

Кинетика роста и коагуляции α' -фазы при термическом старении сплава Fe – 22 % Cr

С. В. Рогожкин, О. А. Корчуганова, А. А. Алеев

На атомно-масштабном уровне методами атомно-зондовой томографии исследованы стадии роста и коагуляции выделений α' -фазы при термическом старении бинарного сплава Fe – 22 % Cr при 500 °С. Показано, что формирующиеся выделения α' -фазы разделены в пространстве, а после 100 ч термического старения стадия зарождения переходит в стадию роста выделений α' -фазы при одновременном уменьшении их объемной плотности. Обнаружено отклонение поведения пересыщенного твердого растворасплава Fe – 22 % Cr с течением времени от теории Лифшица – Слезова.

Ключевые слова: Fe – Cr, атомно-зондовая томография, фазовый распад.

Введение

Стали на основе сплава Fe – Cr нашли широкое применение благодаря высокой коррозионной стойкости, прочности и высокой твердости. Применение материалов этого класса для активных зон быстрых и термоядерных реакторов накладывает еще более жесткие требования к их свойствам, обусловленные эксплуатацией в радиационных полях, при повышенных температурах, а для некоторых случаев еще и в контакте с теплоносителем. Перечисленные факторы приводят к деградации физико-механических свойств. В настоящее время идет оптимизация этих материалов по термомеханической обработке и по составу, в первую очередь по содержанию хрома, содержание которого в разрабатываемых сталях для активной зоны реакторов варьируется от 9 до 20 масс. % [1]. Увеличение содержания хрома обеспечивает повышенную коррозионную стойкость материалов, контактирующих с теплоносителем, но в тоже время снижает устойчивость однородности твердого раствора, что нежелательно с точки зрения эксплуатационных свойств. Поиск оптимального состава промышленных сталей стимулирует изучение механизмов и кинетики распада высокохромистых твердых растворов Fe – Cr при различных воздействиях [2 – 5].

Цель работы — исследование кинетики роста и коагуляции выделений α' -фазы в сплаве Fe – Cr с

содержанием хрома 22 масс. % при термическом старении при 500 °С методами атомно-зондовой томографии. Стадия зарождения выделений α' -фазы в этом сплаве изучена в работе [6].

Эксперимент

Исходный материал представляет собой закаленный бинарный сплав Fe – 22 % Cr (чистота 99,95) с последующей гомогенизацией при 850 °С. Методика изготовления сплава описана в [7]. Исследовали гомогенизированный сплав Fe – 22 % Cr после старения при температуре 500 °С и длительностью 100, 150, 200, 400, 800 и 1200 ч.

Исследование проводили на энергоскомпенсированном оптическом томографическом атомном зонде, установленном в Институте теоретической и экспериментальной физики [8]. Параметры прибора, при которых проводили измерения, аналогичны параметрам исследований начальной стадии распада твердого раствора сплава Fe – 22 % Cr в [6].

Поиск выделений, обогащенных хромом, проводили в рамках стандартной процедуры [9]. При этом минимальный процент содержания атомов хрома при поиске выделений выбрали 50 % [6]. При помощи этой процедуры были определены атомы, входящие в выделения, рассчитаны средние размеры выделений, средняя концентрация хрома в выделениях и в матрице, количество выделений в единице объема.

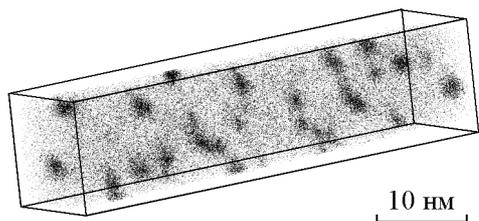


Рис. 1. Атомная карта хрома сплава Fe – 22 % Cr после 400 ч термического старения при 500 °С.

