

Кинетика зарождения α' -фазы при термическом старении сплава Fe – 22 % Cr

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

Исследована начальная стадия фазового разделения модельного бинарного сплава Fe – 22 ат. % Cr при термическом старении при 500 °С на атомно-масштабном уровне методами атомно-зондовой томографии. При анализе поведения парно-корреляционной функции атомов хрома обнаружены на малых временах старения характерные для спиnodального распада дальнедействующие корреляции, которые исчезают после 25 часов старения. Анализ 3D атомных карт показывает, что на начальных стадиях распада формируются области обогащенные хромом, в которых по мере увеличения времени старения растет концентрация хрома. На временах старения ~ 100 ч в центре этих областей концентрация хрома достигает 80 ат. %, что соответствует α' -фазе.

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

Введение

В настоящее время идет разработка новых радиационно-стойких материалов на базе ферритно-мартенситных сталей, имеющих более низкую склонность к набуханию, чем аустенитные. Содержание хрома в промышленных сплавах для активной зоны реакторов варьируется от 9 до 20 ат. % хрома, в тоже время наибольшее распространение получили 9%-е стали (Eurofer-97, JLF-1, F82H), и 12%-е стали, типа ЧС-139, ЭК-181 и др. [1, 2]. В условиях реакторного облучения в этих сталях обнаруживается распад твердого раствора и формирование обогащенных хромом фаз. Так, например, в стали Eurofer 97 после облучения до доз ~ 30 смещений на атом (сна) наблюдаются начальные стадии распада с образованием областей, обогащенных Cr, Mn и Si, при этом происходит заметное обеднение матрицы по хрому [3]. В тоже время, повышение коррозионной стойкости, имеющее большое значение для контактирующих с теплоносителем материалов активной зоны, требует увеличения содержания хрома. Все это стимулирует исследование механизмов распада высокохромистых твердых растворов Fe – Cr при разных воздействиях.

Цель настоящей работы — исследование кинетики зарождения выделений α' -фазы в сплаве Fe – Cr

с содержанием хрома 22 ат. % при термическом старении при 500 °С методами атомно-зондовой томографии.

Материал

В данной работе исследован сплав железа и 22 ат. % хрома. Для этого состава граница существования α' -фазы, содержащей хрома более 80 %, находится около 550 – 650 °С [4, 5]. Для термического старения выбрана температура 500 °С немного меньшая, чем граничная. Отметим, что подобная температура интересна тем, что она близка к рабочим температурам разрабатываемых реакторных сталей.

Исходный материал представляет собой закаленный бинарный сплав Fe – 22 % Cr (чистота 99,95) с последующей гомогенизацией при 850 °С. Содержание хрома, определенное с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, составило $22,3 \pm 0,1$ ат. %. Методика приготовления сплава описана в [6, 7]. Длительность низковакуумного старения при температуре 500 °С составляла от 10 до 100 ч.

Томографическая атомно-зондовая микроскопия

Атомно-масштабное исследование пространственного распределения атомов железа и хрома в

сплаве Fe – 22 % Cr до и после термического старения проводили на энергоскомпенсированном оптическом томографическом атомном зонде, установленном в Институте теоретической и экспериментальной физики [8]. Образец помещали в высоковакуумные условия $< 10^{-10}$ торр, охлаждали до криогенных температур в диапазоне 40 – 80 К; частота испаряющих импульсов для данного типа приборов находится на уровне 1,6 кГц, при этом значение амплитуды импульсного напряжения составляло 15 – 23 % от постоянного, приложенного к образцу, и менялось с изменением температуры для достижения оптимальных результатов по содержанию хрома в материале. Проведенные эксперименты по исследованию исходного сплава показали, что детектируемая концентрация хрома чувствительна к температуре, при которой проводится томографическое атомно-зондовое исследование. Вариация температуры в диапазоне от 50 до 70 К приводит к вариации хрома от 23 до 20,5 ат. %. Для дальнейших исследований была выбрана температура 50 К. При этом значение амплитуды импульсного напряжения составило 20 % от постоянной составляющей.

В исследованных объемах количество зарегистрированных событий (атомов) составляло от 300 тысяч до 2,5 млн., что соответствует размерам исследованных областей от $15 \times 15 \times 250$ до $15 \times 15 \times 2300$ нм³, соответственно.

