

تولید فولادهای فریتی - مارتنزیتی جهت استفاده در رآکتورهای شکافت و گداخت و بررسی های ریز ساختاری آن ها

احمد نوزاد گلی کند، حمزه فراتی راد*، امیر شیردل، عباسعلی ملک برمی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای-پژوهشکده مواد

چکیده

نیاز روز افزون به انرژی هسته ای مستلزم طراحی رآکتورهای هسته ای با راندمان بالا می باشد. راندمان بالای رآکتورها، دماها و فشارهای بالایی را می طلبد. به دلیل دمای بالای مورد نیاز در رآکتورهای نسل های جدید، فولادهای فریتی - مارتنزیتی از جمله کاندیداهای اصلی برای کاربرد در این رآکتورها هستند. در این تحقیق فولادهای فریتی - مارتنزیتی از طریق ذوب در کوره القایی تولید شدند و سپس بررسی های ریز ساختاری بر روی آن ها با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی روبشی و عبوری انجام شد. نتایج نشان داد که در حالت As-cast ساختار شامل فریت های بینیتی می باشد که بعد از عملیات حرارتی به ساختاری مارتنزیتی تبدیل می شود. ماکزیمم سختی در این فولادها در شرایط کوئنچ شده و نرماله شده بدست آمد.

کلید واژه: فولاد فریتی - مارتنزیتی، ریزساختار، فریت بینیتی، مارتنزیت.

۱- مقدمه

تا دهه ی هفتاد میلادی، ماده اصلی در رآکتورهای سریع و غلاف های سوخت، فولادهای زنگ نزن بودند. با این حال، شرایط کاری مانند دمای بالا به همراه تابش طولانی نوترون و اشعه گاما چالش های متعددی را پیش روی مهندسان و طراحان برای انتخاب مواد ساختاری و غلاف ها در این رآکتورها قرار داده است. به بیان دیگر، افزایش دمای خروجی مورد نظر در این رآکتورها از یک طرف و افزایش عمر مفید مورد نظر (تا ۶۰ سال) از طرف دیگر، شرایط دشواری را در انتخاب و طراحی مواد مناسب ایجاد نموده است. به دلیل دمای بالای مورد انتظار در طراحی این رآکتورها، فولادهای فریتی - مارتنزیتی از جمله کاندیداهای اصلی برای کاربرد در این رآکتورها هستند. تاکید اصلی در این مورد بر روی فولادهای پرگرم (۹-۱۲٪) است [۱،۲].

مزیت فولادهای فریتی-مارتنزیتی برای کاربرد در قلب رآکتورهای سریع، کاربرد در ساختار جداره اول و پوشش رآکتورهای شکافت و گداخت، رسانایی حرارتی بیشتر و ضریب انبساط کم تر آنها در مقایسه با فولادهای زنگ نزن بود. علاوه بر این، این فولادها در مقایسه با فولادهای زنگ نزن دارای مقاومت بسیار خوبی در برابر آسیب های ناشی از تشعشع مانند تورم بودند. تورم، عامل محدودکننده ای برای استفاده از فولادهای زنگ نزن در قلب رآکتورها و غلاف های سوخت است [۳-۵].

فولادهای ۹-۱۲٪ کربن در حالت نرماله - تمپر و کوئنچ - تمپر با ریزساختار ۱۰۰٪ مارتنزیت تمپر شده مورد استفاده قرار خواهند گرفت. در این شرایط، استحکام فولادهای ۹-۱۲٪ کربن به ریزساختار مارتنزیت تمپر شده و رسوبهای موجود در آن بستگی خواهد داشت. ریزساختارهای متداول اکثر فولادهای جدید حاوی ۹-۱۲٪ کربن (مرزدانههای آستنیت قبلی، مرز بین زیردانهها و تیغهها، نابجاییها و رسوبها)، مشابه هم و مانند نسلهای قبل از خود هستند. در این تحقیق ریز ساختار فولادهای فریتی - مارتنزیتی بعد از فرآیند ذوب و ریختهگری در کورهی القایی با اتمسفر محافظ آرگون و عملیات حرارتی ثانویه، با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است.

