

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт Теоретической
и Экспериментальной Физики имени А.И. Алиханова Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ)

На правах рукописи

ОРЛОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ НА НАНОСТРУКТУРУ
ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Рогожкин Сергей Васильевич

Москва 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ (КРАТКИЙ ОБЗОР).....	13
1.1 Ферритно-мартенситные дисперсно-упрочненные оксидами стали.....	13
1.2 Деградация ДУО сталей под облучением.....	18
1.3 Общий подход при проведении имитационных экспериментов.....	26
1.4 Стабильность оксидных включений в ДУО сталях.....	30
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1 Исследуемые материалы.....	44
2.2 Описание линейного ускорителя и параметров облучения.....	49
2.3 Приготовление образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии.....	55
2.3.1 Метод электрохимического травления.....	56
2.3.2 Метод сфокусированного ионного пучка.....	58
2.4 Методика томографической атомно-зондовой микроскопии.....	60
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ СТАЛИ ODS EUROFER.....	65
3.1 Результаты атомно-зондовых исследований стали ODS Eurofer после облучения низкоэнергетичными ионами, ускоренными до 75 кэВ/заряд.....	65
3.2 Результаты атомно-зондовых исследований стали ODS Eurofer после облучения высокоэнергетичными ионами, ускоренными до 101 кэВ/нуклон....	74
3.3 Обсуждение результатов.....	82
3.4 Выводы.....	84

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ	86
4.1 Результаты атомно-зондовых исследований 13,5%Cr–ODS сталей с различным содержанием Ti.....	86
4.2 Результаты атомно-зондовых исследований 13,5%Cr–ODS сталей после облучения высокоэнергетичными ионами, ускоренными до 101 кэВ/нуклон	95
4.3 Обсуждение результатов	105
4.4 Выводы	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Важной проблемой, касающейся создания новых реакторов деления и синтеза, является разработка материалов для активной зоны реактора. Эксплуатационные свойства новых материалов должны быть существенно лучше по сравнению с имеющимися. Например, требуется радиационная стойкость до 200 сна (смещений на атом), способность сохранять механические свойства при температурах до 700 °С, высокая коррозионная стойкость при контакте с теплоносителем, и др. [1, 2].

Одним из кандидатов, способных удовлетворить данным требованиям к конструкционным материалам активной зоны, являются дисперсно-упрочненные оксидами ферритно-мартенситные стали. Стали этого класса помимо высокой радиационной стойкости к набуханию, свойственной ферритно-мартенситным сталям, обладают высокой жаропрочностью за счет присутствия в матрице материала термически стабильных оксидов. Работы по созданию ДУО сталей активно ведутся в Японии, США, России и др. странах [3–7]. В Европе разрабатывается 9% хромистая сталь ODS Eurofer [5, 8], российскими аналогами являются 12% хромистые стали ЭК–181 ДУО и ЭП–450 ДУО [7, 9]. Упрочнение достигается за счет растворения оксидных частиц в решетке матричной стали при механическом легировании в высокоэнергетических атриторных мельницах и последующего выделения частиц наноксидов в процессе компактирования материала при повышенных температурах [4–6, 10]. С настоящее время для повышения коррозионной стойкости стартовали разработки ДУО сталей с повышенным содержанием (13 мас.% и более) хрома [11].

Известно, что механические свойства в значительной степени зависят от размера и пространственного распределения дисперсных включений [3, 12]. Наилучшие механические характеристики показывают стали, в которых дисперсные включения имеют наименьший размер и равномерно распределены в матрице материала [13]. Последние исследования показали, что в

разрабатываемых в настоящее время дисперсно-упрочненных сталях помимо оксидных включений содержится значительно большее число кластеров с размерами до единиц нанометров, которые когерентны с матрицей, и в виду низкого контраста их в ряде случаев трудно, или невозможно, разрешить с помощью просвечивающей электронной микроскопии, особенно при анализе химического состава. Считается, что кластеры являются важным элементом наноструктуры ДУО сталей и определяют эксплуатационные свойства наряду с оксидными включениями.

Радиационная стойкость материалов такого класса главным образом зависит от стабильности дисперсных частиц, являющихся точками пиннинга для дислокаций и стоками для точечных дефектов. Облучение может приводить к существенной перестройке наноструктуры ДУО сталей (например, изменению размеров и химического состава упрочняющих частиц), и в результате – радиационной деградации. Так, механические испытания образцов дисперсно-упрочненных оксидами сталей, облученных нейтронами при низких температурах (< 400 °С), обнаруживают существенное охрупчивание, которое выражается увеличением прочности, снижением энергии на вязкое разрушение и сдвиге температуры вязко-хрупкого перехода. При этом наиболее интенсивно низкотемпературное охрупчивание происходит при низких дозах (< 10 сна) [14]. Однако, механизмы и процессы, протекающие на атомных масштабах в ДУО сталях под облучением, и их влияние на изменение макроскопических свойств материалов (в частности на низкотемпературное низкодозное охрупчивание) до конца не изучены.

Для аттестации материалов необходимо проведение облучения, в условиях близких к реальным условиям эксплуатации. Для материалов эксплуатируемых реакторных установок это можно реализовать достаточно точно. Однако такие эксперименты весьма затратные, что связано с длительностью облучения, и сложностью при дальнейшем исследовании облученных образцов с наведенной активностью. Такой подход не всегда целесообразен, поскольку в ряде случаев требуются годы облучения, что бы получить необходимые дозы облучения. Также

это невозможно реализовать для материалов перспективных установок (например, термоядерных реакторов), которые еще только проектируются. Во многих случаях для ускорения анализа радиационной стойкости материалов существенно увеличивают скорость набора дозы радиационных повреждений, например за счет использований более высоких плотностей потоков нейтронов. Такой подход невозможно реализовать для материалов активной зоны перспективных реакторов, где плотности потоков нейтронов и так являются максимально достижимыми в настоящее время.

Наиболее быстрым способом создания радиационных повреждений являются пучки тяжелых ионов [15]. Они воспроизводят каскадное рождение дефектов, которое также является основным источником генерации дефектов при прохождении быстрых нейтронов через материал. Действительно, нейтрон с энергией 1 МэВ передает около 70 кэВ первично выбитому атому (ПВА) железа – основному химическому элементу сталей. Считается, что ПВА с энергией выше 50 кэВ приводят к образованию субкаскадов со средней энергией около 20–30 кэВ в каждом каскаде. Низкоэнергетичные ионы могут моделировать первично выбитые атомы, образующиеся при реакторном облучении нейтронами и, соответственно, моделировать радиационные повреждения, характерные для нейтронного облучения. Облучение тяжелыми ионами позволяет изучать роль каскадов атомных смещений в процессах радиационной деградации материалов. Важно отметить, что при облучении материалов тяжелыми ионами образование радиационных дефектов происходит неоднородно, поэтому в имитационных экспериментах облучаются образцы для микроскопических исследований. Первым направлением в таких экспериментах, являлось облучение образцов для просвечивающей электронной микроскопии, и последующее исследование их микроструктуры [16, 17]. В этих экспериментах, как правило, используются ионы металлов с энергией несколько МэВ для создания радиационных повреждений на глубинах не менее 0,5 мкм от поверхности. Другим направлением таких исследований является облучение и исследование образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии [18, 19]. В этом случае энергия ионов существенно

меньше ($\sim 100\text{--}200$ кэВ), поскольку повреждения создаются в образце-игле на глубинах ~ 100 нм. В этих экспериментах используются уникальные возможности атомного зонда по локальному разрешению химического состава материала на атомных масштабах [20, 21]. Современные высокотехнологичные установки, использующие фокусированные ионные пучки (ФИП), позволяют подготавливать образцы для исследований любой формы и из любых облученных образцов. Поэтому в экспериментах по облучению ПЭМ образцов можно также проводить и томографические атомно-зондовые исследования, вырезая материал с нужной глубины и приготавливая образец-иглу с помощью ФИП [22].

На основе данных об изменениях микроструктуры, полученных в имитационных экспериментах, делается прогноз изменения макроскопических свойств.

Все вышеуказанное определяет актуальность представленной работы и описанных в ней исследований.

Цель диссертационной работы

Целью данной работы являлось выявление процессов и механизмов эволюции наномасштабного состояния дисперсно-упрочненных оксидами сталей с различными системами легирования под воздействием облучения тяжелыми ионами.

Для решения поставленной цели решены следующие задачи:

- Разработана методика облучения образцов-игл тяжелыми ионами и их последующих исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии.
- Проведены исследования исходного состояния дисперсно-упрочненных оксидами сталей ODS Eurofer и высокохромистых сталей 13,5%Cr-ODS с различным содержанием титана (0–0,3 мас.%).

- Проведены атомно-зондовые исследования изменений наномасштабного состояния дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием ионов Fe с энергией 75 кэВ/заряд для различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна) при комнатной температуре. Проведено сравнение полученных результатов, с данными нейтронного облучения стали ODS Eurofer на реакторе БОР-60 до дозы 32 сна.
- Проведены исследования атомномасштабных изменений в стали ODS Eurofer и высокохромистых сталях 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана после облучения высокоэнергетичными (101 кэВ/нуклон) ионами Fe и Ti до доз 1–3 сна при комнатной температуре и при 300 °С.

Научная новизна работы

Впервые в России разработана методика облучения образцов-игл тяжелыми ионами и их последующих исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии.

Проведены атомно-зондовые исследования изменений наномасштабного состояния дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием низкоэнергетичных (75 кэВ/заряд) ионов Fe для различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна) при комнатной температуре. Показано, что основные детали изменения наноструктуры при облучении тяжелыми ионами находятся в хорошем согласии с данными нейтронного облучения на реакторе БОР-60 до дозы 32 сна.

Проведены исследования атомномасштабных изменений в стали ODS Eurofer и высокохромистых сталях 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана после облучения высокоэнергетичными (101 кэВ/нуклон) ионами Fe и Ti до доз 1–3 сна при комнатной температуре и при 300 °С.

Выявлены основные закономерности изменения наноструктурного состояния дисперсно-упрочненных оксидами сталей в условиях низкотемпературного каскадообразующего облучения.

Научная и практическая значимость работы

Разработанная методика облучения образцов-игл дисперсно-упрочненных сталей, перспективных конструкционных материалов ядерной и термоядерной техники, и их последующих исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии позволяет получать информацию о процессах, происходящих в облученном материале и приводящих к деградации его эксплуатационных свойств, для обоснования последующих рекомендаций для разработчика материалов. Использование имитационных экспериментов с использованием тяжелоионных пучков позволит уменьшить число и общее время сеансов реакторного облучения в обоснование эксплуатационного ресурса новых разрабатываемых материалов.

Проведенные в данной работе имитационные эксперименты показали, что при облучении тяжелыми ионами наиболее существенные изменения в наноструктурном состоянии исследуемых ДУО сталей (изменение состава кластеров, увеличение их количества) происходят уже при дозах порядка нескольких сна. Это позволяет предположить, что на темп охрупчивания ДУО сталей в значительной степени влияет как увеличение количества кластеров, так и изменение их состава, что изменяет прохождение через них дислокаций.

Полученные в работе результаты по изменению наноструктурного состояния ДУО сталей под облучением тяжелыми ионами представляют интерес для разработчиков новых реакторных материалов ядерной и термоядерной техники, а также для исследователей, занимающихся изучением проблем взаимодействия облучения с твердым телом. Результаты можно применять в АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УРО РАН, ФАНО РАН.

Научные и практические результаты диссертации используются при подготовке выпускных квалификационных работ студентов Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Достоверность результатов проведенных исследований и выводов

обеспечена использованием современных общепризнанных методов и приборов (просвечивающая электронная микроскопия, атомно-зондовая томография, метод фокусированного ионного пучка и т.д.), широко используемых в мире при проведении исследований структурно-фазового состояния облученных материалов, в частности дисперсно-упрочненных оксидами сталей; тщательностью проведения экспериментов; оценкой погрешности проведенных измерений; признанием полученных результатов на различных российских и международных семинарах и конференциях, публикацией результатов исследований в ведущих реферируемых журналах.

Личный вклад автора

Приготовление образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии и подготовка экспериментальныхборок для облучения на ускорителе; моделирование взаимодействия пучка ионов с изучаемыми образцами, при помощи программ SRIM; исследование образцов на просвечивающем электронном микроскопе до и после облучения; проведение исследований облученных образцов на оптическом томографическом атомном зонде (ИТЭФ); обработка и анализ полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту

- Методика облучения образцов-игл дисперсно-упрочненных оксидами сталей тяжелыми ионами и их последующих исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии.
- Результаты исследований исходного состояния дисперсно-упрочненных оксидами сталей ODS Eurofer и высокохромистых сталей 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана (0–0,3 мас.%) методом томографической атомно-зондовой микроскопии.

- Результаты атомно-зондовых исследований изменений наномасштабного состояния дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием ионов Fe с энергией 75 кэВ/заряд для различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна) при комнатной температуре.
- Результаты исследований атомномасштабных изменений в стали ODS Eurofer и высокохромистых сталях 13,5%Cr-ODS с различным содержанием титана после облучения высокоэнергетичными (101 кэВ/нуклон) ионами Fe и Ti до доз 1–3 сна при комнатной температуре и при 300 °С.
- Процессы и механизмы изменений наноструктурного состояния сталей ODS Eurofer и высокохромистых сталей 13,5%Cr-ODS с различным содержанием титана после низкотемпературного (≤ 300 °С) облучения тяжелыми ионами.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и общероссийских конференциях, семинарах и школах:

Всероссийская научная школа для молодежи «Реакторы на быстрых нейтронах» (Обнинск, Россия, 26–30 октября 2009); VII, VIII, IX Курчатовская молодежная научная школа (Москва, Россия, 2009, 2010, 2011); Научная сессия НИЯУ МИФИ (Москва, Россия, 2010, 2011, 2012, 2013); Отраслевой семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (Обнинск, Россия, 2010, 2011, 2012, 2013, 2015, 2016); Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (Агой, Россия, 2010); VI Всероссийская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, Россия, 17–19 октября 2011); «Second Joint Helmholtz-Rosatom School devoted to FAIR Accelerators and Scientific Program» and ITER Winter School of Physics «Extreme State of Matter» (Bekasovo, Russia, 19–26 of February 2012); Junior Euromat (Lausanne, Switzerland, 23–27 July 2012);

X Международный уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (Кыштым, Россия, 25 февраля – 3 марта 2013); XXIV, XXVI Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, Россия, 2014, 2016).

Публикации

Материалы диссертации изложены в 34 печатных работах, из них 9 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, 25 работы в трудах и материалах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка, 23 таблицы.

ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ (КРАТКИЙ ОБЗОР)

1.1 Ферритно-мартенситные дисперсно-упрочненные оксидами стали

Наиболее перспективное направление в разработке конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов – создание дисперсно-упрочненных оксидами сталей, на основе малоактивируемой ферритно-мартенситной матрицы. ДУО стали обладают повышенными механическими свойствами при высоких температурах (> 600 °С), которые обусловлены внедрением большого числа стабильных дисперсных включений (оксидных частиц, кластеров), являющихся точками пиннинга для дислокаций и стоками для точечных дефектов [1, 23].

Первоначально создание ДУО материалов планировалось на основе ферритных и ферритно-мартенситных сталей, поскольку они имеют повышенную стойкость к радиационному распуханию. В качестве основного материала предполагалось использование 9%-х хромистых сталей. Тем не менее, результаты коррозионных испытаний в экспериментальных реакторах показали недостаточную коррозионную стойкость такого типа материалов [24, 25]. Ряд исследований ферритно-мартенситных ДУО сталей с различным содержанием хрома показал, что скорость коррозии значительно снижается с повышением концентрации хрома и алюминия в материале (Рисунок 1.1).

Хотя увеличение хрома в материале положительно сказывается на коррозионной стойкости, оно также может приводить к охрупчиванию материала при высокотемпературном старении за счет формирования карбидных и карбонитридных фаз хрома [26]. Так, результаты испытаний на ударную вязкость (Рисунок 1.2) показали снижение энергии разрушения исследуемого образца с увеличением содержания хрома [25, 27].

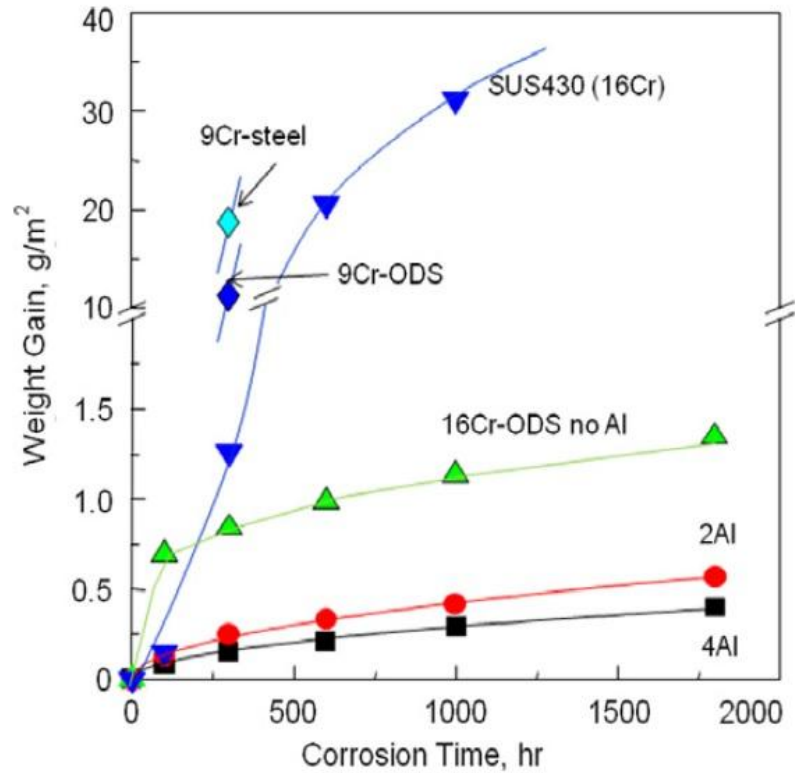


Рисунок 1.1 – Прирост веса сталей после коррозионных тестов в сверхкритической воде (условия проведения испытаний 783 К, 25 МПа) [25]

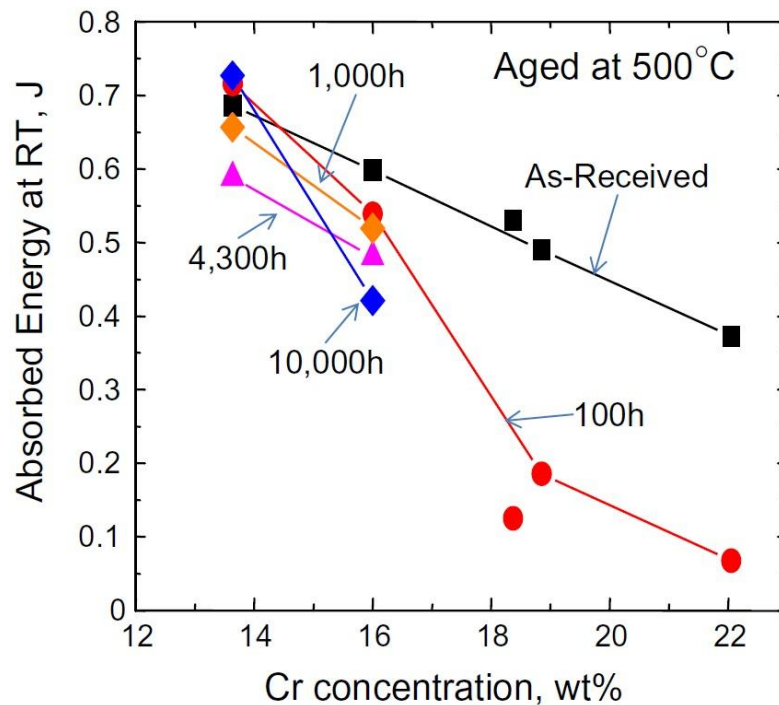


Рисунок 1.2 – Зависимость поглощённой энергии при комнатной температуре от концентрации Cr в ДУО сталях после старения при 773 К в течение различного времени, вплоть до 10000 ч [25]

Таким образом, содержание хрома в результирующем материале должно быть компромиссом между высоким сопротивлением к коррозии и наименьшим охрупчиванием в процессе эксплуатации материала при высоких температурах.

Добавление W и Ti способствует формированию ферритной фазы в материале, а также повышает его жаропрочность [28]. Кроме того, незначительные добавки титана оказывают влияние на размеры и объемную плотность оксидных включений в ДУО материалах, тем самым увеличивая его прочностные характеристики при повышенных температурных режимах эксплуатации [29].

Для того чтобы определиться с выбором оксидных частиц, при создании ДУО ферритно-мартенситных сталей были проведены множественные эксперименты с использованием различных оксидов и легирующих добавок. Наибольшее применение в ДУО сталях получил оксид иттрия. Помимо того, что иттрий обладает наименьшей энергией формирования оксидного соединения по сравнению с другими элементами, такими как Al, Hf, Zr, Sc, V, Ti и другими, использование данного элемента обусловлено также высокой термической стабильностью получаемого с кислородом соединения при температурах вплоть до 1500 К [30]. При этом дополнительное легирование некоторыми элементами может влиять на размеры и плотность оксидных частиц. Из Рисунков 1.3 и 1.4 видно, что дополнительное легирование ферритно-мартенситной матрицы титаном приводит к уменьшению размеров частиц Y_2O_3 , образовавшихся в матрице стали, и к более равномерному их распределению [12, 31], что вносит, согласно работам [32, 33], дополнительный вклад в увеличение жаропрочности сталей.

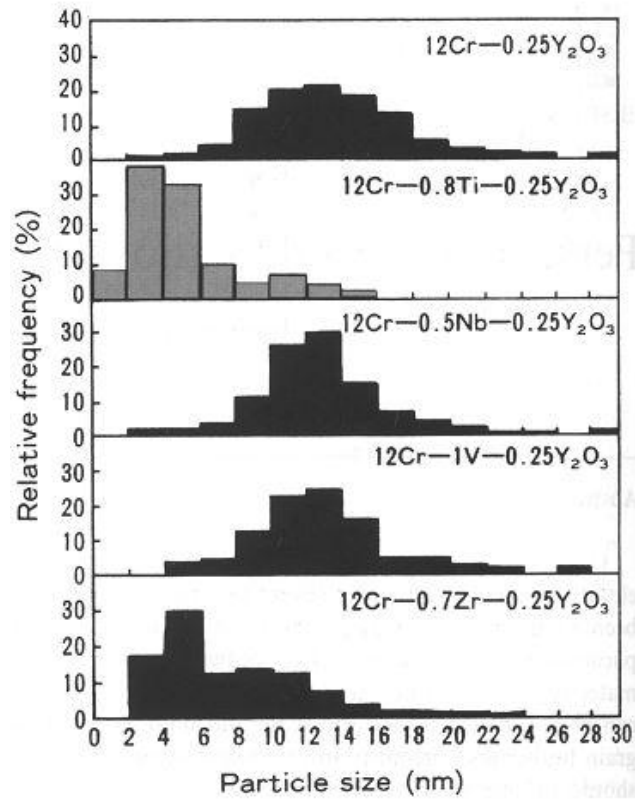


Рисунок 1.3 – Распределение по размерам оксидов иттрия в ДУО ферритной стали, легированной титаном, ниобием, ванадием, либо цирконием [12]

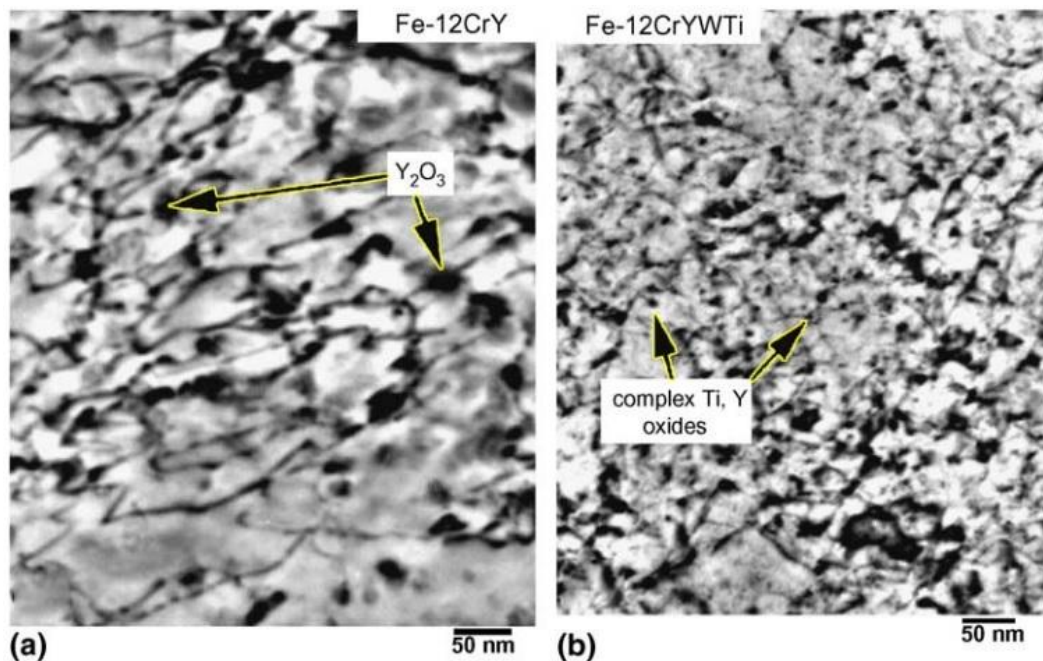


Рисунок 1.4 – Микроструктура ДУО ферритных сталей Fe-12Cr-0,25Y₂O₃ (12Y1) (a) и Fe-12Cr-2,5W-0,35Ti-0,25Y₂O₃ (12YWT) (b) [31]

В ряде работ показано, что механические свойства в значительной степени зависят от размера и пространственного распределения дисперсных включений [12, 31]. Наилучшие характеристики по сопротивлению ползучести достигаются при внедрении максимального количества равномерно распределенных нанокластеров размером 1–2 нм при фиксированном общем объеме внедренных оксидов. Считается, что на образование супермелких оксидов добавление легирующих добавок, например Ti [34], влияет уже в процессе механического легирования в шаровой мельнице, помогая разложению термически стабильных оксидов Y_2O_3 и последующему растворению атомов Y и O в ферритной матрице. При последующем нагреве выше 1050 °C (в процессе компактирования) атомы Y также участвуют в формировании дисперсных (диаметром ~ 2 нм) оксидов типа Y–Ti–O.

Подобные наноразмерные включения были обнаружены в ферритных дисперсно-упрочненных оксидами сталях 12YWT (разработана в Японии) и MA957 (разработана и запатентована компанией International Nickel). Эти две ДУО стали обладают очень хорошей высокотемпературной прочностью и сопротивлением температурной ползучести [35]. На Рисунке 1.5 представлена зависимость напряжения при разрыве от параметра Ларсона-Миллера для ферритных ДУО сталей 12YWT, MA957 и мартенситной стали 9Cr–WMoVNb. Результаты показывают, что свойства ползучести ДУО сталей 12YWT и MA957, упрочненные оксидами, существенно выше, чем у стали 9Cr–WMoVNb.

