

УДК 539.25:620.187

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2022 г. С. В. Рогожкин^{a, b, *, **}, Ю. Е. Горшкова^c, Г. Д. Бокучава^c,
А. А. Хомич^{a, b}, А. А. Богачев^{a, b}, А. А. Никитин^{a, b}

^aКурчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики Национального исследовательского центра
“Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова 1, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское шоссе 31, Москва, 15409 Россия

^cОбъединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио–Кюри 6, г. Дубна, 141980 Россия

*E-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

**E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 16.12.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 21.12.2021 г.

В настоящей работе для характеристики наноструктуры широкого спектра дисперсно–упрочненных оксидами (ДУО) сталей применены методы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Исследуемые стали имеют различные системы легирования, отличающиеся содержанием Cr, V, Ti, Al и Zr. Показано, что применение МУРР позволяет определить объемную плотность наноразмерных включений в ДУО сталях, определить их распределение по размерам.

Ключевые слова: дисперсно–упрочненная оксидами (ДУО) сталь, малоугловое рентгеновское рассеяние, оксидная частица, нанокластер

DOI: 10.56304/S207956292203040X

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что наноструктурированные материалы могут обеспечивать существенное повышение эксплуатационных характеристик конструкционных материалов [1, 2]. Среди таких материалов особое место занимают дисперсно–упрочненные оксидами (ДУО) сплавы и стали, имеющие значительно более высокую жаропрочность по сравнению с традиционными материалами за счет значительного числа равномерно распределенных оксидов [2–4]. Область применения этих материалов достаточно широка: от материалов газотурбинных установок до материалов активной зоны ядерных энергетических установок. В процессе разработки этих материалов идет совершенствование структурно фазового состояния: размера зерен, оптимизация содержания включений по размерам, составу и равномерности их распределения по объему материала. Размеры включений простираются от нанометра и до десятков–сотен нанометров и их характеристика требует применения комплекса методик. Методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяют исследовать зеренную структуру, включения размерами вплоть до единиц на-

нометров [5]. Атомно–зондовая томография (АЗТ) хорошо зарекомендовала себя при исследовании кластеров/предвыделений размерами единиц нанометров, давая детальную информацию о пространственном распределении атомов различных химических элементов [6]. Последние разработки ДУО сталей обеспечивают создание включений в узком диапазоне размеров (менее 10 нм), где пересекаются границы возможностей ПЭМ и АЗТ, и не всегда понятно одинаковые или различные объекты детектируются этими методами. Кроме этого, ПЭМ и АЗТ обладают существенной локальностью анализа, что не позволяет с достаточной точностью определять объемные плотности включений. Для решения такого рода задач необходимы методы, позволяющие проанализировать наноструктуру достаточно большого объема материала (включающего значительное число зерен), такие как малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) [7] и малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) [8]. Целью настоящей работы является применение малоуглового рентгеновского рассеяния для анализа ДУО сталей.

Таблица 1. Химический состав исследуемых ДУО сталей, ат. %: 1 – Eurofer ODS, 2 – 10Cr ODS, 3 – 14Cr ODS, 4 – Austenitic ODS, 5 – КР–3, 6 – КР–1 и 7 – КР–4

	Fe	Mo	Al	Ni	Zr	Mn	Cr	W	Y	O	Ti	V	C	N	Ar	Si
1	88.08	—	—	0.02	—	0.39	9.81	0.34	0.13	0.34	—	0.22	0.40	0.21	—	0.06
2	86.90	0.57	—	—	—	0.50	10.64	—	0.17	0.17	0.29	0.11	0.60	0.02	0.01	—
3	84.65	—	—	—	—	—	14.44	0.33	0.12	0.12	0.23	—	0.05	0.03	—	0.01
4	67.78	—	—	14.29	—	—	15.84	0.43	0.16	0.35	0.17	0.11	0.46	0.40	—	—
5	78.29	—	6.40	—	—	—	13.82	0.55	0.16	0.37	0.18	—	0.21	—	—	—
6	77.24	—	6.42	—	0.28	—	15.13	0.56	0.16	0.04	—	—	0.13	0.02	0.01	—
7	74.92	—	7.57	—	0.28	—	15.46	0.53	0.16	0.63	0.13	—	0.27	0.02	0.01	—