۲- تولید فولاد فریتی - مارتنزیتی

هدف از انجام این پروژه تولید آزمایشگاهی فولادهای فریتی - مارتنزیتی مورد کاربرد در صنایع هسته ای و بررسی های ریزساختاری آن بوده است. بر اساس مطالعات صورت گرفته، فولادی با ترکیب مشخص شده در جدول ۱ انتخاب شده است:

جدول ۱. ترکیب اسمی فولاد مورد نظر (بر حسب درصد وزنی)

Nb	V	W	Cr	Mn	Si	C
۰/۰۷	۰/۲۵	۲	۹	۰/۴	۰/۳	۰/۱

فرآیند ذوب و ریختهگری در کورهی القایی با اتمسفر محافظ (آرگون) و ظرفیت ۱۲ kg در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۱۵۹۰ °C انجام شد. برای انجام فرآیند ذوب از ورقهایی با ترکیب $C=۰/۰۲$, $Mn=۰/۰۷$, $S=۰/۰۰۲$, $P=۰/۰۰۳$ و $Si=۰/۰۸$ استفاده شده است. برای بهبود کیفیت مذاب و قطعه ریختهگری شده نیاز به اکسیژن زدایی مذاب بود که برای این منظور فرو سیلیسیم و آلومینیوم مورد استفاده قرار گرفتند. تنظیم مقدار منگنز و عناصر آلیاژی (شامل کربن، وانادیم، تنگستن و نایوبیم) گام نهایی آماده سازی مذاب بود که برای آن به ترتیب از فرومنگنز، فروکربن، فرووانادیم، فروتنگستن و فرونایوبیم استفاده شده است. تهیه شمشها، به کمک قالبهای فلزی به ضخامت ۲/۵ cm و طول و عرض $۳۰ \times ۸ \text{ cm}^2$ صورت گرفت. برای کنترل ترکیب از روش کوانتومتری استفاده شده است. بر این اساس، ترکیبهای ریختهگری شده باید مطابق فولادهای grade 91 در استاندارد ASTM 387A باشد [۶]. علت انتخاب این استاندارد، به ترکیب و شکل قطعات باز می گردد. با توجه به اینکه شمشهای ریختهگری شده نورد خواهند شد، شکل قطعات به صورت ورق خواهد بود. با این حال، از آنجا که فولادهای حاوی تنگستن (که جایگزین مولیبدن شده است) هنوز در استانداردها وجود ندارند، برای کنترل مقدار آنها باید به این نکته توجه نمود که مقدار اسمی آن دو برابر مولیبدن است (۲ درصد در برابر ۱ درصد برای مولیبدن). دلیل این امر دو برابر بودن وزن اتمی تنگستن در مقایسه با مولیبدن است (۱۸۳/۸۴ در برابر ۹۵/۹۴). بنا بر این، برای کنترل صحت ترکیب ریختهگری شده،

مقدار تنگستن باید دو برابر مقدار مولیبدن در استاندارد ASTM 387A باشد. بازه ترکیبی مورد نظر این استاندارد در جدول ۲ مشخص شده است.

جدول ۲. بازه ترکیبی مورد قبول (بر حسب درصد وزنی) در استاندارد ASTM 387A

Nb	V	W	Cr	Si	S	P	Mn	C
۰/۰۵-۰/۱۱	۰/۱۶-۰/۲۷	۱/۷-۲/۱	۸-۹/۵	۰/۲-۰/۵	۰/۰۱۲	۰/۰۲۵	۰/۳-۰/۶	۰/۰۸-۰/۱۲

نتایج حاصل از کوانتومتری انجام شده در شرکت IGI تایید کننده صحت ترکیبی نمونه‌های ریخته‌گری شده است که در جدول شماره ۳ گزارش شده است.