Стоит отметить, что для дисперсно-упрочненных оксидами сталей характерно наличие двух типов наноразмерных особенностей: помимо оксидных частиц размерами от единиц до десятков нанометров и плотностью $\sim 10^{21}–10^{22} \text{ м}^{-3}$, представляющих из себя отдельную фазу с собственной решеткой и наблюдаемых при помощи просвечивающей электронной микроскопии, в материале, как правило, содержится большое число ($\sim 10^{23}–10^{24} \text{ м}^{-3}$) когерентных с матрицей наноразмерных (1–4 нм) кластеров, которые представляют собой области обогащенные по ряду элементов (иттрий, кислород и значительное число других легирующих добавок) [19]. В связи с этим, последнее время значительные усилия

сфокусированы на исследовании распределения по размерам, химического состава как оксидных включений, так и наноразмерных кластеров [36, 37].

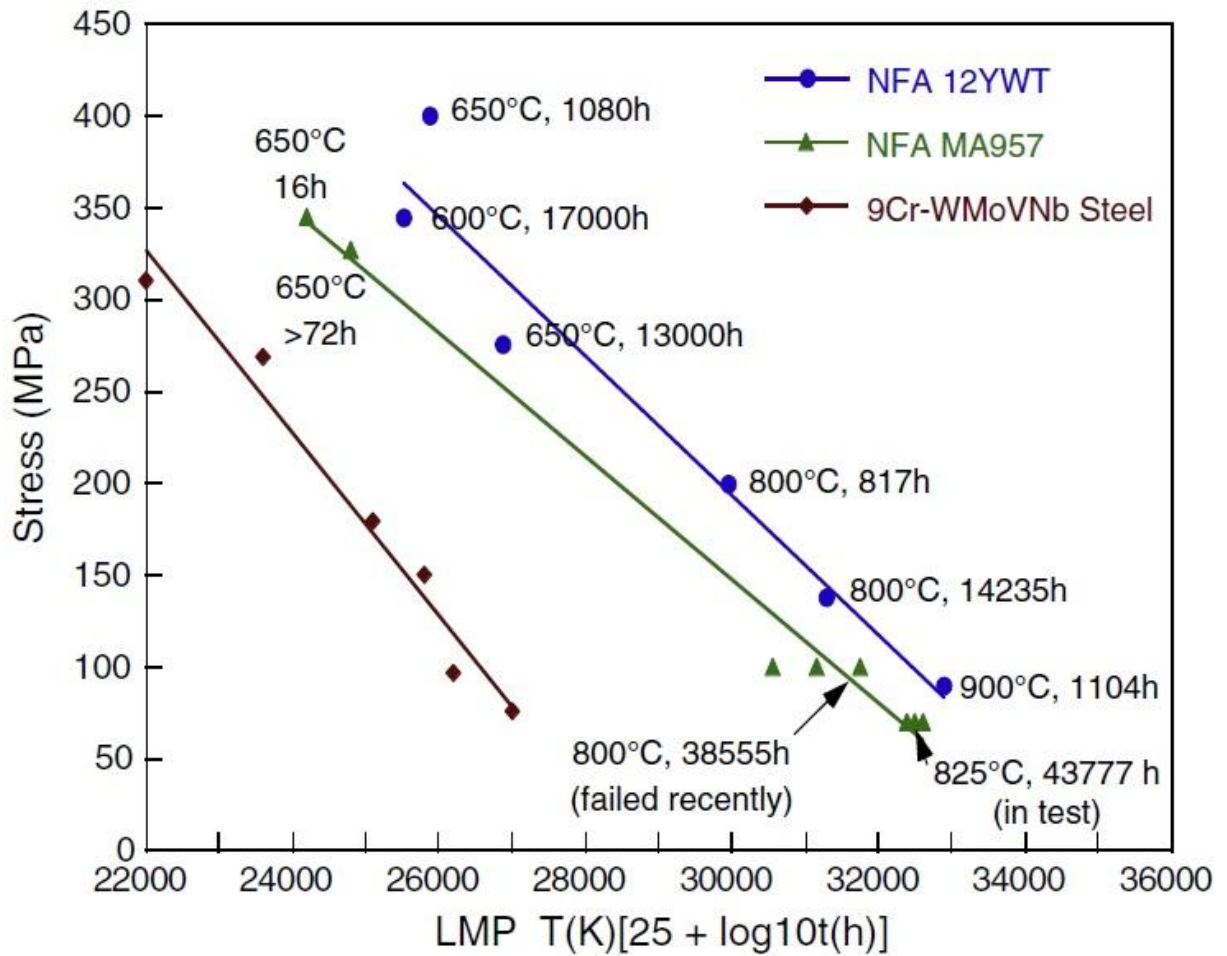


Рисунок 1.5 – Зависимость напряжения при разрыве от параметра Ларсона-Миллера для ферритных ДУО сталей 12YWT, MA957 и мартенситной стали 9Cr-WMoVNb [35]

1.2 Деградация ДУО сталей под облучением

Помимо стандартных проектных требований к конструкционным материалам, на основе механических свойств при растяжении, ударной вязкости, температурной ползучести, усталости при циклической нагрузке, совместного действия усталости и ползучести, реакторные материалы текущих и будущих ядерных энергетических установок должны обладать двумя дополнительными характеристиками: коррозионная стойкость и радиационная стойкость. Эти два

свойства широко охватывают различные явления деградации материалов. Коррозионная деградация, включающая в себя коррозию, коррозионное растрескивание под напряжением и т.д., в значительной степени зависит от конкретного теплоносителя и инженерного применения в соответствующей реакторной установке [38]. К основным эффектам деградации материалов под облучением относятся низкотемпературное радиационное упрочнение и охрупчивание, радиационно-индуцированная сегрегация и фазовые превращения (включая аморфизацию), радиационная ползучесть, радиационное распухание, высокотемпературное гелиевое охрупчивание. Преобладание того или иного эффекта радиационной деградации зависит как от типа самого материала, так и от эксплуатационных условий (флюенс, спектр нейтронов, поток нейтронов, температура облучения и т.д.).

Конструкционные материалы в перспективных ядерных реакторах, в том числе на быстрых нейтронах, и энергетических термоядерных ректорах, будут подвергаться воздействию высоких нейтронных потоков и термомеханических нагрузок. Мало активизируемые ферритно-мартенситные стали, в том числе их дисперсно-упрочненные оксидами, в настоящее время рассматриваются как перспективный кандидат, например для использования в конструкции первой стенки и в воспроизводящем blankets с гелиевым охлаждением, где рабочие температуры будут находиться в диапазоне 350–650 °С [39]. Основным преимуществом ферритно-мартенситных сталей является их высокая устойчивость к радиационному распуханию по сравнению с аустенитными [40]. Однако их использование ограничено рабочей температурой ~ 500–550 °С, из-за более низкого предела длительной прочности. Упрочнение ферритно-мартенситных сталей дисперсными оксидными включениями улучшает высокотемпературную прочность и сопротивление ползучести [23, 41]. Ожидается, что ДУО стали также имеют хороший потенциал по радиационной стойкости. В настоящее время на исследовании этого вопроса сконцентрировано значительное внимание.

Наиболее значимые экспериментальные исследования ДУО сталей проводятся с использованием различных исследовательских реакторов [42–44]. Акцент, в таких исследованиях, делается на оценку изменения механических характеристик материалов. В работе [45] проводилось изучение влияния нейтронного облучения на механические свойства сталей Eurofer 97 и 14WT и их ДУО модификаций ODS Eurofer и 14YWT. Облучение образцов проводилось на исследовательском реакторе HFIR (Oak Ridge National Laboratory) до повреждающей дозы 1,5 сна в диапазоне температур 300–750 °С. Испытания на растяжение необлученных образцов показали четкое отличие между сталями и их ДУО модификациями: показано более высокое значение предела текучести на разрыв ДУО сталей во всем температурном диапазоне измерений. Результаты испытания облученных образцов показали, что сталь 14YWT имеет хорошую стойкость к радиационному упрочнению при высокотемпературном облучении для относительно низких доз (1,5 сна). Полученные результаты свидетельствуют о том, что сталь 14WT также устойчива к радиационно-индуцированному упрочнению при высокотемпературном облучении, но при этом наблюдалось значительное увеличение предела текучести (около 250 МПа) при низкотемпературном облучении (300 °С). Стали Eurofer 97 и ODS Eurofer показали упрочнение (225 МПа и 275 МПа) после облучения при 300 °С.

Результаты измерения трещиностойкости для всех четырех сплавов показали низкое значение критической температуры хрупкости (FTTT) в исходном состоянии (от минус 188 до минус 112 °С). В результате облучения FTTT для всех сталей увеличилась, причем наибольшее изменение наблюдалось для сталей 14WT (81 °С) и ODS Eurofer (85 °С).

В работе [46] проводились эксперименты по облучению стали ODS Eurofer нейтронами на High Flux Reactor (Петтен, Нидерланды) до дозы 1 и 3 сна при температурах 300, 450 и 550 °С. Было отмечено, что облучение при 300 °С приводит к заметному упрочнению, в то время как при 450 и 550 °С никаких изменений механических свойств при растяжении не наблюдается. После облучения стали ODS Eurofer при 300 °С предел текучести увеличивается на 20%

и 40% при дозах 1 и 3 сна, соответственно. Проведенные испытания по Шарпи показали существенное уменьшение энергии вязкого разрушения и увеличение температуры вязко-хрупкого перехода (DBTT) после облучения при 300 °С. Сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода составил 56 и 151 °С для повреждающих доз 1 и 3 сна, соответственно. В тоже время, каких-либо заметных сдвигов кривой DBTT после облучения при 450 и 550 °С не наблюдалось.

Высокодозные эксперименты по облучению стали ODS Eurofer проводились на ректоре БОР-60 (НИИАР, Димитровград). Облучение проводилось при 332 °С до дозы 32 сна [47] и при 325 °С до дозы 40 сна [48]. Проведенные тесты по Шарпи показали существенное увеличение температуры вязко-хрупкого перехода после облучения: сдвиг DBTT составил 247 и 340 °С для доз 32 и 40 сна, соответственно.

В целом поведение ДУО сталей под облучением характеризуется низкотемпературным (< 400 °С) охрупчиванием, которое выражается увеличением прочности, снижением энергии на вязкое разрушение и сдвиге температуры вязко-хрупкого перехода, которая при больших повреждающих дозах может подниматься до температур эксплуатации. При этом, на примере стали ODS Eurofer, было показано, что наиболее интенсивно низкотемпературное охрупчивание происходит при низких дозах (< 10 сна) [45–49] (Рисунок 1.6). Эти явления являются основными ограничивающими факторами использования существующих ДУО сталей в качестве конструкционных материалов будущих реакторов.

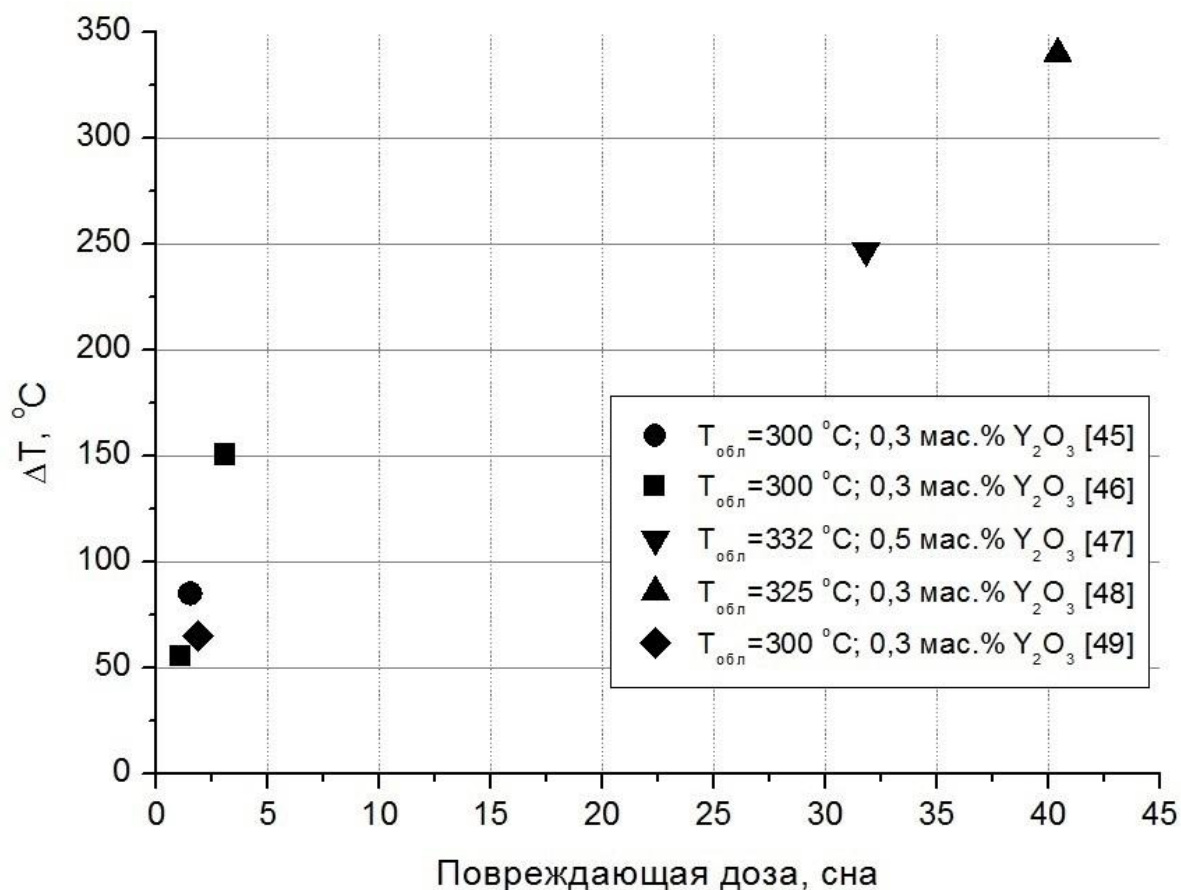


Рисунок 1.6 – Изменения температуры вязко-хрупкого перехода стали ODS Eurofer под облучением нейтронами при температурах 300–330 °C [45–49]

Большое усилие в настоящее время направлено на изучение микро- и наноструктурных изменений, происходящих в сталях под облучением, для понимания процессов и механизмов, ответственных за деградацию механических свойств ДУО сталей.

В работе [50] проводились микроструктурные исследования стали ODS Eurofer после облучения нейтронами до дозы 1 и 3 сн при температуре 300 °C [46] методом просвечивающей электронной микроскопии. Оксидные частицы в стали после облучения до дозы 3 сн остаются стабильными. В тоже время, после облучения до доз 1 и 3 сн, обнаружено большое количество дефектов типа «black dot» (Рисунок 1.7), которые, по предположению авторов, являются межузельными дислокационными петлями. Причем при увеличении дозы облучения увеличивается плотность дефектов.

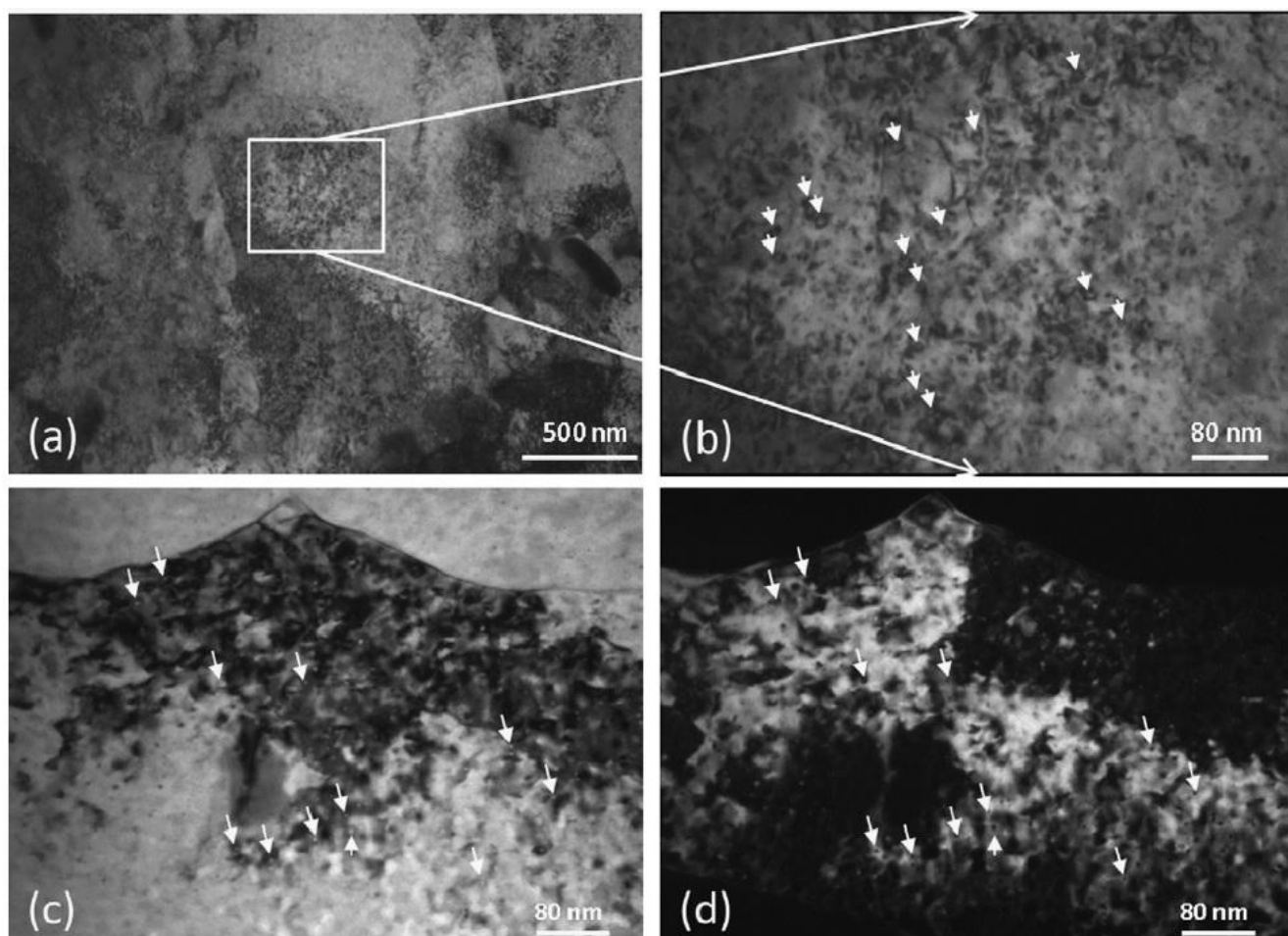


Рисунок 1.7 – ПЭМ изображения стали ODS Eurofer после нейтронного облучения при 300 °С до дозы 3 сна: (а и b) Показаны радиационно-индуцированные дефекты типа «black dot» и их увеличенное изображение, показывающее дефекты размером 5–20 нм, соответственно; (с и d) светлопольное и темнопольное изображение небольших дислокационных петель в пределах зерна [50]

В работе [51] проводилось исследование влияния нейтронного облучения на наноструктуру стали ODS Eurofer методом томографической атомно-зондовой микроскопии. Образцы для исследований изготавливались из обломков образцов после проведения тестов на ударную вязкость по Шарпи после облучения в реакторе БОР-60 до дозы 32 сна при 330 °С. Тесты на ударную вязкость проводились при температурах 330 °С (состояние E001) и 500 °С (состояние E004). В исходном состоянии в стали ODS Eurofer, помимо крупных (> 5 нм) оксидных частиц, присутствует большое количество ($\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$) наноразмерных (2–4 нм) кластеров, обогащенных по V, O, Y, N (Рисунок 1.8) [52]. Было показано,

что под воздействием облучения происходит изменение химического состава кластеров: из состава кластеров уходит ванадий и азот, при этом увеличивается содержание Y, O и Mn (Рисунок 1.9). Было высказано, предположение, что увеличение содержания Y, O и Mn может быть обусловлено за счет частичного растворения крупных оксидных частиц. Однако электронно-микроскопические исследования этих образцов не были выполнены, что не позволяло утверждать это однозначно. Также было обнаружено увеличение объемной плотности кластеров в ~ 2 раза, по сравнению с необлученным состоянием.

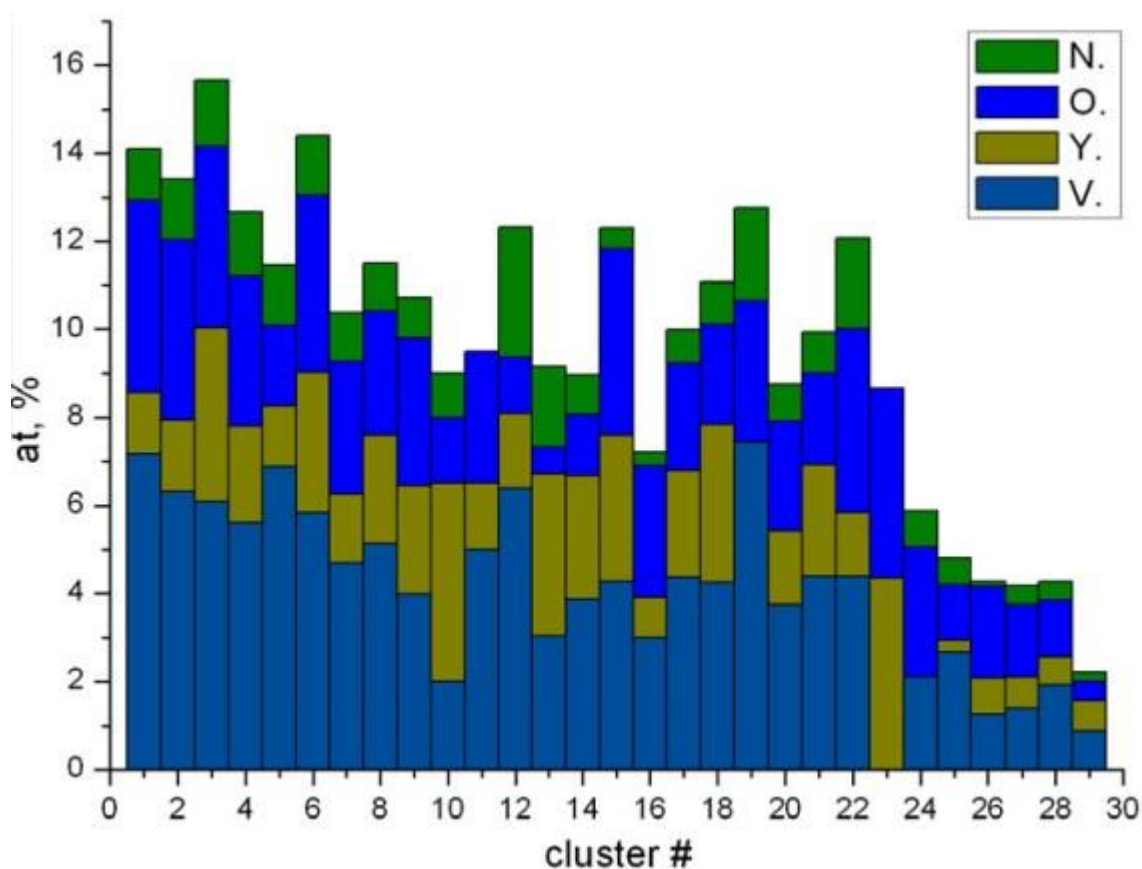


Рисунок 1.8 – Элементный состав кластеров в исходном состоянии стали ODS Eurofer [52]

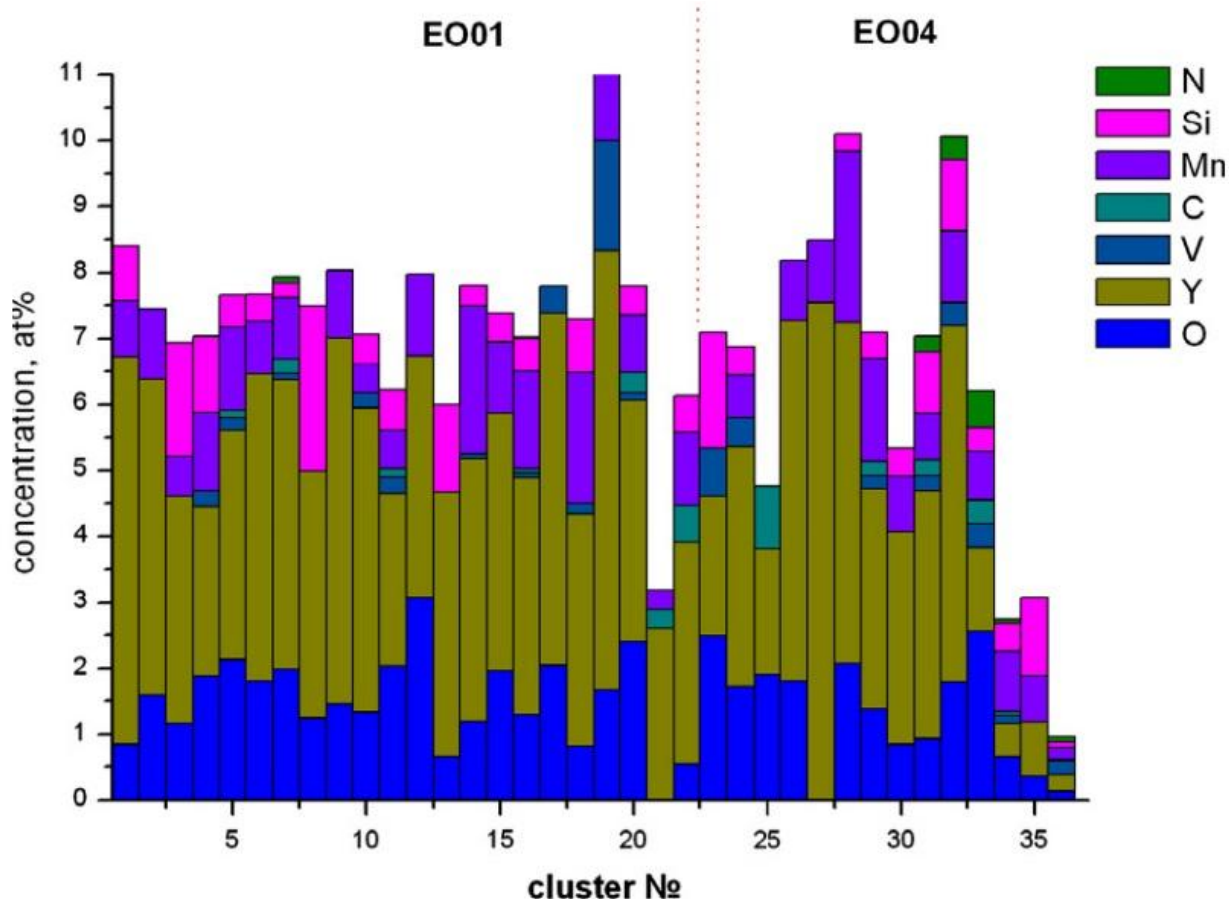


Рисунок 1.9 – Элементный состав кластеров стали ODS Eurofer после облучения в реакторе BOR-60 до дозы 32 сна при 330 °С [51]

Механические испытания образцов дисперсно-упрочненных оксидами сталей, облученных нейтронами при низких температурах (< 400 °С), обнаруживают существенное охрупчивание, которое выражается увеличением прочности, снижением энергии на вязкое разрушение и сдвиге температуры вязко-хрупкого перехода. При этом наиболее интенсивно низкотемпературное охрупчивание происходит при низких дозах (< 10 сна).

