

# Изучение методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов мезоструктуры фазовых образований в стали P91 после термообработки

© В.В. Рунов<sup>1</sup>, В.Н. Скоробогатых<sup>2</sup>, М.К. Рунова<sup>1</sup>, В.В. Сумин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>2</sup> НПО „Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: runov@pnpi.spb.ru

Приведены результаты анализа мезоструктуры фазовых выделений в стали P91 при термической обработке в диапазоне температур 600–820°C после закалки при 1050°C в течение 30 min. Измерения выполнены методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (Small-Angle Polarized Neutron Scattering, SAPNS) с выделением интерференционного магнитно-ядерного рассеяния. Определены характерные размеры выделяющихся при термообработке фаз, которые оказались в диапазоне 150–450 Å. Продемонстрирована высокая эффективность метода при решении задач такого класса, которая основана на возможности выделять и изучать магнитно-ядерное контрастирующее рассеяние на фоне общего магнитного и ядерного малоуглового рассеяния.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-02-12066 офи-м.

## 1. Введение

Ферритно-мартенситная сталь (ФМС) P91, легированная молибденом, является одной из первых сталей этого класса, предложенной 30 лет назад [1]. В настоящее время она может рассматриваться как модельная сталь, имеющая основные черты современных ФМС: формирование реечного мартенсита с высокой межзеренной поверхностью и плотностью дислокаций, выпадение карбидов и интерметаллидов, обусловливающих дисперсионное упрочнение. Сталь имеет высокие характеристики ползучести и используется в тепловой и атомной энергетике. Сталь сохраняет свои высокие технические характеристики до тех пор, пока не начинается интенсивная полигонизация дислокационной структуры, которая сдерживается за счет наночастиц V(C,N) и Nb(C,N). Интенсивная коагуляция карбидов M(C) и выделение фаз Лавеса приводят к развитию процессов миграции малоугловых границ, и сталь теряет способность сопротивляться ползучести. Экспериментальные исследования процессов фазообразований в этих сталях позволяют определить оптимальный компонентный состав сплавов и уточнить параметры технического применения. Нейтронные методы исследований являются прямыми методами изучения эволюции выделяющихся фаз при термической обработке в объеме материала. В первую очередь это относится к методам малоуглового рассеяния нейтронов.

В данной работе приведены результаты измерений малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (Small-Angle Polarized Neutron Scattering, SAPNS) при различных стадиях распада мартенсита P91 после закалки (1050°C) при термической обработке в диа-

пазоне температур 600–820°C. Измерения выполнены на реакторе ВВР-М ПИЯФ в Гатчине. Как показано далее, метод позволяет выделить рассеяние от магнитно-ядерно контрастирующих областей, которые образуются в сплаве при распаде мартенсита, на фоне общего малоуглового рассеяния.

Измерения малоуглового рассеяния неполяризованных нейтронов на различных стадиях распада мартенсита P91 на этих же образцах с целью изучения эволюции фрактальной структуры сплава были выполнены в Будапештском нейтронном центре. Результаты этих исследований будут опубликованы отдельно.

Прежде всего, отметим в самом упрощенном виде, в приближении упругого рассеяния и без учета рассеяния на сложных (типа спиральных) магнитных структурах, разницу в информации, получаемой из данных малоуглового рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов для магнитных материалов. Детальная информация о рассеянии поляризованных нейтронов содержится, например, в обзоре [2]. Нейтрон обладает спином  $1/2\hbar$  с двумя проекциями спина на выделенное направление магнитного поля  $\pm 1/2\hbar$ . Поляризация нейтронов в пучке  $P$  определяется средним значением магнитного момента нейтронов в пучке на это выделенное направление. Как правило, пучок поляризуют методом зеркального отражения от намагниченных оптических зеркал, в процессе которого, из-за разности в сечении рассеяния нейтронов для спиновых состояний  $\pm 1/2\hbar$ , достигается уровень поляризации  $0.9 < P < 1$ . При прохождении поляризованных нейтронов через магнитную среду с произвольной ориентацией магнитных доменов происходит деполяризация нейтронов из-за расфазировки в результате ларморовской прецессии. Этот процесс