جدول ۳. نتایج کوانتومتری فولاد فریتی-مارتنزیتی ریخته‌گری شده

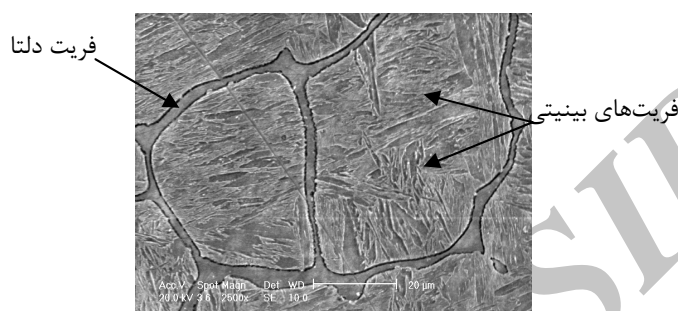
Nb	V	W	Cr	Si	S	P	Mn	C
۰/۰۷۳	۰/۲۶	۱/۶۷۹	۸/۲۳۹	۰/۴۲	۰/۰۰۸	۰/۰۱۲	۰/۵۲	۰/۰۹۹

از آنجا که ریزساختار در حالت As-cast به دلیل جدایش شرایط نامطلوبی خواهد داشت نیاز است تا با عملیات همگن‌سازی این مشکل برطرف گردد. از طرف دیگر، لازم است تا ساختار ریخته‌گری با انجام تغییر شکل در دمای بالا شکسته شود تا به این وسیله شرایط مناسب برای رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب پس از عملیات حرارتی فراهم شود. به همین دلیل شمش‌ها پس از انجام فرآیند همگن‌سازی، در دمای 1100°C به مدت ۴ ساعت تحت نورد قرار گرفتند تا ضخامت آنها به $1/5\text{ cm}$ کاهش یابد. گام آخر انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه‌های نورد شده بود. عملیات حرارتی مرسوم برای این فولادها فرآیند آستنیت-کوئچ-تمپر و آستنیت-نرماله-تمپر است. فرآیند آستنیت کردن در دمای 1050°C به مدت ۱ ساعت و فرآیند تمپر در 700°C به مدت ۲ ساعت انجام شد. برای این کار از کوره‌ای با ظرفیت ۱۲ lit و دمای 1300°C استفاده شد. فرآیند کوئچ و نرماله کردن نیز به ترتیب با سرد کردن در آب و در هوا انجام شد. بعد از فرآیند ذوب، ریخته‌گری و عملیات حرارتی بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از SEM و TEM انجام شد.

۳- نتایج و بحث

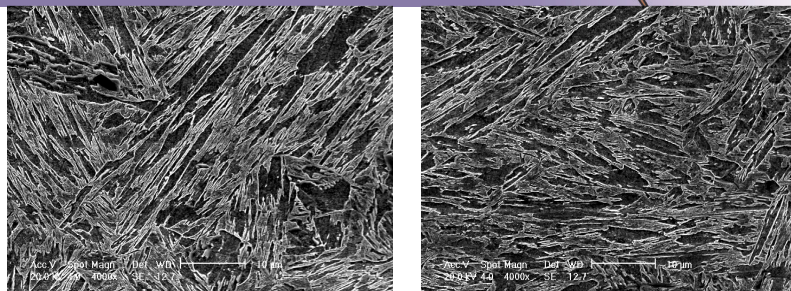
شکل ۱ تصاویر SEM ریزساختار این شمش‌ها را در حالت As-cast نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر دیده می‌شود، ریزساختار در این حالت شامل تیغه‌های فریتی به همراه نواحی مشخص تیره رنگی است که به صورت بین دانه‌ای مشخص شده است (فلش‌ها). نواحی بین دانه‌ای مشخص شده می‌تواند فریت دلتا باشد. هر چند در این دسته از فولادها با توجه به درصد پایین کرم، امکان تشکیل این فاز بسیار کم است (از دلایل اصلی کاهش عنصر کرم در این فولادها پرهیز از تشکیل فریت دلتا است که اثرات مضر بر خواص

مکانیکی پس از پرتودهی خواهد داشت و به همین دلیل است که این فولادها بر فولادهای 12Cr ارجحیت دارند، اما باید به این نکته توجه نمود که بررسی ریزساختاری انجام گرفته بر روی حالت As-cast می باشد. در این حالت افزایش موضعی عنصر کرم به دلیل جدایش ناشی از انجماد می تواند تشکیل فریت دلتا را به دنبال داشته باشد [۷]. فریت های تشکیل شده در ریزساختار در حالت As-cast از نوع بینیتی می باشند. در این شکل، دو خوشه بینیتی که از مرزدانه ها شروع به تشکیل کرده اند با فلش نشان داده شده است.