В процессе томографических атомно-зондовых исследований методом времяпролетной масс-спектрометрии определена химическая природа каждого зарегистрированного иона. Разрешение по массе для получаемого в результате исследования масс-спектра на полувысоте пиков достигало 1200. Характерный интегральный масс-спектр для исследованных объемов представлен на рис. 1.

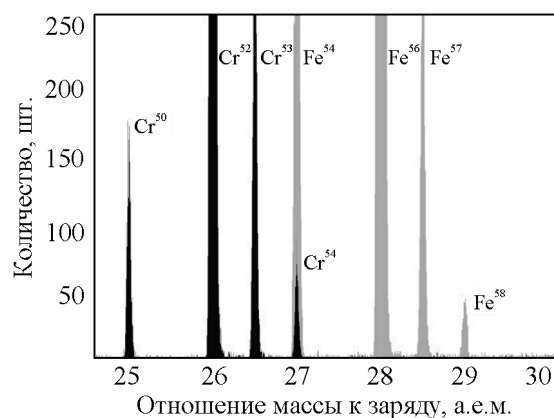


Рис. 1. Характерный масс-спектр для исследованных образцов Fe – 22 % Cr.

Анализ результатов

Проведены томографические атомно-зондовые исследования для различных состояний бинарного сплава Fe – 22 % Cr: исходного и после термического старения при 500 °С в течение 10, 25, 50, 100 ч.

Анализ 3D реконструкции исследованных объемов исходного состояния не выявил каких-либо отклонений в распределении атомов от однородного твердого раствора. Для анализа однородности распределения атомов хрома в образцах также было построено пространственное распределение концентраций [9], полученное путем разбиения исследованных объемов на блоки толщиной 0,2 нм и определения концентрации хрома в каждом из таких блоков. Данное распределение равномерно и близко к биномиальному (исходя из критерия χ^2 , $\delta = 5,2$ %) (рис. 2). Полученное значение концентрации хрома в образце составило ~ 23 ат. %. Для сравнения показано аналогичное распределение для образца, отожженного при 500 °С в течение 100 ч. Из рис. 2 следует, что после 100 часов старения появляется значительное число блоков, в которых концентрация Cr находится в диапазоне 14 – 23 ат. %, а также появляются блоки, в она ~ 30 ат. %.

Дополнительную важную информацию позволяет выявить анализ парно-корреляционных функций атомов в твердом растворе [10]. Этим методом можно обнаружить начальные стадии распада твердого раствора [3]. На рис. 3 представлены зависимости парно-корреляционных функций атомов хрома G_{CrCr} от расстояния между атомами в исследуемом сплаве Fe – 22 % Cr в исходном состоянии и после термического старения при 500 °С. Уже после 25 ч старения

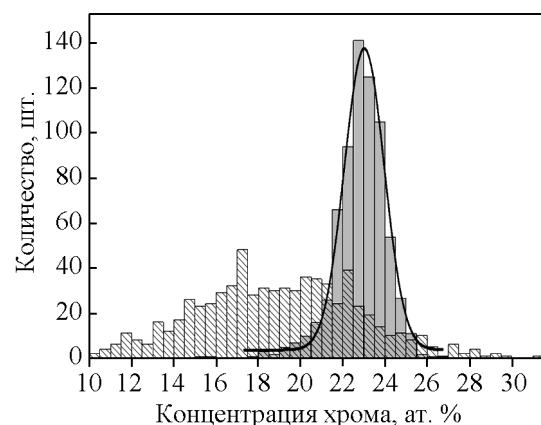


Рис. 2. Распределение концентрации хрома вдоль оси исследования: в исходном состоянии (выделено серым цветом), линией показана аппроксимация биномиальным распределением и в отожженном в течение 100 ч состоянии (выделено штриховкой).