Режимы термообработки стали P91 и обозначение соответствующих образцов

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Термообработка	Закалка	Зак. +600°C 1 h	Зак. +600°C 5 h	Зак. +600°C 10 h	Зак. +600°C 74 h	Зак. +750°C 3 h	Зак. +820°C 6 h
Твердость, HV	486 ± 6	430 ± 7	379 ± 4	362 ± 2	336 ± 7	281 ± 4	267 ± 3

может быть описан и как малоугловое рассеяние в магнитной среде. Таким образом, деполяризация нейтронов характеризует магнитную однородность среды. Чтобы избежать или, по крайней мере, минимизировать деполяризацию, необходимо намагничивать образцы до насыщения.

Интенсивность рассеянных нейтронов в зависимости от вектора рассеяния  $\mathbf{q}$  ( $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ , где  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  — волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов) для неполяризованных нейтронов записывается как сумма ядерного рассеяния,  $In(q) \sim A^2(q)$ , на флуктуациях амплитуды ядерных плотностей рассеяния ( $A$ ), и соответственно, магнитного рассеяния,  $Im(q) \sim [B(q) \sin(\alpha)]^2$ , на флуктуациях амплитуды магнитных плотностей рассеяния  $[B(q) \sin(\alpha)]$ , где  $q = |\mathbf{q}|$ ,  $\alpha$  — угол между вектором магнитной индукции в образце и вектором рассеяния  $q$ . В случае рассеяния поляризованных нейтронов на намагниченном образце магнитную амплитуду нужно записать как  $[PB(q) \sin(\alpha)]$  и учесть интерференцию магнитного и ядерного рассеяния, т.е. суммировать амплитуды ядерного и магнитного рассеяния, обычно  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{B}(q)$ . В результате рассеяние неполяризованных (1) и поляризованных нейтронов (2) запишется как

$$I(q) = In(q) + Im(q), \quad (1)$$

$$I(q) = In(q) + Im(q) + PA(q)B(q) \sin(\alpha), \quad (2)$$

где последний член в (2) описывает интерференцию ядерного и магнитного рассеяния.

Из выражений (1) и (2) видно, что в рассеянии поляризованных нейтронов появляется интерференционный член, который легко выделить, измеряя (2) с противоположными направлениями поляризации  $P^+$  и  $P^-$ , и вычитая одно из другого. В результате получим удвоенное значение интерференционного члена, который определяется магнитно-ядерным кросс-коррелятором

$$\Delta(q) = I(q, P^+) - I(q, P^-) \equiv I^+(q) - I^-(q) \\ = 2PA(q)B(q) \sin(\alpha), \quad (3)$$

$$\int \Delta q dq = 0, \quad (4)$$

причем (4) следует из закона сохранения числа частиц. В данном случае предполагается, что спин-зависимое сечение поглощения нейтронов пренебрежимо мало.

Это означает, что данным методом можно выделить и изучать магнитно-ядерное контрастирующее рассеяние

из общего малоуглового рассеяния. Применение рассматриваемого метода к данной задаче очень эффективно, поскольку априори известно, что в процессе термообработки сплава P91 выделяются фазы с магнитным и ядерным контрастом относительно общей матрицы сплава. В свою очередь, основной задачей работы и является анализ эволюции характерных параметров выделяющихся фаз в процессе термообработки и их связь с механическими свойствами сплава. В целом, данная задача является в некоторой степени противоположной задаче изучения магнитно-ядерных кросс-корреляций на 3d-примесях в немагнитной матрице, рассмотренной нами в работе [3].

## 2. Образцы и процедура измерений

Состав стали P91: 0.1% C; 9.36% Cr; 0.85–1.05% Mo; 0.2% V; 0.06–0.1% Nb; 0.25–0.5% Si; 0.3–0.6% Mn. Сталь была нормализована при температуре  $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ , выдержка 30 min. Далее образцы были подвергнуты отпуску и пронумерованы, согласно таблице. Образцы представляли собой пластины в форме кольцевых сегментов шириной  $\sim 40$  mm и толщиной 1.39 mm. Здесь же приведены данные по твердости образцов, которые были измерены после отжига мартенсита.