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследуются материалы, разработанные в Технологическом институте Карлсруэ (KIT, Германия) – Eurofer ODS и Austenitic ODS, Киотском университете (Япония) – КР–1, КР–2 и КР–3, Корейском институте атомной энергии (KAERI, Республика Корея) – 10Cr ODS и Французской комиссии по альтернативной и атомной энергии (CEA) (Франция) – 14Cr ODS. Все ДУО стали были получены путем механического легирования металлических порошков и порошков Y_2O_3 . Химические составы изучаемых ДУО сталей представлены в табл. 1.

Сталь Eurofer ODS легирована V, сталь 10Cr ODS содержит V и Ti, как и Austenitic ODS, сталь 14Cr ODS легирована только Ti, стали КР–3 и КР–1 и КР–4 легированы Al, а КР–1 и КР–4 также содержат Zr. Содержание иттрия находится во всех сталях в диапазоне 0.12–0.17 ат. %, в то время как содержание кислорода представлено в достаточно широком диапазоне от 0.12 до 0.63 ат. %.

Размер отдельных включений и их агрегатов, а также структура их поверхности могут быть получены с использованием методов МУРР или МУРН, которые широко используются для получения информации о структуре различных материалов в диапазоне масштабов 1–150 нм. В настоящей работе структурные характеристики указанных ДУО сталей изучались в мезоскопическом масштабе методом МУРР на спектрометре Xeuss 3.0 SAXS/WAXS (ОИЯИ, Дубна, Россия). Этот спектрометр работает в точечной геометрии с использованием микрофокусного рентгеновского генератора GeniX^{3D} с излучением Mo-K_{α1} ($\lambda = 0.0709$ нм), работает в режиме 30 Вт/30 мкм. Спектрометр снабжен подвижным детектором Eiger2 R 1M с чувствительной площадью 77.1×79.7 мм² (размер пикселя 75 мкм). Измерения МУРР проводились в вакууме при комнатной

температуре при расстоянии от образца до детектора 350 мм, что позволило измерить интенсивность $I(q)$ рассеяния рентгеновских лучей в диапазоне переданных импульсов $0.01 < Q < 0.16$ нм^{–1} ($Q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$), где λ – длина волны падающего излучения, а θ – угол рассеяния).

Для исследования наноструктуры выбранных ДУО сталей методом малоуглового рентгеновского рассеяния были подготовлены образцы в форме дисков диаметром 3 мм с толщиной (50 ± 10) мкм и (100 ± 10) мкм. Заготовки в форме дисков диаметром 3 мм и толщиной ~0.3 мм вырезались из исходного объема материала методом электроэрозионной резки на двухкоординатном станке ВЭСТ-240-3. Процесс резки проводился в проточной воде, фактически без нагрева материала. Толщина модифицированного приповерхностного слоя в результате не превышает 10 мкм. Далее проводилось утонение заготовок на шлифовально-полировальном станке LaboPol-5 (Struers) с использованием SiC бумаги. Образцы помещались в держатель Accustop (Struers), позволяющем контролировать толщину удаляемого слоя с точностью до 10 мкм. Утонение проводилось с последовательным уменьшением размера зерна абразива от 15 до 5 мкм с целью уменьшения шероховатости поверхности образца и минимизации толщины модифицированного в процессе подготовки приповерхностного слоя. Процедура шлифовки проводилась с двух сторон образца. Качество поверхности подготовленных образцов контролировалось методом атомно силовой микроскопии на установке MultiMode Nanoscope IIIa (Veeco). Средняя шероховатость поверхности образцов сталей после пробоподготовки не превышала 20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характерная полученная кривая рассеяния МУРР от изучаемых ДУО сталей представлена на