Микро- и наноструктурные исследования ДУО сталей после облучения нейтронами показывают, в целом, стабильность оксидных включений. В тоже время после облучения обнаруживается большое количество дефектов типа «black dot», которые, предположительно, являются межузельными дислокационными петлями, а также изменение химического состава и увеличение количества наноразмерных кластеров, которые также могут влиять на движение дислокаций.

Однако, механизмы и процессы, протекающие на атомных масштабах в ДУО сталях под облучением, и их влияние на изменение макроскопических свойств материалов (в частности на низкотемпературное низкодозное охрупчивание) до конца не изучены. Необходимо проведение дополнительных исследований с использованием современных аналитических методик (таких как высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, атомно-зондовая томография и др.) в широком диапазоне повреждающих доз и температур.

1.3 Общий подход при проведении имитационных экспериментов

Деградация эксплуатационных свойств конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов является одной из основных проблем эксплуатируемых и разрабатываемых реакторов нового поколения. Макроскопические проявления радиационной деградации обусловлены локальными нарушениями структуры материала в процессах первичных повреждений под воздействием высокоэнергетических частиц. При этом основной вклад вносят каскады атом-атомных соударений, возникающие при прохождении быстрых нейтронов через материал. Это также приводит к перераспределению химических элементов на атомно-масштабном уровне, изменению фазово-структурного состояния материалов. Примером негативных макроскопических последствий таких процессов являются распухание и охрупчивание материалов [53].

При реакторном облучении материалов, даже в быстрых реакторах с высоким потоком нейтронов, время набора высоких доз (~ 100–150 смещений на атом) достигает нескольких лет, в то время как аналогичные дозы на ускорителях заряженных частиц можно достичь за несколько часов. Кроме того относительная доступность ускорительной техники, отсутствие наведенной активности облученных образцов, возможность точно изменять параметры облучения (флюенс, температура, тип и энергия ионов и т.д.) делает выбор имитационных

воздействий в ряде задач весьма привлекательным. Пробеги тяжелых ионов составляют от десятков нанометров до нескольких микрометров, в диапазоне энергий от десятков кэВ до единиц МэВ, поэтому в таких экспериментах, как правило, облучаются образцы для микроскопических исследований, с последующим исследованием структурно-фазовых изменений на различных пространственных масштабах (вплоть до атомного) [17–19].

Необходимо отметить, что в имитационных экспериментах моделируются основные факторы, определяющие деградацию материалов при их эксплуатации в реакторных установках. Точность подбора моделируемых факторов неразрывно связана с пониманием механизмов радиационной деградации эксплуатационных свойств материалов, которые зависят как от условий эксплуатации, так и от состава, структурного и фазового состояния материала. При этом для понимания соответствия ионного и нейтронного воздействий или изучения влияния отдельных радиационных процессов или их совокупности, необходимо тщательно подбирать и учитывать условия проводимых экспериментов.

В ряде случаев подбор моделирующего облучения проводится итерационно, постепенно усложняя воздействие и уточняя моделируемые факторы деградации. Основной повреждающий фактор при нейтронном облучении – каскады атом-атомных смещений. При облучении материалов в имитационных экспериментах тяжелые ионы облучения выступают в роли первично-выбитых атомов, которые воспроизводят каскадную часть рождения дефектов [15]. При выборе типа тяжелых ионов одним из основных требований является задача не внесения дополнительных примесей в процессе облучения. При этом в качестве типа ионов выбирается основной элемент, из которого состоит изучаемый материал. Однако при проведении низкодозных экспериментов, количество внедренных ионов в исследуемую область может составлять сотые доли проценты, что не приводит к каким-либо структурным изменениям. В таком случае целесообразнее использовать ионы таких элементов, которые не присутствуют в исходном материале, что позволяет проводить дополнительный контроль расчета повреждающей дозы, путем измерения количества внедренных ионов.

Необходимым элементом имитационных экспериментов является нагрев облучаемых образцов до температур эксплуатации, который позволяет учитывать температурные эффекты. В ряде случаев делается корректировка температуры, которая позволяет скомпенсировать эффект повышенной скорости образования радиационных повреждений в имитационных экспериментах (эффект флакса).

Для более точного воссоздания реакторных условий возможно дополнительное одновременное облучение электронами (отвечающее за создание отдельных пар Френкеля нейтронами с энергиями вблизи порога выбивания атомов из узла решетки) и ионами гелия и/или водорода, которые имитируют наработку этих элементов. Подбирая, таким образом, параметры облучения, в конечном счете, можно моделировать условия, в которых будут находиться материалы в еще не созданных ядерных установках (например, в энергетических термоядерных реакторах). Для конструкционных материалов ядерных реакторов основным фактором деградации является рождение дефектов, причем преимущественно в каскадах атом-атомных смещений. Именно поэтому возможно проведение имитационных экспериментов с применением пучков тяжелых ионов. С другой стороны необходимо понимать и учитывать те несоответствия реакторным условиям, которые неизбежно возникают при использовании модельных воздействий. Так, основное отличие при использовании ионных пучков вытекает из их преимущества, а именно значительно более ускоренный набор повреждающей дозы, при котором могут отличаться процессы, имеющие большую длительность, чем имитационный эксперимент (например, диффузионная сегрегация элементов на границах зерен, рост различных выделений и т.д.) [53]. Также возможно внесение структурных изменений на этапе подготовки и проведения имитационных экспериментов, которые не всегда возможно избежать. Кратко опишем основные требования и особенности проведения имитационных экспериментов, которые с одной стороны позволяют минимизировать эффекты несоответствия реакторному облучению, а с другой стороны понимать и учитывать такие эффекты при сопоставлении

результатов различных облучений и последующих исследований их влияния на структуру материалов.

При проведении имитационных экспериментов по исследованию структурных и фазовых изменений необходимо хорошо знать исходное состояние материала. Желательно проводить микро- и наноструктурные исследования материала в исходном состоянии и после облучения при одних и тех же параметрах на одной и той же установке. Выбор типа ионов зависит от состава материалов. Для минимизации изменения химического состава материала рекомендуется использование ионов химических элементов, составляющих основную часть исследуемого материала. Важным элементом имитационных экспериментов является подготовка образцов для проведения сеансов облучения. Как уже говорилось выше, пробеги ионов в материале составляют от десятков нанометров до нескольких микрон, при энергиях падающих ионов от десятков кэВ до нескольких МэВ. Поэтому в таких экспериментах облучаются образцы для проведения последующих микроскопических и атомно-масштабных исследований. При подготовке образцов необходимо минимизировать влияние различных воздействий на материал, которые приводят к структурным и фазовым изменениям, и детально описывать и контролировать все этапы подготовки образцов.

Облучение на ускорителе должно проводиться в вакууме, не хуже 10^{-7} торр, для того избежать окисления поверхности образцов и осаждения на них посторонних загрязнений. Необходимо контролировать вакуум в мишенной камере ускорителя и поверхность (загрязнение, рельеф) образцов не только до облучения, но и после. Температура образца не должна изменяться в процессе облучения, для этого необходимо непрерывное измерение температуры на образце на протяжении всего этапа облучения. Поток ионов на образец, энергия ионов и прочие параметры пучка должны тщательно измеряться и фиксироваться, для дальнейшего точного определения размера поврежденного слоя и расчета радиационных повреждений. Поток частиц на образце должен быть однородным,

и в любом случае желательно измерение профиля интенсивности пучка на образце.

При сопоставлении условий эксплуатации реакторных материалов и условий облучения этих же материалов в имитационных экспериментах основным параметром, определяющим степень соответствия, является доза радиационного повреждения - число смещений на атом, возникших в результате радиационного воздействия. Для расчета числа смещений, образующихся в каскадах атом-атомных смещений [54], используется NRT стандарт [55]. Эта модель в целом была принята международным сообществом и продолжает быть международно-признанным стандартным методом вычислений количества смещенных атомов [54]. NRT стандарт позволяет получить параметр радиационных повреждений, независимый от типа облучения (спектра энергии, флюенса), что позволяет сравнивать повреждения полученные в различных типах реакторов или в имитационных экспериментах. Конечно, другие аспекты первичных повреждений, например трансмутации и наработка их продуктов, не учитываются в такой модели повреждений. Однако в ряде задач, например стабильность структуры конструкционных материалов, они не так важны.

При проведении расчетов повреждающих доз при ионном облучении общепринято использовать программный пакет SRIM (Stopping and Range of Ions in Materials), использующий Монте-Карло расчеты [56]. Для корректного сравнения количества смещений, вычисленных в SRIM, с данными результатов нейтронного или других ионных облучений важно проводить расчеты согласно международным стандартам [54, 55].

1.4 Стабильность оксидных включений в ДУО сталях

Известно, что структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситных ДУО сталей характеризуются высокой плотностью дисперсных включений ($\sim 10^{21}$ частиц/м³) размерами от 5 до 100 нм и еще более высокой плотностью нанокластеров (10^{23} – 10^{24} частиц/м³) размерами менее 5 нм. Облучение может

приводить к существенной перестройке наноструктуры этих материалов, и в результате – существенной радиационной деградации. Первые данные по радиационной стабильности наноклатеров в ДУО сталях были получены при исследовании образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии, облученных ионами Fe [57]. В данной работе исследовалась малоактивируемая ферритная сталь 12YWT японского производства, дисперсно-упрочненная оксидами иттрия с добавлением титана (Таблица 1.1). Анализ исходного состояния выявил наличие большого числа ($\sim 5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) наноразмерных кластеров (2–6 нм в диаметре). Состав этих частиц в атомных процентах: 6% Y, 39% Ti, 42% O, 2% Cr, остальное железо. Исследование состояния, облученного ионами Fe с энергией 150 КэВ (Таблица 1.2) показало, что Y–Ti–O кластеры устойчивы при 300 °С к радиационно-стимулированному укрупнению и растворению вплоть до доз 0,7 сна.

Таблица 1.1 – Химический состав ДУО стали 12YWT [57]

Химический элемент	Cr	W	Ti	Y	O
Концентрация, ат.%	13,3	0,92	0,46	0,13	0,19

Таблица 1.2 – Условия облучения стали 12YWT [57]

Ион	Энергия, кэВ	Флакс, $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	Флюенс, м^{-2}	Время облучения, с	Скорость набора дозы, сна/с	Доза, сна	Температура, °С
Fe	150	$5 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{18}$	3600	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,7	300

На Рисунке 1.10 представлены трехмерные распределения химических элементов в двух облученных образцах стали 12YWT. Размер, плотность и химический состав наблюдаемых нанокластеров подобны необлученному состоянию. Никакого растворения или укрупнения частиц не происходит.

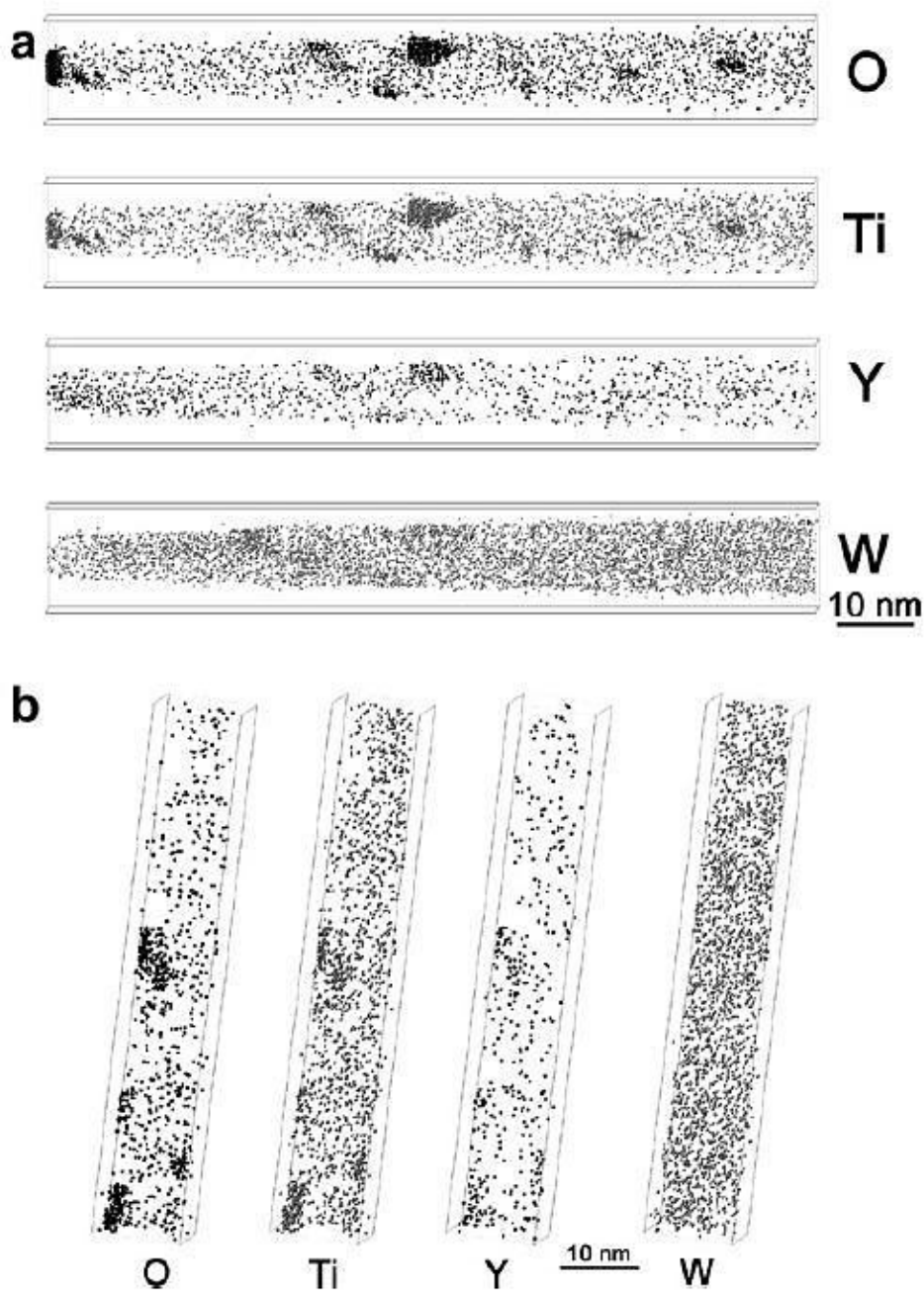


Рисунок 1.10 - Атомные карты двух (а и б) образцов стали 12YWT, облученных ионами Fe при температуре 300 °С. Наблюдаются нанокластеры обогащенные O, Y, Ti [57]

В работе [33] был произведен детальный анализ стойкости Y–Ti–O нанокластеров мартенситной 9Cr–ODS стали (Таблица 1.3) под облучением ионами Ni с энергией 5 МэВ.

Исследования облученных образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии выявили наличие наноразмерных дисперсных частиц в интервале температур 500–700 °С и доз до 150 сна. Для всех температур отмечалось уменьшение среднего размера кластеров, в то время как их число возрастало (Таблица 1.4). При этом немаловажную роль в этом процессе сыграла температура, которая ускоряла уменьшение среднего размера кластеров (Рисунок 1.11).

Таблица 1.3 – Состав стали 9Cr–ODS, мас.% [33]

Химический элемент	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	N	W	Ti	Y
Концентрация, мас.%	0,14	0,05	0,005	0,003	0,048	0,06	8,6	0,017	2	0,21	0,28

Таблица 1.4 – Статистика распределения размера, объема и плотности кластеров в стали 9Cr–ODS для различных состояний [33]

	Доза, сна	Средний диаметр, нм	Средний объем, нм ³	Количество измерений	Плотность частиц, м ⁻³
T=500 °С	0	11,7	1392	505	$3,4 \cdot 10^{21}$
	5	10,5	1301	469	$4,1 \cdot 10^{21}$
	50	10,1	984	295	$4,7 \cdot 10^{21}$
	150	9,3	820	423	$5,5 \cdot 10^{21}$
T=600 °С	0	11,7	1392	505	$3,4 \cdot 10^{21}$
	5	7,3	417	1146	$1,2 \cdot 10^{22}$
	50	4,8	122	1009	$1,9 \cdot 10^{22}$
T=700 °С	0	11,7	1392	505	$3,4 \cdot 10^{21}$
	5	6,9	358	445	$6,7 \cdot 10^{21}$
	50	4,9	118	887	$7,5 \cdot 10^{21}$
	150	4,9	147	601	$1,6 \cdot 10^{22}$

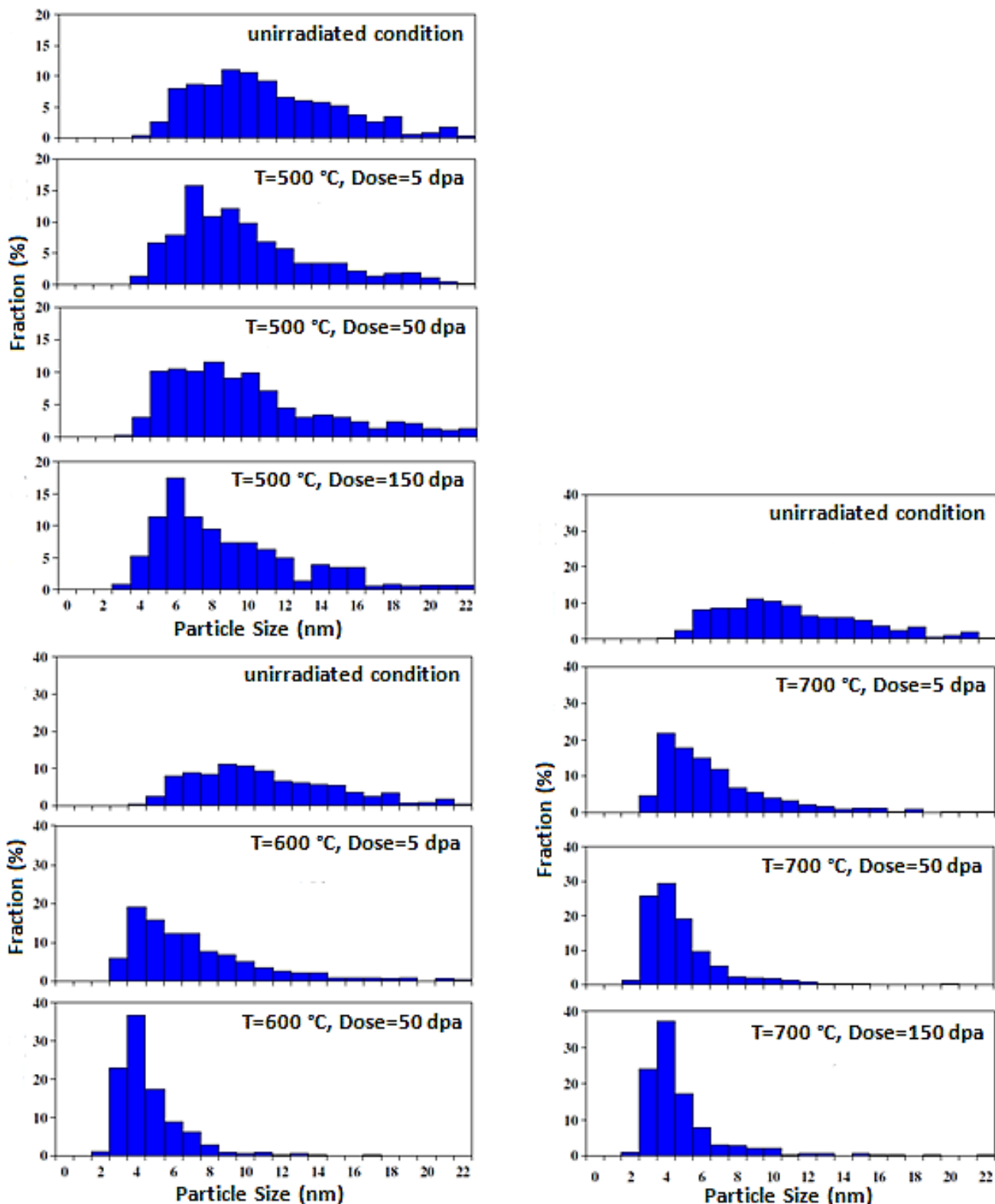


Рисунок 1.11 – Распределение частиц по размерам в стали 9Cr-ODS, облученной ионами Ni до различных повреждающих доз, для различных температур [33]

В работе [58] проводилась оценка стабильности наночастиц Y-Ti-O в ДУО стали Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,6Y₂O₃ методом просвечивающей электронной

микроскопии с одновременным (in situ) ионным облучением до 45 сна при температуре 500 °С. Облучение осуществлялось с помощью ионов Fe⁺ с энергией 150 кэВ.

Анализ микроструктуры материала в необлученном состоянии показал наличие множества включений, распределенных по зернам с плотностью более 10²² м⁻³. На Рисунке 1.12 представлено распределение включений по размеру в исходном состоянии ДУО стали Fe–18Cr–1W–0,3Ti–0,6Y₂O₃. Диаметр частиц лежит в диапазоне от нескольких нанометров до 50 нм; 80% всех частиц имеют размеры менее 10 нм. Явно выраженный пик функции распределения отвечает размеру ~ 3 нм.

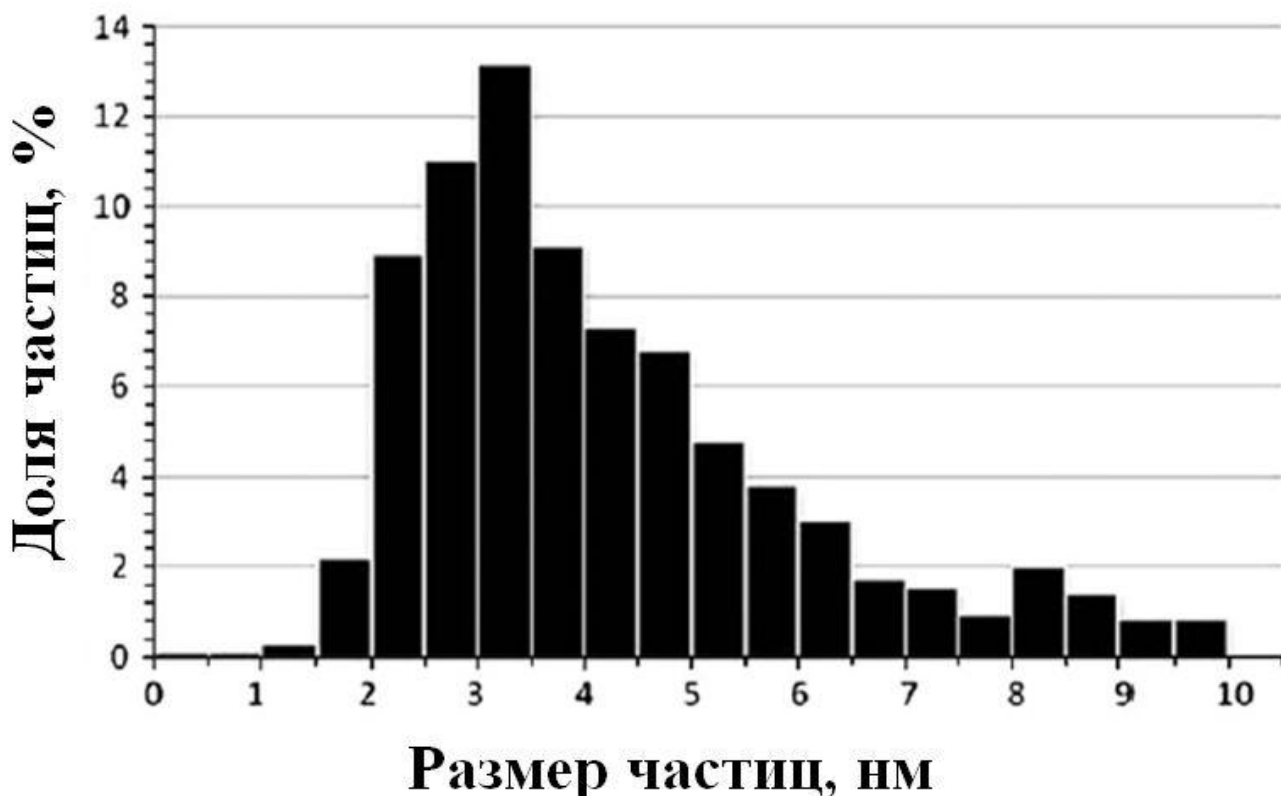


Рисунок 1.12 – Распределение включений по размеру в исходном состоянии ДУО стали Fe–18Cr–1W–0,3Ti–0,6Y₂O₃ [58]

На Рисунке 1.13 показана область с множественными нано кластерами и включения менее 4 нм. Выполненное сравнение исходного и облученного состояния материала до дозы 45 сна, указывает на то, что в облученном материале

по-прежнему присутствуют нановключения Y–Ti–O размером 4–6 нм, что указывает на стабильность (Y–Ti–O) нановключений при облучении до 45 сна при температуре 500 °С.

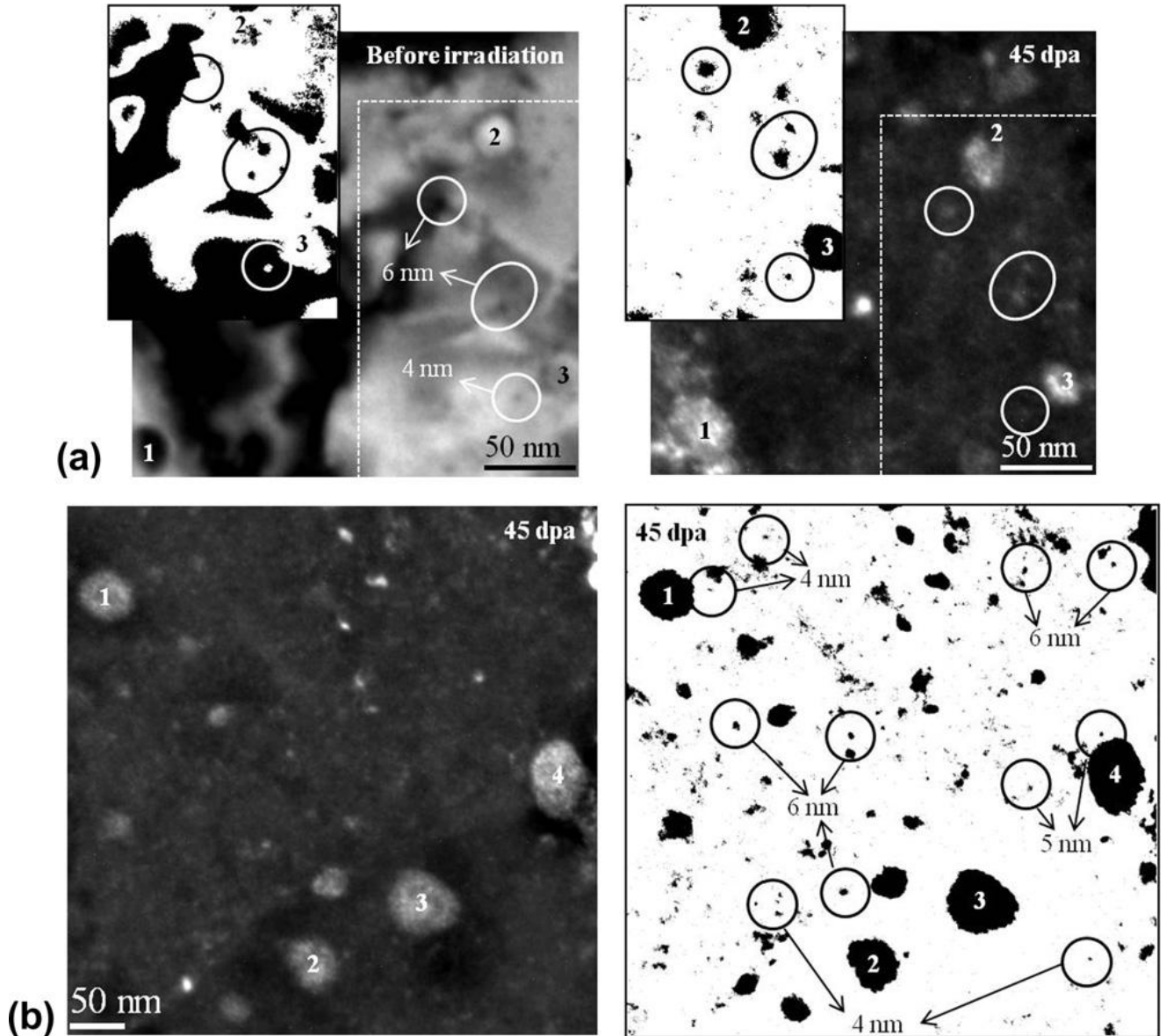


Рисунок 1.13 – Влияние воздействия облучения на сталь

Fe–18Cr–1W–0,3Ti–0,6Y₂O₃: а) светлопольное ПЭМ изображение исходного состояния и темнопольное ПЭМ изображение после облучения до 45 сна (слева сверху результат обработки изображения); б) темнопольное и обработанное ПЭМ изображение другой области после облучения до 45 сна [58]

В результате исследований было установлено, что поведение крупных оксидов под облучением в значительной степени зависит от их состава, размера и расположения в материале. Так, в работах [59, 60] методами просвечивающей электронной микроскопии после имитационного облучения стали Fe–18Cr–1W–0,3Ti–0,6Y₂O₃ ионами Ni с энергией 5 МэВ при 500 °С установлено, что мелкие частицы (Y–Ti–O) размером 10–15 нм не претерпели изменений, в то время как более крупные частицы (15–20 нм) исчезли при повреждающей дозе 150 сна. Таким образом, с увеличением повреждающей дозы (до 150 сна) при температуре облучения 500 °С происходит сужение диапазона размеров нановключений оксидов.