Эксперименты проведены на установке малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов ВЕКТОР [4], работающей в целевой геометрии в диапазоне векторов рассеяния  $0 < q < 3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Длина волны в эксперименте составляла  $\lambda = 9.2 \text{ \AA}$  ( $\Delta\lambda/\lambda = 0.25$ ). Измерения были выполнены в условиях настройки аппаратуры, описанных в работе [3]. Установка оборудована двухкоординатным (2D) позиционно-чувствительным  $^3\text{He}$  детектором с окном  $300 \times 300$  mm с пространственным разрешением по каждой координате 1.5 mm. Эффективность детектора на данной длине волны порядка 70% и частотные характеристики электроники на уровне  $10^5$  Hz [5]. Шаг усреднения интенсивности по  $X$  (горизонталь) и  $Y$  (вертикаль) координатам 2D-детектора составляет  $d = 2$  mm, соответственно в пространстве волновых векторов усреднения составляют  $\Delta Q_x, \Delta Q_y \approx 2\pi d/\lambda L$ , где  $L$  — расстояние между образцом и детектором. В данных экспериментах  $\Delta Q_x, \Delta Q_y = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Непосредственно перед детектором на специальном планшете-координаторе установлен анализатор поляризации нейтронов. Анализатор

размером  $10 \times 40 \times 45$  mm (ширина, высота и длина по оси пучка) выполнен в виде стопки реманентных (т.е. намагниченных) Fe–Co суперзеркал и может быть программно установлен в любое место перед детектором или выведен из нейтронного пучка. Эффективность анализатора 90%. Поляризация нейтронов, падающих на образец, определяемая стандартным образом как  $P_0 = (I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$ , где  $I^+, I^-$  — интенсивность нейтронов с соответствующим спиновым состоянием нейтронов (по/против относительно направления магнитного поля) составляла  $P_0 \cong 94\%$ .

Эксперименты проводились при комнатной температуре. Измерялись поляризация прошедших через образец нейтронов  $P(q \cong 0)$  с анализатором поляризации и магнитно-ядерная интерференция рассеянных нейтронов без анализатора. Оси  $X, Y$  не эквивалентны из-за вертикальной щелевой геометрии измерений, поэтому для увеличения статистики проводилось усреднение по  $Q_y$  в диапазоне  $\Delta Q_y = \pm 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Графики, приведенные ниже, показаны в зависимости от  $q \equiv Q_x$ , интенсивность нейтронов  $I^\pm$  суммировалась в диапазоне  $Y_0 \pm Q_y$ , где  $Y_0$  — геометрический центр пучка по вертикали. Измерения интерференции проводились в магнитных полях  $\mathbf{H}$  в геометрии  $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{H} \perp Q_x$ ,  $\alpha = 90^\circ$ . В экспериментах получено распределение  $\Delta(q)$  во всей области изменений волнового вектора  $0 \leq q < 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , включая и область прямого пучка, где, согласно закону сохранения частиц (4), величина  $\Delta(q)$  меняет знак на противоположный по сравнению с областью рассеяния нейтронов.

### 3. Результаты измерений

На рис. 1 приведены данные изменения поляризации нейтронов в образцах № 1–7 в зависимости от намагничивающего поля, нормированные на поляризацию нейтронов в пучке без образца и толщину образцов. Из рис. 1 видно, что образцы не намагничиваются до насыщения в полях  $H \leq 0.5$  T, и что намагничиваются образцы все по-разному (диапазон  $0 < H \leq 0.5$  T). Самые магнитомягкие образцы с поляризацией в поле  $0.5 \text{ T} < 30\%$  это закаленный (№ 1) и отожженный при  $820^\circ\text{C}$  (№ 7), самые мягкие № 3, 4, 2 (поляризация в поле  $0.5 \text{ T} < 80\%$ ).

На рис. 2 приведены данные измерений  $\Delta(q) = I^+(q) - I^-(q)$  для образцов, прошедших термическую обработку после закалки при  $1050^\circ\text{C}$ , а на рис. 3 — измерения на образце после закалки (№ 1). Диапазон векторов рассеяния  $-0.003 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.003 \text{ \AA}^{-1}$  — область интерференции магнитного рассеяния с прямым пучком. Диапазон  $q < -0.003 \text{ \AA}^{-1}$  слева и диапазон  $q > 0.003 \text{ \AA}^{-1}$  справа — области магнитно-ядерной интерференции [3].

Как видно из рис. 2, 3, интерференционное рассеяние для закаленного образца сильно отличается от рассеяния на отожженных образцах как по величине, так и по

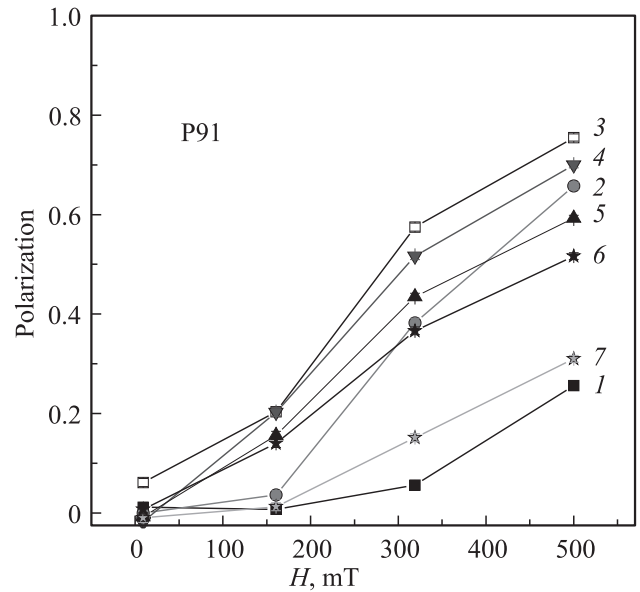


Рис. 1. Зависимость нормированной поляризации нейтронов от величины намагничивающего поля для образцов № 1–7.

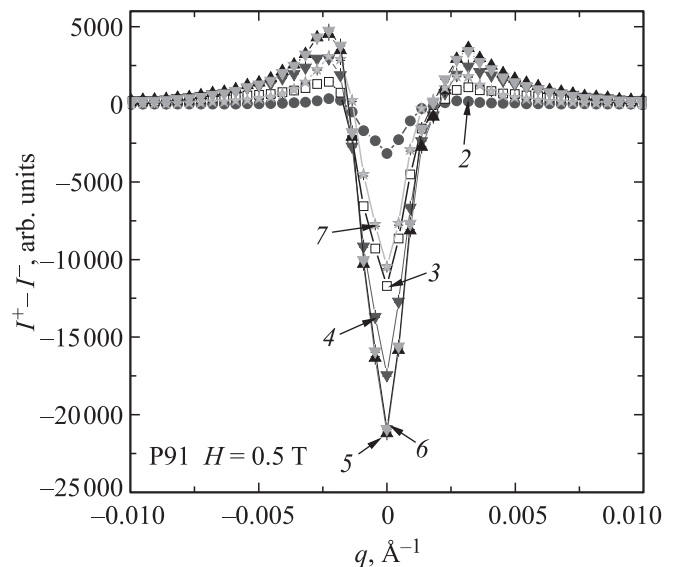
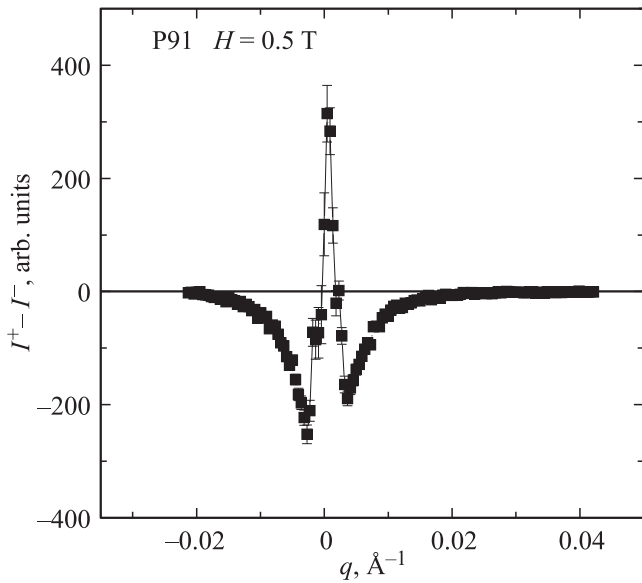


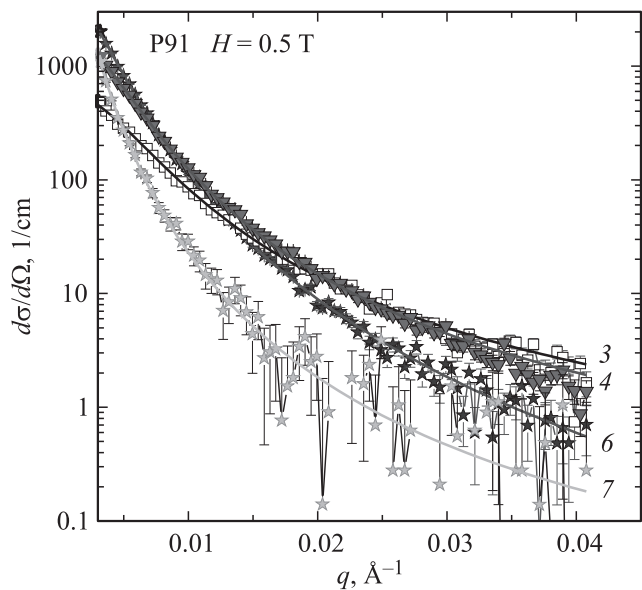
Рис. 2. Зависимости интерференционного эффекта  $\Delta(q) = I^+(q) - I^-(q)$  для образцов № 2–7. Диапазон  $-0.003 < q < 0.003$  — область интерференции магнитного рассеяния с прямым пучком. Диапазон  $q < -0.003$  слева и диапазон  $q > 0.003$  справа — области магнитно-ядерной интерференции [3].

знаку! Это означает, что в процессе отжига меняется как по величине, так и по знаку магнитно-ядерный контраст.

В процессе обработки магнитно-ядерного интерференционного рассеяния для каждого из образцов суммировалось лево-правое относительно оси  $Y$  рассеяние, проводилась нормировка рассеяния на некогерентный рассеиватель ( $\text{H}_2\text{O}$ ), чтобы выразить сечение рассеяния в единицах  $1/\text{cm}$ , и делалась коррекция на деполяризацию



**Рис. 3.** Зависимости интерференционного эффекта  $\Delta(q) = I^+(q) - I^-(q)$  для образца № 1 (закаленного при 1050°C).



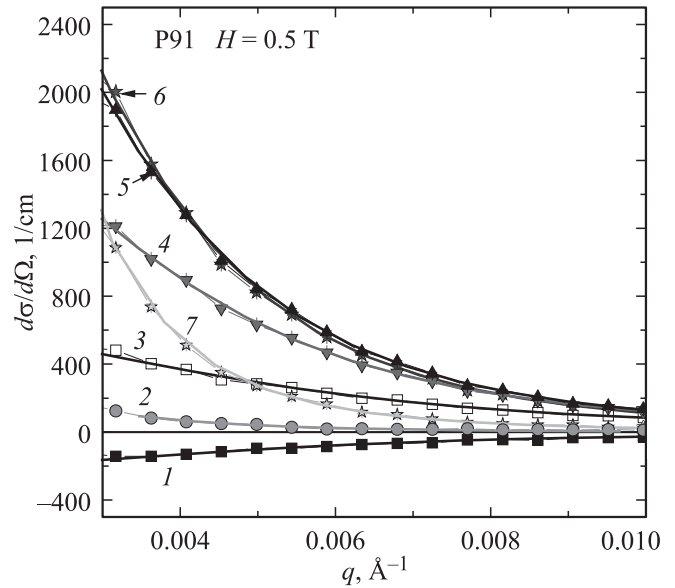
**Рис. 4.** Сечение магнитно-ядерного рассеяния на образцах № 3, 4, 6, 7. Сплошные линии — результаты обработки по формуле (5).

в образцах. Полученные данные приведены на рис. 4–6. На этих же рисунках сплошными линиями приведены результаты подгонки экспериментальных данных. Как оказалось, данные для всех образцов, кроме № 2, удовлетворительно описываются суммой квадрированного и обычного лоренцианов

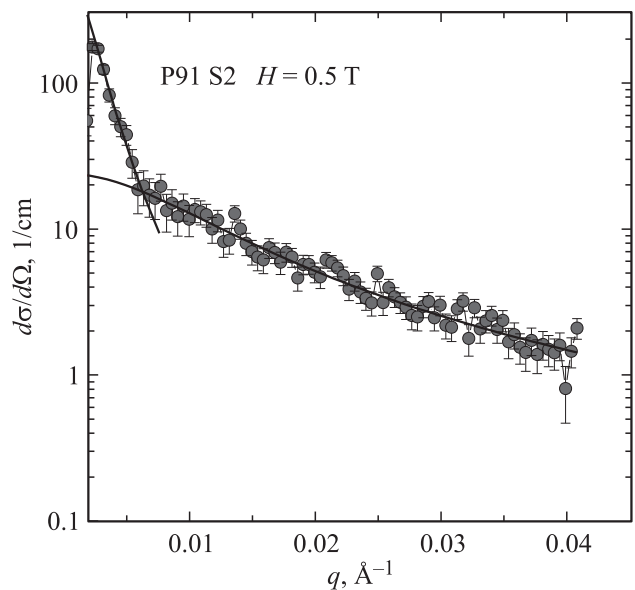
$$d\sigma/d\Omega = a[q^2 + (1/Rc)^2]^2 + b/[q^2 + (1/Rc)^2] \equiv L2 + L, \quad (5)$$

где  $d\sigma/d\Omega$  — сечение рассеяния,  $Rc$  — характерный корреляционный радиус,  $a$  и  $b$  — свободные параметры.

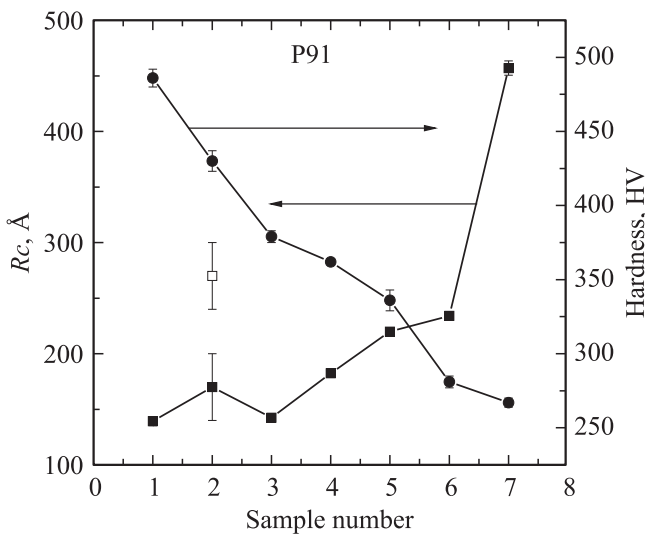
Как известно,  $L2$  в координатном представлении соответствует экспоненциально спадающему с расстоянием  $r$  коррелятору  $\exp(-r/Rc)$ , а асимптотикой  $L2$  при больших  $Rc$  является функция Порода  $\propto 1/q^4$ , которая характерна для описания рассеяния на объектах с хорошо выраженными границами. С другой стороны,  $L$  (функция Орнштейна–Цернике) соответствует более быстро спадающему с расстоянием  $r$  коррелятору, ха-



**Рис. 5.** Сечение магнитно-ядерного рассеяния на образцах № 1–7 в диапазоне  $0.003 < q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  в линейном масштабе. Сплошные линии — результаты обработки по формуле (5).



**Рис. 6.** Сечение магнитно-ядерного рассеяния на образце № 2. Сплошные линии — результат обработки по формуле (5) отдельно для диапазонов  $0.003 < q < 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  и  $0.008 < q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Рис. 7.** Характерные радиусы корреляций для исследуемых образцов (левая шкала). Для образца № 2 приведено два значения  $R_c$ , соответствующие обработке двух диапазонов векторов рассеяния  $0.003 < q < 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  (светлый квадрат) и  $0.008 < q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  (темный квадрат, см. текст). Правая шкала и кружки — твердость образцов.

ракетному для рассеяния на критических флуктуациях, т. е. на среде с размытыми границами.

Исключение составляет образец № 2 (отжиг при  $600^\circ\text{C}$ , 1 h). Обработку данных рассеяния на нем рассмотрим отдельно. Интерференционное рассеяние на образце № 2 подгоняется наилучшим образом, если использовать формулу (5) отдельно для двух диапазонов  $0.003 < q < 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  и  $0.008 < q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . Как оказалось, в диапазоне малых векторов рассеяния параметр  $b = 0$ , т. е. рассеяние описывается выражением  $L2$  со значением  $R_c \approx 270 \text{ \AA}$ . Во втором диапазоне, больших векторов рассеяния, сечение описывается выражением  $L$  (т. е.  $a = 0$ ) со значением  $R_c \approx 100 \text{ \AA}$ . Полученные в результате обработки величины характерных корреляционных радиусов  $R_c$  приведены на рис. 7.

#### 4. Анализ измерений и обсуждение

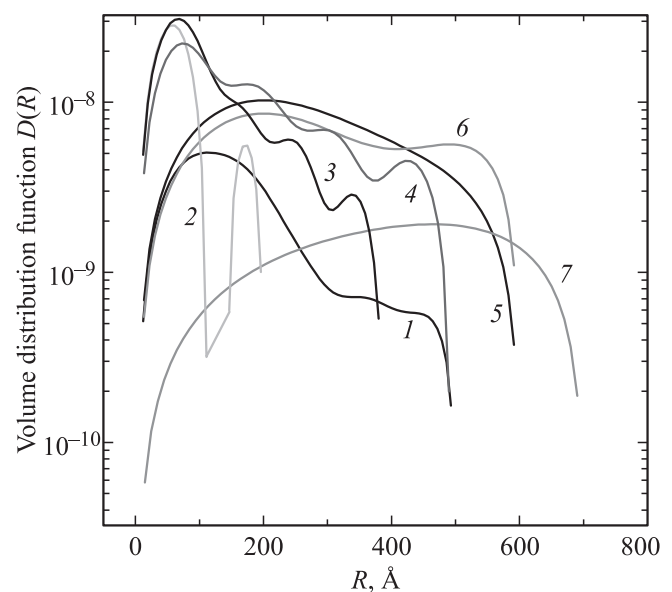
Ядерное и магнитное малоугловое рассеяние на образцах данного сплава меняется в процессе отжига. Меняется как общая интенсивность рассеяния, так и зависимость интенсивности рассеяния от переданного волнового вектора. Эти изменения связаны, естественно, с изменениями в ядерной и магнитной мезоструктуре образцов.

Малоугловые измерения позволяют получить информацию об изменениях фрактальной размерности изучаемых объектов, связанных с эволюцией в процессе термообработки рассеивающих систем. Однако для получения характерных параметров рассеивающих объектов необходимо предлагать и анализировать конкретные

модели процессов, что весьма проблематично, учитывая сложность рассматриваемой системы.

Использование поляризованных нейтронов существенно упрощает задачу, поскольку появляется возможность измерять магнитно-ядерное интерференционное рассеяние. В этом случае мы изучаем рассеяние от контрастирующих магнитно-ядерных областей, которые априори присутствуют в виде выделившихся фаз и эволюционируют в процессе термообработки в данной системе. В первую очередь следует отметить наблюдаемые две стадии термообработки: 1) закалку и 2) отжиг, в которых меняется знак интерференционного рассеяния, обусловленный изменением знака ядерного контраста (рис. 2, 3). В данном сплаве атомы двух элементов V ( $b_c = -0.038 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ) и Mn ( $b_c = -0.373 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ), с отрицательными амплитудами когерентного рассеяния нейтронов, сильно контрастируют с практически „железной“ матрицей. Скорее всего, нанобразования V или V(C) образуются при закалке сплава P91, что согласуется с литературными данными. В дальнейшем, при температуре отжига  $600^\circ\text{C}$  и выше, образуются фазы карбидов металлов, рассеяние на которых значительно сильнее. В результате мы видим изменение знака в суммарном интерференционном рассеянии. Возможно, что на образце с выдержкой примерно 0.5 h при  $T = 600^\circ\text{C}$  интерференционное рассеяние было бы крайне мало из-за компенсации эффектов рассеяния. Рост корреляционного радиуса при отжиге при  $600^\circ\text{C}$  и выше коррелирует с уменьшением твердости данного сплава при этих режимах термообработки, что вполне ожидаемо [1] (рис. 7).

В целом интерференционное рассеяние растет при увеличении времени и температуры отжига образцов. Фазы, возникающие в образцах, становятся более круп-



**Рис. 8.** Зависимость объемного распределения частиц в системе от их радиуса.

ными и приобретают более четкие границы, поэтому описываются в области малых  $q$  предпочтительно квадратированным лоренцианом ( $L2$ ). Последнее иллюстрируется также и рис. 8, на котором приведены данные обратного преобразования в координатное представление сечений интерференционного рассеяния всех измеренных образцов. Обратное преобразование выполнено программой GNOM [6] в модели полидисперсной системы твердых сфер, радиусы которых задавались в диапазоне 5–700 Å. На рис. 8 хорошо видно, что рассеивающая плотность образца № 2 описывается двухмодовой функцией, причем объемная доля более крупных образований мала. Это хорошо согласуется с данными рассеяния на этом образце (рис. 6).

В заключение — об изменении магнитных свойств образцов при отжиге по данным деполяризации нейтронов (рис. 1). Уже отмечалось, что образцы не намагничиваются до насыщения в полях  $H \leq 0.5$  Т. При температуре отжига 600 и 750°C в течение 3 h (образец № 6) магнитная жесткость образцов уменьшается. Однако при длительном отжиге при 820°C (образец № 7), при котором корреляционный радиус и размер выделяющихся фаз показывают максимальные значения (рис. 7, 8), магнитная жесткость увеличивается и возвращается на уровень закаленного образца. На этой стадии, согласно (1), плотность дислокаций уменьшается на порядок, однако взаимодействие их друг с другом и с выделениями усиливается, что может сказаться на подвижности доменных стенок и далее привести к увеличению магнитной жесткости образца № 7.

## 5. Заключение

В работе представлены исследования образцов стали Р91 после термической обработки в диапазоне температур 600–820°C методами малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов и металлографии. Показана высокая чувствительность магнитно-ядерного интерференционного рассеяния к фазовым изменениям в данном сплаве после термообработки. Высокая чувствительность позволила экспериментально увидеть разницу между двумя стадиями термообработки: закалкой и отжигом. Определены характерные размеры выделяющихся фаз при термообработке.

В принципе метод измерения магнитно-ядерного интерференционного рассеяния можно считать экспрессным, поскольку визуально можно оценить результаты термообработки, не проводя сложной процедуры обработки кривых рассеяния. Этот факт весьма существен для отработки технологического процесса создания сталей.

Авторы выражают благодарность И.В. Папушкину за помощь в приготовлении образцов и П.А. Козлову за измерения твердости образцов.

## Список литературы

- [1] Р.О. Кайбышев, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова. ФММ **109**, 2, 200 (2010).
- [2] С.В. Малесев. УФН **172**, 6, 617 (2002).
- [3] В.В. Рунов, Д.С. Ильин, М.К. Рунова, А.К. Раджабов. Письма в ЖЭТФ **95**, 9, 530 (2012).
- [4] С.В. Григорьев, О.А. Губин, Г.П. Копица, А.И. Окороков, В.В. Рунов, А.Д. Третьяков. Препринт ПИЯФ — 2028, Гатчина, (1995).
- [5] В.А. Андреев, Г.А. Ганжа, Е.А. Иванов, Д.С. Ильин, С.Н. Коваленко, М.Р. Колхидашвили, А.Г. Крившич, А.В. Надточий, В.В. Рунов, В.А. Соловей, Г.Д. Шабанов. ФТТ **52**, 5, 964 (2010).
- [6] D.I. Svergun. J. Appl. Cryst. **25**, 495 (1992).