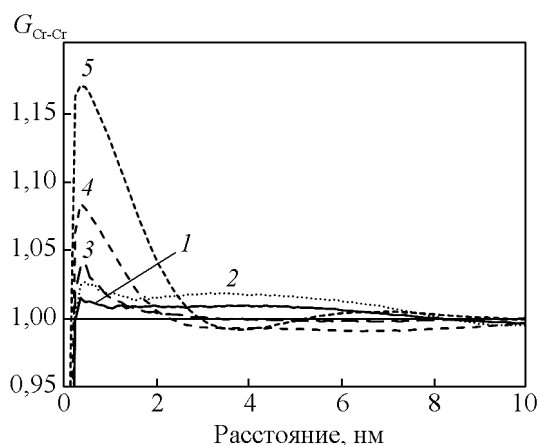


Рис. 3. Парно-корреляционная функция атомов хрома G_{Cr-Cr} для сплава Fe 22 % Cr: в исходном состоянии (1) и после термического старения при 500 °C в течение, ч: 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50, 5 – 100.

обнаруживается заметная корреляция в расположении атомов хрома на малых расстояниях (~1 нм) друг от друга. Эта корреляция возрастает с увеличением времени старения, также растет радиус корреляций, что указывает на увеличение размера областей, обогащенных хромом. Необходимо отметить, что в исходном состоянии и при 10 ч старения также наблюдаются дальнедействующие корреляции на масштабах порядка размеров исследованной области. Этот эффект, по-видимому, обусловлен близостью состава сплава к области спинодального распада [11]. После 25 ч старения дальнедействующие корреляции исчезают, поскольку происходит распад твердого раствора и концентрация хрома в основной массе твердого раствора падает.

Термическое старение при 500 °C приводит к распаду твердого раствора и образованию скоплений атомов хрома (например, рис. 4а). Используя полученные атомные карты, можно провести детальное описание разных неоднородностей раствора, в том числе и скоплений атомов одного или нескольких сортов химических элементов.

В атомно-зондовой томографии для скоплений атомов в материале используют термин кластеры. Стандартная процедура определения их параметров включает несколько этапов [9]. Первоначально задают два параметра: радиус сферы R_{max} , описываемой вокруг каждого атома и минимальный процент содержания атомов искомого типа в этой сфере — C_{min} . Далее перебирают все атомы в исследованном объеме и если процент содержания атомов искомого типа в сфере заданного радиуса R_{max} вокруг какого-то атома выше установленного, то считают, что этот атом принадлежит кластеру. Если расстояние между

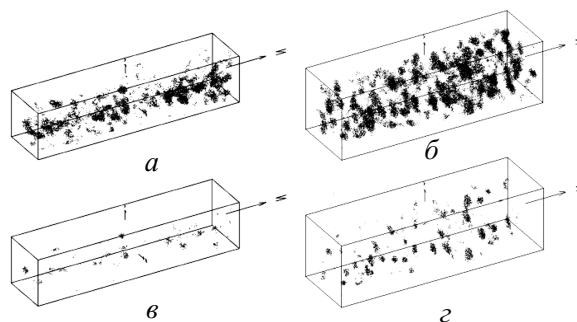


Рис. 4. Трехмерные распределения атомов хрома в образцах сплавов Fe 22 % Cr после термического старения при 500 °C: а, в — 10 ч; б, г — 25 ч. Области, в которых концентрация хрома: а, б — более 30 %; в, г — 35 %.

такими атомами меньше R_{max} , то их относят к одному кластеру, если нет — разным. Таким образом, после анализа взаимного расположения всех атомов исследованного объема определяют кластеры. При помощи этой процедуры можно не только определить атомы, входящие в кластеры в образце, но и рассчитать параметры кластеров: характерные размеры, среднюю концентрацию разных элементов, как в кластерах, так и в матрице, количество кластеров в объеме, а также радиальные распределения элементов относительно центра кластера.

Анализ полученных атомно-зондовых данных с использованием описанных выше процедур показывает, что при термическом старении сплава уже после 10 ч нарушается однородность распределения атомов хрома в твердом растворе. Анализ трехмерных распределений атомов хрома демонстрирует, что на начальной стадии распада твердого раствора обнаруживаются области, обогащенные хромом, и степень обогащения этих областей возрастает с увеличением времени старения. После 50 ч старения образуются области, содержащие более 50 % хрома. На рис. 4 показаны области, в которых концентрация хрома более 30 % (рис. 4а, 4б) и 35 % (рис. 4в, 4г) для термического старения 10 ч (рис. 4а, 4в) и 25 ч (рис. 4б, 4г). После 10 ч старения концентрация хрома в большинстве кластеров составляет не более 30 %, после 25 ч уже появляются области, обогащенные до 35 %. Это средние оценки, поскольку в некоторых особо крупных образованиях концентрация Cr в центре может быть более 50 %.

На начальных временах старения (до 50 ч) значение объемной плотности кластеров, получаемое с помощью стандартной процедуры поиска кластеров, существенно зависит от пороговых значений содержания Cr, используемых при поиске кластеров (табл. 1).

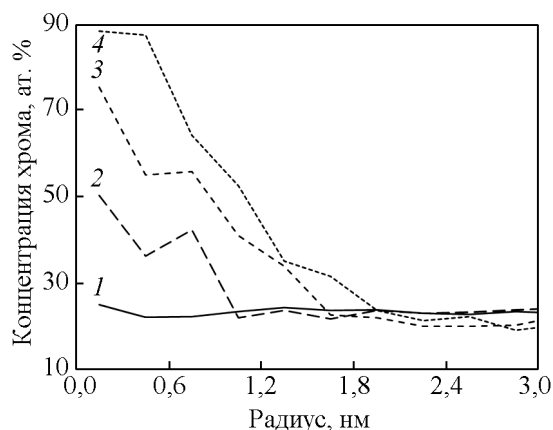


Рис. 5. Характерные радиальные распределения концентрации хрома в кластерах при разных временах отжига, ч: 1 — 0, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100, расчет проводили для шаровых слоев толщиной 0,3 нм.

Таблица 1

Значение объемной плотности кластеров (в 10^{24} м^{-3}) при временах старения сплава Fe – 22 ат. Cr 10, 25 и 50 ч при 500 °С для разных пороговых значений содержания хрома, использующихся при поиске кластеров

Пороговое содержание Cr, ат.%	Объемная плотность кластеров, 10^{24} м^{-3}		
	Время старения, ч		
	10	25	50
33	$3,9 \pm 0,7$	$7,6 \pm 0,7$	$6,9 \pm 0,5$
35	$2,5 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,6$	$6,7 \pm 0,5$
37	$0,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,5$
40	0	$0,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,4$
45	0	0	$3,1 \pm 0,3$

Более детальную информацию о кластерах можно получить, используя положение центра кластера (определяемое в рамках стандартной процедуры) и радиальные распределения элементов относительно этого центра. Характерные радиальные распределения хрома в кластерах (в исследованных объемах выбирали близкие к сферическим наибольшие выделения хрома) представлены на рис. 5. Видно, что при временах старения до 100 ч кластеры не имеют выраженного плотного ядра, обогащенного хромом, и переходной слой, ширина которого сравнима с размером ядра. Для времен старения, начиная с 50 ч, средняя концентрация хрома в кластерах выше 50 %, и для 100 ч в центре кластера значение концентрации хрома достигает ≈ 80 %. Это значение совпадает с известной концентрацией хрома в α' -фазе [12], что позволяет говорить о том, что обнаруженные кластеры являются предвыделениями α' -фазы.

Выводы

Методом атомно-зондовой томографии исследовано старение сплава Fe – 22 % Cr при 500 °С, обнаружено образование заметных скоплений атомов хрома, начиная с 10 ч старения. Из полученных пространственных распределений атомов хрома видно, что содержание хрома в этих скоплениях постепенно возрастает с увеличением времени старения и достигает в центре скоплений значений ~ 80 %, характерных для α' -фазы, не менее чем за 50 ч старения.

Анализ парно-корреляционных функций атомов хрома обнаружил дальнедействующие корреляции, характерные для спиноподобного распада, но эти корреляции исчезают уже после 25 ч старения и распад твердого раствора сопровождается множественным образованием пространственно-разделенных скоплений хрома и их обогащением. В тоже время, формирования сетки связанных “вен”, характерной для спиноподобного распада не обнаружено.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом Президента Российской Федерации для ведущих научных школ (грантНШ-5814.2014.2).