شکل ۱. تصویر ریزساختاری تهیه شده توسط SEM در حالت As-cast

شکل ۲ نمونه هایی از تیغه های مارتنزیتی مشاهده شده توسط SEM را در نمونه های نرماله شده و کوئنچ شده نشان می دهد. از آنجا که سختی مارتنزیت اساساً تحت تاثیر مقدار کربن است، انتظار می رود سختی مارتنزیت در این فولاد بر اساس مقداری که در مرجع ۱ گزارش شده است، حدود ۳۷ باشد [۸]. سختی نمونه کوئنچ شده تقریباً برابر این مقدار است. با این حال، نکته قابل توجه برابر بودن سختی در حالات نورد شده و نرماله با این مقدار است. به بیان دیگر، به نظر می رسد که در این حالات نیز ریزساختار به صورت مارتنزیتی باشد. این رفتار به تاثیر کرم بر سختی پذیری این آلیاژها باز می گردد. با ازدیاد این عنصر سختی پذیری این آلیاژها به شدت افزایش پیدا می کند. بر اساس آنچه در منابع آمده است، افزودن این عنصر تا پنج درصد تشکیل ساختار بینیت را به دنبال دارد. با افزایش بیشتر این عنصر شرایط برای تشکیل مارتنزیت حتی با سرد شدن در هوا فراهم می شود. می توان انتظار داشت که نتایج حاصل از سختی سنجی نیز این امر را تایید می کند. برای بررسی بهتر ریزساختار تشکیل شده در این حالات، از هریک از نمونه ها تست سختی سنجی به عمل آمده است. لازم به ذکر است، اعداد گزارش شده در جدول ۴ میانگین حداقل سه تست است.

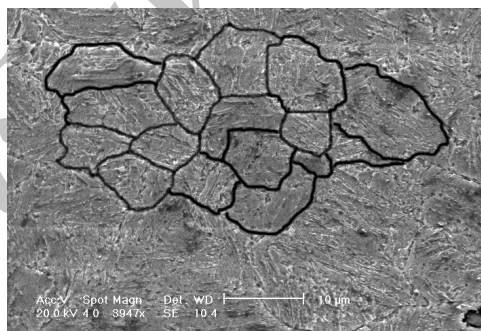


شکل ۲. تصویر ریزساختاری تهیه شده توسط SEM از نمونه (الف) کوئنچ شده و (ب) نرماله شده.

جدول ۴. سختی نمونه‌ها در حالات مختلف

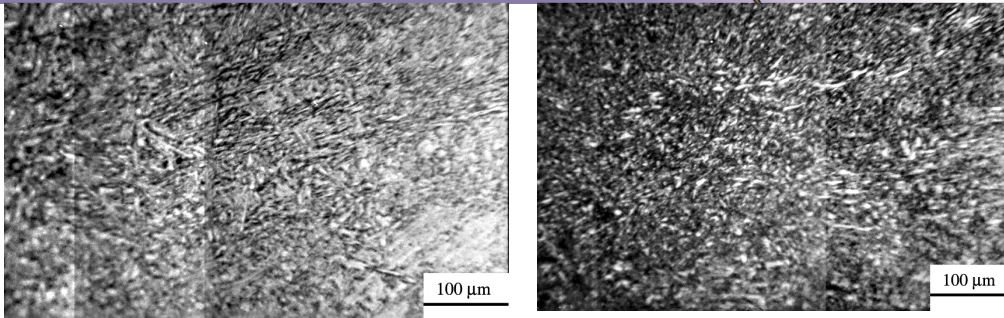
سختی (HRC)	حالت
۳۴	نورد شده
۳۵	کوئنچ شده (Q)
۳۵	نرماله شده (N)
۲۱	کوئنچ - تمپر (QT)
۲۱	نرماله - تمپر (NT)

علاوه بر این، ویژگی مهم ریزساختاری که در حالت کوئنچ شده قابل مشاهده است، دانه‌های آستنیت است. بر اساس بررسی‌های انجام شده دانه‌های آستنیت تشکیل شده در این نمونه‌ها حدود $10 \mu\text{m}$ است. شکل ۳ ریزساختار یک نمونه کوئنچ شده در آب را نشان می‌دهد.