Результаты

Термическое старение при 500 °С приводит к распаду твердого раствора и образованию скоплений атомов хрома. На атомных картах хрома отчетливо видны эти скопления (рис. 1). Для исследованных в настоящей работе времен старения, начиная со 100 ч, концентрация хрома в центре обнаруженных выделений достигает $\geq 80\%$ [6]. Эти значения совпадают с известной концентрацией хрома в

α' -фазе [10]. После обработки томографических атомно-зондовых данных, с помощью стандартной процедуры идентификации выделений, получены распределения выделений α' -фазы в образцах, а также построены гистограммы распределения выделений по размерам (рис. 2). Гистограммы нормированы на распределение с максимальной объемной плотностью выделений при 100 ч термического старения ($\approx 6 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$). После 100 ч видна тенденция к увеличению размера выделений и уменьшению их общего количества (на рис. 2 для сравнения также приведено распределение для 50 ч старения). Это означает, что процесс зарождения выделений α' -фазы завершился к 100 часам старения.

По полученным данным для каждого из состояний определены: средние значения радиуса, плотность распределения выделений α' -фазы в объеме, среднее значение концентрации хрома в выделениях (табл. 1). В [6] было показано, что концентрация хрома в предвыделениях α' -фазы быстро возрастает в пределах 100 ч старения, достигая 80 % в центре