Литература

1. Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. 704 с.
2. Klueh R.L., Harries D.R. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. ASTM International, 2001. 221 p.
3. 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 БОР-60. Перспективные материалы, 2012, № 5, с. 45 – 52.
4. Andersson J.O., Sundman B. Thermodynamic properties of the Cr – Fe system, Calphad, 1987, v. 11, no. 1, p. 83 – 92.
5. Xiong W., Hedstrom P., Selleby M., Odqvist J., Thuvander M., Chen Q. An improved thermodynamic modeling of the Fe – Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, Calphad, 2011, v. 35, no. 3, p. 355 – 366.
6. Nikolaev A.L., Specificity of stage III in electron-irradiated Fe – Cr alloys. Philosophical Magazine, 2007, v. 87, no. 31, p. 4847 – 4874.
7. Nikolaev A.L., Kurennykh T.E. On the interaction between radiation-induced defects and foreign interstitial atoms in α -iron. Journal of Nuclear Materials, 2011, v. 414, no. 3, p. 374 – 381.
8. Суворов А.Л., Рогожкин С.В., Залужный А.Г., Алеев А.А., Бобков В.Ф., Зайцев С.В., Карпов А.В., Козодаев М.А., Логинов Б.А., Макеев О.Н. Атомно-

- масштабные исследования реакторных материалов. Вопросы атомной науки и техники, серия Материаловедение и новые материалы, 2006, вып. 1 (66), с. 3 – 13.
9. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. Springer, 2000, 239 p.
 10. Philippe T., Duguay S., Blavette D. Clustering and pair correlation function in atom probe tomography, Ultramicroscopy, 2010, v. 110, no. 7, p. 862 – 865.
 11. 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, no. 9, p. 3385 – 3401.
 12. 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.
 4. Andersson J.O., Sundman B. Thermodynamic properties of the Cr – Fe system. Calphad, 1987, vol. 11, no. 1, pp. 83 – 92.
 5. Xiong W., Hedstrom P., Selleby M., Odqvist J., Thuvander M., Chen Q. An improved thermodynamic modeling of the Fe – Cr system down to zero Kelvin coupled with key experiments, Calphad, 2011, vol. 35, no. 3, pp. 355 – 366.
 6. Nikolaev A.L. Specificity of stage III in electron-irradiated Fe – Cr alloys. Philosophical Magazine, 2007, vol. 87, no. 31, pp. 4847 – 4874.
 7. Nikolaev A.L., Kurennykh T.E. On the interaction between radiation-induced defects and foreign interstitial atoms in α -iron. Journal of Nuclear Materials, 2011, vol. 414, no. 3, pp. 374 – 381.
 8. Suvorov A.L., Rogozhkin S.V., Zaluzhnyi A.G., Aleev A.A., Bobkov A.F., Zaitsev S.V., Karpov A.V., Kozodaev M.A., Loginov B.A., Makeev O.N. Atomno mashtabnye issledovaniya reaktornykh materialov [Atomic-scaled studies of reactor materials]. Vopr. At. Nauki Tekh., Ser. Materialoved. Nov. Mater., 2006, no. 1 (66), pp. 3 – 13.
 9. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. Springer, 2000, 239 p.
 10. Philippe T., Duguay S., Blavette D. Clustering and pair correlation function in atom probe tomography. Ultramicroscopy, 2010, vol. 110, no. 7, pp. 862 – 865.
 11. 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, no. 9, pp. 3385 – 3401.
 12. 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.

References

Статья поступила в редакцию 18.05.2015 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.

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.

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.

Kinetics of α' phase nucleation under thermal ageing of Fe – 22 % Cr alloy

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

The purpose of this work is to study the initial stage of phase separation in binary model alloy Fe – 22 % Cr during thermal aging at 500 °C on the atomic scale by atom probe tomography. The analysis of a pair-correlation function between chromium atoms within short times of aging found long range correlations which are typical of spinodal decomposition. These correlations disappear after 25 hours of aging. The analysis of the 3D atomic maps shows that Cr-rich areas form at initial stages of decay; and longer aging time results in a growth of chromium concentration. For aging times about 100 hours, the chromium concentration in the center of these areas reaches 80 at.%, which corresponds to the α' phase.

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

Rogozhkin Sergey — National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute, 115409 Moscow, Kashirskoe highway, 31), DrSci, 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, Sergey.Rogozhkin@itep.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), post graduate 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.