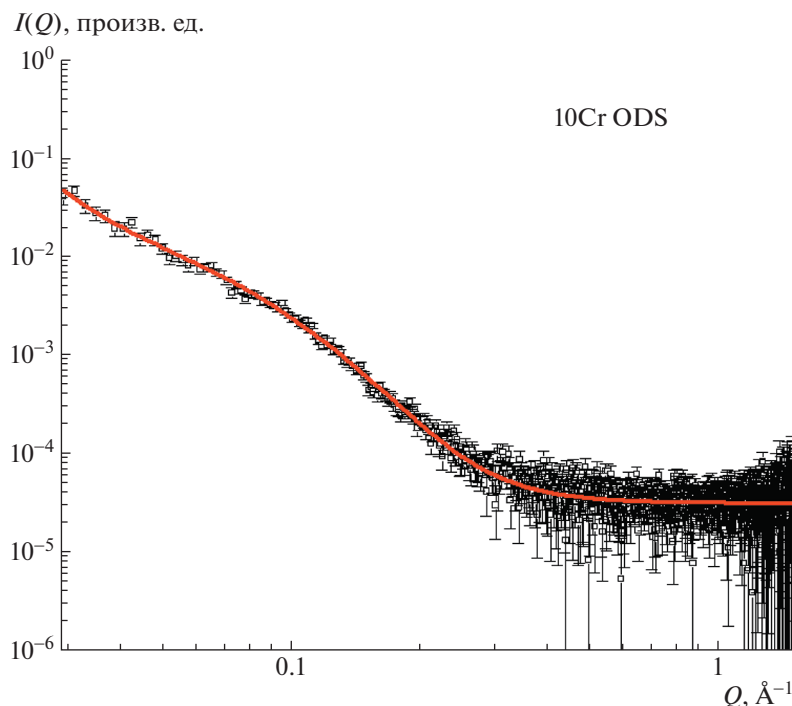


Рис. 1. Зависимость интенсивности МУРП от переданного импульса Q для образца ДУО стали 10Cr ODS толщиной 100 мкм. Сплошная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных по МНК с использованием уравнения (1).

рис. 1. Кривые рассеяния аппроксимировались функцией, состоящей из двух слагаемых [9]. Первое слагаемое представляет собой вклад типа Порода в области малых Q , соответствующей степенному закону рассеяния на резких границах крупномасштабных зерен материала. Второе соответствует рассеянию на частицах оксидных включений сферической формы с радиусом R :

$$I(Q) = A Q^{-4} + N \left(3V \Delta \rho \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3} \right)^2 + C, \quad (1)$$

где A — константа, N — плотность числа частиц, R — радиус сферической частицы, $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ — объем отдельной частицы, $\Delta \rho$ — разность плотности длины рассеяния (контраст) между матрицей и частицей, C — некогерентный фон.

Экспериментальные данные МУРП аппроксимировались методом наименьших квадратов (МНК) согласно описанной модели (1) с помощью программы SasView [10]. В соответствии с общепринятым подходом в модели использовалось логнормальное распределение радиуса частиц для правильного учета полидисперсности

системы и соответствующей подгонки профилей кривых МУРП (рис. 1). Структурные параметры (плотность числа частиц N и их средние размеры $D = 2R$), полученные по результатам обработки экспериментальных данных, представлены на рис. 2.

Размеры наночастиц оксидных включений и кластеров в исследуемых ДУО сталях варьируются в пределах от 1 до 6 нм, что достаточно хорошо согласуется с ранее полученными данными методами ПЭМ и АЗТ [11, 12]. При этом плотность числа частиц заметно различается для разных образцов и варьируется в довольно широких пределах от $0.3 \cdot 10^{22}$ до $3.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

В табл. 2 помимо средних размеров и плотностей включений, полученных по результатам МУРП анализа, также представлены среднеквадратичные отклонения размеров включений от среднего значения. Эти величины указывают насколько узкое распределение по размерам удалось получить в различных ДУО сталях. Наиболее монодисперсное распределение демонстрирует сталь КР-3, в то время как в стали Eurofer ODS распределение включений наиболее широкое.

Логнормальные распределения по размерам наночастиц в изученных ДУО сталях приведены на рис. 3.

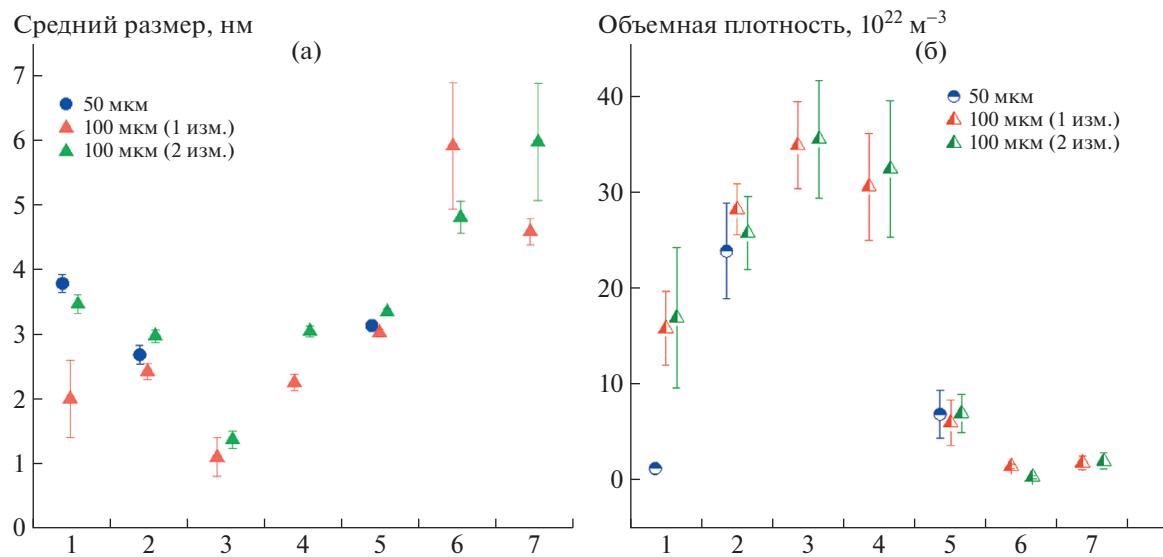


Рис. 2. Средний размер (а) и объемная плотность числа (б) наноразмерных оксидных включений для образцов ДУО сталей с различной толщиной. Нумерация сталей приведена в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные методами МУРР в настоящей работе стали ранее исследовались методами ПЭМ и АЗТ [11, 12]. Полученные результаты указывают, что средние размеры включений, регистрируемые методами МУРР, либо совпадают со средними размерами ПЭМ и АЗТ (стали 10Cr ODS и КР-3), либо совпадают со средними размерами АЗТ, а размеры ПЭМ заметно выше (стали Eurofer ODS, Austenitic ODS). Поскольку в последнем случае плотности включений, регистрируемых методами ПЭМ, существенно ниже плотностей включений, регистрируемых методами АЗТ, то все эти данные демонстрируют хорошее согласие результатов разных методов анализа. Более низкое значение среднего размера обнаружено для сталей КР-1 и 14Cr ODS, что указывает на то, что в этих сталях имеется значительное число мелких включе-

ний, которые не регистрируются методами ПЭМ и АЗТ. Необходимо отметить, что промышленно изготовленная сталь Eurofer ODS демонстрирует значительную неоднородность распределения включений, так что при измерении разных образцов имеются заметные различия размеров и плотностей включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семь ДУО сталей, разработанных в Европе, Японии и Корее, были изучены методами малоуглового рентгеновского рассеяния. Микроскопический анализ выявил значительное число наноразмерных оксидных включений и кластеров. Средний размер оксидных включений варьируется от 1 до 6 нм, объемная плотность составляет от $0.3 \cdot 10^{22}$ до $3.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Таблица 2. Средний размер наночастиц D , объемная плотность числа частиц N , средноквадратичное отклонение σ размеров от среднего значения, полученные при измерении образцов толщиной 50 и 100 мкм (1-е измерение)

No.	Образец	D , нм	N , 10^{22} м^{-3}	σ , нм
1	Eurofer ODS (50 мкм/100 мкм)	$3.8 \pm 0.1/2.0 \pm 0.6$	$1.2 \pm 0.5/15.8 \pm 3.8$	0.9/3.4
2	10Cr ODS (50 мкм/100 мкм)	$2.7 \pm 0.1/2.5 \pm 0.1$	$23.8 \pm 5.0/28.2 \pm 2.6$	1.2/1.2
3	14Cr ODS (100 мкм)	1.1 ± 0.3	34.8 ± 4.5	1.0
4	Austenitic ODS (100 мкм)	2.3 ± 0.1	30.5 ± 5.6	1.1
5	КР-3 (50 мкм/100 мкм)	$3.2 \pm 0.1/3.1 \pm 0.1$	$6.8 \pm 2.5/5.9 \pm 2.4$	0.5/0.6
6	КР-1 (100 мкм)	5.9 ± 1.0	1.4 ± 0.2	3.5
7	КР-4 (100 мкм)	4.6 ± 0.2	1.8 ± 0.7	1.6

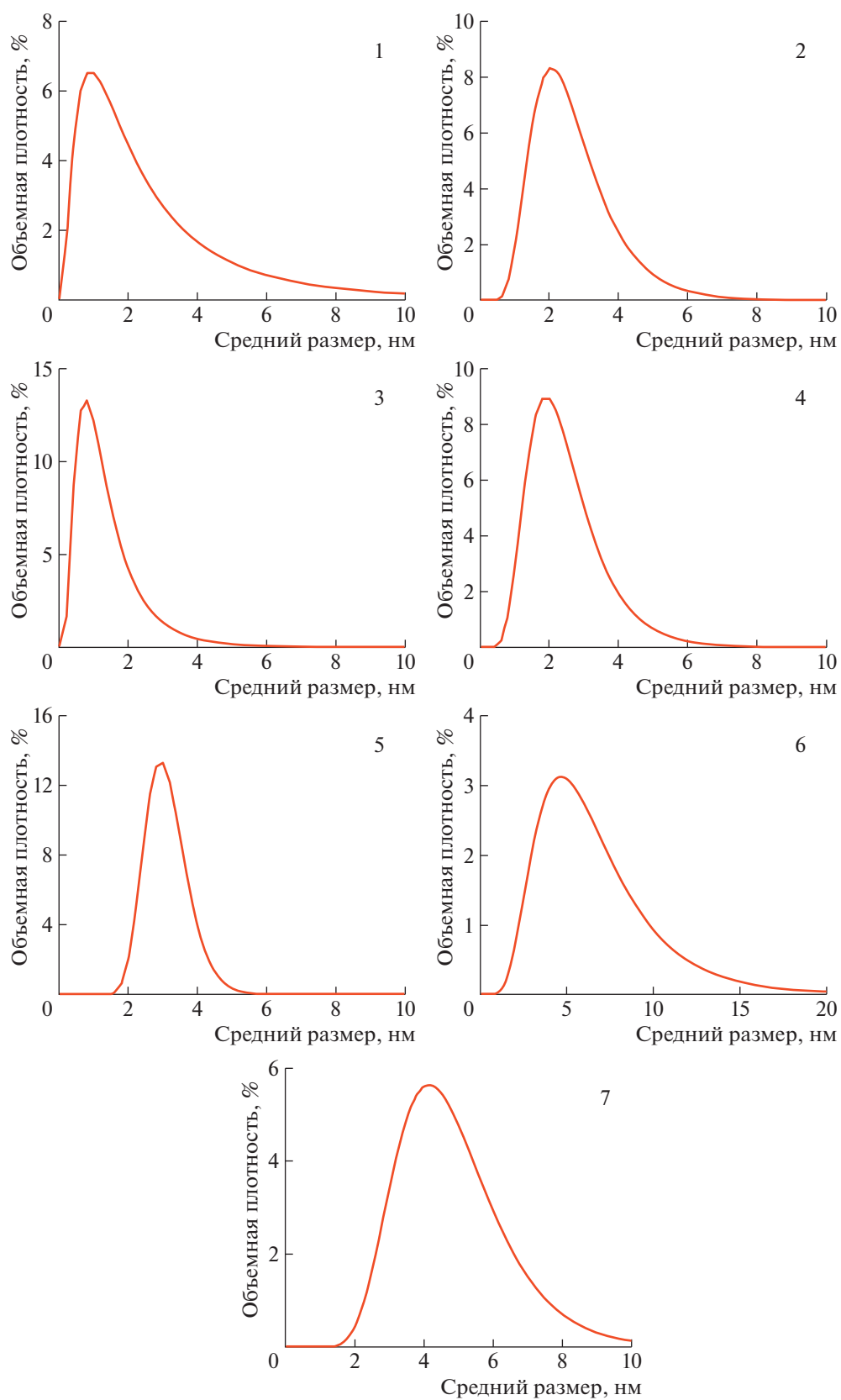


Рис. 3. Распределения по размерам наноразмерных включений в образцах ДУО сталей (100 мкм, измерение 1). Нумерация сталей приведена в табл. 1. При построении распределений шаг по оси выбирался 0.2 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075–15–2021–1352). Томографический атомно–зондовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ.

Авторы благодарят доктора П. Владимирову из Института технологий Карлсруэ (Германия), профессора А. Кимуру из Университета Киото (Япония) и доктора Т.К. Ким из Корейского исследовательского института атомной энергии (Республика Корея) за предоставленные образцы ДУО сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Moriarty P. // Rep. Prog. Phys. 2001. V. 64. P. 297–381. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/64/3/201>
2. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications. Springer Series in Materials Science. V. 230. 2016. New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
3. Ukai S., Fujiwara M. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 749–757. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01043-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01043-7)
4. Lindau R., Möslang A., Rieth M., Klimiankou M., Materna–Morris E., Alamo A., Tavassoli A.-A.F., Cayron C., Lancha A.-M., Fernandez P., Baluc N., Schäublin R., Diegele E., Filacchioni G., Rensman J.W., Schaaf B.V.D., Lucon E., Dietz W. // Fusion Eng. Des. 2005. V. 75–79. P. 989–996. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.06.186>
5. Klimiankou M., Lindau R., Möslang A. // J. Nucl. Mater. 2004. V. 329–333. P. 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.083>
6. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Nikitin A.A., Iskandarov N.A., Vladimirov P., Lindau R., Möslang A. // J. Nucl. Mater. V. 409. P. 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.021>