В ряде работ исследуются не только микроструктурные изменения, но и некоторые механические свойства. Исследование взаимосвязи ионного облучения и изменения механических характеристик (распухание, микротвердость) ДУО сталей выполнено в работе [60], где проводилось исследование двух высокохромистых ферритных сталей, упрочненных наночастицами Y₂O₃: 12 мас.% Cr–ODS (12Cr–0,13C–0,15Si–0,18V–2W–0,28Y–0,07O) и 18 мас.% Cr–ODS (18Cr–2,13W–3,84Al–0,59Ti–0,07O–0,025Y–0,045Ta). Распухание оценивалось путем измерения относительного изменения объема образцов до и после облучения. Измерение микротвердости осуществлялось по Виккерсу с использованием нагрузки 100 г в течение 15 с на облучаемой поверхности образцов. Было проведено облучение образцов указанных сталей тройным пучком: ионы Si⁴⁺ с энергией 21 МэВ до флюенса $3,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, ионы He⁺ с энергией 2,2 МэВ до флюенса $1,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и ионы H⁺ с энергией 3 МэВ до флюенса $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. На Рисунке 1.14 представлены результаты расчетов повреждающей дозы и потерь энергии ионов по глубине образца. Максимальная повреждающая доза составила 2 сна.

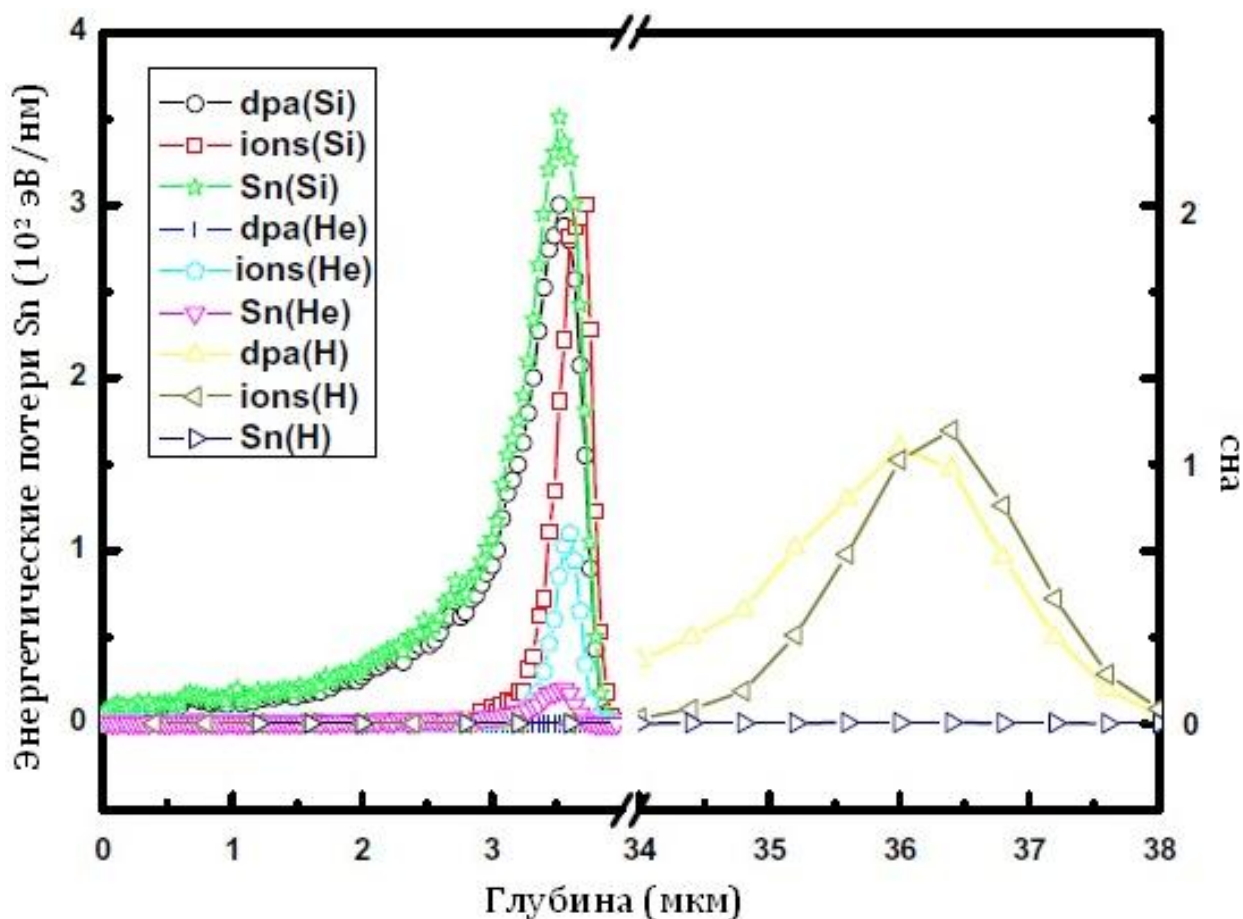


Рисунок 1.14 – Повреждающая доза и потери энергии при облучении образцов сталей 12Cr ODS и 18Cr ODS различными пучками ионов (расчет в программном пакете SRIM 2006) [60]

В результате исследований было установлено, что, облучение высокохромистых сталей 12Cr ODS и 18Cr ODS двойными и тройными пучками ионов приводит к упрочнению материалов (Рисунок 1.15). Также было показано, что облучение ионами He и H, имитирующими наработку этих элементов при реакторном облучении, приводит к распуханию ДУО сталей (Рисунок 1.15). При этом в стали, содержащей большее количество Cr, эффект распухания выражен значительно сильнее. При одновременном облучении сталей пучками H, He и Si увеличение микротвердости и распухание материала заметно сильнее, чем при облучении только ионами H и/или He. Авторы предполагают, что это связано с образованием большого количества дефектов в каскадах при облучении Si, и как следствие более сильным торможением дислокаций.

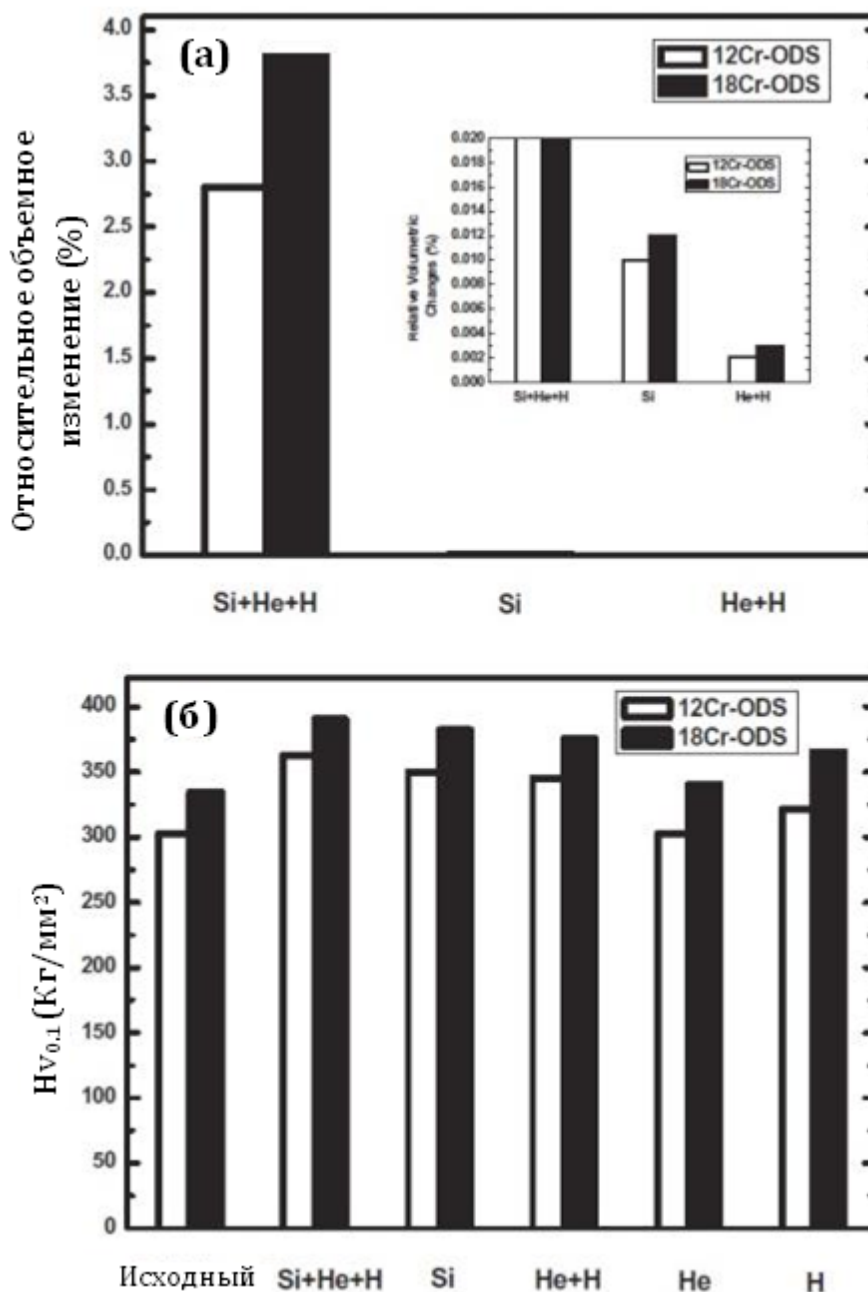


Рисунок 1.15 – Распухание (а) и микротвердость по Виккерсу (б) в сталях 12Cr ODS и 18Cr ODS под облучением ионами Si, He и H в различных комбинациях [60]

В работе [61] проводилось исследование механических свойств и микроструктурных особенностей облученных ДУО сталей 316-ODS (16,2Cr–13,6Ni–0,35Y₂O₃ мас.%), F82H-ODS (8,0Cr–2,0W–0,31Y–0,2O мас.%) и High Cr-ODS (16,0Cr–4,0Al–0,35Y₂O₃ мас.%). Облучение проводилось ионами Fe³⁺ с энергией 10,5 МэВ до повреждающей дозы 20 сна. Скорость набора дозы

$1,1 \cdot 10^{-3}$ сна/с. Температура облучения 250 и 380 °С. Были проведены исследования микроструктуры образцов исследуемых сталей до и после облучения при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Изображение поперечного среза образца по глубине пробега ионов (Рисунок 1.16) показывает, что в поврежденном слое (глубиной до 2,5 мкм) увеличивается плотность дислокаций. Пик повреждений находится на глубине 2 мкм. На глубине до 0,6 мкм наблюдаются дислокационные петли. Авторы предполагают, что основной причиной радиационного упрочнения является формирование кластеров дефектов и дислокаций. Кроме того, микроструктурные исследования области облученных образцов (на глубине 2 мкм) показали, что облучение приводит к незначительному растворению оксидных частиц, несколько отличающемуся для трех тестируемых сталей (Рисунок 1.17, Таблица 1.5).

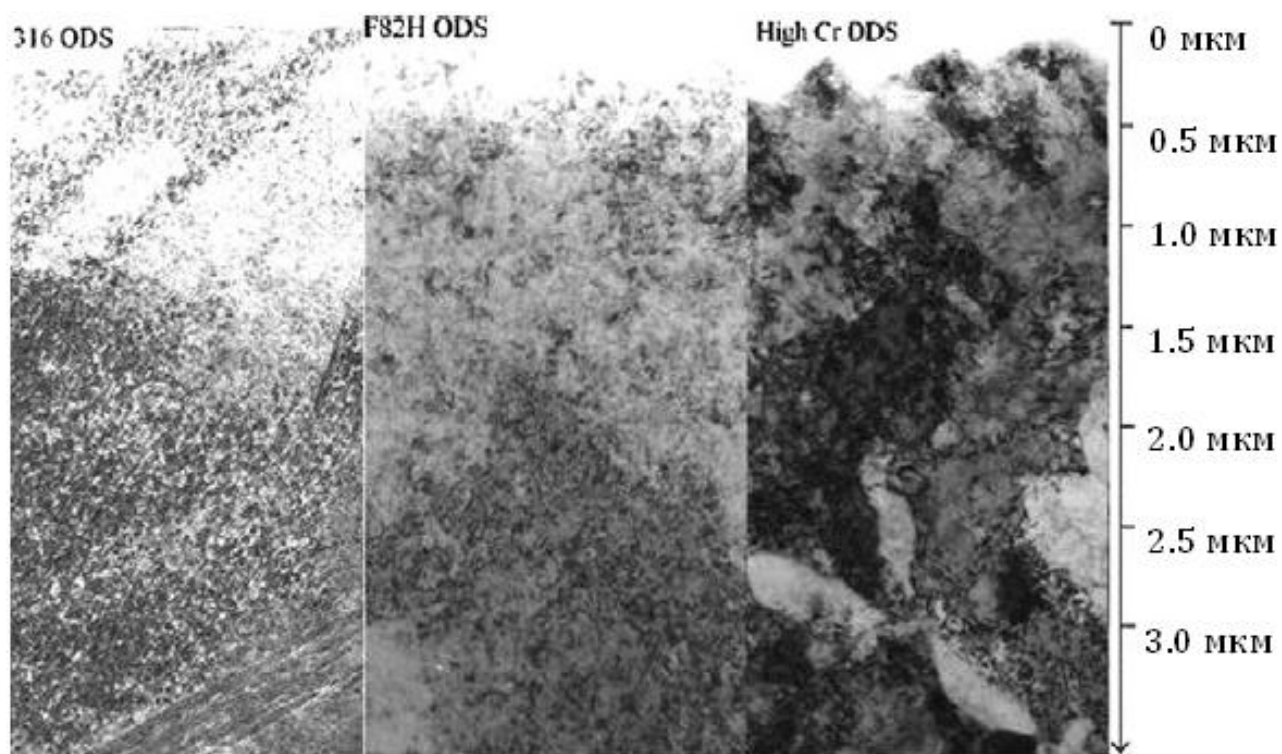


Рисунок 1.16 – ПЭМ изображение поперечного сечения образцов ДУО сталей после облучения ионами железа с энергией 10,5 МэВ до дозы 20 сна при температуре 380 °С (ось с правой стороны рисунков отвечает расстоянию от облучаемой поверхности) [61]

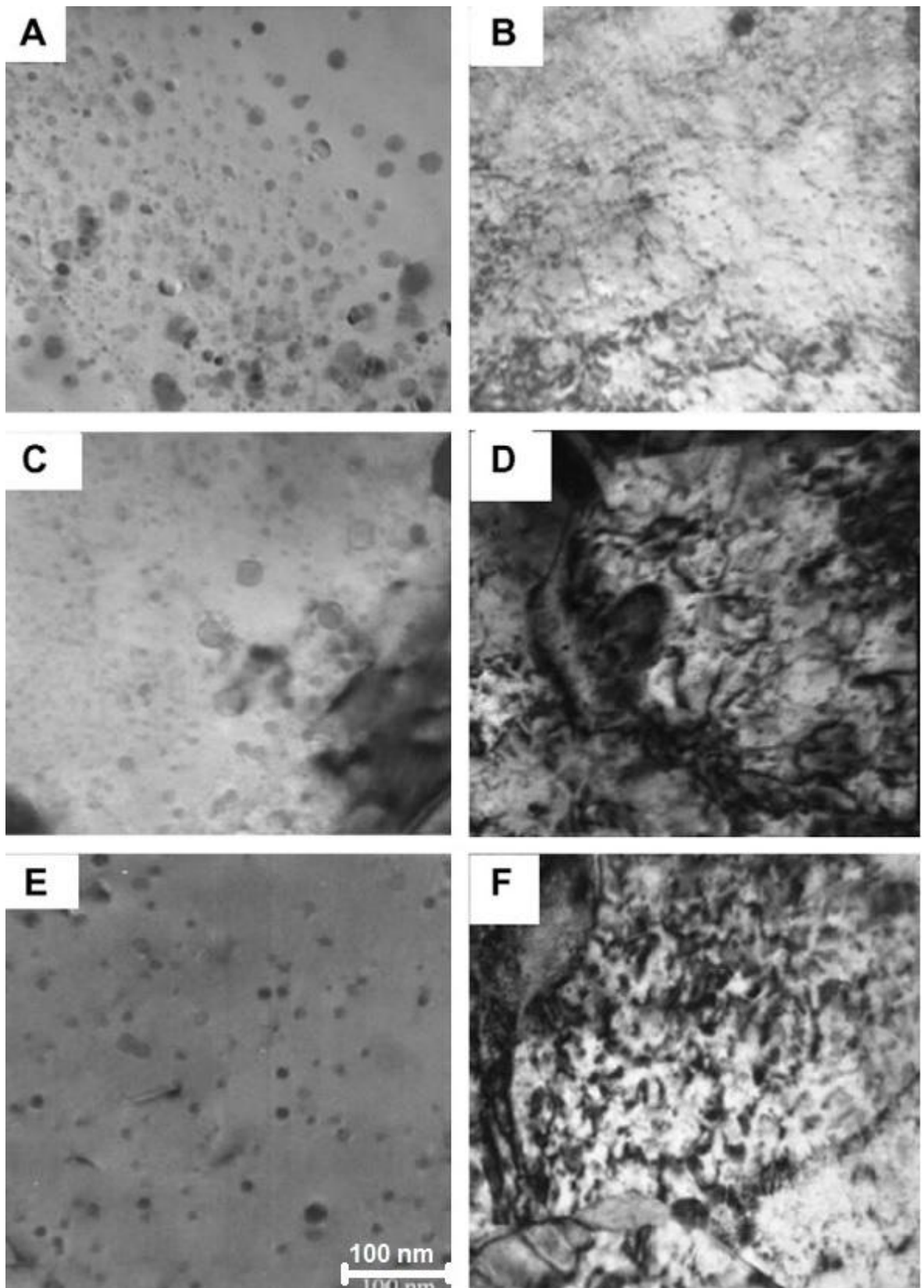


Рисунок 1.17 – Изображения оксидных частиц до и после облучения ионами Fe с энергией 10,5 МэВ до дозы 20 сна при температуре 380 °С: сталь 316–ODS до (A) и после облучения (B), сталь F82H–ODS до (C) и после облучения (D), сталь High Cr–ODS до (E) и после облучения (F) [61]

Таблица 1.5 – Размеры и объемная плотность оксидных частиц до и после облучения ионами железа до дозы 20 сна при 380 °С [61]

Материалы	До облучения		20 сна, 380 °С	
	Средний размер, нм	Объемная плотность, м ⁻³	Средний размер, нм	Объемная плотность, м ⁻³
316–ODS	8,7	$2,7 \cdot 10^{21}$	7,1	$1,0 \cdot 10^{21}$
F82H–ODS	5,8	$2,0 \cdot 10^{22}$	5,0	$1,9 \cdot 10^{22}$
Higth Cr–ODS	5,3	$2,5 \cdot 10^{22}$	–	–

Таким образом, имитационные эксперименты с помощью пучков тяжелых ионов позволяют исследовать микроструктурные изменения (вплоть до наномасштабов), в том числе локальные изменения химического состава материала, инициированные каскадообразующим облучением). Для этого облученные ионами образцы исследуются тонкими методами анализа: просвечивающей электронной микроскопией и атомно-зондовой томографией. Атомно-зондовая томография позволяет обнаружить начальные стадии потери неоднородности твердого раствора под облучением, что может быть использовано для исследований природы радиационного повреждения перспективных наноструктурных сталей.

Целью данной работы являлось исследование эволюции наномасштабного состояния дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием ионов Fe для различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна), и сравнение полученных результатов, с данными нейтронного облучения; исследование атомномасштабных изменений в высокохромистых сталях 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана после облучения высокоэнергетичными ионами Ti.

Для решения поставленной цели решены следующие задачи:

- Разработана методика облучения образцов-игл тяжелыми ионами и их последующего исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии.

- Проведены исследования исходного состояния дисперсно-упрочненных оксидами сталей ODS Eurofer и высокохромистых сталей 13,5%Cr-ODS с различным содержанием титана (0–0,3 мас.%).
- Проведены атомно-зондовые исследования изменений наномасштабного состояния дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием ионов Fe с энергией 75 кэВ/заряд для различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна) при комнатной температуре. Проведено сравнение полученных результатов, с данными нейтронного облучения стали ODS Eurofer на реакторе БОР-60 до дозы 32 сна.
- Проведены исследования атомномасштабных изменений в стали ODS Eurofer и высокохромистых сталях 13,5%Cr-ODS с различным содержанием титана после облучения высокоэнергетичными (101 кэВ/нуклон) ионами Fe и Ti до доз 1–3 сна при различной температуре.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемые материалы

В рамках Европейской программы создания перспективных термоядерных реакторов разрабатывается сталь ODS Eurofer (9%–CrWVTa) [1, 23, 62]. Сталь ODS Eurofer относится к классу малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей. Произведенная на Plansee сталь ODS Eurofer первого поколения, содержащая 0,5 мас.% Y_2O_3 , была изготовлена посредством механического сплавления базовой стали Eurofer 97, распыленной в инертной атмосфере, с 0,5 мас.% порошка оксида иттрия [1]. Для снижения уровня кислорода весь процесс проводился в инертной атмосфере аргона. На следующем этапе получившийся порошок спекался при давлении 100 МПа при температуре 1150 °С методом горячего изостатического прессования. Для образования ярко выраженной ферритно-мартенситной структуры материал подвергался отжигу при 980 °С в течение 30 мин и последующему отпуску при 760 °С в течение 2 ч. Заявленный состав представлен в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Заявленный состав стали ODS Eurofer, ат.%

Химический элемент	C	Si	Mn	Cr	N	V	W	Ta	Y	O
Концентрация, ат.%	0,51	0,16	0,38	9,65	0,03	0,21	0,33	0,27	0,25	0,37

Сталь ODS Eurofer первого поколения была изучена в ряде исследовательских программ [47, 48, 63]. Согласно исследованиям методами просвечивающей электронной микроскопии в стали ODS Eurofer присутствует большое число ($\sim 10^{21}$ – 10^{22} м⁻³) частично когерентных с матрицей Y_2O_3 частиц со средними размерами 10–12 нм, окружённых атомами V и Cr толщиной 1–1,5 нм (Рисунок 2.1), которые формируются непосредственно после горячего изостатического прессования этого материала [1, 10, 64].

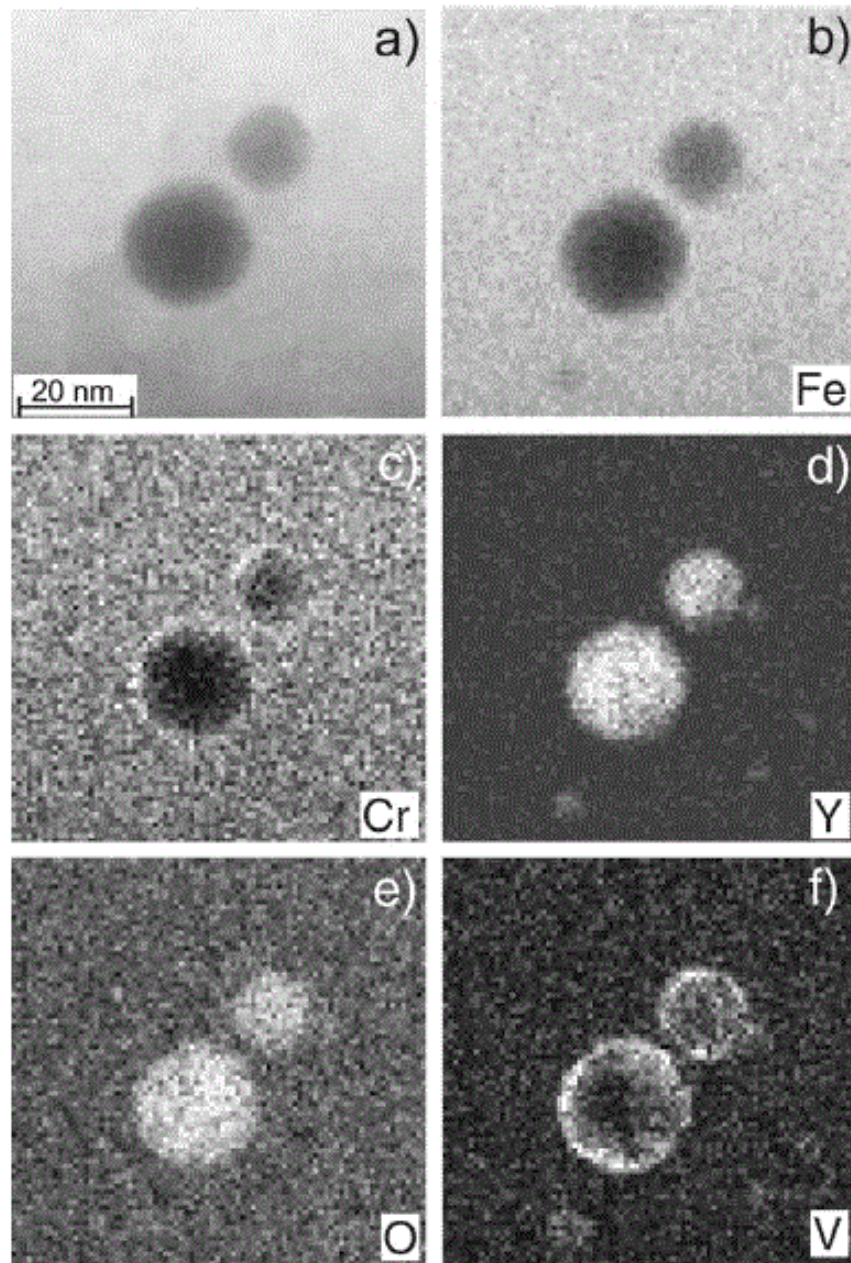


Рисунок 2.1 – ПЭМ исследования стали ODS Eurofer. Представлены элементные карты двух ДУО частиц [10]

Выполненные исследования исходного состояния этого материала методом атомно-зондовой томографии выявили наличие большого числа $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$ сверхмелких наноразмерных (1–4 нм) кластеров (Рисунок 2.2), обогащенных не только Y и O, но V и N [52, 65]. Полученные данные указывают на важную роль ванадия в процессах формирования нанокластеров оксидов. Аналогичная роль ванадия ранее была выявлена при формировании карбонитридных кластеров в ферритно-мартенситной стали ЭК–181 [66, 67].