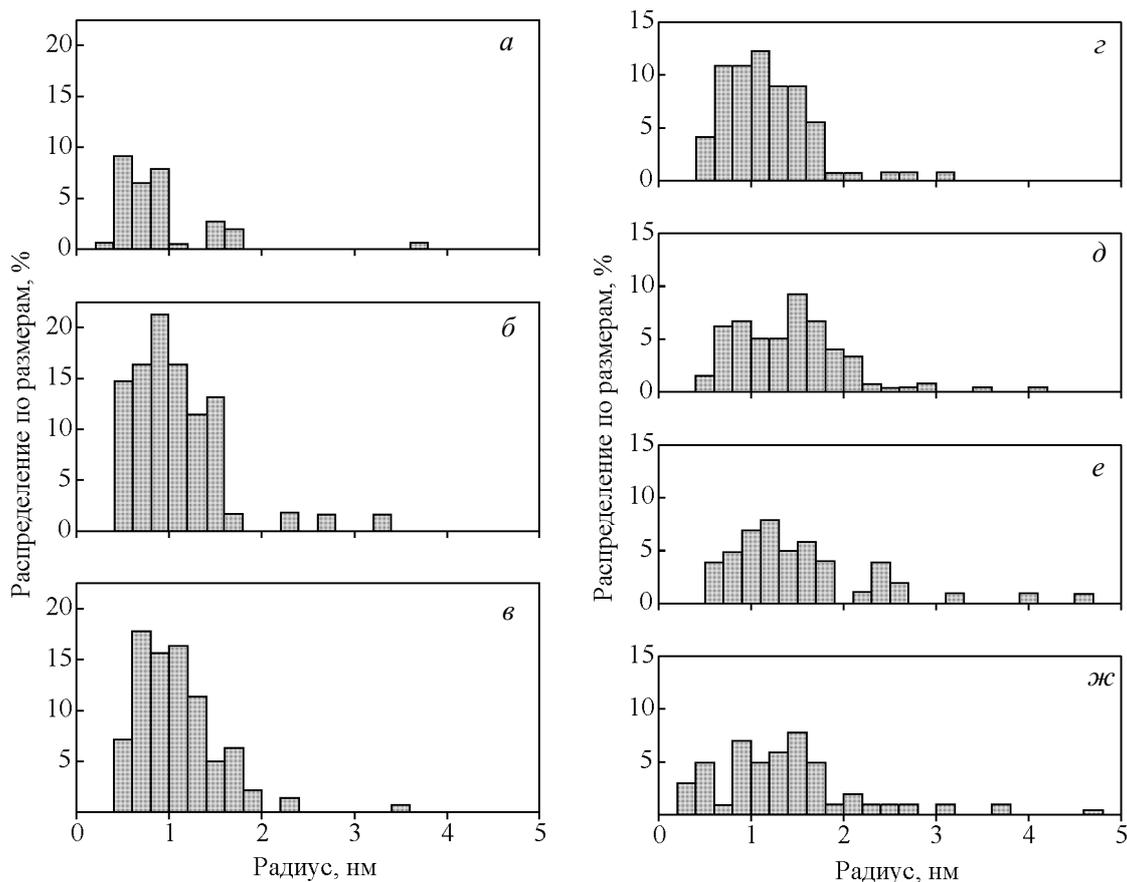


Рис. 2. Распределения по размерам выделений при различных временах термического старения при 500 °С, ч: а – 50, б – 100, в – 150, г – 200, д – 400, е – 800, ж – 1200. Нормировка на распределение с максимальной объемной плотностью выделений ($\approx 6 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) при 100 ч термического старения.

Таблица 1

Характеристики выделений сплава Fe – 22 % Cr после термического старения при 500 °C

Характеристики	Время термического старения, ч					
	100	150	200	400	800	1200
Радиус предвыделений, нм	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,4	1,8 ± 0,3
Концентрация выделений, 10 ²⁴ м ⁻³	6,0 ± 0,8	5,1 ± 0,5	3,9 ± 0,4	3,4 ± 0,3	1,8 ± 0,4	1,6 ± 0,2
Концентрация хрома в матрице, ат. %	18,0 ± 0,4	17,2 ± 0,4	18,0 ± 0,7	16,8 ± 0,6	15,0 ± 0,9	14,7 ± 0,9
Средняя концентрация хрома в кластерах, ат. %	79 ± 6	75 ± 8	80 ± 9	80 ± 6	81 ± 9	85 ± 6

зародыша. При временах старения более 100 ч (рис. 3) средняя концентрация хрома в выделениях продолжает возрастать, приближаясь к 85 % после 1200 ч старения, но происходит это заметно медленнее. Некоторые характерные радиальные распределения хрома в выделениях представлены на рис. 3.

Из рис. 4а, 4б видно, что с увеличением времени старения (более 100 ч) происходит увеличение среднего радиуса выделений α' -фазы и уменьшение их объемной плотности. Таким образом, стадия зарождения выделений после 100 ч отжига сменяется стадией коагуляции, на которой крупные выделения растут за счет растворения мелких.

Аппроксимация данных объемной плотности выделений степенной функцией от времени t представлена зависимостью $t^{-1/2}$ (с достоверностью аппроксимации 0,97) вместе с аппроксимацией зависимости среднего радиуса — $t^{1/6}$ (величина достоверности аппроксимации 0,98) не соответствуют классическим зависимостям стадии коагуляции Лифшица – Слезова [11]. Отметим, что имеется несколько причин для проявлений нарушений классических кинетических зависимостей коагуляции в рассматриваемом случае. Во-первых, имеет место коагуляция для предвыделений α' -фазы, внутри

которых одновременно происходит увеличение концентрации хрома (табл. 1). Во-вторых, коагуляция происходит на фоне дальнейшего уменьшения концентрации хрома в матрице вокруг предвыделений (табл. 1). Даже при больших временах старения (1200 ч) равновесный предел растворимости хрома в железе (~ 14 %) не достигается.

Обсуждение

Методами атомно-зондовой томографии обнаружено, что при старении сплава Fe – 22 % Cr при

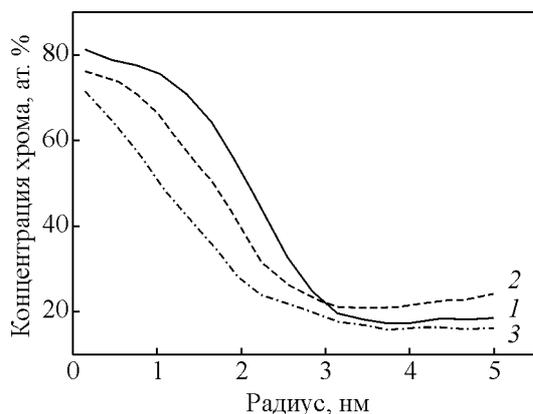


Рис. 3. Характерные радиальные распределения концентрации хрома в выделениях при различных временах отжига, ч: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 800; расчет проводили для шаровых слоев толщиной 0,3 нм.

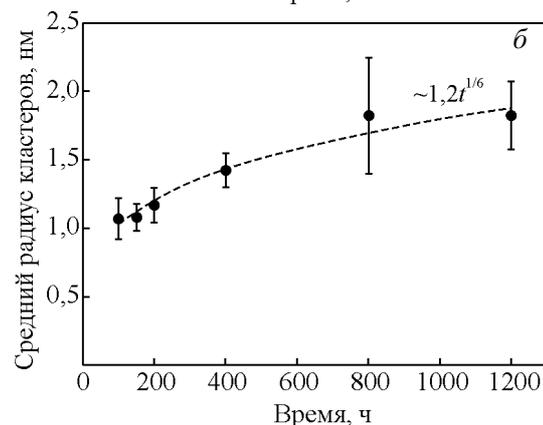
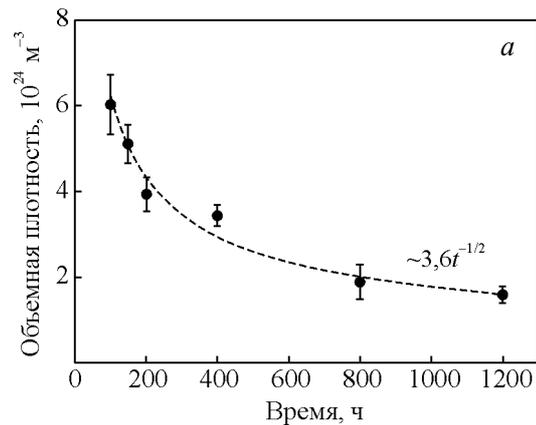


Рис. 4. Зависимости: а – объемной плотности, б – среднего радиуса, выделений α' -фазы в сплаве Fe – 22 % Cr от длительности термического старения при 500 °C, пунктирная линия – аппроксимация степенной зависимостью от времени.

500 °С происходит образование скоплений атомов хрома, содержание хрома в центре которых начиная со 100 ч старения достигает значений ~ 80 %, что соответствует известным данным по составу α' -фазы в сплавах Fe–Cr в широком диапазоне концентраций хрома. Отличительная особенность рассматриваемого случая распада сплава Fe – 22 % Cr — отсутствие отелльной стадии роста, поскольку рост одновременно сопровождается коагуляцией: выделения растут как за счет обеднения матрицы, так и за счет растворения более мелких выделений. Обнаруженные отличительные особенности распада твердого раствора Fe – 22 % Cr, по-видимому, обусловлены близостью состава к границе спинодального распада [12].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00935 А.

Литература

1. Klueh R.L., Harries D.R. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. ASTM International, 2001, 221 p.
2. Novy S., Pareige P., Pareige C. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe – 20 at. % Cr alloy. Journal of Nuclear Materials, 2009, v. 384, p. 96 – 102.
3. Pareige C., Roussel M., Novy S., Kuksenko V., Olsson P., Domain C., Pareige P. Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated Fe – Cr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments. Acta Materialia, 2011, v. 59, p. 2404 – 2411.
4. Рогожкин С.В., Никитин А.А., Алеев А.А., Германов А.Б., Залужный А.Г., Атомно-зондовые исследования радиационно-индуцированных сегрегаций в ферритно-мартенситной стали Eurofer97, облученной в реакторе BOR-60. Перспективные материалы, 2012, № 5, с. 45 – 52.
5. Meslin E., Lambrecht M., Hernández-Mayoral M., Bergner F., Malerba L., Pareige P., Radiguet B., Barbu A., Gómez-Briceño D., Ulbricht A., Almazouzi A. Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses. Journal of Nuclear Materials, 2010, v. 406, p. 73 – 83.
6. Рогожкин С.В., Корчуганова О.А., Алеев А.А. Кинетика зарождения α' -фазы при термическом старении сплава Fe – 22 % Cr. Перспективные материалы, 2015, № 12, с. 34 – 39.
7. Nikolaev A.L. Specificity of stage III in electron-irradiated Fe – Cr alloys. Philosophical Magazine, 2007, v. 87, no. 31, p. 4847 – 4874.
8. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Алеев А.А., Залужный А.Г., Никитин А.А., Леонтьева-Смирнова М.В.,

Можанов Е.М. Исследование наномасштабного состояния ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термических обработок. Перспективные материалы, 2011, № 5, с. 29 – 36.

9. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. Kluwer Academic. Plenum Publishers, 2000, 239 p.
10. Dubiel S.M., Inden G. Moessbauer-effect determination of the miscibility gap in the Fe – Cr system. Z. Metallkde, 1987, v. 78, no. 8, p. 544 – 549.
11. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. ЖЭТФ, 1958, т. 35, вып. 2 (8), с. 479 – 492.
12. Miller M.K., Hyde J.M., Hetherington M.G., Cerezo A., Smith G.D.W., Elliot C.M. Spinodal Decomposition in Fe – Cr alloys: Experimental Study at the Atomic Level and Comparison with Computer Models-1: Introduction and Methodology. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, v. 43, p. 3385 – 3401.

References

1. Klueh R.L., Harries D.R. High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications. ASTM International, 2001, 221 p.
2. Novy S., Pareige P., Pareige C. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe – 20 at. % Cr alloy. Journal of Nuclear Materials, 2009, vol. 384, pp. 96 – 102.
3. Pareige C., Roussel M., Novy S., Kuksenko V., Olsson P., Domain C., Pareige P. Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated Fe – Cr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments. Acta Materialia, 2011, vol. 59, pp. 2404 – 2411.
4. Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Aleev A.A., Germanov A.B., Zaluzhnyi A.G. Atom probe study of radiation induced precipitates in Eurofer97 ferritic–martensitic steel irradiated in BOR-60 reactor. irradiated in BOR-60 reactor. Inorganic Materials: Applied Research, 2013, vol. 4, pp. 112 – 118.
5. Meslin E., Lambrecht M., Hernández-Mayoral M., Bergner F., Malerba L., Pareige P., Radiguet B., Barbu A., Gómez-Briceño D., Ulbricht A., Almazouzi A. Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses. Journal of Nuclear Materials, 2010, vol. 406, pp. 73 – 83.
6. Rogozhkin S.V., Korchuganova O.A., Aleev A.A. Kinetics of α' -phase nucleation under thermal ageing of Fe – 22 % Cr alloy. *Perspectivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2015, vol. 12, pp. 34 – 39.
7. Nikolaev A.L., Specificity of stage III in electron-irradiated Fe – Cr alloys. Philosophical Magazine, 2007, vol. 87, no. 31, pp. 4847 – 4874.
8. Rogozhkin S.V., Iscandarov N.A., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Nikitin A.A., Leont'eva-Smirnova M.V., Mozhanov E.M. Nanoscale study of ferritic-martensitic steel RUSFER EK-181 after various heat. Inorganic Materials: Applied Research, 2012, vol. 2, pp. 129 – 134.

9. Miller M.K. Atom probe tomography: Analysis at the atomic level. Kluwer Academic. Plenum Publishers, 2000, 239 p.
10. Dubiel S.M., Inden G. Moessbauer-effect determination of the miscibility gap in the Fe – Cr system, *Z. Metallkde*, 1987, vol. 78, no. 8, pp. 544 – 549.
11. Lifshits I.M., Slyozov V.V. On kinetics of diffusion decomposition of oversaturated solid solutions. *Zhurnal Eksperimentalnoy i Teoreticheskoy Fiziki — Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1958, vol. 35, pp. 479 – 492.
12. Miller M.K., Hyde J.M., Hetherington M.G., Cerezo A., Smith G.D.W., Elliot C.M. Spinodal decomposition in Fe – Cr alloys: Experimental study at the atomic level and comparison with computer Models-1: Introduction and methodology. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 43, pp. 3385 – 3401.

Статья поступила в редакцию 7.10.2015 г.

Рогожкин Сергей Васильевич — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409 Москва, Каширское шоссе, 31), доктор физико-математических наук, профессор; Федеральное государственное бюджетное учреждение “Государственный Научный Центр Российской Федерации — Институт Теоретической и Экспериментальной Физики” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (117218, Москва, ул. Б. Черемушкинская 25), начальник отдела; специалист в области физики конденсированного состояния и физики взаимодействия высокоэнергетических частиц с веществом. E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru, Sergey.Rogozhkin@itep.ru

Алеев Андрей Аскольдович — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409 Москва, Каширское шоссе, 31), ассистент; Федеральное государственное бюджетное учреждение “Государственный Научный Центр Российской Федерации — Институт Теоретической и Экспериментальной Физики” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (117218, Москва, ул. Б. Черемушкинская 25), научный сотрудник; специалист в области томографических атомно-зондовых исследований. E-mail: Andrey.Aleev@itep.ru

Корчуганова Олеся Алексеевна — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409 Москва, Каширское шоссе, 31), аспирант; Федеральное государственное бюджетное учреждение “Государственный Научный Центр Российской Федерации — Институт Теоретической и Экспериментальной Физики” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (117218, Москва, ул. Б. Черемушкинская 25), инженер; специалист в области томографических атомно-зондовых исследований, E-mail: KorchuganovaOA@gmail.com

Kinetics of growth and coagulation of α' -phase under thermal ageing of Fe – 22 % Cr alloy

S. V. Rogozhkin, O. A. Korchuganova, A. A. Aleev

The work is devoted to research stages of growth and coagulation of α' -phase precipitates in binary alloy Fe – 22 % Cr during thermal aging at 500 °C on the atomic scale by atom probe tomography. It is shown that the forming α' -phase precipitates are separated in space, and after 100 hours of thermal aging nucleation stage becomes growth stage of α' phase precipitates while reducing their bulk density. It has been found that time-dependence behavior of supersaturated solid solution of a Fe – 22 % Cr deviates from the theory of Lifshitz – Slezov.

Keywords: Fe – Cr, atom probe tomography, phase decomposition.

Rogozhkin Sergey — National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute, 115409 Moscow, Kashirskoe highway, 31), doctor of science, professor; State Scientific Center of the Russian Federation — Institute for Theoretical and Experimental Physics of National Research Centre “Kurchatov Institute” (117218 Moscow, Bolshaya Cheremushkinskaya, 25), head of department, specialist in condensed matter physics and physics of interaction of high energy particles with matter. E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru.

Aleev Andrey — National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute, 115409 Moscow, Kashirskoe highway, 31), professor assistant; State Scientific Center of the Russian Federation — Institute for Theoretical and Experimental Physics of National Research Centre “Kurchatov Institute” (117218 Moscow, Bolshaya Cheremushkinskaya, 25), researcher, specialist in atom probe tomography. E-mail: Andrey.Aleev@itep.ru

Korchuganova Olesya — National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Moscow, Kashirskoe highway, 31, PhD student; State Scientific Center of the Russian Federation — Institute for Theoretical and Experimental Physics of National Research Centre “Kurchatov Institute” (117218 Moscow, Bolshaya Cheremushkinskaya, 25), engineer, specialist in atom probe tomography. E-mail: KorchuganovaOA@gmail.com.