7. Oono N., Ukai S. // Mater. Trans. 2018. V. 59 (10). P. 1651–1658. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018110>
8. Coppola R., Klimiankou M., Lindau R., May R.P., Valli M. // Phys. B. 2004. V. 350. P. e545–e548. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.148>
9. Guinier A., Fournet G. Small Angle X-ray Scattering. 1955. New York: Wiley. <https://doi.org/10.1002/pol.1956.120199326>
10. Doucet M., Cho J.H., Alina G. et al. SasView Version 4.1. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.438138>
11. Rogozhkin S.V., Хомич А.А., Богачев А.А., Никитин А.А., Хорошилов В.В., Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутков А.С., Васильев А.Л., Пресняков М.Ю. // Ядерная физика и инжиниринг. 2020. Т. 11. № 1. С. 22–31. <https://doi.org/10.1134/S2079562920010121>
12. Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Khoroshilov V.V., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Vasiliev A.L., Presniakov M. Yu. // Phys. At. Nucl. 2020. V. 83 (10). P. 1425–1433. <https://doi.org/10.1134/S1063778820100191>

Study of Nanostructure of Oxide Dispersion-Strengthened Steels by Small-Angle X-Ray Scattering

S. V. Rogozhkin^{1, 2, *, **}, Yu. E. Gorshkova³, G. D. Bokuchava³,
A. A. Khomich^{1, 2}, A. A. Bogachev^{1, 2}, and A. A. Nikitin^{1, 2}

¹Kurchatov Complex of Theoretical and Experimental Physics, National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

³Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

*e-mail: sergey.rogozhkin@itep.ru

**e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Received December 16, 2021; revised December 20, 2021; accepted December 21, 2021

Abstract—In this paper, to characterize the nanostructure of a wide range of oxide dispersion hardened (ODS) steels, small-angle X-ray scattering (SAXS) was used. The investigated steels have different alloying systems differing in the content of Cr, V, Ti, Al, and Zr. It is shown that the use of SAXS allows one to determine the number density of nanoscale inclusions in ODS steels and to determine their size distribution.

Keywords: oxide dispersion strengthened (ODS) steel, small angle X-ray scattering (SAXS), oxide particle, nanocluster