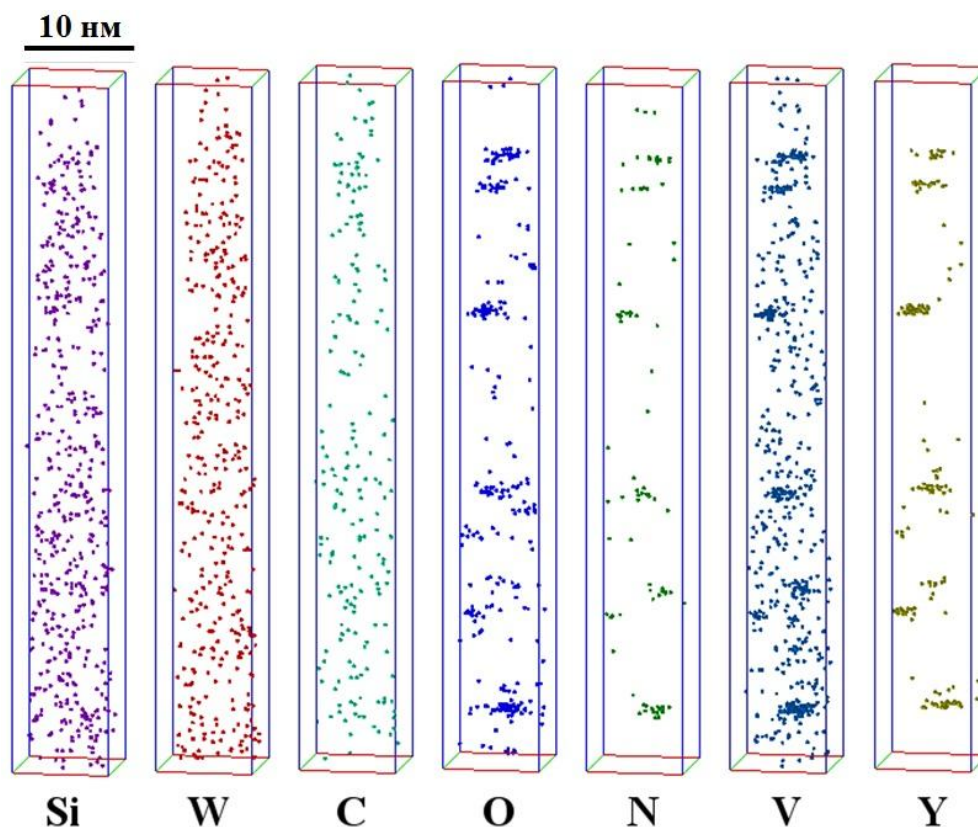


Рисунок 2.2 – Атомная карта распределения химических элементов в необлученной стали ODS Eurofer [52]

В рамках международного проекта ARBOR-1 образцы стали ODS Eurofer первого поколения облучались в реакторе на быстрых нейтронах БОР-60 до дозы 32 сна при температуре 330 °С [47]. Атомно-зондовые исследования облученных образцов (Рисунок 2.3), обнаружили существенное изменение состава нанокластеров под облучением [51]. Кроме этого наблюдалось увеличение количества кластеров после облучения. Полученные данные продемонстрировали существенные изменения в облученном до дозы 32 сна состоянии, но, в тоже время, не позволили проанализировать кинетику радиационно-индуцированных изменений наноструктуры. В настоящей работе представлены результаты томографических атомно-зондовых исследований кинетики наномасштабных изменений в стали ODS Eurofer при облучении образцов ионами железа в диапазоне доз радиационного повреждения до 32 сна. Проводится сравнение наномасштабных изменений после облучения до дозы 32 сна при нейтронном и ионном облучении.

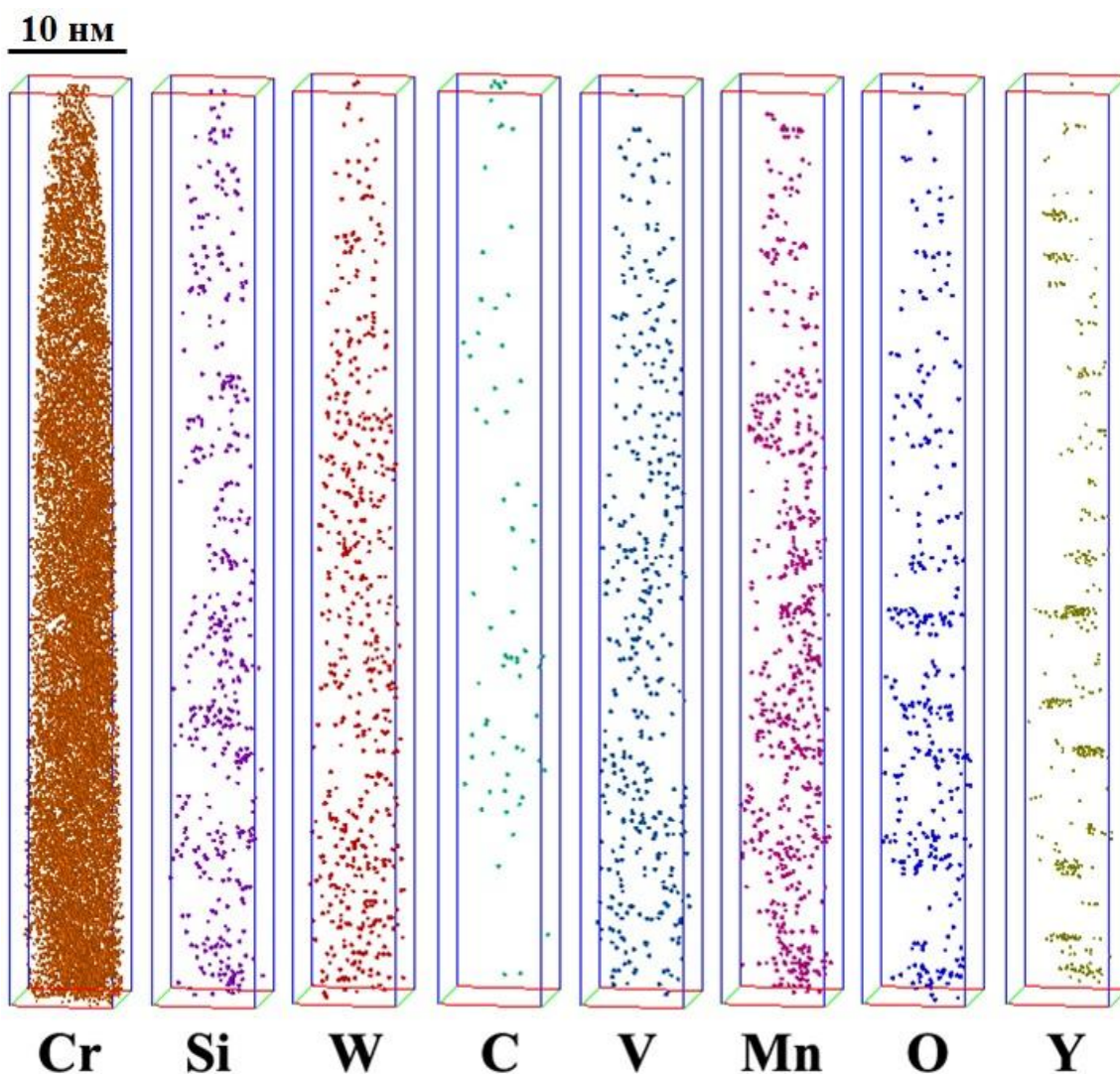


Рисунок 2.3 – Атомная карта распределения химических элементов в стали ODS Eurofer, облученной нейтронами при 330°C до 32 сна [51]

Исследования коррозионной стойкости разрабатываемых дисперсно-упрочненных сталей показывают недостаточную коррозионную стойкость сталей с содержанием хрома 9–12% [68]. Этот эффект обусловлен сегрегацией хрома на различных особенностях структуры, содержащихся в значительном количестве в этих материалах, и, соответственно, обеднением матрицы материала по этому элементу. При облучении наблюдается распад твердого раствора с образованием областей с повышенной и пониженной концентрацией хрома [11]. Эти эффекты обусловили новую тенденцию в разработке дисперсно-упрочненных оксидами сталей, а именно повышение содержания хрома в исходном состоянии до 13% и выше [11, 59]. Кроме того внимание разработчиков направлено на исследование

ДУО сталей с различными системами легирования. Для получения большого числа равномерно распределенных по объему наноразмерных включений, а также повышения прочностных характеристик и микроструктуры ДУО сталей, помимо ванадия, который добавлялся в сталь ODS Eurofer, активно применяется легирование Ti [2, 69].

В Институте Технологий Карлсруэ методами порошковой металлургии были разработаны модельные высокохромистые ДУО стали (13,5%Cr–ODS) с различным содержанием титана [70]. Порошок исходной матрицы Fe–13,5%Cr–2%W (в мас.%) смешивался с порошком 0,3 мас.% Y₂O₃, с добавлением различного количества порошка Ti (0; 0,2; 0,3; 0,4 мас.%). Заявленный состав сталей представлен в Таблице 2.2. Механическое легирование порошков проходило в атриторной мельнице фирмы ZOZ в атмосфере H₂. Измельченные порошки засыпались в стальную капсулу, затем проводилась дегазация в течение 4 ч в вакууме при температуре 400 °С. После дегазации, опрессовки и электронно-лучевой сварки крышки стальной капсулы, была проведена процедура компактирования. Для стали 13,5%Cr–ODS не содержащей Ti проводилось горячее изостатическое прессование (HIP) при давлении 100 МПа и температуре 1100 °С. Для сталей, легированных титаном, компактирование проводилось путем горячей экструзии при температуре 1100 °С. Дополнительных температурных и механических обработок не проводилось.

Таблица 2.2 – Химический состав сталей 13,5%Cr–ODS, дисперсно-упроченных оксидами иттрия, в мас.%

№ сплава	Fe	Cr	W	Ti	Y ₂ O ₃
1	84,2	13,5	2	0	0,3
2	84,0	13,5	2	0,2	0,3
3	83,9	13,5	2	0,3	0,3
4	83,8	13,5	2	0,4	0,3

Проведенные ранее ПЭМ исследования [70, 71] данных сплавов показали, что в материалах содержатся оксидные частицы Y–Ti–O размеры которых преимущественно менее 20 нм, а также небольшое количество частиц с размерами до 100 нм. При этом в сплаве с содержанием 0,3 мас.% Ti обнаружено наибольшее количество оксидных частиц (Рисунок 2.4) с наименьшим размером (средний размер ~ 6 нм, плотность числа $\sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$) [71]. В настоящей работе проведено исследование наноструктуры высокохромистых ДУО сталей с различным содержанием титана в исходном состоянии, а также после облучения тяжелыми ионами до дозы $\sim 1\text{--}3$ сна.

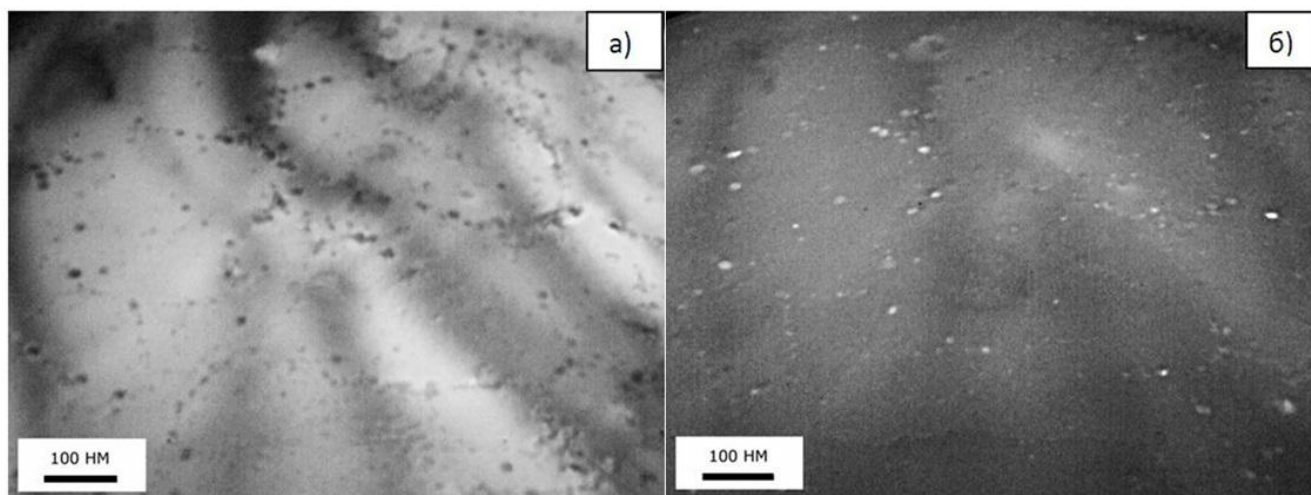


Рисунок 2.4 – Характерное ПЭМ изображение стали 13,5%Cr–ODS с 0,3% Ti:
а) светлопольное и б) темнопольное [71]

2.2 Описание линейного ускорителя и параметров облучения

Имитационные эксперименты по облучению ДУО сталей тяжелыми ионами проводились на линейном ускорителе с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой (ПОКФ) ТИПр-1 (ИТЭФ) [72, 73]. Принципиальная схема установки линейного ускорителя ТИПр-1 изображена на Рисунке 2.5, его внешний вид показан на Рисунке 2.6. Ускоритель состоит из:

- 1) инжектора, который включает в себя вакуумно-дуговой источник ионов металлов (ВДИИМ);

- 2) канала согласования пучка с ускоряющей структурой (две электростатические линзы);
- 3) ускоряющей структуры с ПОКФ, работающей на частоте 27,7 МГц, обеспечивающей ускорение пучка тяжелых ионов при низких начальных скоростях;
- 4) канала вывода пучка, состоящего из трех квадрупольных линз с максимальным градиентом магнитного поля 12 Тл/м, камеры наблюдения пучка и мишенной камеры, разработанной для экспериментов на пучках ионов с высокими энергиями

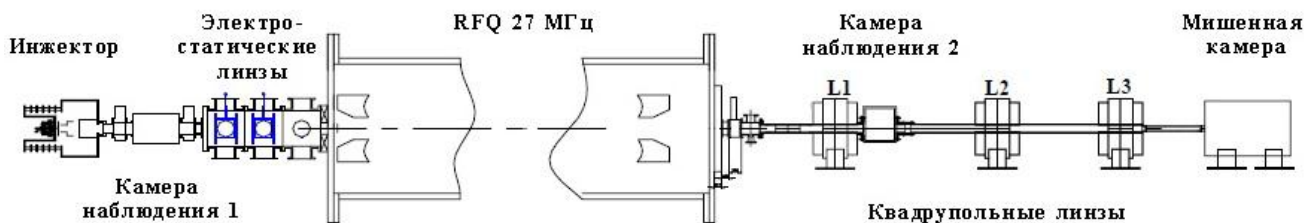


Рисунок 2.5 – Схема линейного ускорителя ТИПр-1

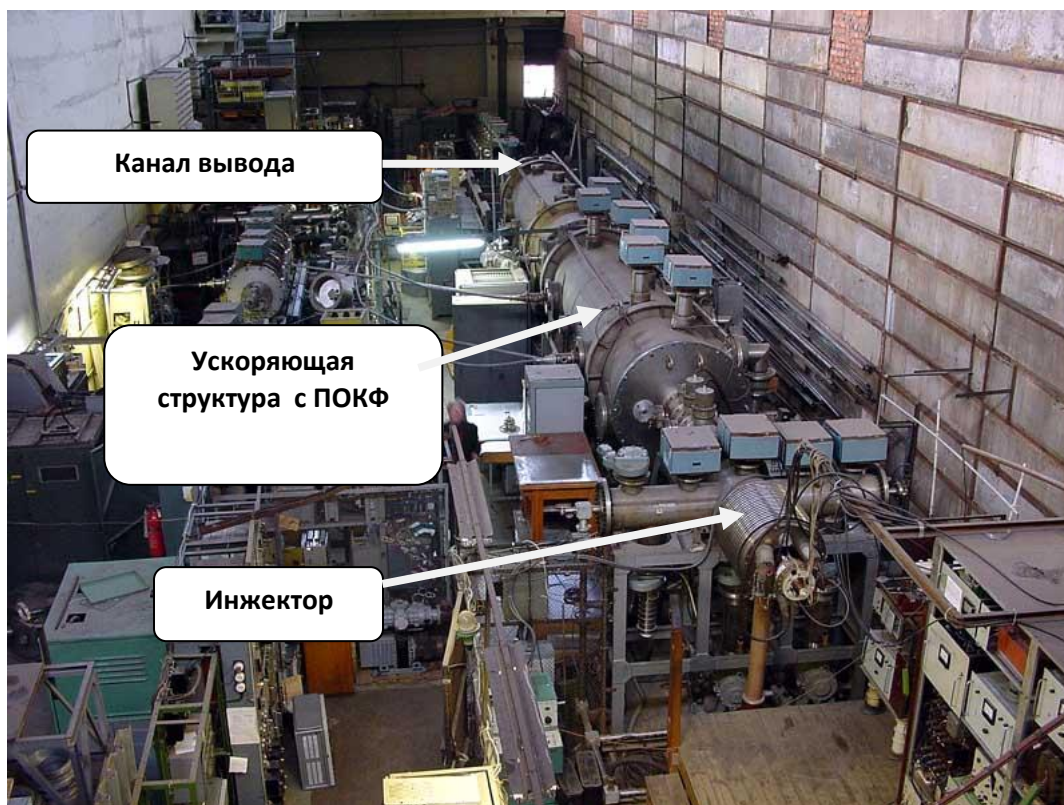


Рисунок 2.6 – Линейный ускоритель тяжелых ионов с ПОКФ ТИПр-1

Облучение образцов производится как в режиме низких энергий (75 кэВ/Z, где Z – зарядность ионов), для чего используется пучок на выходе инжектора ионов, так и в режиме высоких энергий (101 кэВ/нуклон) на пучках, ускоренных в ускорителе ТИПр-1 с ПОКФ. Плотность пучка на мишени составляет 3–6 мА/см². Облучение импульсное, с длиной импульса 450 мкс и частотой повторения 0,25 Гц. Давление при проведении облучения не более $2 \cdot 10^{-6}$ мбар. Устройство мишени позволяет нагревать образцы при проведении сеансов облучения, вплоть до 500 °С.

При использовании ионов низких энергий, облучаются образцы для томографической атомно-зондовой микроскопии, которые представляют из себя иглу с радиусом закругления кончика 10–50 нм и конусностью менее 10°. Сборка с образцами устанавливается в камеру наблюдений 1 на выходе инжектора ускорителя (Рисунок 2.5). Это позволяет облучать образцы низкоэнергетичными ионами железа с энергией 75 кэВ/Z, где Z – зарядность ионов. Соотношение зарядностей в пучке ионов железа на инжекторе: Fe⁺ (25%), Fe⁺² (68%), Fe⁺³ (7%), что соответствует энергиям: 75 кэВ, 150 кэВ и 225 кэВ, соответственно.

Расчет повреждающей дозы (в величинах сна) при облучении материалов ионами проводился в программном пакете SRIM с учетом следующих рекомендаций [74]:

1. после запуска SRIM выбрать режим “Ion Distribution and Quick Calculation of Damage”, в котором расчеты ведутся согласно модели Кинчина-Пиза [55];
2. выбрать рекомендованную международным стандартом пороговую энергию смещения E_d (см. [54]). Для железа и сплавов на основе железа это значение составляет 40 эВ;
3. выбрать значение lattice binding energy равным нулю;
4. используя полученные значения энергии повреждений $T_{dam}(E_{PKA})$ (расходуемой на упругие соударения), рассчитать число смещений согласно выражению: $\nu_{NRT} = 0.8T_{dam}(E_{PKA})/2E_d$ [55].

Указанный пакет позволяет быстро оценить повреждающую дозу как для тяжелых, так и для легких ионов.

Результаты моделирования пробегов ионов железа с энергией 75 кэВ/Z в программном пакете SRIM представлены на Рисунке 2.7. Показаны профили повреждений и количество внедренных ионов при облучении до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Максимальные повреждения составляют ~ 2 сна, и образуются на глубине ~ 25 нм, что соответствует области, исследуемой в оптическом томографическом атомном зонде. На Рисунке 2.8 показана схема облучения образцов для атомно-зондовой томографии низкоэнергетичным пучком ионов железа. Зелёным пунктиром обозначена область наибольших радиационных повреждений и внедренных ионов, красным цветом обозначена область, которая может быть изучена при помощи томографической атомно-зондовой микроскопии.

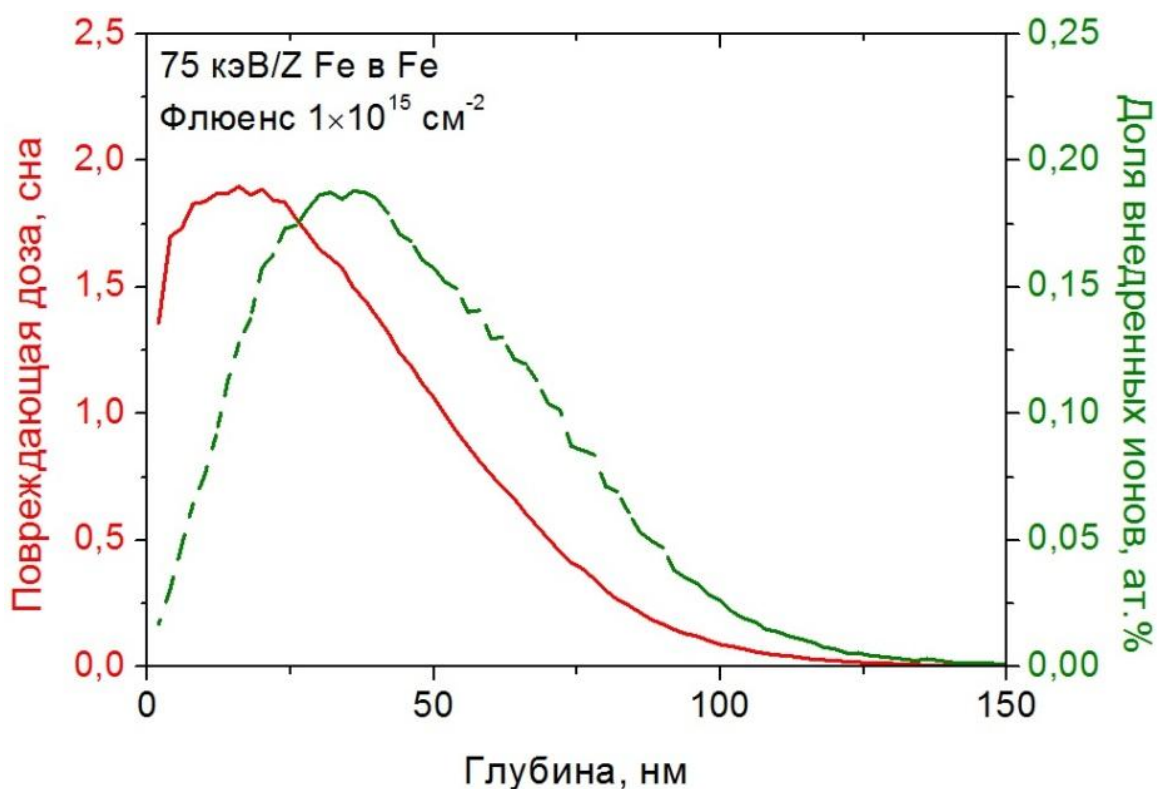


Рисунок 2.7 – Результаты моделирования программным пакетом SRIM пробега ионов Fe с энергией 75 кэВ/Z (Z – зарядность ионов) в железе: представлены профили повреждений и распределения внедренных ионов

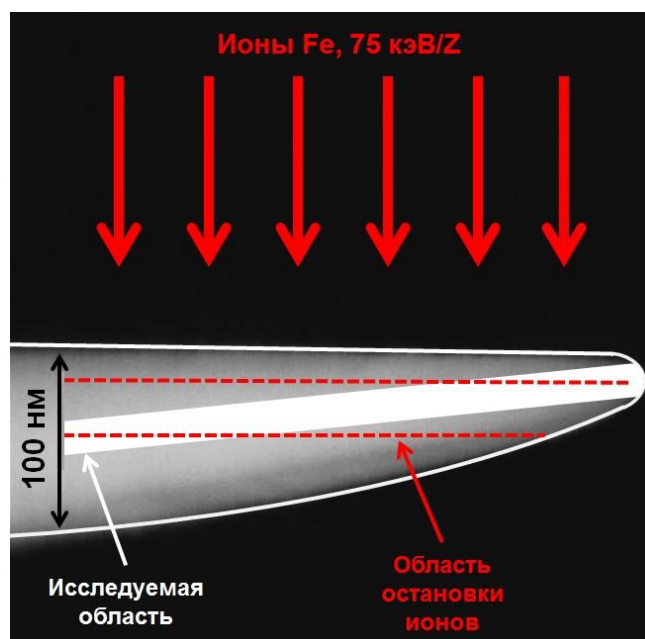


Рисунок 2.8 – Схема эксперимента по облучению образца для томографических атомно-зондовых исследований низкоэнергетичными ионами железа

При использовании высокоэнергетичных ионов (101 кэВ/нуклон) облучаются образцы в виде дисков диаметром 3 мм, с заранее подготовленной поверхностью. В последующем из облученных дисков, методом сфокусированного ионного пучка, вырезаются с заданной глубины иглы для исследования на атомном зонде (см. п. 2.3). Сборка устанавливается в мишенную камеру в конце канале вывода пучка (Рисунок 2.5). В случае использования ионов титана и железа, пучок состоит из ионов второй зарядности с энергией 4,8 МэВ и 5,6 МэВ соответственно. Схема облучения дисков представлена на Рисунке 2.9.

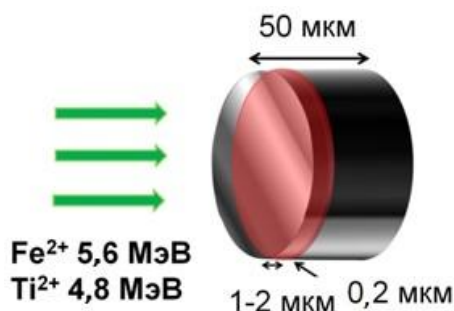


Рисунок 2.9 – Схема облучения ионами железа (5,6 МэВ) и титана (4,8 МэВ) образцов в виде диска диаметром 3 мм

Результаты расчетов с использованием программного пакета SRIM представлены на Рисунках 2.10 и 2.11. Показаны профили повреждений и количество внедренных ионов при облучении железа ионами Fe и Ti при флюенсе $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В случае использования пучков ионов Fe с энергией 5,6 МэВ максимальные повреждения образуются на глубине $\sim 1,4$ мкм, а в случае ионов Ti с энергией 4,8 МэВ максимальные повреждения образуются на глубине $\sim 1,2$ мкм. При флюенсе $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ максимальная доза повреждения составляет ~ 1 сна (1 сна для ионов Fe и 0,84 сна для ионов Ti).

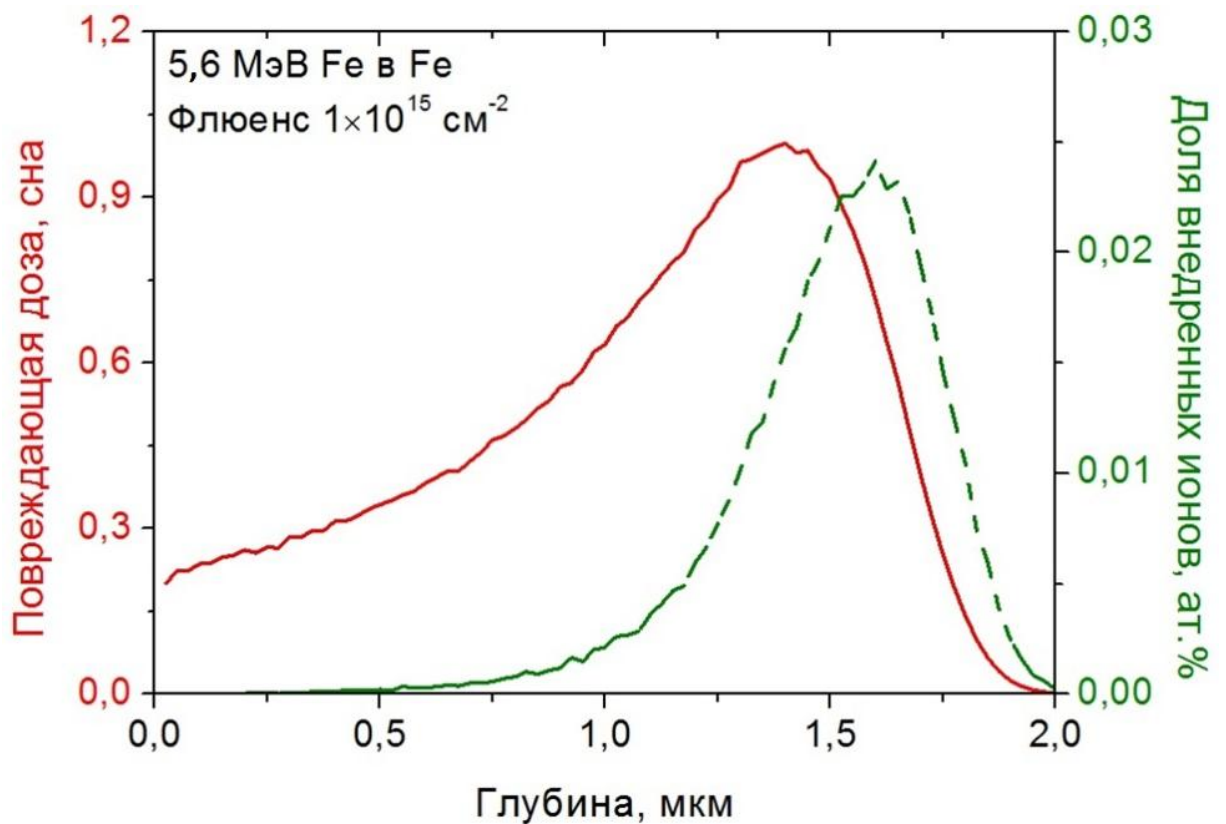


Рисунок 2.10 – Результаты моделирования программным пакетом SRIM пробега ионов Fe с энергией 5,6 МэВ в железе: представлены профили повреждений и распределения внедренных ионов

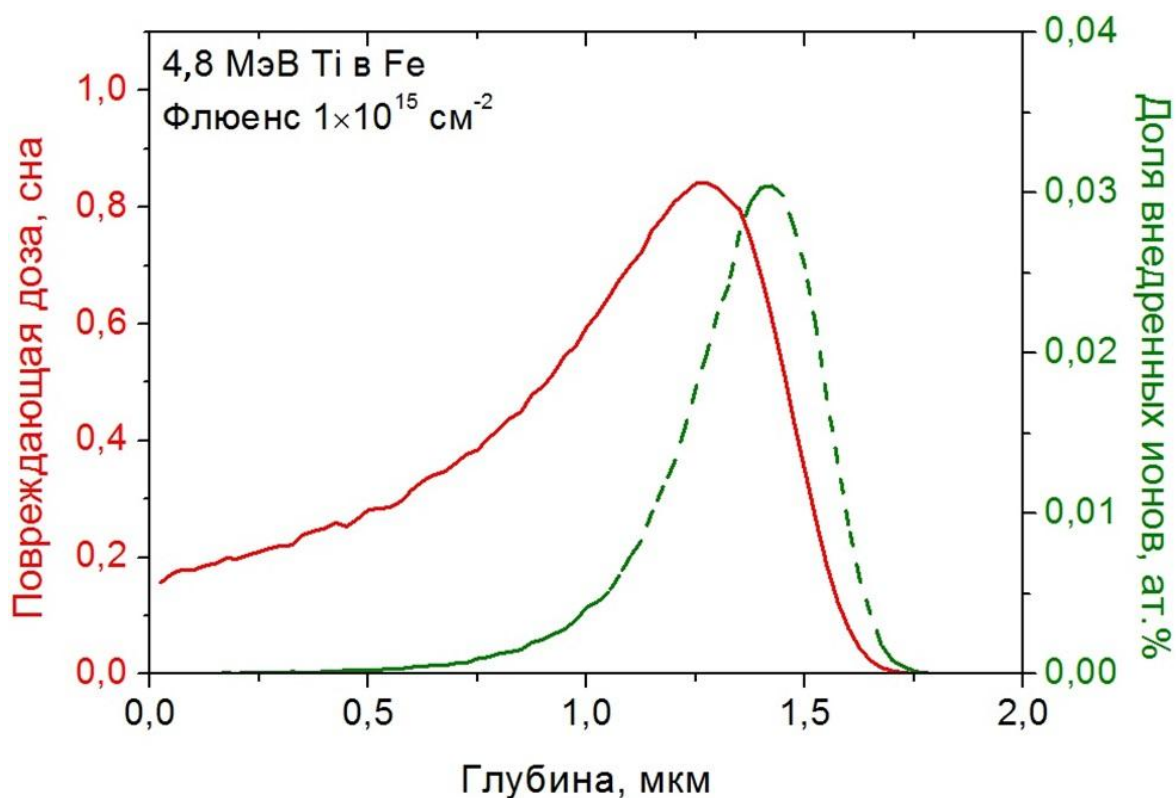


Рисунок 2.11 – Результаты моделирования программным пакетом SRIM пробега ионов Ti с энергией 4,8 МэВ в железе: представлены профили повреждений и распределения внедренных ионов

2.3 Приготовление образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии

На форму образцов для томографических исследований накладываются жесткие условия, а именно образец должен иметь форму иглы с радиусом закругления окончания образца 15–50 нм и угол раствора конуса образца не должен превышать 10° . Это связано с ухудшением разрешения при больших радиусах кривизны, а также сильной зависимостью объема полученных данных от конусности образца. Поэтому их подготовка является одним из важнейших этапов исследования.

Приготовление образцов проводится в несколько этапов. Первоначально из массивного образца методом электроэрозионной резки в воде нарезаются заготовки в виде дисков диаметром 3 мм или штапиков длиной 12–25 мм с квадратным сечением (сторона квадрата 300–500 мкм). Процесс проводился в

воде, что позволяет избежать нагрева и загрязнения материала. Глубина модифицированного, в процессе резки, слоя материала не превышает 10 мкм от поверхности образца.

В дальнейшем из подготовленных заготовок изготавливались образцы-иглы при помощи двух различных методик, в зависимости от энергии ионов, используемых при проведении имитационных экспериментов. При проведении сеансов облучения низкоэнергетичными ионами облучаются образцы-иглы для атомно-зондовой томографии, которые изготавливаются методом электрохимического травления в электролите. В случае использования высокоэнергетичных ионов облучаются диски диаметром 3 мм с отполированной поверхностью. В последующем из облученных дисков, методом сфокусированного ионного пучка, вырезаются с заданной глубины иглы для исследования на атомном зонде.

2.3.1 Метод электрохимического травления

Подготовка образцов для проведения облучения низкоэнергетичными ионами осуществляется методом электрохимического травления. Предварительное утонение образцов производится методом электрохимического травления в объеме электролита. Утонение проводится в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный бюкс с электродом из платины или нихрома, при напряжениях 10–20 В (Рисунок 2.12). Характерные радиусы полученных игл варьируются от 0,5 до 50 мкм.

Для получения окончательной формы образца, удовлетворяющей требованиям проведения томографических атомно-зондовых исследований (радиус кончика 10–50 нм, конусность не более 10°), проводится травление в капле электролита, где образец – это один электрод, а другой электрод – это петля из никель-хромовой проволоки диаметром примерно 2 мм (Рисунок 2.13). Наиболее интенсивное травление происходит на границе «электролит-воздух». Эта процедура позволяет придать вершине иглы желаемую форму путем изменения времени полирования или скорости продвижения иглы через каплю.

Процесс контролируется через оптический микроскоп с 200-кратным увеличением. Для итогового контроля формы образца используется просвечивающий электронный микроскоп. Изображение характерной формы образца для атомно-зондовых исследований представлено на Рисунке 2.14.

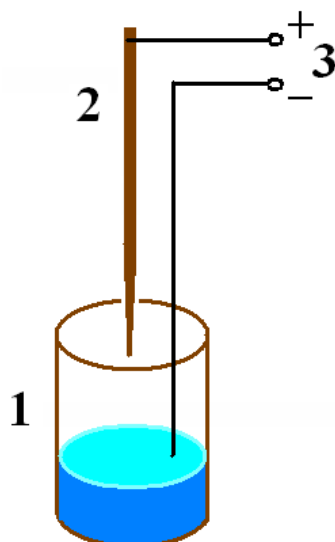


Рисунок 2.12 – Схема электрохимической полировки в объеме электролита: 1 – стеклянный бюкс, наполненный электролитом; 2 – образец; 3 – электрод, на который подается постоянное напряжение

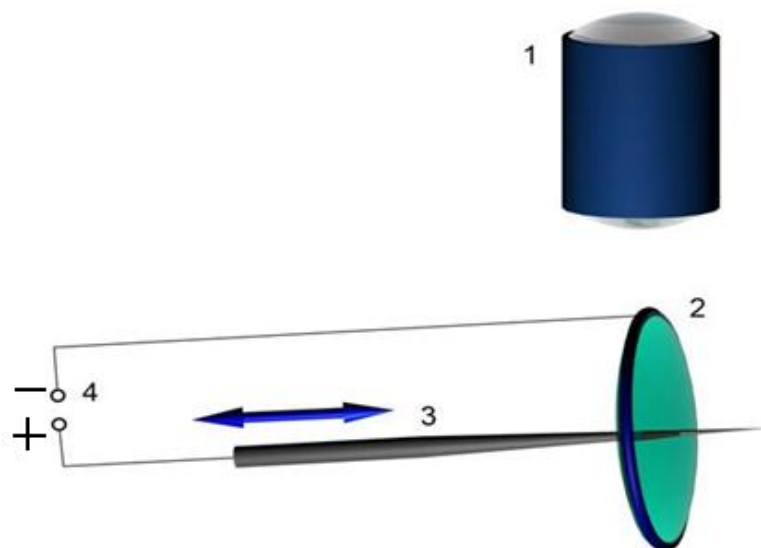


Рисунок 2.13 – Схема электрохимической полировки в капле: 1– оптический микроскоп; 2 – капля электролита в петле; 3 – образец; 4 – прибор для подачи переменного напряжения

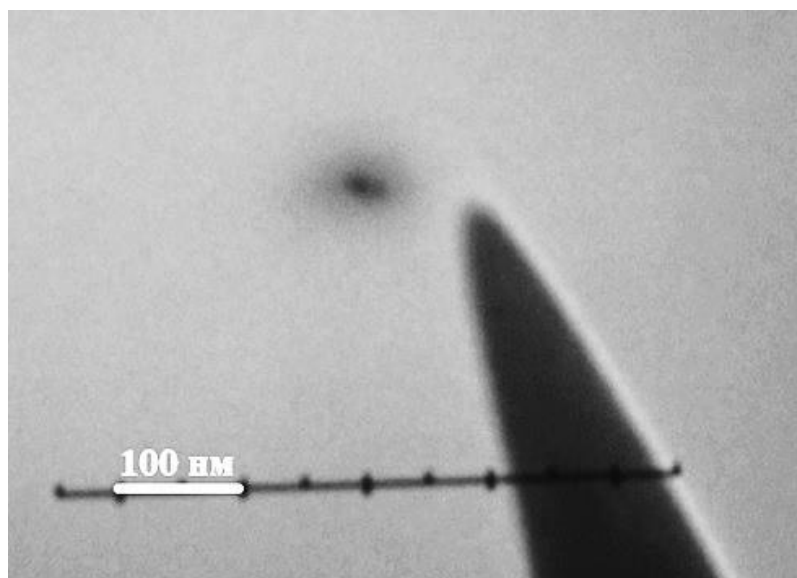


Рисунок 2.14 – Изображение характерной формы острия образца для атомно-зондовой томографии, полученное при помощи просвечивающей электронной микроскопии

2.3.2 Метод сфокусированного ионного пучка

Подготовка образцов для облучения высокоэнергетичными ионами и последующего исследования на атомном зонде проводится в несколько этапов.

Контроль глубины внедрения повреждений при облучении, а также качество последующей подготовки образцов напрямую зависит от качества их поверхности. В связи с этим необходимо обеспечить как можно меньшую шероховатость облучаемой поверхности. Предварительно нарезанные диски диаметром 3 мм подготавливались механической шлифовкой и полировкой с последовательным уменьшением размера зерна абразива от 15 до 5 мкм для минимизации толщины поврежденного слоя. Конечная толщина образцов не превышала 150 мкм. С помощью используемого метода подготовки образцов удалось обеспечить перепад высот поверхности ~ 100 нм.

Контроль качества поверхности образцов осуществлялся методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи многофункционального сканирующего зондового микроскопа MultiMode Nanoscope III. Сканирование каждого образца проводилось в нескольких (от 2-х до 4-х) областях поверхности для получения более полной информации о её морфологии.

После проведения сеансов облучения из массивного образца (диска) вырезались иглы при помощи сфокусированного ионного пучка [22]. Процесс вырезания состоит из двух этапов.

Вначале из массивного образца пучком ионов галлия с энергией 5–10 кэВ вырезается заготовка-ламель, которая извлекается из образца при помощи микроманипулятора. Токи ионного пучка для данной стадии находятся в диапазоне 1–7 нА для вырезания. Вторая часть заключается в присоединении ламели-заготовки к основе и последующем ее утонении. Токи пучка для данной стадии находятся в диапазоне 0,03–1,00 нА. В качестве основы используется предварительно изготовленная образец-игла из вольфрама, приготовленная методом электрохимического травления, с диаметром у вершины 0,5–4,0 мкм. Утонение получившейся конструкции осуществляется пучком ионов галлия, направленных в торец острия, с использованием наложения кольцевых масок, с постепенным уменьшением внутреннего размера кольца и тока пучка (Рисунок 2.15). Данный процесс идеи до образования иглы, с поперечным размером на кончике острия не более 50–100 нм (Рисунок 2.16).

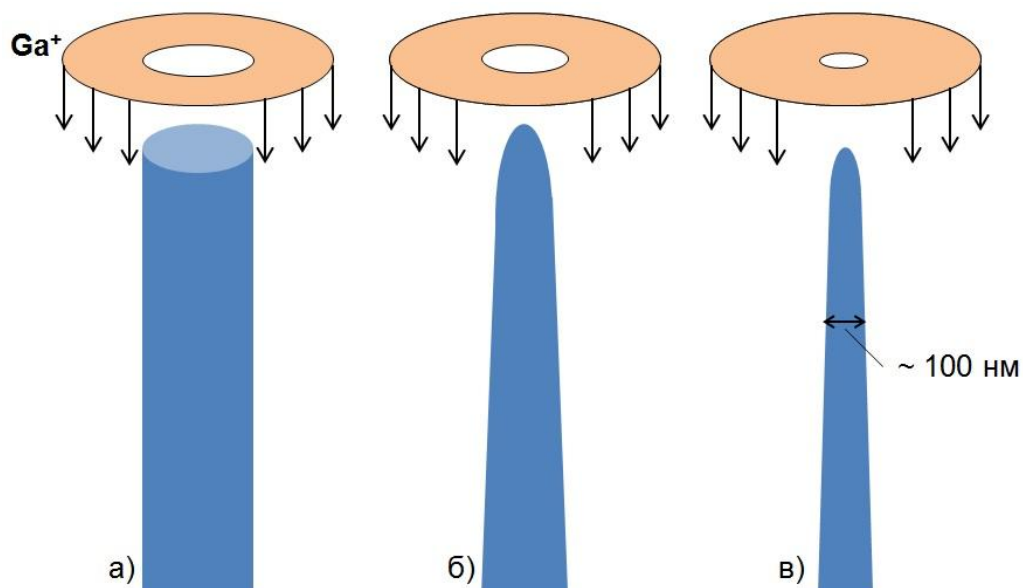


Рисунок 2.15 – Схематическое представление процесса утонения иглы методом сфокусированного ионного пучка, путем наложения кольцевых масок, с постепенным уменьшением внутреннего размера кольца и тока пучка от (а) к (в)

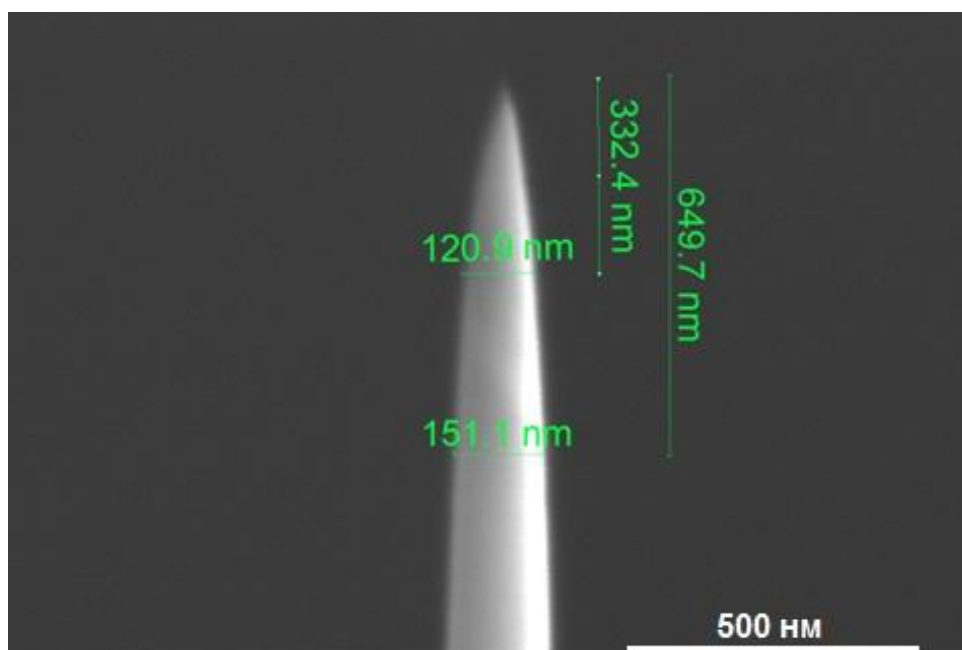


Рисунок 2.16 – Типичные форма и размеры иглы, изготовленной методом сфокусированного ионного пучка

2.4 Методика томографической атомно-зондовой микроскопии

Атомно-зондовая томография уникальная методика, позволяющая получать информацию об особенностях материалов с атомарным разрешением и определением химической природы каждого испаренного атома [20, 75]. Суть данного метода заключается в последовательном испарении атомов с поверхности образца и последующим детектированием испаренных ионов. В данной работе исследования проводились с использованием двух приборов: энергокомпенсированного оптического томографического атомного зонда (ECOTAP CAMECA, ИТЭФ) и атомного зонда с локальным электродом (LEAP 4000 CAMECA, КИТ).

Принципиальная схема работы оптического томографического атомного зонда представлена на Рисунке 2.17. В процессе томографических атомно-зондовых исследований на образец-иглу подается постоянное напряжение в несколько киловольт, для испарения атомов исследуемого вещества на контр-электрод, выполненный в форме кольца, подается импульсное напряжение с частотой 2 кГц и длительностью несколько наносекунд (частота повторения

импульса ограничивается временем срабатывания детектора). Форма и длительность импульса подбирается так, что бы за один импульс испарилось не более одного, двух атомов. После подачи высоковольтного импульса происходит испарение полем ионов с поверхности исследуемого образца, в этот же момент запускается отсчет времени. Каждый ион в зависимости от своей массы, энергии и точки испарения летит по своей траектории на детектор. Детектор представляет собой комбинацию микроканальных пластин, системы стрипов, люминофора и цифровой CCD-камеры. Детектор регистрирует около 50% прилетевших ионов, что в основном определяется эффективностью микроканальных пластин.

При попадании иона на детектор происходит определение времени пролета и регистрируется место, куда попал ион. По этим данным определяется отношение массы к заряду (соответственно, химическая природа атома) и положение иона в момент отрыва с поверхности образца. Наличие рефлектрона позволяет компенсировать разницу во времени пролета ионов, испаренных в начале и в конце испаряющего импульса и, соответственно, увеличить разрешение по массе. Описанная конфигурация обеспечивает разрешение по массе ($M/\Delta M$) более 600, сохраняя высокое пространственное разрешение как в плоскости $\sim 1-2 \text{ \AA}$, так и вдоль испарения – менее 1 \AA . При этом приборная погрешность при определении концентраций химических элементов не превышает 0,005 ат. %.

В рабочем объеме поддерживается вакуум $(5-7) \cdot 10^{-10}$ Торр, температура образца может составлять 15–85 К. Характерный максимальный размер исследуемой области $\sim 10 \times 10 \times 500 \text{ нм}^3$, при этом количество зарегистрированных атомов находится в пределах $(1-10) \cdot 10^6$ атомов.

Принципиальная схема работы атомного зонда с локальным электродом представлена на Рисунке 2.18 [75, 76]. Он имеет два основных отличия в конструкции. Во-первых, использование вместо конт-электрода в виде массивного кольца (диаметр апертуры $\sim 2-3 \text{ мм}$) в случае ЕСОТАР так называемого локального электрода, с диаметром апертуры менее 50 мкм.

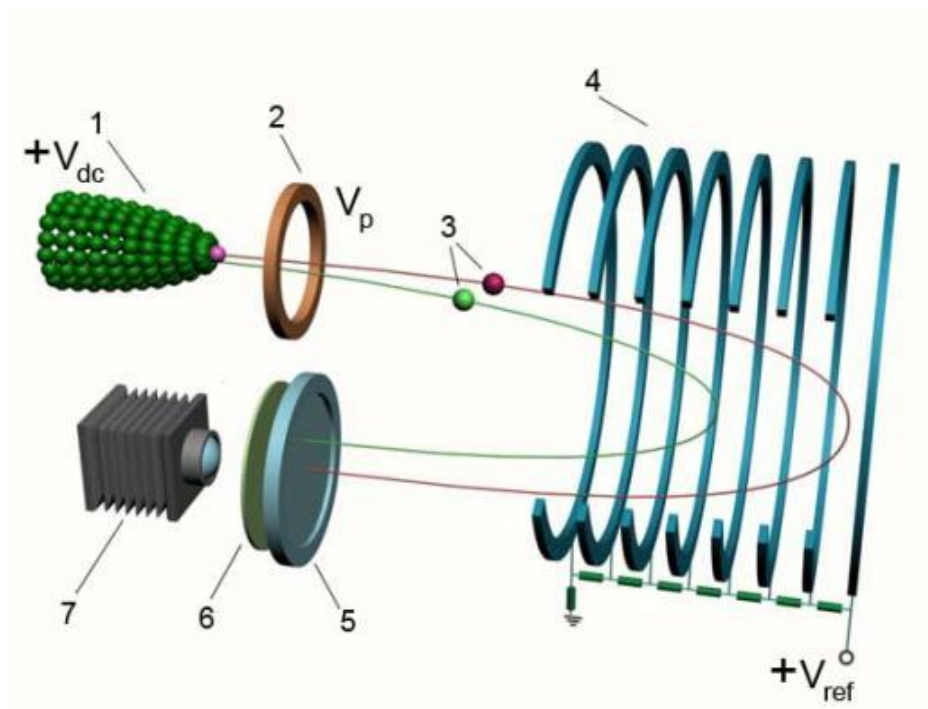


Рисунок 2.17 – Принципиальная схема работы оптического томографического атомного зонда

1 – образец, 2 – контр-электрод, 3 – испаренные атомы (ионы), 4 – рефлектрон, 5 – микроканальные пластины, 6 – люминесцентный экран, 7 – CDD камера. V_{dc} – постоянное напряжение подаваемое на образец; V_p – импульсное напряжение подаваемое на кольцо; V_{ref} – напряжение на рефлектроне (равно $V_{dc} + |V_p|$)

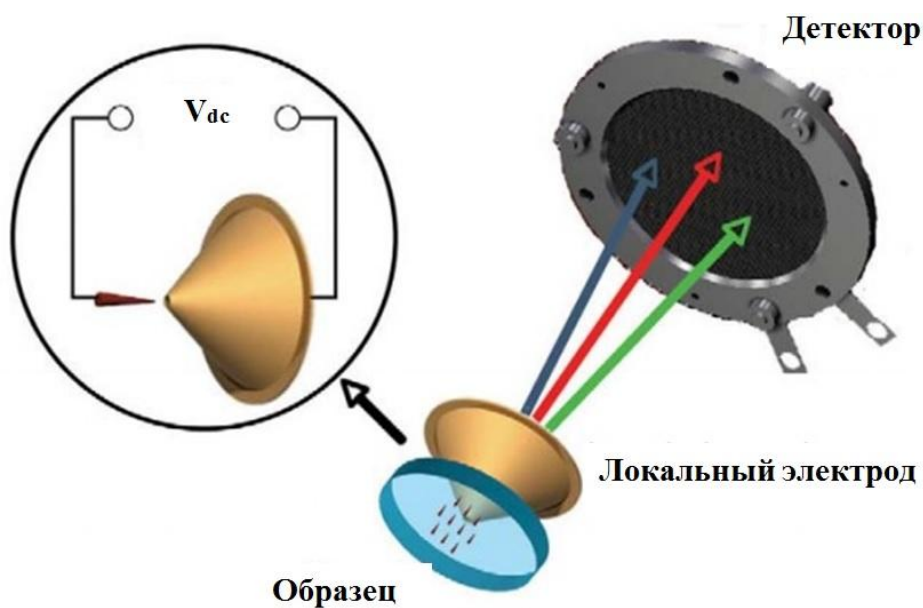


Рисунок 2.18 – Принципиальная схема работы атомного зонда с локальным электродом

Во-вторых, заменен оптический детектор на цифровой DLD-детектор [76], с большей разрешающей способностью. Уход от оптической системы детектирования позволяет значительно увеличить скорость обработки сигналов и, соответственно, значительно увеличить скорость сбора данных (частота подачи импульса на локальный электрод 200 кГц). А использование локального электрода позволяет задетектировать ионы, вылетающие на большой угол по отношению к оси образец-детектор, что увеличивает размеры анализируемой области ($\sim 100 \times 100 \times 1000 \text{ нм}^3$).

В данной работе при проведении атомно-зондовых исследований ДУО сталей в различных состояниях, как на ESCoTAP, так и на LEAP 4000, температура образца устанавливалась 70–80 К, величина импульсного напряжения составляла 20% от величины постоянного напряжения на образце.

Обработка экспериментальных данных состояла из расшифровки полученного масс-спектра и анализа 3D распределений химических элементов в исследованных объемах. Для описания наноразмерных особенностей, обнаруженных в исследованных объемах, использовался метод максимального разделения [20]. Он позволяет выделить нанокластеры, обогащенные различными элементами относительно матрицы, определить их размер, состав и плотность числа. При этом вокруг каждого задетектированного атома объема строится сфера радиусом d_{\max} . Если атомов определенного сорта, попавших в эту сферу, больше некоторого заданного значения N_{\min} , то этот атом считается принадлежащим к кластеру. Стоит отметить, что выбор параметров d_{\max} и N_{\min} ощутимо влияет на определение кластеров и получаемую информацию [77, 78]. Если выбранные параметры малы, то это приводит к дроблению кластеров на отдельные фракции. Напротив, если параметры велики, происходит объединение близко расположенных кластеров. В данной работе, при анализе всех полученных данных использовались параметры $d_{\max}=8 \text{ \AA}$, $N_{\min}=5$. При таких параметрах в исследованных объемах всех материалов не наблюдалось дробление или объединение кластеров.

При расчете концентраций химических элементов, как в объеме и матрице, так и в кластерах, производится усреднение. Соответственно средняя концентрация j -элемента равна:

$$\langle C^j \rangle = \frac{\sum_i N_i C_i^j}{\sum_i N_i} \quad (2.1)$$

где i – номер образца (кластера); N_i – число атомов в образце (матрице или кластере); C_i^j – концентрация j -элемента в образце (кластере).

Статистическая погрешность для каждого элемента в каждом образце (матрице или кластере) вычисляется по формуле [75]:

$$\Delta_i C_{\text{ст}}^j = \sqrt{\frac{C_i^j (100 - C_i^j)}{N_i}} \quad (2.2)$$

Размеры полученных кластеров определяются как радиус инерции (l_g) или радиус Гинье (r_g). Радиус инерции вычисляется по формуле:

$$l_g = \sqrt{\frac{I}{m}} \quad (2.3)$$

где m – полная масса, $I = \sum_i m_i R_i^2$ – момент инерции, относительно центра масс. m_i и R_i – масса атома и расстояние от центра масс, соответственно.

Радиус Гинье определяется как радиус шара, образованного из всех атомов, принадлежащих кластеру. Он связан с радиусом инерции следующим соотношением:

$$r_g = 1.29 l_g \quad (2.4)$$

В данной работе размер кластеров определялся как радиус Гинье. Плотность кластеров определялась как отношение числа кластеров к суммарному исследованному объему.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ СТАЛИ ODS EUROFER

3.1 Результаты атомно-зондовых исследований стали ODS Eurofer после облучения низкоэнергетичными ионами, ускоренными до 75 кэВ/заряд

Имитационные эксперименты по облучению образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии низкоэнергетичными ионами проводились на стали ODS Eurofer. Выполненные исследования исходного состояния этого материала методом атомно-зондовой томографии выявили наличие большого числа $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$ сверхмелких наноразмерных (1–4 нм) кластеров, обогащенных не только Y и O, но V и N [52, 65]. Проведение имитационного облучения этого материала целесообразно с точки зрения сопоставления ионного и нейтронного облучения, и изучения кинетики перестройки наноструктуры ДУО сталей под облучением. Основным интерес представляет собой поведение наноразмерных особенностей стали ODS Eurofer под воздействием облучения.

Облучение проводилось пучком ионов Fe (75кэВ/Z) на выходе инжектора типа ВДИИМ ускорителя ТИПр-1. Облучение проводилось до различных повреждающих доз (Таблица 3.1) при комнатной температуре. После облучения были проведены томографические атомно-зондовые исследования облученных образцов. Исследования проводились на оптическом томографическом атомном зонде ЕСОТАР в ИТЭФ.

Таблица 3.1 – Флюенс и повреждающая доза при облучении стали ODS Eurofer ионами Fe (75 кэВ/Z)

Повреждающая доза, сна	Флюенс ионов Fe, частиц/см ²
3,2 ± 0,3	(1,4 ± 0,1) · 10 ¹⁵
10,2 ± 0,7	(4,6 ± 0,3) · 10 ¹⁵
13,2 ± 0,3	(5,9 ± 0,1) · 10 ¹⁵
32,0 ± 0,3	(14,0 ± 0,1) · 10 ¹⁵

На Рисунках 3.1–3.4 представлены атомные карты распределения химических элементов в исследованных объёмах стали ODS Eurofer после облучения ионами Fe до доз 3 сна, 10 сна, 13 сна и 32 сна. Как видно из представленных рисунков, в материале после облучения по-прежнему наблюдаются кластеры обогащенные Y и O. В тоже время с увеличением повреждающей дозы наблюдается уход из состава кластеров N и V. При этом размеры и плотность кластеров не изменяются, и составляют 2–4 нм и $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$, соответственно.

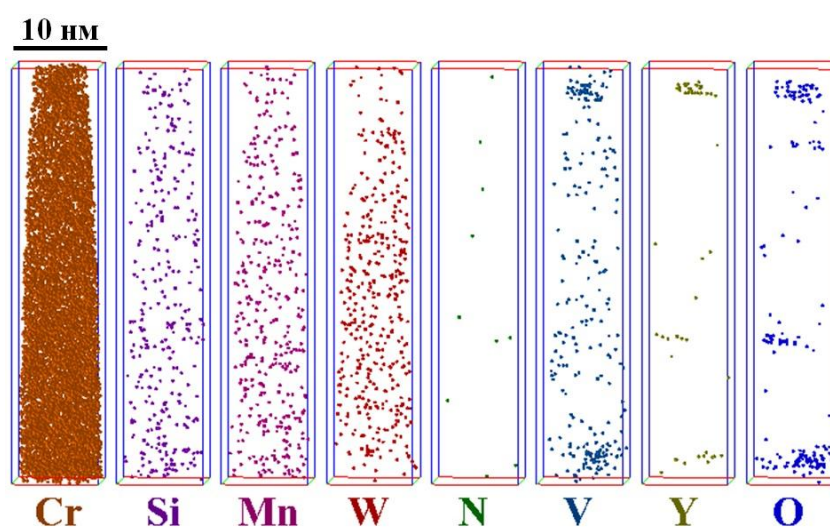


Рисунок 3.1 – Атомная карта распределения элементов в стали ODS Eurofer, облученной ионами Fe до дозы 3 сна

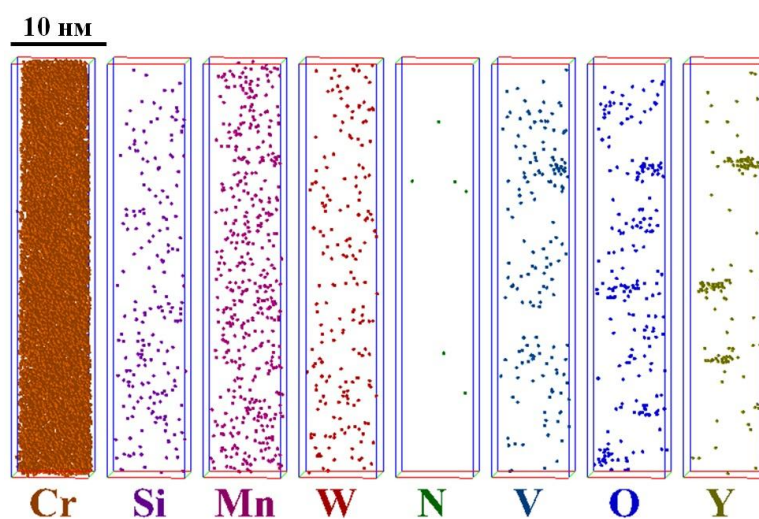


Рисунок 3.2 – Атомная карта распределения элементов в стали ODS Eurofer, облученной ионами Fe до дозы 10 сна

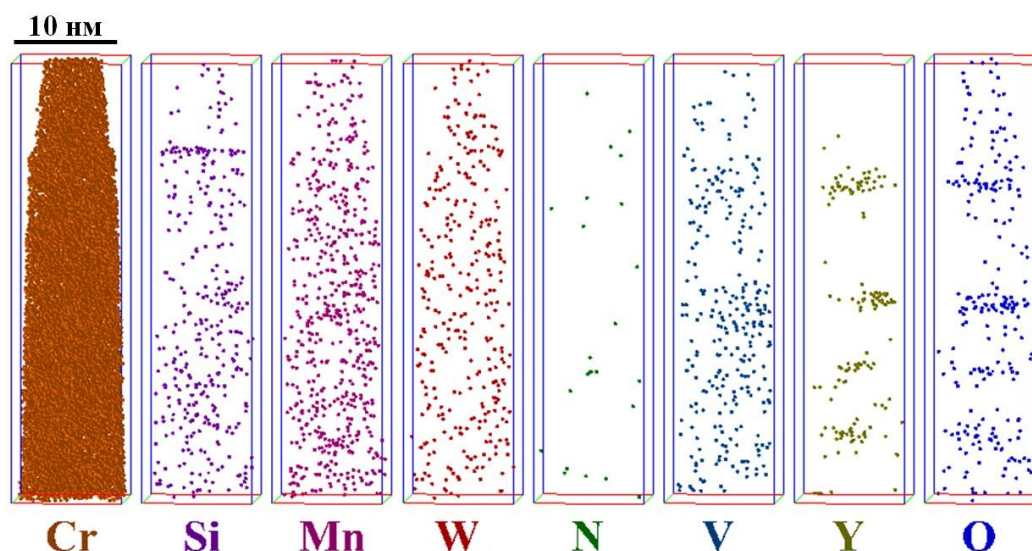


Рисунок 3.3 – Атомная карта распределения элементов в стали ODS Eurofer, облученной ионами Fe до дозы 13 сна

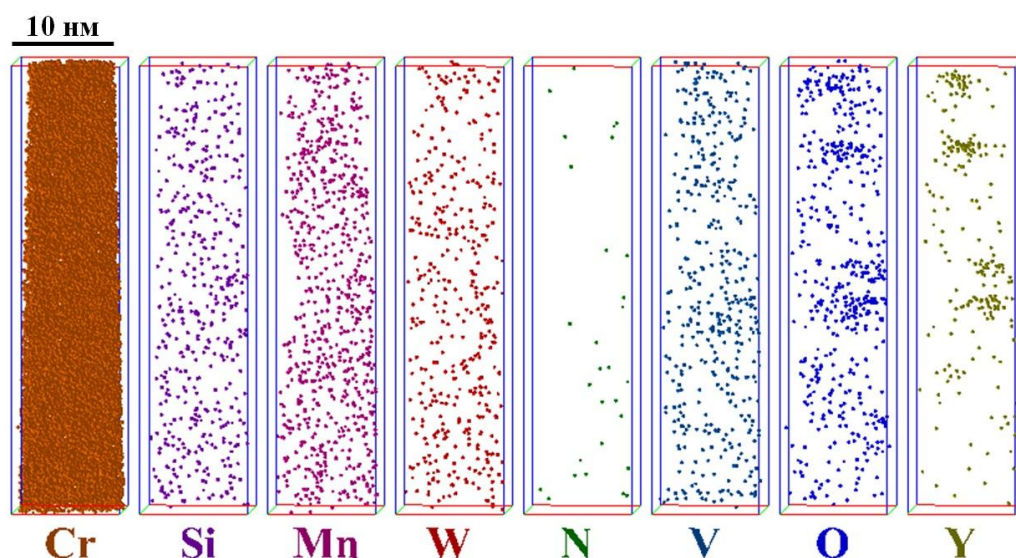


Рисунок 3.4 – Атомная карта распределения элементов в стали ODS Eurofer, облученной ионами Fe до дозы 32 сна

Для анализа кинетики изменений наномасштабного состояния стали ODS Eurofer под облучением в Таблицах 3.2–3.4 представлены данные для исходного состояния, для состояний после облучения ионами железа при комнатной температуре до доз 3, 10, 13 и 32 сна, а также после реакторного облучении до дозы 32 сна при 330 °С.

Таблица 3.2 – Сравнение средних концентраций химических элементов в матрице стали ODS Eurofer для различных состояний, ат. %

Химический элемент	Необлученное состояние	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 3 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 10 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 13 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 32 сна	Нейтроны, БОР-60, 32 сна
C	0,07±0,02	0,06±0,01	0,20±0,03	0,25±0,06	0,41±0,06	0,09±0,04
Si	0,18±0,03	0,26±0,02	0,23±0,03	0,22±0,01	0,25±0,02	0,21±0,02
Mn	0,31±0,04	0,29±0,03	0,36±0,03	0,35±0,02	0,40±0,02	0,37±0,02
Cr	7,9±0,7	9,2±0,3	8,7±0,4	8,3±0,3	9,5±0,2	9,4±0,5
N	0,02±0,01	0,015±0,003	0,01±0,01	0,010±0,004	0,015±0,003	0,006±0,003
V	0,11±0,02	0,18±0,02	0,18±0,03	0,18±0,02	0,25±0,04	0,21±0,03
W	0,17±0,02	0,25±0,04	0,19±0,03	0,19±0,02	0,24±0,03	0,21±0,05
Ta	0,002±0,001	0,001±0,001	0,008±0,003	0,006±0,002	0,013±0,002	0,011±0,003
Y	0,03±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01	0,09±0,01	0,12±0,01
O	0,08±0,01	0,11±0,01	0,16±0,02	0,15±0,01	0,21±0,01	0,22±0,02

Таблица 3.3 – Сравнение средних концентраций химических элементов в исследованных объемах стали ODS Eurofer для различных состояний, ат. %

Химический элемент	Необлученное состояние	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 3 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 10 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 13 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 32 сна	Нейтроны, БОР-60, 32 сна
C	0,08±0,02	0,06±0,01	0,20±0,03	0,25±0,06	0,41±0,06	0,09±0,04
Si	0,19±0,03	0,26±0,02	0,23±0,03	0,22±0,01	0,26±0,02	0,23±0,02
Mn	0,31±0,04	0,29±0,03	0,36±0,04	0,36±0,02	0,40±0,02	0,41±0,02
Cr	8,0±0,7	9,3±0,3	8,7±0,4	8,3±0,3	9,5±0,2	9,5±0,5
N	0,03±0,01	0,020±0,004	0,01±0,01	0,011±0,004	0,017±0,003	0,007±0,003
V	0,16±0,04	0,22±0,02	0,20±0,04	0,19±0,02	0,26±0,04	0,20±0,03
W	0,17±0,02	0,24±0,04	0,18±0,03	0,19±0,02	0,24±0,03	0,21±0,04
Ta	0,002±0,001	0,001±0,001	0,007±0,003	0,006±0,002	0,013±0,002	0,011±0,003
Y	0,06±0,02	0,05±0,01	0,09±0,01	0,10±0,01	0,11±0,01	0,29±0,02
O	0,13±0,02	0,13±0,01	0,20±0,04	0,17±0,01	0,23±0,01	0,30±0,02

Таблица 3.4 – Сравнение средних концентраций химических элементов в кластерах стали ODS Eurofer для различных состояний, ат.%

Химический элемент	Необлученное состояние	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 3 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 10 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 13 сна	Ионы Fe, 75 кэВ/Z, 32 сна	Нейтроны, БОР-60, 32 сна
C	0,2±0,1	0,1±0,1	0,2±0,2	0,3±0,2	0,5±0,3	0,1±0,1
Si	0,4±0,2	0,4±0,2	0,5±0,3	0,3±0,2	0,4±0,3	0,5±0,3
Mn	0,4±0,2	0,4±0,3	0,5±0,3	0,6±0,3	0,5±0,3	1,1±0,4
Cr	11,6±1,3	10,7±1,3	10,3±1,5	9,7±1,4	10,5±1,4	11,9±1,2
N	0,5±0,3	0,3±0,2	0,1±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1	0,01±0,02
V	2,5±0,6	2,2±0,6	1,2±0,5	0,5±0,3	0,8±0,3	0,2±0,1
W	0,1±0,1	0,1±0,1	0,03±0,04	0,1±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1
Ta	–	–	–	–	–	–
Y	1,6±0,5	1,4±0,5	2,3±0,7	1,9±0,6	2,3±0,7	3,4±0,7
O	1,9±0,5	1,5±0,5	1,9±0,7	1,0±0,4	1,4±0,6	1,6±0,4

Сравнение концентраций химических элементов в матрице для различных состояний (Таблица 3.2, Рисунок 3.5) показывает, что с ростом дозы облучения в матрице увеличивается содержание V, Mn, O, Y. Этот эффект, частично обусловлен радиационно-индуцированным выходом части элементов из кластеров. В Таблице 3.3 и на Рисунке 3.6 представлено сравнение концентраций химических элементов, усредненных по исследованным объемам (размеры которых $\sim 10 \times 10 \times 100 \text{ нм}^3$) для различных состояний. Обнаруживается увеличение концентраций Mn, Y, O. Эти изменения не могут быть объяснены перераспределением элементов внутри исследуемых объемов (обменом элементами между кластерами и матрицей). Это увеличение, по-видимому, связано с растворением более крупных частиц оксида. Частицы $(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$ с размерами $\geq 10 \text{ нм}$ наблюдались при исследовании необлученного состояния с помощью просвечивающей электронной микроскопии [10], но из-за малой концентрации они не попадают в область атомно-зондовых исследований.

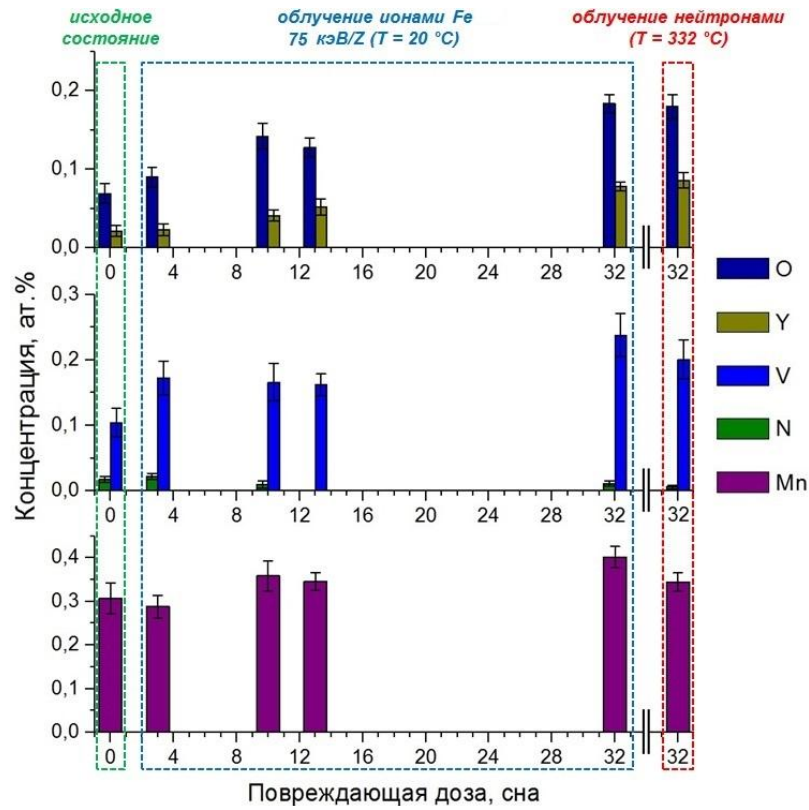


Рисунок 3.5 – Сравнение средних концентраций химических элементов в матрице стали ODS Eurofer для различных состояний

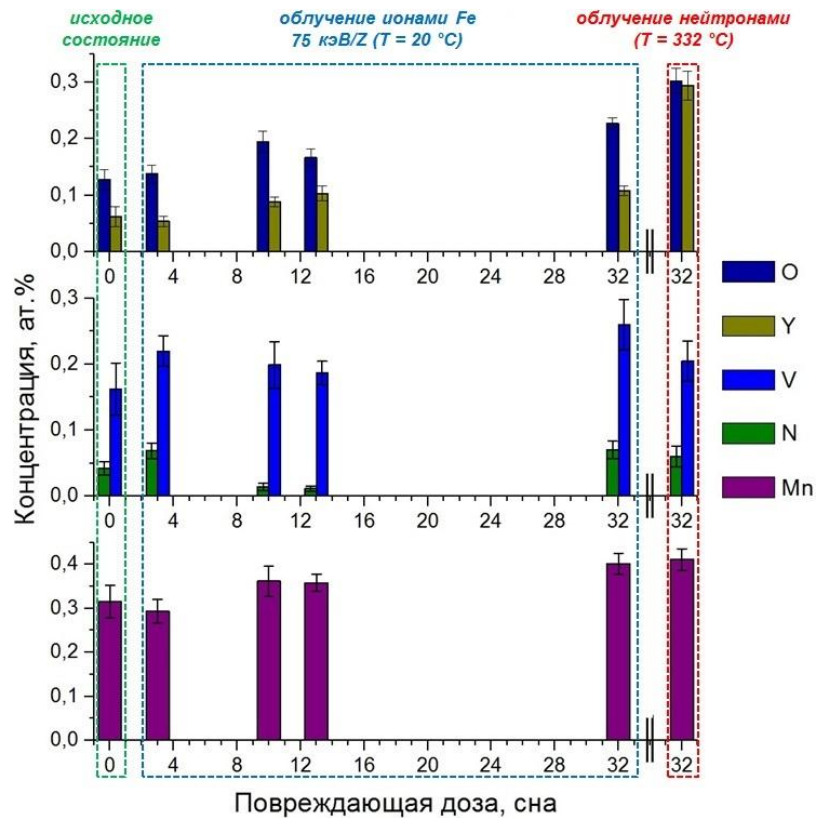


Рисунок 3.6 – Сравнение средних концентраций химических элементов в исследованных объемах стали ODS Eurofer для различных состояний

В Таблице 3.4 и на Рисунке 3.7 представлено сравнение концентраций химических элементов в кластерах для различных состояний. Как видно, при увеличении повреждающей дозы в кластерах происходит уменьшение концентраций V, N, что обусловлено элементарным обменом кластеров и окружающей матрицы под воздействием облучения.

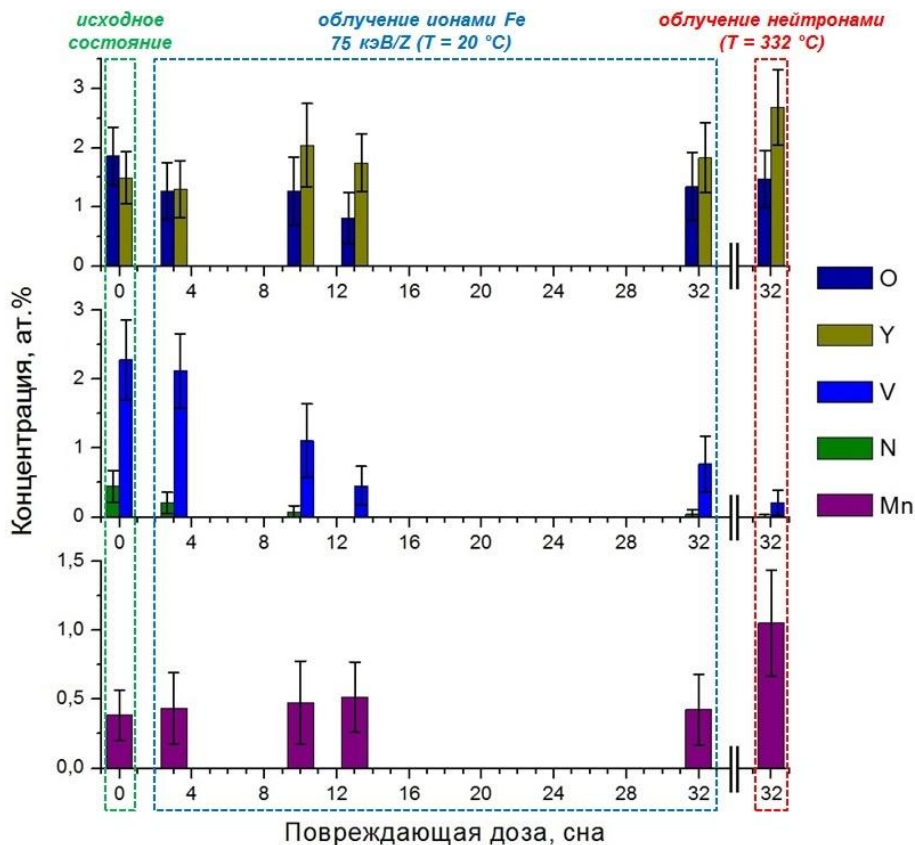


Рисунок 3.7 – Сравнение средних концентраций химических элементов в кластерах стали ODS Eurofer для различных состояний

Приведенные данные (Таблицы 3.2–3.4) позволяют провести сравнение изменений наномасштабного состояния стали ODS Eurofer под действием ионного облучения с изменениями, обнаруженными в этой стали после облучения на реакторе BOR-60 до дозы 32 сна [51]. Сравнение состава кластеров в исходном состоянии, и после облучения ионами и нейтронами до дозы 32 сна представлено на Рисунках 3.8–3.9. Основные детали изменения наномасштабного состояния этого материала при облучении ионами находятся в хорошем согласии с тем, что наблюдалось после облучения нейтронами: V и N выходят из состава кластеров в

окружающую матрицу, концентрация Y, O и Mn растет не только в матрице вокруг кластеров, но и в целом в исследованных наномасштабных объемах. Отметим, что имеется некоторое несоответствие поведения концентрации Y и Mn в кластерах.

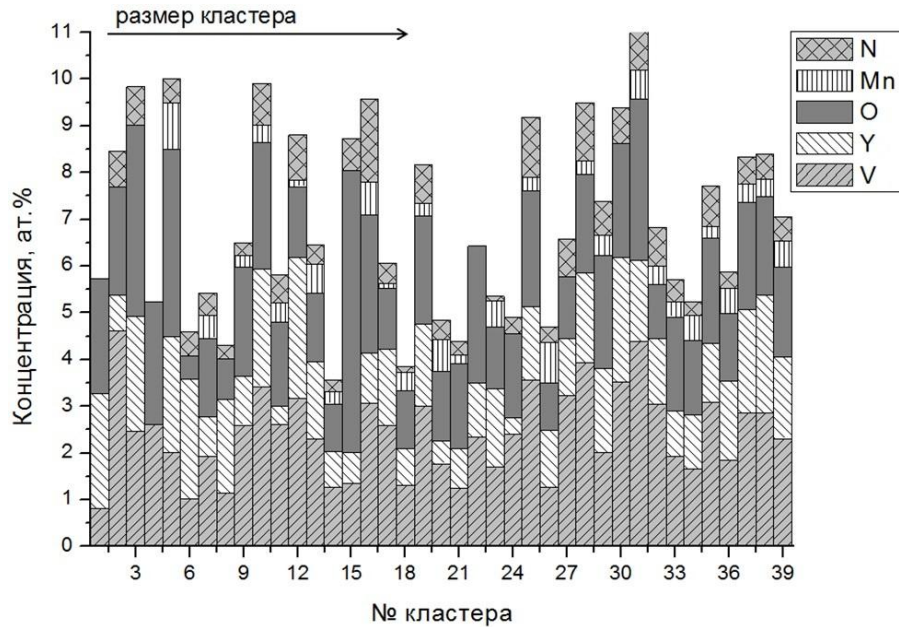


Рисунок 3.8 – Состав кластеров, наблюдаемых в необлученном состоянии стали ODS Eurofer

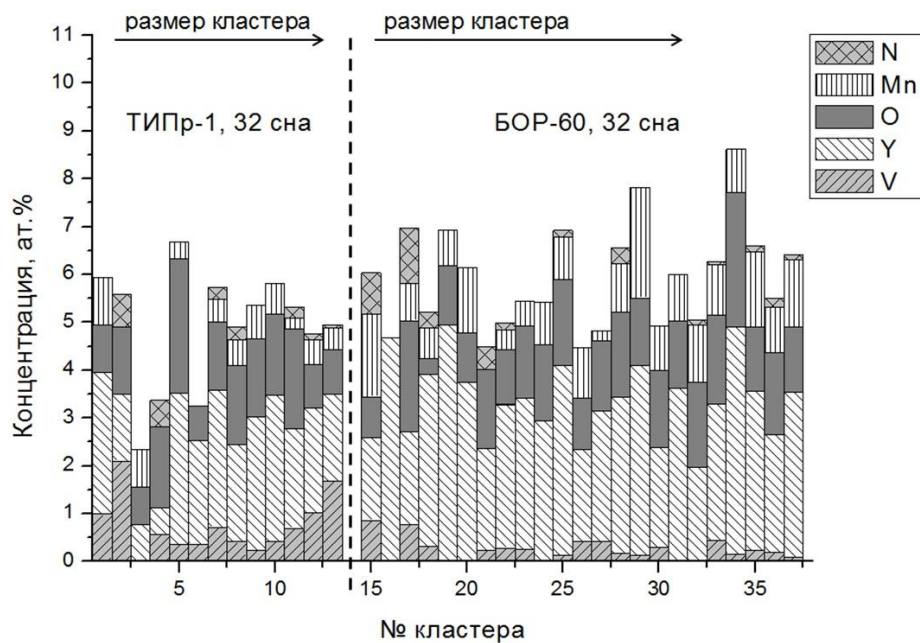


Рисунок 3.9 – Состав кластеров, наблюдаемых в стали ODS Eurofer после облучения ионами железа с энергией 75 кэВ/З и нейтронами до дозы 32 сна

Плотность числа наноразмерных включений в исходном состоянии и после облучения ионами железа одинакова, и составляет $(0,9 \pm 0,5) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и $(0,8 \pm 0,5) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Отметим, что после облучения нейтронами отмечается увеличение числа кластеров до $(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ [51].

Основные процессы обмена элементами между кластерами и матрицей (например, V и N) наиболее интенсивно проявляются на дозах ≤ 10 сна (Таблицы 3.2–3.4, Рисунки 3.6.5–3.6.7). Эти дозы соответствует перекрытию каскадных областей, в которых главным образом рождаются дефекты при ионном и нейтронном облучении.

Несмотря на увеличение их концентрации в матрице (Таблица 3.2), и в целом в исследованных объемах (Таблица 3.3), рост концентраций иттрия и марганца в кластерах заметно меньше, чем при нейтронном облучении. Одной из возможных причин этого несоответствия является недостаточно высокая температура в условиях облучения ионами (комнатная температура). С другой стороны свой вклад может вносить форма образца. Увеличение концентрации Y и Mn при нейтронном облучении вероятно связано с растворением крупных оксидных частиц с концентрацией $\sim 10^{21}–10^{22} \text{ м}^{-3}$, присутствующих в материале [10, 64]. В случае облучения образца-иглы в имитационных экспериментах, вероятность нахождения крупной оксидной частицы вблизи острия мала, и соответственно приход таких химических элементов в исследованный объем также уменьшается. Таким образом, использование методики облучения образцов-игл ДУО сталей низкоэнергетичными ионами (несколько десятков кэВ) позволяет увидеть эффекты перераспределения химических элементов в исследованных объемах, связанные с растворением кластеров за счет каскадного рождения дефектов. Для того чтобы учесть эффект растворения крупных оксидных частиц, необходимо облучение массивных образцов, с последующим вырезанием интересующей области для исследования на атомном зонде. Также стоит отметить, что использование пучков тяжелых ионов с энергиями несколько МэВ позволяют создавать дефекты на глубине ~ 1 мкм, что минимизирует влияние поверхности

образца на перераспределение химических элементов под облучением, особенно в случае одновременного нагрева облучаемого образца.

3.2 Результаты атомно-зондовых исследований стали ODS Eurofer после облучения высокоэнергетичными ионами, ускоренными до 101 кэВ/нуклон

Облучение стали ODS Eurofer проводилось на выходе линейного ускорителя ТИПр-1 высокоэнергетичными ионами, ускоренными до 101 кэВ/нуклон. Таким образом ионы железа были ускорены до энергии 5,6 МэВ, а ионы титана до энергии 4,8 МэВ. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре до флюенсов $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, для обоих типов ионов. Исследования исходного состояния и изменений наноструктуры под воздействием облучения проводились методом томографической атомной микроскопии на атомном зонде с локальным электродом LEAP 4000 CAMECA в Институте Технологий Карлсруэ (KIT). При проведении исследований стали ODS Eurofer, как в исходном необлученном состоянии, так и после облучения ионами, температура образца устанавливалась 70–80 К, величина импульсного напряжения составляла 20% от величины постоянного напряжения на образце. Обработка экспериментальных данных состояла из расшифровки полученного масс-спектра и анализа 3D распределений химических элементов в исследованных объемах.

На Рисунке 3.10 представлена атомная карта распределения химических элементов в образце стали ODS Eurofer в исходном состоянии. Были обнаружены наноразмерные (2–6 нм) области (кластеры) обогащенные O, V, N, Y. Также наблюдается обогащение по Mn, Si и Cr. Плотность числа кластеров $(4 \pm 1) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

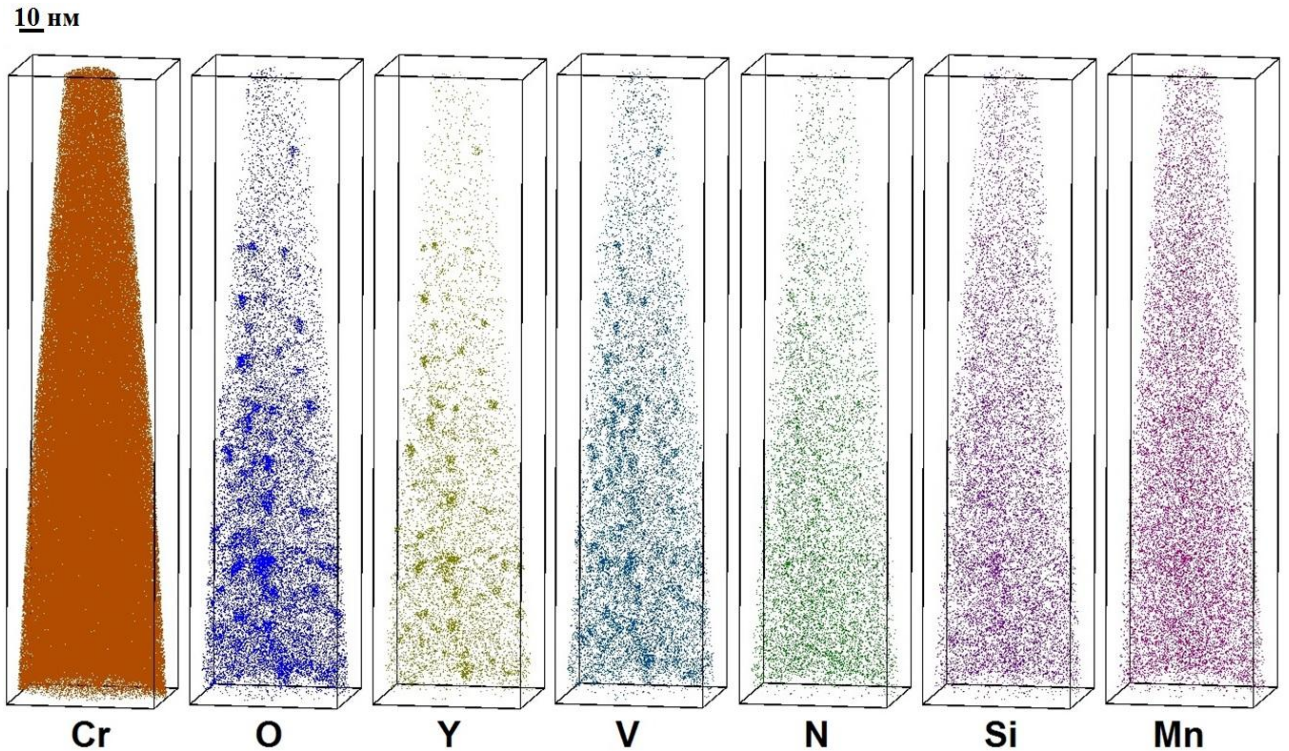


Рисунок 3.10 – Атомная карта распределения химических элементов в образце стали ODS Eurofer в исходном состоянии

Отличительной особенностью полученных данных с использованием прибора LEAP 4000, по сравнению с данными полученными на ESCOTAP, является небольшое количественное отличие концентраций химических элементов в исследованных объемах (Таблицы 3.2–3.4, 3.6–3.8) и более низкое значение объемной плотности обнаруженных кластеров. Причиной этому могут служить два фактора. Во-первых это может быть связано с использованием приборов разных поколений, имеющих конструктивные отличия (в частности разные формы и размеры контрэлектродов), что может влиять на процесс испарения атомов с поверхности образцов. Во-вторых приборы позволяют исследовать разные объемы образцов. Величина полученных данных (объема исследованной области) на приборе LEAP 4000 существенно выше, чем на ESCOTAP. Так, в нашем случае, для одного исследованного объема стали ODS Eurofer на ESCOTAP значение задетектированных атомов находится в диапазоне $(6 \cdot 10^4) - (4 \cdot 10^5)$ атомов. В то время как на LEAP 4000 минимальное количество событий для одного исследованного объема составляло 12 млн атомов. В первую

очередь такое различие приводит к возможности исследовать большие объемы материала, и учитывать неравномерность распределения кластеров в ДУО сталях. Также стоит учесть, что расстояние между кластерами составляет ~ 10 нм (исходя из объемной плотности $\sim 10^{23}-10^{24} \text{ м}^{-3}$). Сечение области исследования при использовании ЕСОТАР не превышает $10 \times 10 \text{ нм}^2$. Это означает, что высока вероятность попадания только части кластера в исследованный объем, что будет приводить к завышению объемной плотности. Соответственно, при изучении влияния различных внешних воздействий, например влияния облучения, на структуру материалов важно проводить сравнение результатов атомно-зондовых исследований исходного и облученного состояния материалов, полученных на одной установке, при одинаковых параметрах исследования и одинаковых способов обработки данных.

Было проведено исследование атомно-масштабных изменений после облучения ионами Fe и Ti с энергией 5,6 МэВ и 4,8 МэВ, соответственно, до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Образцы для исследований вырезались методом сфокусированного ионного пучка на разных глубинах от облучаемой поверхности, и, соответственно, исследовались области с разными величинами повреждений (Таблица 3,5). После облучения по-прежнему наблюдаются кластеры обогащенные O, V, N, Y. Сравнение средних концентраций химических элементов в исследованных объемах, матрице и кластерах для различных состояний представлено в Таблицах 3.6–3.8.

Таблица 3.5 – Данные о глубинах вырезания образцов-игл от поверхности массивного образца стали ODS Eurofer, облученной ионами Fe (5,6 МэВ) и Ti (4,8 МэВ) до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, и соответствующие повреждающие дозы, рассчитанные в программном пакете SRIM

Тип и энергия ионов	Fe 5,6 МэВ		Ti 4,8 МэВ		
	Глубина вырезания, мкм	1	1,2	0,7	1,2
Повреждающая доза, сна	0,6	0,8	0,4	0,8	0,7

Таблица 3.6 – Сравнение средних концентраций химических элементов в кластерах для различных состояний стали ODS Eurofer, в ат.%

Химический элемент	Необлученное состояние	Облученное состояние				
		Ионы Fe 5,6 МэВ		Ионы Ti 4,8 МэВ		
		Глубина 1 мкм	Глубина 1,2 мкм	Глубина 0,7 мкм	Глубина 1,2 мкм	Глубина 1,4 мкм
N	0,8±0,2	0,9±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1
O	2,4±0,3	4,0±0,3	3,0±0,3	2,6±0,3	2,4±0,3	2,6±0,3
V	2,3±0,3	2,6±0,2	2,0±0,2	1,8±0,3	2,5±0,3	2,3±0,3
Mn	0,4±0,1	0,8±0,1	0,7±0,1	0,7±0,2	0,5±0,1	0,6±0,1
Fe	79,8±0,7	73,9±0,7	76,8±0,7	78,0±0,9	78,3±0,8	81,3±0,7
Y	1,1±0,2	2,2±0,2	2,0±0,2	2,3±0,3	1,8±0,3	1,7±0,2
C	0,2±0,1	0,4±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1
Cr	10,4±0,5	11,7±0,5	12,4±0,6	11,2±0,7	11,6±0,7	8,0±0,5
Si	0,6±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	0,7±0,1	0,7±0,2	0,9±0,2
P	0,03±0,02	0,03±0,02	0,02±0,02	0,04±0,02	0,02±0,02	0,02±0,02
W	0,9±0,2	0,7±0,1	0,5±0,1	0,5±0,2	0,7±0,2	0,5±0,1
Ni	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	0,2±0,1	0,1±0,1	0,2±0,1
Co	0,04±0,02	0,05±0,02	0,03±0,03	0,03±0,02	0,03±0,02	0,03±0,02
Ga	–	0,3±0,1	0,3±0,1	0,5±0,1	0,1±0,1	0,2±0,1
Ti	–	–	–	0,09±0,05	0,13±0,05	0,1±0,1

Таблица 3.7 – Сравнение средних концентраций химических элементов в матрице для различных состояний стали ODS Eurofer, в ат. %

Химический элемент	Необлученное состояние	Облученное состояние				
		Ионы Fe 5,6 МэВ		Ионы Ti 4,8 МэВ		
		Глубина 1 мкм	Глубина 1,2 мкм	Глубина 0,7 мкм	Глубина 1,2 мкм	Глубина 1,4 мкм
N	0,287±0,001	0,125±0,002	0,108±0,003	0,133±0,003	0,152±0,002	0,151±0,002
O	0,380±0,001	0,223±0,003	0,188±0,003	0,178±0,004	0,232±0,002	0,251±0,002
V	0,245±0,001	0,182±0,003	0,138±0,003	0,139±0,004	0,244±0,002	0,198±0,002
Mn	0,333±0,001	0,328±0,004	0,36±0,01	0,34±0,01	0,287±0,003	0,297±0,002
Fe	88,40±0,01	89,16±0,02	88,62±0,03	89,7±0,03	88,69±0,02	91,50±0,01
Y	0,098±0,001	0,062±0,002	0,053±0,002	0,047±0,002	0,074±0,001	0,060±0,001
C	0,092±0,001	0,122±0,002	0,104±0,003	0,144±0,003	0,152±0,002	0,226±0,002
Cr	8,085±0,004	8,26±0,02	9,07±0,02	7,76±0,02	8,90±0,01	5,82±0,01
Si	0,336±0,001	0,262±0,004	0,239±0,004	0,230±0,004	0,283±0,003	0,294±0,002
P	0,030±0,001	0,017±0,001	0,012±0,001	0,013±0,001	0,017±0,001	0,016±0,001
W	0,958±0,002	0,59±0,01	0,45±0,01	0,48±0,01	0,645±0,004	0,477±0,003
Ni	0,174±0,001	0,105±0,002	0,102±0,003	0,102±0,003	0,078±0,001	0,110±0,001
Co	0,047±0,001	0,033±0,001	0,026±0,001	0,028±0,001	0,023±0,001	0,027±0,001
Ga	–	0,198±0,003	0,290±0,004	0,40±0,01	0,049±0,001	0,181±0,002
Ti	–	–	–	0,020±0,001	0,016±0,001	0,025±0,001

Таблица 3.8 – Сравнение средних концентраций химических элементов в исследованных объемах для различных состояний стали ODS Eurofer, в ат.%

Химический элемент	Необлученное состояние	Облученное состояние				
		Ионы Fe 5,6 МэВ		Ионы Ti 4,8 МэВ		
		Глубина 1 мкм	Глубина 1,2 мкм	Глубина 0,7 мкм	Глубина 1,2 мкм	Глубина 1,4 мкм
N	0,309±0,001	0,145±0,003	0,121±0,003	0,142±0,003	0,169±0,002	0,170±0,002
O	0,472±0,001	0,317±0,004	0,263±0,004	0,234±0,004	0,312±0,003	0,366±0,002
V	0,329±0,001	0,242±0,003	0,187±0,003	0,177±0,004	0,324±0,003	0,299±0,002
Mn	0,338±0,001	0,340±0,004	0,38±0,01	0,35±0,01	0,293±0,003	0,312±0,002
Fe	88,03±0,01	88,79±0,02	88,31±0,03	89,44±0,03	88,31±0,02	91,00±0,01
Y	0,137±0,001	0,113±0,002	0,104±0,003	0,097±0,003	0,134±0,002	0,143±0,002
C	0,095±0,001	0,128±0,003	0,106±0,003	0,146±0,003	0,155±0,002	0,228±0,002
Cr	8,180±0,004	8,34±0,02	9,15±0,02	7,84±0,02	9,00±0,01	5,92±0,01
Si	0,344±0,001	0,276±0,004	0,253±0,004	0,240±0,004	0,299±0,003	0,323±0,002
P	0,030±0,001	0,017±0,001	0,012±0,001	0,013±0,001	0,017±0,001	0,017±0,001
W	0,956±0,002	0,60±0,01	0,45±0,01	0,48±0,01	0,647±0,004	0,477±0,003
Ni	0,174±0,001	0,107±0,002	0,106±0,003	0,104±0,003	0,081±0,001	0,113±0,001
Co	0,046±0,001	0,034±0,001	0,026±0,001	0,028±0,001	0,023±0,001	0,027±0,001
Ga	–	0,200±0,003	0,291±0,004	0,40±0,01	0,051±0,001	0,181±0,002
Ti	–	–	–	0,022±0,001	0,020±0,001	0,031±0,001

Во всех исследованных объемах после облучения наблюдается галлий. Атомы Ga внедряются в материал при подготовке образцов методом сфокусированного пучка, где используется пучок ионов Ga. Также в образцах сталей, облученных ионами титана, были обнаружены атомы титана, внедренные в материал в процессе облучения ионами. Концентрация Ti составляет $\sim 0,02$ ат.%, что совпадает с расчетными данными, полученными в программном пакете SRIM.

Под воздействием облучения в материале происходит перераспределением химических элементов: в исследованных объемах наблюдается уменьшение содержания O, V, Y, Si, Ni, Co (Таблица 3.8). При этом происходит изменение состава кластеров (Таблица 3.6): после облучения заметно увеличивается обогащение по Y, O, а также по Cr, Si, Mn. Этот эффект может быть объяснен растворением более крупных (> 10 нм) оксидных частиц типа Y_2O_3 и $(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$, присутствующих в стали ODS Eurofer [64, 70] и осаждением соответствующих химических элементов на кластерах. Подобный эффект увеличения концентрации Y в стали ODS Eurofer, хотя и не такой интенсивный, наблюдался при облучении образцов для атомно-зондовой томографии низкоэнергетичными (75 кэВ/заряд) ионами Fe до доз ~ 10 –20 сна. Обнаруженное отличие, по-видимому, обусловлено типом облучаемых образцов. В случае имитационных экспериментов с высокоэнергетичными (101 кэВ/нуклон) ионами облучаются массивные образцы в виде дисков. В этом случае возрастает вероятность близкого соседства исследуемой облученной области с крупными оксидными включениями. Также стоит отметить, что, несмотря на увеличение числа кластеров, существенного различия, как по размерам, так и по составу, не наблюдалось: для каждого состояния характерно наличие одного типа кластеров. Характерные размеры кластеров в облученных состояниях составляют 2–6 нм. При этом наблюдается небольшое уменьшение среднего размера (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Сравнение средних диаметров кластеров, обнаруженных в исследованных объемах стали ODS Eurofer в различных состояниях

Состояние	Необлученное	Облученное				
		Ионы Fe, 5,6 МэВ		Ионы Ti, 4,8 МэВ		
		глубина 1 мкм	глубина 1,2 мкм	глубина 0,7 мкм	глубина 1,2 мкм	глубина 1,4 мкм
Диаметр, нм	5,0±1,5	4,4±1,3	4,3±1,2	4,5±1,2	4,6±1,6	5,0±1,2

Было проведено сравнение объемной плотности кластеров в исходном состоянии, а также после облучения ионами для различных глубин вырезания (Рисунок 3.11). В образце, вырезанном на глубине 0,7 мкм (0,4 сна) и 1 мкм (0,6 сна), объемная плотность не изменилась по отношению к исходному состоянию. В тоже время, в образце, вырезанном на глубине 1,2 мкм (0,8 сна), объемная плотность кластеров увеличилась в 2 раза под воздействием тяжелоионного облучения. Вероятно данный эффект также обусловлен растворением крупных оксидных частиц типа Y_2O_3 и $(Y_{1,8}Mn_{0,2})O_3$ и образованием за их счет новых наноразмерных кластеров. Опять же, данный результат был получен при облучении массивных образцов высокоэнергетичными ионами, в то время как при облучении образцов игл низкоэнергетичными ионами увеличение числа кластеров не наблюдалось даже на высоких дозах (~ 32 сна). Также стоит отметить, что увеличение числа кластеров было обнаружено при исследовании образцов стали ODS Eurofer облученных в реакторе БОР-60 до дозы 32 сна.

Сравнение результатов атомно-зондовых данных, полученных при исследовании облученных образцов, не выявило существенной разницы при использовании пучков ионов титана или железа. Концентрация внедренных ионов титана при облучении до флюенсов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ находится на уровне сотых долей атомных процентов, что совпадает с расчетными данными, проведенными в программном пакете SRIM, и не влияет на структуру материала. Таким образом, при проведении низкодозных имитационных экспериментов возможно использование ионов титана, которые не присутствуют в исходном материале, что

позволяет проводить дополнительный контроль расчета повреждающей дозы, путем измерения количества внедрённых ионов.

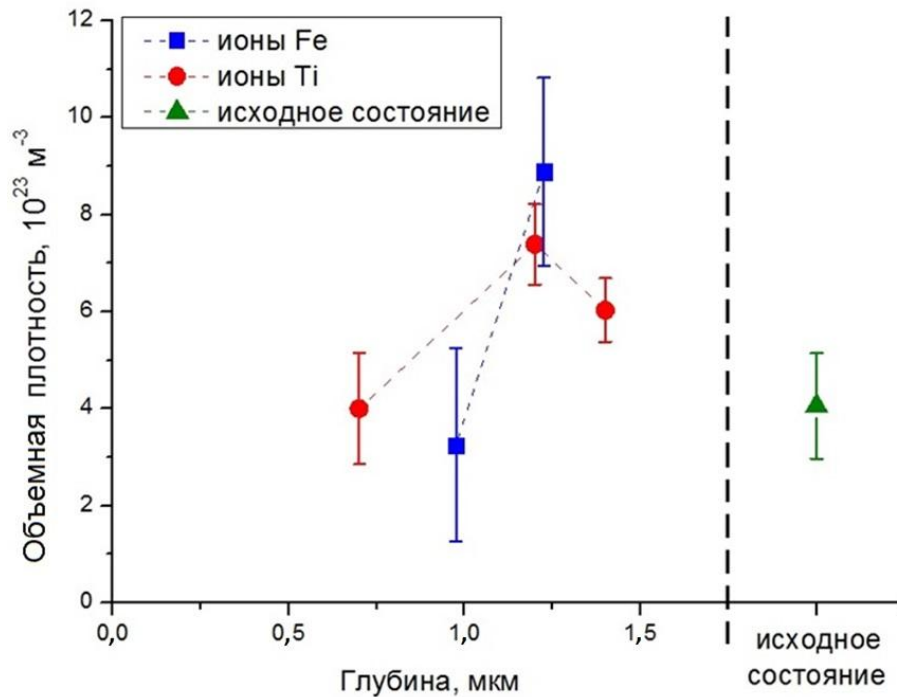


Рисунок 3.11 – Сравнение объемной плотности кластеров в стали ODS Eurofer, для различных состояний

3.3 Обсуждение результатов

Дисперсно-упрочненные оксидами стали, в ряде случаев, демонстрируют достаточно высокие температуры вязко-хрупкого перехода в исходном состоянии. Для стали ODS Eurofer этот эффект связывают с формированием карбидных фаз типа M_{23}C_6 на границах зерен [37, 79]. Можно предположить, что на этих карбидах происходит зарождение трещин. Дополнительная термическая обработка позволила улучшить свойства границ и соответственно ударную вязкость стали ODS Eurofer [79]. В тоже время, вне зависимости от наличия этой термической обработки, эта сталь демонстрирует высокий темп радиационно-индуцированного сдвига температуры вязко-хрупкого перехода при реакторном облучении [47, 48]. На Рисунке 3.12 представлены экспериментальные данные для

сдвига температуры вязко-хрупкого перехода в зависимости от дозы реакторного облучения для стали ODS Eurofer первого и второго поколений.

Отметим, что наличие большого числа оксидных, либо карбонитридных включений малых размеров в наноструктурированных ферритных сталях в значительной степени обуславливает их повышенные механические характеристики, такие как прочность на разрыв и сопротивление ползучести, по сравнению с обычными ферритными сплавами [2]. В тоже время известно, что образование наноразмерных включений в условиях облучения корпусных материалов энергетических реакторов типа ВВЭР, PWR объясняет сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода в область рабочих температур (~ 300 °C) корпусов реакторов [80, 81]. Упрочняющие наночастицы и нанокластеры являются точками закрепления дислокаций, и тем самым возрастание их числа (либо снижение проникновения дислокаций через нановключения) снижает пластичность материала. При прочих равных условиях это может приводить к увеличению температуры вязко-хрупкого перехода.

В случае стали ODS Eurofer в условиях облучения до дозы 32 сна на реакторе БОР-60 обнаружено существенное изменение состава кластеров и увеличение их количества [51]. Проведенные в данной работе имитационные эксперименты показали, что при низкоэнергетичном облучении ионами Fe наиболее существенные изменения происходят уже при дозах порядка нескольких сна (смещений на атом). Под воздействием каскадов из состава кластеров уходит V, N. При облучении высокоэнергетичными ионами до дозы 1 сна, за счет растворения крупных оксидных частиц, в кластерах увеличивается содержание Y и O. Кроме того в ~ 2 раза увеличивается число кластеров. