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , величина  $|\psi(0)|^2$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  одиночных примесей совпадает со значением  $|\psi(0)|^2$  аналогичных положений в сплавах Cu-Fe, полученных сплавлением и закалкой, то при более высоких дозах величина  $|\psi(0)|^2$  падает, что можно объяснить захватом вакансий примесями

Существенное влияние электронные свойства металлов и сплавов оказывают на формирование границ зерен и их свойства, например, на сегрегацию примесей на границах и на поверхности. В [103] проанализировано влияние возможности усиления ковалентных связей между атомами переходного металла и сегрегирующими атомами металлоидов в сплаве за счет ослабления связей типа металл-металл, что и вызывает охрупчивание. Как известно, в большинстве металлических систем наибольшая прочность достигается для плоскостей наиболее плотной упаковки, в которых наблюдается максимальное перекрытие внешних электронных оболочек

атомов. При этом минимальному расстоянию между атомами в направлении плотной упаковки ( $\langle 110 \rangle$ ГЦК,  $\langle 111 \rangle$ ОЦК,  $\langle 112 \bar{0} \rangle$ ГПУ) соответствуют: максимальная энергия связи, сохранение направлений упаковки при деформации, минимум длины металлической связи, максимальные модули упругости в монокристаллах.

На рис. 7.56 приведена зависимость степени низкотемпературного радиационного охрупчивания  $S$  металлов, взятого из работы [297], как относительное изменение равномерного удлинения в результате электронного облучения до дозы 0,1 сна. Как видно из результатов, представленных на рисунке, степень низкотемпературного радиационного охрупчивания материалов падает при увеличении изомерного сдвига. Это означает, что степень охрупчивания увеличивается с увеличением  $s$ -электронной плотности в области ядра, т.е. с увеличением числа локализованных электронов в металле.

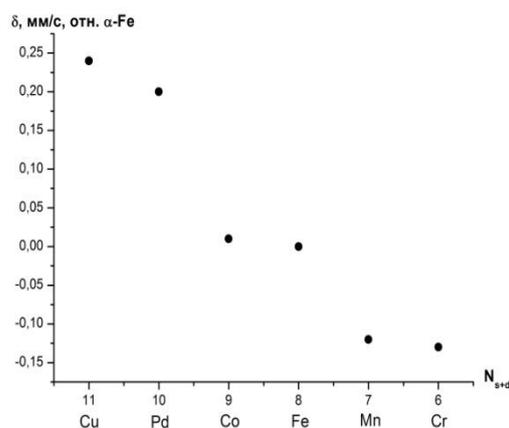


Рис. 7.55. Зависимость скорректированного изомерного сдвига от числа остовных электронов. Уменьшение изомерного сдвига соответствует росту электронной плотности

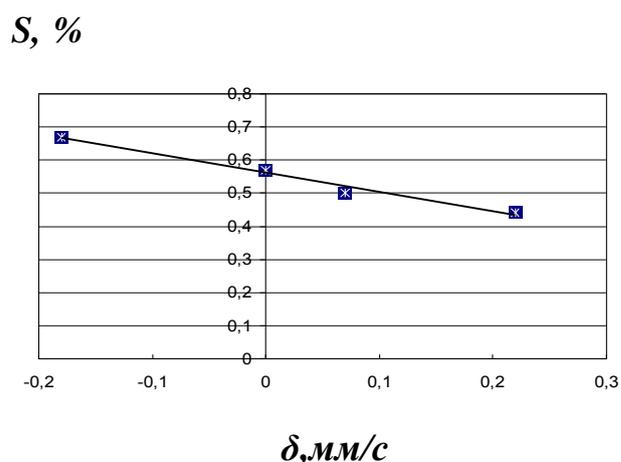


Рис. 7.56. Соотношение между низкотемпературным радиационным охрупчиванием [297] и скорректированным изомерным сдвигом

Так, при моделировании структуры границ зерен в  $\alpha$ -Fe обнаружено локальное ослабление связей Fe - Fe вблизи сегрегирующих по границам

атомов фосфора, обусловленное сильным ковалентным расщеплением гибридинизированных  $pd$  - орбиталей [103]. Зернограничное охрупчивание в  $\alpha$  - Fe с добавками В и Р обусловлено ковалентной компонентой взаимодействия металл-металлоид. Физические причины сегрегации примесей изложены в модели формирования сплавов Мидемы [16]. Следует отметить, что более стабильная конфигурация, например  $\gamma$ -Fe, характеризуется более низкой плотностью состояний на уровне Ферми и более высокой  $s$ -электронной плотностью в области ядра железа по сравнению с  $\alpha$ -Fe. При этом теплота растворения примеси (например, С) в менее стабильной конфигурации  $\alpha$ -Fe ниже, что вызывает энергетически выгодную сегрегацию примеси из зерна аустенита к границе. Эффект сегрегации примеси к границе, без перестройки ее атомной структуры, ограничен в количественном отношении при достижении локального содержания примеси на границе более определенной концентрации (до 30%). После этого происходит атомная перестройка структуры границы. Это сопровождается выделением фаз по границам.

Отметим и обобщим некоторые важные особенности облучения деформированных сталей и  $\alpha$  – железа (гамма – квантами, лазерного, ионного) как общего характера, так и индивидуальные (табл. 7.4). Общим является появление после облучения сталей аустенитной фазы, в остальных случаях парамагнитной фазы (соединения). Исключение составляет чистое железо, облученное растворяющимися в матрице атомами – железом, хромом. Это приводит лишь к уширению спектров после облучения.

Таблица 7.4. Сравнительная таблица последствий ионного, лазерного и гамма облучения  $\alpha$  – Fe и сталей с аустенитной и ферромагнитной матрицей

Материал	Тип облучения	Энергия, флюенс	Прирост фазы	Примечания
$\alpha$ – Fe	Ионы: Fe <sup>4+</sup>	600 кэВ; $1,6 \cdot 10^{17}$ см <sup>-2</sup>	Карбид Fe <sub>3</sub> C	Линии $\alpha$ – Fe после облучения уширены
$\alpha$ – Fe	Лазер. ИАГ:Nd <sup>3+</sup>	$\lambda = 1,06$ мкм; $\tau = 30-50$ нс	Аустенит; 10%	
12X18H10T	Гамма –	E = 1,25 МэВ	Аустенит; 10 –	

Деформиров.	облучение		20 %	
12X18H10T	Ионы: Fe <sup>4+</sup> , Cr <sup>4+</sup>	600 кэВ; 1,6·10 <sup>17</sup> см <sup>-2</sup>	Аустенит; 12%	Линия аустенита уширена
Сталь 20	Ионы: N <sup>+</sup>	E = 20 кэВ	Fe <sub>x</sub> N (2<x<3); 11%	
Сталь 20	Ионы: Ti <sup>+</sup>	E = 22 кэВ	FeTi(100Å) 1%	Толщина слоя Ti (100Å)

Примечательно, что при облучении стали 12X18H10T дозой 1,6·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> в слой 1000 Å вводятся атомы железа (примерно 11 ат. ) %, что приводит к уширению линии спектра аустенита.

#### 7.7. 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 напряжения в процессе сварки.

Сварка коррозионностойких сталей и сплавов, как правило, повышает чувствительность к коррозии за счет создания гетерогенной структуры и состава [461, 486-488]. Сварка пластин производилась как аргонодуговым методом с использованием неплавящегося электрода при сквозном проплавлении пластины в ламинарном потоке аргона, так и электронно-лучевым методом в вакууме 5·10<sup>-3</sup>Па. Ширина шва составляла 4-6 мкм.

Следствием окислительно-восстановительных процессов является образование не только определенного количества оксидных и шлаковых включений на поверхности материала, но и изменение состава приповерхностных слоев металла СШ и ЗТВ, по сравнению с исходным структурно-фазовым состоянием перед сваркой. По мере удаления от шва по обе стороны относительная величина эффекта резонансного рассеяния  $\varepsilon/\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0$  – величина резонансного рассеяния металла пластины перед сваркой), достигая максимального значения на удалении 8-10мм от центра шва (рис. 7.57). 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 содержание аустенита возрастает, и на глубине 50-70мкм и далее достигает постоянной величины.

Полученные из спектров МСКЭ зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0$  – величина резонансного рассеяния металла пластины перед сваркой) от толщины  $d$  снятого слоя для внешней и обратной стороны шва, а также материала ЗТВ изображены на рис. 7.29а. Кристаллизация металла сварного шва (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 так же фазовой и химической неоднородности. Наиболее сильно выраженную неоднородность можно ожидать в приповерхностном слое, поскольку этот слой охлаждается наиболее быстро, а так же вследствие влияния свободной поверхности на  $\gamma$ - $\alpha$  переход и сегрегацию примесей.

При изучении влияния принудительной деформации металла СШ и ЗТВ на их фазовую неоднородность образцы готовили по двум схемам: без приложения принудительной деформации, в состоянии свободной усадки и 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  $v_{\text{раст}} = 12-13 \text{ мм/мин}$  значительно меньше  $A_{\text{кр}}$  (критическая скорость деформации) для стали 12X18H10T (28-30 мм/мин).

Сопоставление результатов послойного анализа пластин до сварки, спектров поглощения и рассеяния фольг, полученных прокаткой при комнатной температуре, с зависимостями, показанными на рис. 7.58, 7.59 приводит к выводу, что обнаруженная фазовая неоднородность по глубине до 100 мкм присуща только металлу СШ и ЗТВ.

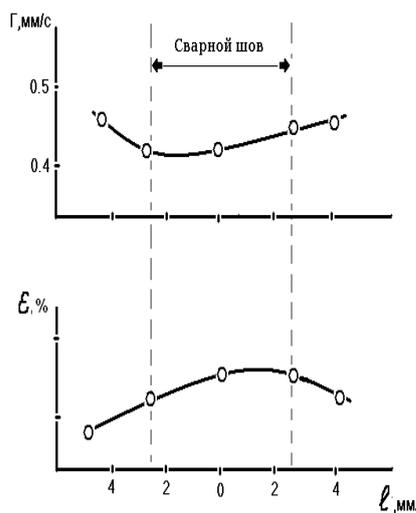


Рис. 7.57. Зависимость величины резонансного рассеяния  $\varepsilon$  и полуширины  $\Gamma$  спектров рассеяния различных участков сварного шва

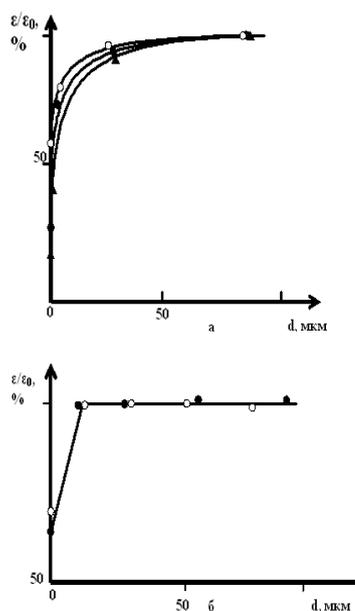


Рис. 7.58. Зависимости содержания аустенита в материале СШ (● – плоская сторона, ▲ – выпуклая сторона) и ЗТВ (○) от глубины  $d$  для стали 06X16H15M3Б:  
а) – СШ выполнен без принудительной деформации;  
б) – СШ выполнен с приложением принудительной деформации со скоростью  $v = 14,4$  мм/мин

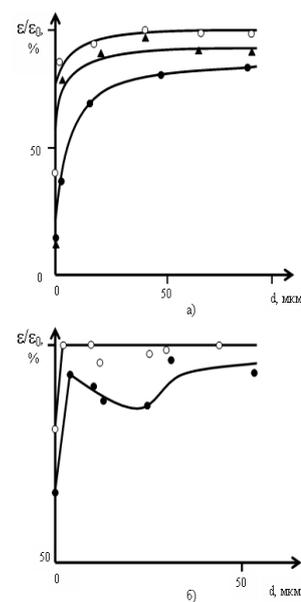


Рис. 7.59. Зависимости содержания аустенита в материале СШ (● – плоская сторона, ▲ – выпуклая сторона) и ЗТВ (○) от глубины  $d$  для стали 12X18H10Т:  
а) – СШ выполнен без принудительной деформации;  
б) – СШ выполнен с приложением принудительной деформации со скоростью  $v = 15$  мм/мин

. Для стали 12X18H10T характер зависимостей  $\varepsilon/\varepsilon_0$  от  $d$  в основном подобен приведенным на рис. 7.29, кроме того, что содержание аустенита в СШ оказывается меньше, чем в ЗТВ, так и в эксперименте с растяжением (рис. 7.30).

При растяжении пластины при сварке величины  $\varepsilon/\varepsilon_0$  выходят на стационарное значение при  $d = 5\text{мкм}$ . Можно назвать несколько причин, приводящих к концентрационной неоднородности аустенита в приповерхностном слое сталей при сварке

В приповерхностном слое толщиной  $20\text{-}30\text{ мкм} > d > 0,3\text{ мкм}$  под влиянием свободной поверхности может происходить мартенситное превращение. Кроме этого, на интенсивность спектра аустенита могут влиять неметаллические включения. Сжатие концентрационных зависимостей аустенита по глубине под влиянием 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.

В целом показано, что фазовая неоднородность СШ и ЗТВ стали простирается на заметную глубину до  $50\text{мкм}$ , 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.

#### 7.8. Исследование коррозии сталей X18H10T и ЭИ-847 в нитрине и натрии

Коррозионная стойкость нержавеющей сталей в нитрине  $\text{N}_2\text{O}_4$  интересовала в связи с разработкой высокоэффективных ядерных энергетических установок с диссоциированным теплоносителем [489-491]. Рассмотрим результаты исследования методом МСКЭ на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  поверхностного слоя образцов сталей X18H10T и ЭИ-847 при коррозии в  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Спектры сталей в исходном состоянии (до окисления), а также при температурах окисления в диапазоне  $150\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  были представлены одиночной

линией аустенита. При повышении температуры до 650 °С наряду с линиями аустенита появились линии гематита  $Fe_2O_3$ , при этом интенсивность линий гематита для стали ЭИ-847 больше. На рис. 7.60 представлены величины отношения  $\varepsilon/\varepsilon_{исх}$  (резонансного рассеяния  $\varepsilon$  окисленных сталей, делённое на величину  $\varepsilon_{исх}$  в исходном состоянии), характеризующее относительное содержание аустенитной и окисной железосодержащих фаз в приповерхностном слое стали X18H10T для разных температур коррозии. При низкотемпературной коррозии наблюдается ослабление линии аустенита при коррозии, не сопровождающееся появлением линий других железосодержащих фаз и указывающее на то, что образуется поверхностный слой, не содержащий в заметном количестве железа. В формировании слоя, не содержащего в заметном количестве железа, и в данном случае из всех компонентов стали наибольшее участие принимает хром. Более высокое содержание гематита в приповерхностном слое стали ЭИ-847 при  $T=650$  °С, по сравнению с приповерхностным слоем стали X18H10T (в 2.1 и 1.2 раза соответственно для 5 и 10 ч окисления), также можно связать с меньшим содержанием хрома в стали ЭИ-847 (рис. 7.61). Резкое изменение зависимостей  $\varepsilon/\varepsilon_{исх}$  аустенита при  $T=650$  °С соответствует появлению в заметном количестве кислорода при термическом разложении  $NO_2$  в диапазоне 600-700 °С. Величина ослабления линии аустенита позволяет по порядку величины оценить толщину окисной пленки. При окислении стали ОХ16Н5МЗБ в нитрине при в течение 30 ч наиболее сильно на границе раздела сталь-окисел изменилась содержание Cr и Ni при некотором снижении содержания Fe. Толщина пленки на поверхности сталей изменяется примерно от 30 Å ( $T=250$  °С) до 100 Å ( $T=400$  °С), если использовать при оценке линейный коэффициент ослабления электронов для железа. Величины 30-100 Å соответствуют случаю образования на поверхности стали слоя хрома. Но величины 30-100 Å занижены примерно в 1.4 раза, если ослабление линии аустенита связано с  $Cr_2O_3$ . Мессбауэровский спектр рассеяние образца стали ЭИ-847, окисленной в нитрине при 400°С и давлении 160 атм. в течение 360 ч. был представлен линиями гематита, причем все их положения совпали с положениями линий  $Fe_2O_3$  для ранних стадий коррозии.

Рассмотрим случай окисления при 600 °С. Окисная плёнка имеет трёхслойную структуру. Прилегающий к металлу слой состоит из хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

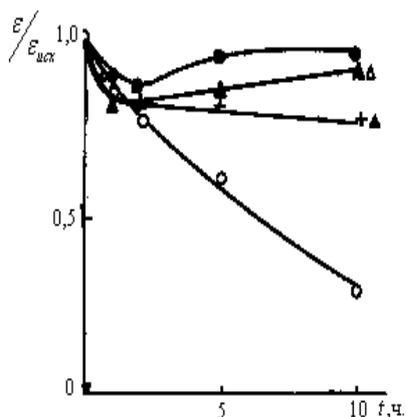


Рис. 7. 60. Зависимость  $\epsilon/\epsilon_{исх}$  стали X18H10T от времени t

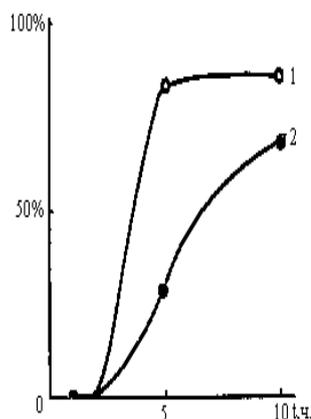


Рис.61.Зависимость содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в приповерхностном слое стали ЭИ-847, окисления t для: 1 - ЭИ-847, 2 - X18H10T

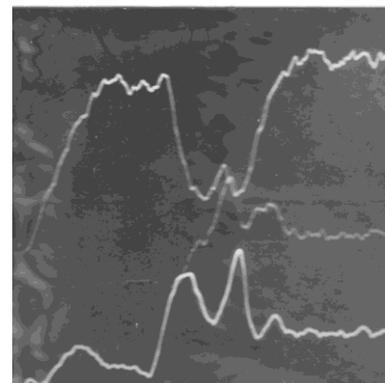


Рис. 7.62. Структура окисной пленки на стали ЭИ-847. Сверху вниз: содержание хрома, никеля и молибдена ЭИ-847, после окисления в нитрине

Поверхностный слой состоит из железосодержащих оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с небольшим количеством никеля в виде примеси, и оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , или, может быть, хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , растворенного в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 7.62). Содержание оксида хрома увеличивается при движении вглубь 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. В пользу того, что основной защитный слой на границе окисел-металл состоит из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  говорит 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.

Рассмотрим результаты, касающиеся окисной плёнки, образовавшейся при 750 °С. Здесь можно выделить четыре слоя. Поверхностный слой состоит, так же, как и в предыдущем случае, из растворов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или фазы  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Затем содержание хрома падает от 20 до 10%, а содержание Ni и Mo

увеличивается. Особенно значительное увеличение концентрации Мо,- она увеличивается от 0 до 9% и имеет здесь максимум. Предположительно, в этой зоне образовалась шпинель. Третий слой состоит из  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Здесь, как и в первом образце, отношение концентраций хрома и железа  $\approx 2$ . Четвёртый слой представляет собой выделения  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  в металлической матрице. Появление этого слоя может быть объяснено начавшимся процессом внутреннего окисления. Состав матрицы в этой зоне и прилегающей к ней обеден 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 и 750 °С в основном состоит из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в которых растворён  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вывод о том, что растворенным окислом хрома является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а не  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , сделан на основании отсутствия в спектре линии хромита железа. Обнаружено различие в поверхностном слое окисла для исследовавшихся образцов. При окислении при температуре 600 °С на поверхности находится почти чистый магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поверхность же образца, окисленного при 750 °С, представляет собой либо смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , либо тонкий слой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Фазовые превращения в поверхностных слоях стали 12Х8Н10т при коррозии в жидком натрии - типичный пример компонентно-селективной коррозии аустенитных сталей [472-475]. При использовании натрия, лития, калия и их сплавов, а также свинца возникают проблемы изменения микроструктуры, состава и морфологии поверхности металлических конструкций. Возможно избирательное травление и вымывание компонентов стали., что может приводить к структурно-фазовым превращениям (в том числе к к  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходу) и пористости, что ухудшает механические свойства поверхности стали.

По рентгеноструктурным данным (табл.7.5) после коррозии в натрии параметры кристаллической решетки при экстраполяции полученных для различных рефлексов значений параметров решетки для  $\gamma$  – фазы обеих сталей

близки, а содержание  $\alpha$  - фазы в стали 12X18H10T 1 значительно выше, чем в стали 08X16H15M3Б 2.

Таблица 7.5. Параметры решетки и интенсивности рефлексов  $\gamma$  – фазы и  $\alpha$  - фазы сталей

Сталь	ТМО	$\gamma$ - фаза			$\alpha$ - фаза		
		(hkl)	a, Å	I, имп/с	(hkl)	a, Å	I, имп/с
12X18H10T	Отжиг, 1320К, 0,5ч + Na	111			110	2,860	15
		200			200	2,864	14
		220	3,586	37	211	2,861	24
		311	3,594	18			
12X18H10T	Комбинированный отжиг, 1090К 1ч +950К 1ч + Na	111	3,592	20			
		200	3,583	10			
		220	3,583	75			
		311	3,591	30			
08X16H15M3Б	Отжиг, 1320К, 0,5ч+Na	111			110	2,850	5
		200					
		220	3,583	32			
		311	3,591	52			
08X16H15M3Б	Комбинированный отжиг, 1090К 1ч+9501ч +Na	111					
		200	3,587	32			
		220	3,601	100			
		311	3,597	60			
12X18H10T	Отжиг, 1320К, 0,5ч+ Na + удаление поверхностного слоя (до 5 мкм)	111	3,589	13			
		200	3,585	12			
		220	3,591	80			
		311	3,592	33			

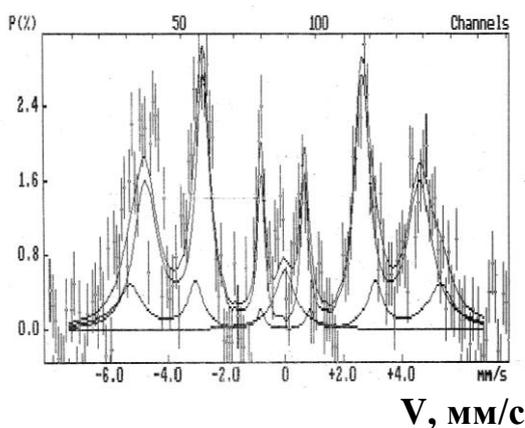


Рис. 7.63. МСКЭ спектр поверхности стали 12X18H10T после коррозии в натрии

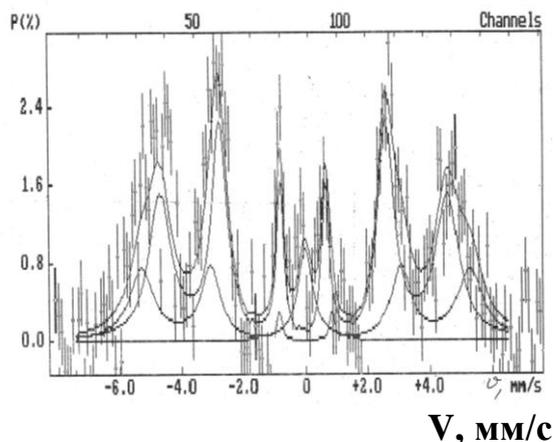


Рис. 7.64. МСКЭ спектр поверхности стали 08X16H15M3Б после коррозии в натрии

Рассмотрим результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  методом МСКЭ изменения локального окружения атомов железа в приповерхностном слое толщиной  $\sim 0,1\mu\text{м}$  ( $1000\text{ Å}$ ) в сталях 12X18H10T и 06X16H15M3Б, подвергнутых коррозии в жидком натрии при  $700^\circ\text{C}$  в течение 5000 ч. и скорости протекания натрия  $\approx 1\text{ м/с}$ .

Анализ мессбауэровских и рентгеновских данных показывает, что  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение в стали 08X16H15M3B происходит в более тонком слое, чем в стали 12X18H10T, что можно объяснить более высоким начальным содержанием никеля в стали 06X16H15M3B и, как следствие, меньшей долей  $\alpha$ -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  $^{57}\text{Fe}$  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  $H_1$  и  $H_2$  используем концентрационную зависимость среднего магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в сплавах Fe-Cr, получим среднее содержание хрома  $X_1=10$  вес.% и  $X_2=17$  вес.%, соответственно в сталях 12X18H10T и 06X16H15M3B.

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. 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  $\alpha$ -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 12X18H10T, причём структура спектра  $\alpha$ -фазы также указывает на два набора различных локальных окружений, но значение сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H} \approx 260$  кЭ. Увеличение  $\bar{H}$  при коррозии по сравнению с  $\bar{H}$  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  $\alpha$ -Fe понижает  $\bar{H}$  на ядрах  $^{57}Fe$ , а примесь Ni - увеличивает.

Наличие широких групп локальных окружений ядер  $^{57}Fe$  говорит о перераспределении атомов в ближайшем окружении атомов Fe при коррозии, что приводит к неоднородности локального химического состава. Никель вымывается с большей скоростью, чем Cr и Fe. Появление вследствие этого вакансий в приповерхностном слое должно инициировать диффузионные процессы.

#### 7.9. фазовый состав и диффузия в приповерхностных слоях дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа

В современной атомной промышленности на основе многолетних исследований дисперсионно - упрочненных систем, в частности сплавов на основе железа, разнообразных материалов с добавками дисперсных микроструктур, широко применяются нанотехнологии и наноматериалы [493, 494]. Дисперсно - упрочненные оксидами (ДУО) ферритные стали, являются кандидатами для материалов оболочки ТВЭЛов, потому что они обладают высокими пределом ползучести и коррозионной стойкостью при температурах выше 600 °С. В ферритных сталях, легирующими элементами являются иттрий, алюминий, титан и цирконий, формирующие комплексные оксиды с

оксидом иттрия. Эти материалы должны удовлетворять таким требованиям [495]:

- иметь низкую ползучесть при температурах до 970 К и стабильность размеров, долговечность ~9 лет
- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению. Доза облучения: ~250 сна;
- обеспечить радиационную стойкость материала оболочки при повышенных характеристиках жаропрочности;
- иметь высокий предел прочности >300 МПа при 970 К, предел длительной прочности >120 МПа за 10 000 ч при 970 К, относительное удлинение >1%;
- обладать высоким сопротивлением коррозии по отношению к теплоносителям при повышенных температурах и иметь химическую совместимость с топливом.

Целью раздела работы являлся анализ взаимодействия неметаллических включений (оксидов) и процессов диффузии элементов в приповерхностном слое при формировании включений модельных систем дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа. Системы готовили методами механического смешивания, прессования и вакуумной плавки, использовали высокочистое мелкодисперсное порошковое карбонильное железо и наночастицы (размером 50-100 нм) оксидов иттрия и алюминия. Металлографический анализ проводили с помощью микроскопа FEI Nova NanoLab 600. На рис. 7.64 представлены микрофотографии, демонстрирующие значительное увеличение размеров оксидных включений при увеличении содержания оксида иттрия.

Анализ поверхности образцов производили с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 3D. Общий вид микроструктуры представлен включениями и элементный состав включения в модельной системе «ферритная матрица - альфа-железо» - «частицы оксида иттрия» после сплавления в вакууме [495]. Микроструктура системы представлена набором включений оксидов в ферритной матрице в широком размерном диапазоне – от долей и единиц микрон до 10-20 мкм



Рис. 7.65. Микрофотографии образцов с содержанием оксида иттрия 0,1 вес% (слева) и 1 вес.% (справа). x100

. Наличие кроме наноразмерных включений крупных включений свидетельствует о значительной коагуляции наночастиц при высокой температуре обработки, но подобные процессы агломерации наночастиц при формировании микроструктуры ферритных ДУО сталей могут происходить и при более низких температурах обработки. Данные по элементному составу включений дают следующую формулу оксида иттрия -  $Y_2 O_{2,69}$ , что свидетельствует об уходе атомов кислорода либо в пограничный слой включение – матрица, либо в матрицу вследствие высокой подвижности кислорода или восстановительного характера процессов при получении данной системы табл. 7.6. (рис. 7.65).

Таблица. 7.6. Данные по элементному составу включений

Element	Wt %	At %	K-Ratio
O K	16.81	50.55	0.0240
FeK	13.81	11.90	0.1165
Y K	69.38	37.55	0.6466
Total	100.00	100.00	

Средняя интенсивность спектральных линий связана со средней концентрацией элементов соотношением, характерным для каждого элемента, поэтому в дальнейшем рассмотрении использовался исходный массив экспериментальных данных, характеризующих распределение элементов по

поперечному сечению достаточно крупной частицы комплексного оксида. Как видно из рис. 7.67 в частице увеличивается концентрация алюминия и иттрия - основных компонент комплексного оксида и уменьшается концентрация железа. Изменение концентрации элементов, кроме элемента матрицы – железа, является достаточно неоднородным. Распределение концентрации железа по сечению включения можно уточнить с помощью построения 3D - диаграммы включения (рис. 7.68). Наблюдаемые значения распределения железа по полости включения имеют складчатую структуру, что, по-видимому, связано с наличием границ в комплексном включении между частицами, составляющими крупное включение.

Это может говорить об участии атомов железа в процессе агломерации наноксидных частиц (свыше 50) и позволит определить диффузионные параметры компонент в процессе коагуляции частиц. Рассмотрим взаимодействие неметаллических включений (оксидов) и процессы диффузии элементов в приповерхностном слое при формировании включений модельных систем дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа [495]. На рис. 7.65 приведены микроструктура включения и его элементный состав по сечению включения - система представлена набором оксидов в ферритной матрице размером до 10 мкм.

Данные по элементному составу включений дают следующую формулу оксида иттрия:  $Y_2 O_{2,69} - Y_2 O_{2,73}$ , что свидетельствует об уходе атомов кислорода в пограничный слой «включение – матрица».

Для получения трехмерной формы включения (рис. 7.66) использовали исходный массив экспериментальных данных по распределению элементов по поперечному сечению микронной частицы оксида и программу построения 3D объектов по двумерному изображению (рис. 7.65) включения с помощью программы «Harvard Chart XL». Как видно в частице уменьшается концентрация железа и увеличивается концентрация алюминия и иттрия. Изменение концентрации элементов является неоднородным.

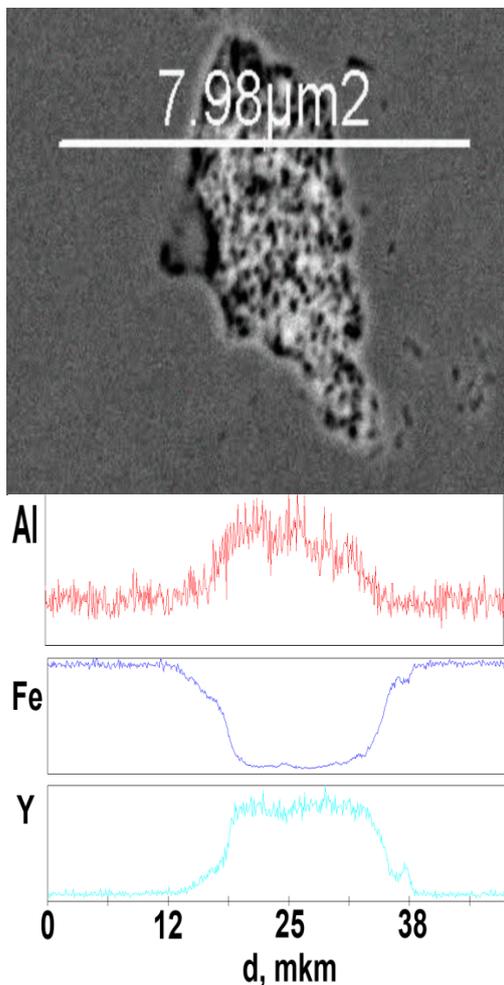


Рис. 7.67. Распределение элементов по поперечному сечению оксидного включения

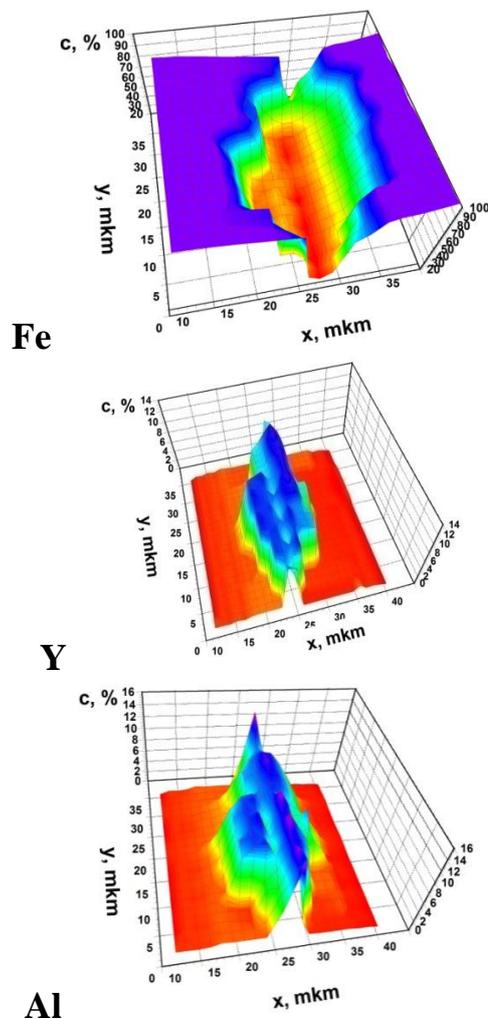


Рис. 7.68. Трехмерная форма включения в виде 3D - распределений концентрации железа, иттрия и алюминия в оксидном включении

Наблюдаемые значения распределения железа по полости включения имеют ступенчатую структуру, что связано с наличием границ во включении. Характер изменения концентрации элементов по поперечному сечению включения уточнили путем нахождения градиентов концентрации по сечению включения оксида (рис. 7.67). Повысить точность определения границ наночастиц и определить механизм коагуляции наночастиц по агломерированному включению можно с помощью программной обработки.

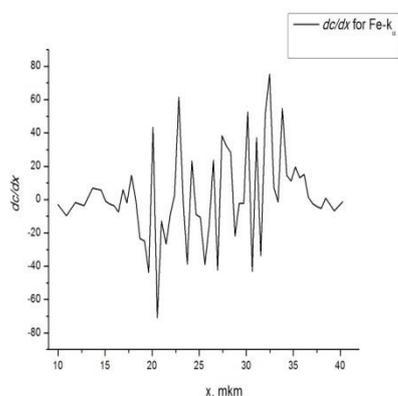
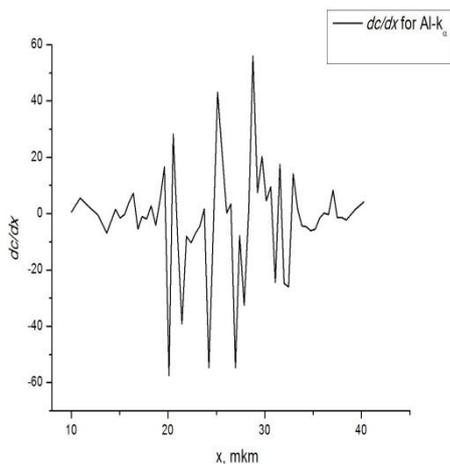
Уточненные значения градиентов распределения элементов по сечению включения свидетельствуют о симбатном поведении концентраций основного металла матрицы – железа и компонент комплексного оксида по сечению

включения. В качестве градиента концентрации используем простое соотношение:  $\frac{dc}{dx} = \frac{c_i - c_j}{x_i - x_j}$  для пар ближайших точек в распределениях рис. 7.65.

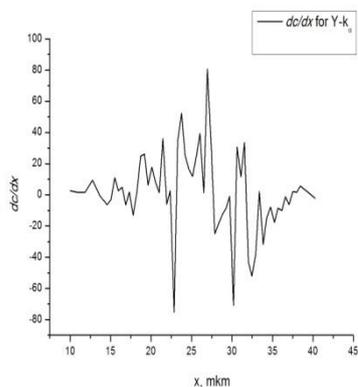
Полученные значения градиента концентрации (рис. 7.67) имеют резкие пики и разрывы подтверждающие наличие значительного числа мелких частиц в крупном комплексном включении. Значения градиентов распределения элементов по сечению включения свидетельствуют о симбатном поведении концентраций основного металла матрицы – железа и компонент оксида по сечению включения, что может говорить об участии атомов железа в процессе массопереноса и позволяет определить диффузионные параметры компонент в процессе формирования наноксидных частиц, коагуляции частиц. Как известно, иттрий, скандий, и другие элементы – нерастворимые или малорастворимые в кристаллическом железе, обнаруживают непрерывные или весьма широкие области жидких растворов с железом [496]. Гильдебрандт предложил следующий критерий несмешиваемости жидких регулярных растворов. Если теплота смешения равна  $\frac{1}{2}(V_A + V_B)(\delta_A - \delta_B)^2 > 2RT$  ( $V_A$ ,  $V_B$  – молярные объемы компонентов А и В, а  $\delta_A$ ,  $\delta_B$  – их параметры растворимости,  $\delta = \sqrt{\Delta H_{\text{ENI}} / V}$ , то должно существовать расслоение. Критерий Гильдебрандта указывает на то, что при большой разнице теплот испарения компонентов А и В более низкая свободная энергия отвечает связям А – А и В – В, а не связям А – В, что приводит к расслоению. Критерий справедлив для металлов, нерастворяющихся в железе, но часто предсказывает несмешиваемость там, где существует растворимость.

Растворимость в жидком железе легких элементов, таких как кислород, обусловлена, как и в твердом состоянии, образованием жидких растворов внедрения. Критериями растворимости в этом случае являются: 1) повышенная способность жидкого железа по сравнению с твердым ионизировать атомы легких элементов и 2) достаточно малый размер образующихся катионов, обеспечивающий их размещение в октаэдрических пустотах микрообластей ближнего порядка жидкого железа.

Al



Fe



Y

Рис. 7.69. Градиенты концентрации железа, иттрия и алюминия по сечению включения

Log D, cm<sup>2</sup>/s

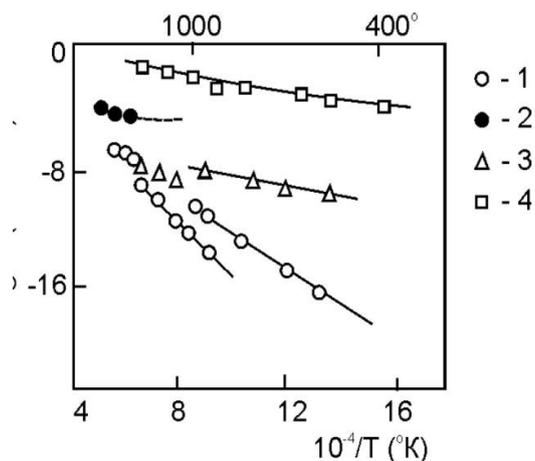


Рис. 7.70. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в железе: 1 – стационарный изотермический отжиг, 2 – жидкое состояние, 3 – механическое нагружение, 4 – импульсное нагружение [468]

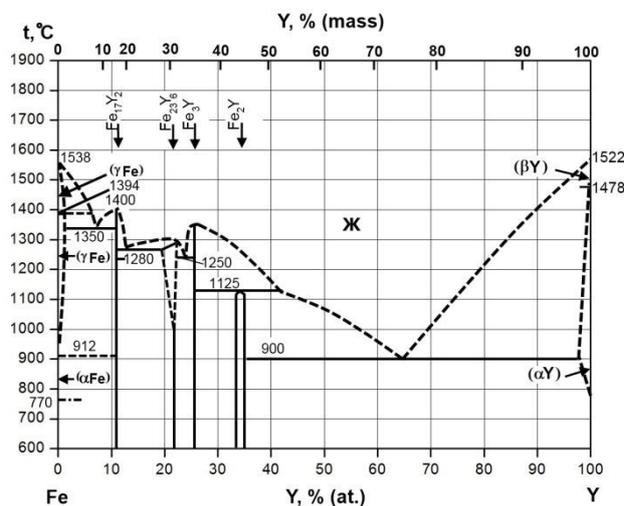


Рис. 7.71. Диаграмма состояния Fe-Y

Судя по потенциалам ионизации и ионным радиусам кислорода [498], кислород в железе мало растворим, поэтому атомы кислорода не уходят в

железо из включения. Известно, что в первую очередь процессы растворения и диффузии определяются взаимодействием атомов диффундирующих видов с дефектами кристаллической решетки твердого тела и подвижностью этих дефектов (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций и т.п.).

Кратко опишем методику анализа концентрационных зависимостей элементного состава включений и матрицы (рис. 7.65) для определения сравнительных значений коэффициентов диффузии в приповерхностном слое включений. Диффузионные процессы характеризуются дуализмом кинетических и термодинамических свойств, связанных с реальным строением вещества и, зависят от структуры металлов и сплавов, находящихся в неравновесном состоянии, особенно в приповерхностных слоях [496]. В ДУО-сталях наиболее важны приповерхностные слои неметаллических нанометрических включений в металлической матрице на границе «включение–матрица». Как и в случае [497] для распределения атомов элементов участвующих в формировании приповерхностного пограничного слоя в системе «включение–матрица» можно записать для концентрации  $C$  и коэффициента диффузии  $D$

$$C(x,t) = \frac{C_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4Dt}\right). \quad (7.3)$$

Необходимо, чтобы при формировании и коагуляции нанометрических оксидных включений временные ( $t$ ) и пространственные ( $x$ ) интервалы были достаточно малы, и, при использовании уравнения Фика  $J = -\nabla C$ , выполнялось условие, что диффузия обусловлена только вызывающим массоперенос градиентом концентрации диффундирующих атомов [329]. В нашем случае при формировании пограничного слоя в системе «включение – матрица» (рис. 7.66) выполняется баланс массопереноса атомов железа и атомов элементов входящих в состав включения в пренебрежении другими факторами (градиенты механических напряжений или электрического поля). Коэффициент диффузии связан с энергией активации по формуле Аррениуса только в простейшем

случае. Тем не менее, представляется возможным определение значений коэффициентов диффузии  $D_{Al}$ ,  $D_Y$  в железе, а также  $D_{Ti}$ ,  $D_{Cr}$ ,  $D_Y$  в двух системах с привлечением литературных данных по самодиффузии железа в различных температурных диапазонах.

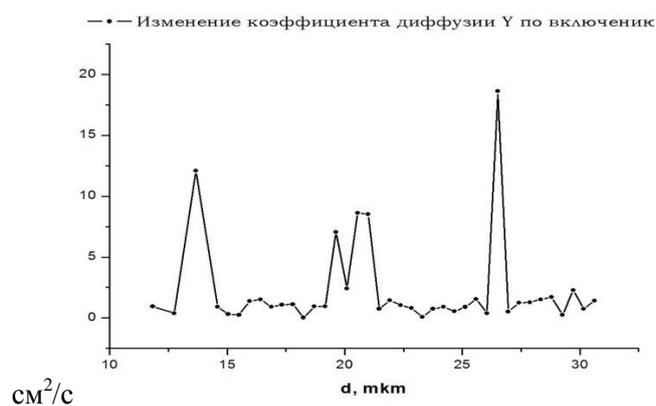
Коэффициенты диффузии определялись путем решения системы линейных уравнений, определяющих равенство диффузионных потоков в теле включения:

$$D_{Fe}^i \left( \frac{dc}{dx} \right)_{Fe}^i = x_i D_{Al}^i \left( \frac{dc}{dx} \right)_{Al}^i + y_i D_Y^i \left( \frac{dc}{dx} \right)_Y^i \quad (7.4)$$

где  $x_i$ ,  $y_i$  – парциальные коэффициенты, определяющие суммарный поток частиц в направлении, противоположном движению частиц железа.

Модельная система была получена при температурах 1500-1550 °С. Система на основе нанодисперсных частиц была приготовлена механическим перемешиванием при 1150 °С. Коэффициент диффузии железа при 1500-1550 °С составляют величину –  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [498] (рис. 7.70), а при 1150 °С –  $5,7 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [499].

$D_Y, 10^{-4}$



см<sup>2</sup>/с

Рис. 7.72. Распределение эффективных коэффициентов диффузии иттрия по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1500-1550$  °С

$D_{Al}, 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/

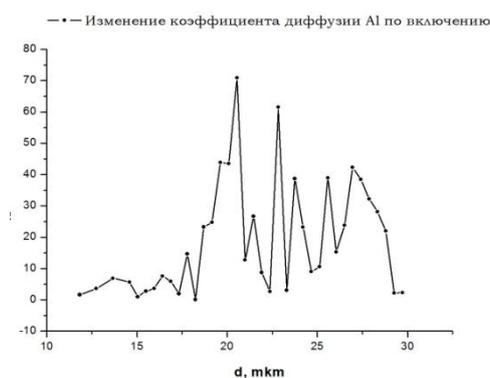


Рис. 7.73. Распределение эффективных коэффициентов диффузии алюминия по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1500-1550$  °С

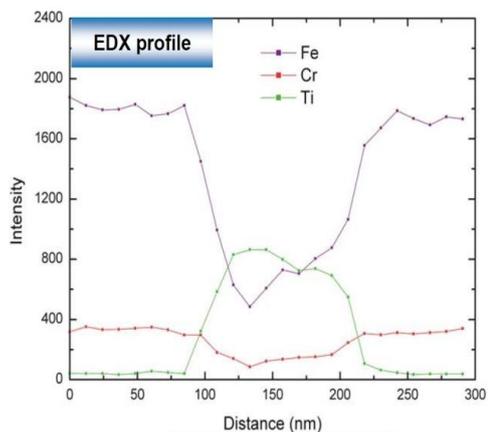


Рис. 7.74. Распределение элементов по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  [14]

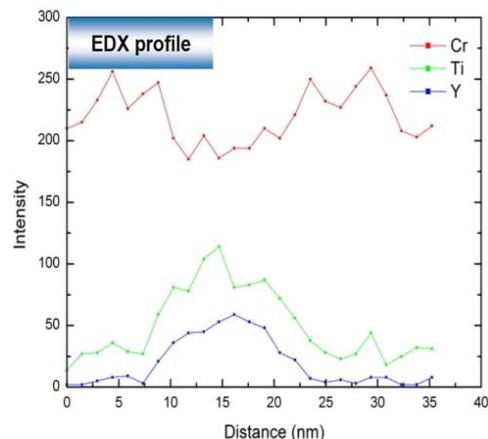


Рис. 7.75. Распределение элементов по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  [14]

$D_{Cr}, 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{c}$

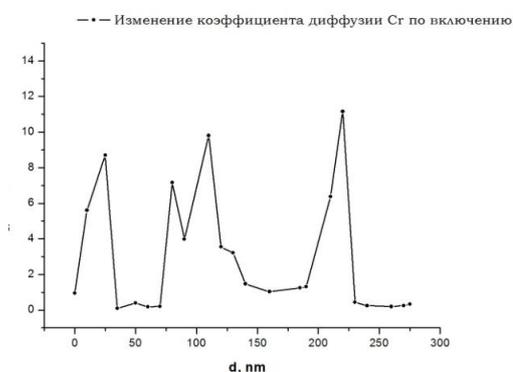


Рис. 7.76. Распределение эффективных коэффициентов диффузии хрома по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$D_{Ti}, 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{c}$

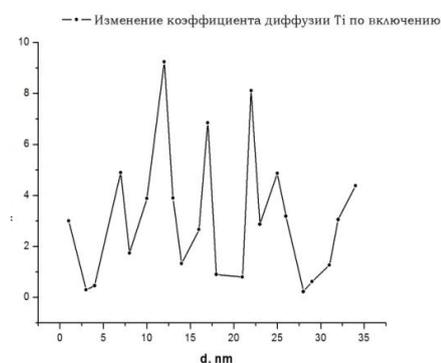


Рис. 7.77. Распределение эффективных коэффициентов диффузии титана по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$D_{Ti}, 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{c}$

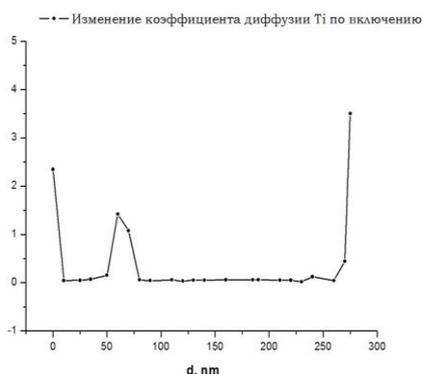


Рис. 7.78. Распределение эффективных коэффициентов диффузии титана по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$D_Y, 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{c}$

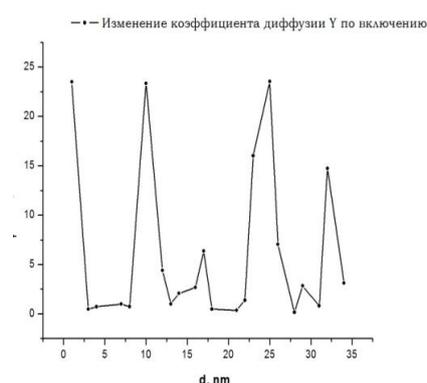


Рис. 7.79. Распределение эффективных коэффициентов диффузии иттрия по сечению включения для системы, полученной при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Эти результаты качественно подтверждает вид и структура диаграмм состояния систем железо-итрий и железо-алюминий (рис. 7.71). На основе

этих данных и уравнения (7.3) были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии элементов, входящих в состав оксидов при температурах 1500-1550 °С (рис. 7.72, 7.73) и формирующих нанодисперсные оксиды при температуре 1150 °С (рис. 7.74 – 7.79.)

.Полученные средние значения эффективных коэффициентов диффузии указанных элементов составляют: для модельной системы –  $D_{\gamma} = 2.26 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{Al}} = 20.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ; для системы наночастиц –  $D_{\text{Cr}} = 2,95 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{Ti}} = 4,29 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{\gamma} = 6.21 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ . Как видно из этих данных, коэффициенты диффузии элементов включения в случае модельной системы выше, чем у железа, а в случае нанометрических частиц отличаются по величине на порядок (табл. 7.7).

Полученные экспериментальные концентрационные зависимости элементного состава включений и матрицы использованы для определения сравнительных значений коэффициентов диффузии. Численным моделированием по двумерным данным получена трехмерная форма оксидных включений. Определены значения для  $D_{\text{Al}}$ ,  $D_{\gamma}$  в железе с привлечением литературных данных по диффузии железа в различных температурных диапазонах.

Таблица 7.7. Значения эффективных коэффициентов диффузии

Способ получения	Т, °С	$D_{\text{Fe}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\gamma}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{Al}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{Cr}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{Ti}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$
Плавка	1540	$10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$20,51 \cdot 10^{-4}$		
Твердофазная обработка	1150	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$6,21 \cdot 10^{-10}$		$2,95 \cdot 10^{-9}$	$4,29 \cdot 10^{-8}$

Как видно из этих данных, коэффициенты диффузии элементов включения в случае модельной системы выше, чем у железа, а в случае нанометрических частиц отличаются по величине на порядок.

## Выводы

В разделе изложены результаты ядерно-физического исследования железорудных материалов и сталей. Показана высокая эффективность мессбауэровского фазового анализа при анализе состава продуктов, образующихся в зоне “размягчение - расплавление” при высокотемпературной обработке железорудных материалов – агломератов и окатышей в доменной печи.

Исследованы процессы восстановления, окисления и предложены методы пассивации губчатого железа и металлизированных окатышей. Анализ мессбауэровских спектров поглощения серых чугунов, модифицированных церием, показывает, что возможно влияние церия на содержание и распределение примесей в решетке феррита.

Методами мессбауэровской спектроскопии, резерфордовского обратного рассеяния и рентгеноструктурного анализа изучались фольги  $\alpha$ -Fe после имплантации ионов  $Fe^{4+}$ . Температурные зависимости уширения линий мессбауэровского спектра показывают, что поля упругих напряжений в матрице  $\alpha$ -Fe вызваны выделениями карбида железа. Оценка энергии активации образования комплексов железо – углерод была проведена с помощью уравнения Аврами и дала значение  $Q=(0,3\pm 0,1)\text{эВ}$ .

Экспериментально установлено изменение структурной и фазовой стабильности сталей под влиянием  $\gamma$  - облучения, наиболее заметно выраженное при наличии структурно-фазовых неоднородностей, характерных для процесса холодной пластической деформации. Показано, что основное влияние гамма - облучения приходится на область малых степеней холодной пластической деформации сталей и зависит от глубины поверхностного слоя.

Изучены концентрационные неоднородности аустенита путем послойного исследования металла методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа для сталей 06X16H15M3Б и 12X18H10Т. Приведены зависимости распределения концентрации аустенита по глубине СШ и ЗТВ. Полученные концентрационные зависимости объяснены механизмами структурно-фазовых превращений, а так же изменением состава в

слоях конструкционных сталей и сварных соединений при различных видах обработки и взаимодействия.

Обнаружен селективный характер вымывания компонент сталей при коррозии в натрии приводит к структурно-фазовым превращениям (в том числе к  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходу в поверхностном слое) и пористости, что ухудшает механические свойства стали. Коррозия в натрии приводит к протеканию к  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения за счет изменения локального окружения ядер  $^{57}\text{Fe}$  в приповерхностном слое вследствие ухода не только атомов никеля, но и хрома. Пути повышения коррозионной стойкости является увеличение стабильности фазы аустенита к  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходу.

В результате исследования микроструктуры и распределения по размерам мелкодисперсных включений в сплавах на основе X18H10T установлено следующее: во всех исследованных сплавах на основе X18H10T присутствуют включения карбида титана. Анализ построенных 3D – диаграмм показал, что отжиг всех сплавов на основе X18H10T при  $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут приводит к возрастанию среднего размера включений до  $\sim 0,5 \div 1$  мкм.

Ударно - волновая обработка стали 38ХНЗМФА приводит к увеличению прочности, обусловленному процессами перераспределения фаз и углерода в поверхностных слоях. Упрочнение стали при ударной обработке обусловлено выделением в матрице мартенсита фазы цементита.

По данным МСКЭ облучение альфа-железа и ферритных сталей приводит к образованию в приповерхностном слое исходного ферромагнитного материала значительного количества парамагнитной фазы с параметрами спектра рассеяния близкими к параметрам аустенитной фазы и ступенчатых структур волнообразного типа, обусловленные процессами расплавления и сверхбыстрого охлаждения поверхностного слоя. По данным растровой электронной микроскопии среднее расстояние между отдельными элементами волнообразных структур составляет 20 - 30 мкм. Облучение ионами азота и титана приводит к формированию в поверхностном слое (до 0,3 мкм) нитрида железа и интерметаллида железо-титан.

В результате исследования структуры и фазового состава включений дисперсных оксидных частиц и коагуляции частиц комплексных оксидов иттрия и алюминия в модельной системе на основе карбонильного железа обнаружено, что частицы оксидов распределены по размерам в широком интервале, элементный анализ по сечению частицы оксида иттрия дает состав  $Y_2O_{2,73}$ .

Полученные экспериментально концентрационные зависимости элементного состава включений и матрицы использованы для определения сравнительных значений коэффициентов диффузии по двумерным данным получена трехмерная форма оксидных включений. Определены значения для  $D_{Al}$ ,  $D_Y$  в железе с привлечением литературных данных по диффузии железа в различных температурных диапазонах. Как видно из этих данных, коэффициенты диффузии элементов включения в случае модельной системы выше, чем у железа, а в случае нанометрических частиц отличаются по величине на порядок.