شکل ۳. تصویر ریزساختاری تهیه شده توسط SEM از نمونه کوئنچ شده.

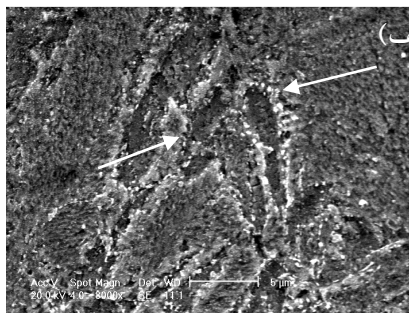
شکل ۴ ریزساختار نمونه‌های NT و QT را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، ریزساختار در این حالات به صورت مارتنزیت تمپر شده است. ضخامت تقریبی این تیغه‌ها در حدود $1-0.5 \mu\text{m}$ می‌باشد. با مقایسه تیغه نشان داده شده در این شکل با تیغه‌های نشان داده شده در شکل ۲ می‌توان دریافت که از تیزی تیغه‌ها پس از فرآیند تمپر کاسته شده است. علاوه بر این، همان طور که در جدول ۴ دیده می‌شود سختی نمونه‌های QT و NT در این حالت تقریباً برابرند.



شکل ۴. تصویر ریزساختاری تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از نمونه (الف) NT و (ب) QT.

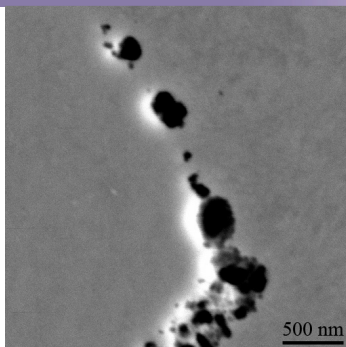
بررسی‌های انجام شده توسط SEM نشان‌دهنده تشکیل سه نوع از آخال‌ها در ریزساختار این آلیاژها است که عبارتند از Al_2O_3 ، SiO_2 و MnS . علت تشکیل آخال‌های اکسید سیلیسیم و آلومینیوم، افزودن آلومینیوم و سیلیسیم به ترکیب می‌باشد. اساساً این عناصر با هدف حذف اکسیژن به واسطه تشکیل اکسید به ترکیب افزوده می‌شوند. به این ترتیب، بخشی از اکسیدهای تشکیل شده درون مذاب حبس و به صورت آخال در ریزساختار مشاهده می‌شوند.

در این فولادها شرایط نرماله یا کوئنچ شده دو گروه از رسوب‌ها تشکیل می‌شوند که عبارتند از کاربید کرم (به صورت $M_{23}C_6$) و کاربونیتریدهای وانادیم و نایوبیوم [۹-۱۳]. غالب رسوب‌ها، ذرات بزرگ $M_{23}C_6$ (۳۰۰-۱۰۰ nm) می‌باشند که عمدتاً بر روی مرز تیغه‌ها و مرزدانه‌های آستنیت قبلی قرار دارند. شکل ۵ نمونه‌ای از این رسوب‌ها را که بر روی مرز بین تیغه‌های فریتی تشکیل شده‌اند به همراه آنالیز آنها نشان می‌دهد. همان طور که در آنالیز ذرات دیده می‌شود به غیر از کرم عناصر دیگری مانند تنگستن و آهن نیز در ترکیب شیمیایی این رسوب‌ها وجود دارد. علت این امر به حلالیت عناصر دیگری علاوه بر کرم در این رسوب‌ها باز می‌گردد. به همین دلیل، برای نشان دادن این کاربیدها از حرف M به جای Cr استفاده می‌شود که مبین تمام عناصر فلزی موجود در این کاربیدها است. شکل ۵ج تصویر زمینه روشن (Bright Field) از TEM رسوب‌های $M_{23}C_6$ که به صورت ردیفی در مرزدانه‌های آستنیت قبلی تشکیل شده‌اند را نشان می‌دهد.



(ب)

Element	Wt %	At %
C K	17.66	51.03
W M	5.98	1.13
CrK	8.69	5.80
FeK	67.67	42.04
Total	100.00	100.00



شکل ۵. (الف) تصویر SEM از کاربیدهای کرم تشکیل شده در مرز تیغه‌های فریتی، (ب) آنالیز این ذرات و (ج) تصویر TEM (زمینه روشن) از کاربیدهای کرم تشکیل شده در مرز دانه‌های آستنیت.

۴- نتیجه گیری

۱- ریزساختار نمونه‌ها در حالت As-cast به صورت بینیتی است. علاوه بر این، ریزساختار در این حالت شامل فریت دلتا است که در مرزدانه‌های آستنیت تشکیل شده‌اند. علت این امر می‌تواند جدایش کرم در حین انجماد در مرزدانه‌های آستنیت باشد.

۲- در حالت نوردشده، کوئنچ شده و نرماله شده ریزساختار به صورت مارتنزیتی است. سختی سنجی نمونه‌ها در شرایط مذکور نیز حاکی از یکسان بودن سختی آنها است که می‌تواند تاییدی بر مارتنزیتی بودن ریزساختار همگی آنها باشد.

۳- بررسی نمونه‌های کوئنچ شده نشان دهنده دانه‌های آستنیت قبلی بود. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده اندازه این دانه‌ها حدود $1 \mu\text{m}$ است. در حالت تمپر شده، تیغه‌های فریتی با اندازه تقریبی $1 \mu\text{m}$ که به دلیل فرآیند تمپر از تیزی آنها کاسته شده، در ریزساختار مشاهده می‌شوند. سختی نمونه‌های QT و NT در این حالت تقریباً با یکدیگر برابرند.

۴- بررسی‌های انجام شده توسط SEM تشکیل سه نوع آخال را در ریزساختار این آلیاژها نشان می‌دهد که عبارتند از SiO_2 ، Al_2O_3 و MnS .

۵- نتایج نشان داد که دو گروه از رسوب‌ها در ریزساختار وجود دارند که عبارتند از کاربید کرم (M_{23}C_6) با اندازه تقریبی $100-300 \mu\text{m}$ و کاربونیتریدهای نایوبیم و وانادم با اندازه تقریبی $20-80 \mu\text{m}$.

1. R.L. Klueh, "Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors" *Materials Science and Technology*, Vol. 50, pp. 287-310, 2005.
2. R.L. Klueh and A.T. Nelson, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 371, pp. 37-52, 2007.
3. R.L. Klueh, "Heat treatment behavior and tensile properties of Cr-W steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20A, pp. 463-470, 1989.
4. R.L. Klueh, D.J. Alexander, and P.J. Maziasz, "Impact behavior of reduced-activation ferritic steels irradiated in the Fast Flux Tests Facility", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 186, pp. 185-195, 1992.
5. R.L. Klueh, D.J. Alexander, and E.K. Kenik, "Development of low-chromium, chromium-tungsten steels for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 227, pp. 11-23, 1995.
6. ASTM A387: Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum.
7. R.L. Klueh, "Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", *Materials Science and Technology*, Vol. 50, pp. 287-310, 2005.
8. R.L. Klueh, "Heat treatment behavior and tensile properties of Cr-W steels", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 371, pp. 37-52, 2007.
9. Fujio Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9, pp. 1-15, 2008.
10. M. Igarashi, S. Muneki, H. Hasegawa, K. Yamada, and F. Abe, "Creep deformation and the corresponding microstructural evolution in high-Cr ferritic steels" *ISIJ International*, Vol. 41, pp. 101-105, 2001.
11. Vaclav Foldyna, Jaroslav Purmensky, and Zdenek Kubon, "Development of advanced chromium steels with respect to microstructure and structural stability", *ISIJ International*, pp. 81-85, 2001.
12. K. Sawada, M. Taneike, K. Kimura and F. Abe, "Effect of nitrogen content on microstructural aspects and creep behavior in extremely low carbon 9Cr heat-resistant steel", *ISIJ International*, Vol. 44, pp. 1243-1249, 2004.
13. K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe, "Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels", *ISIJ International*, Vol. 41, pp. 116-120, 2001.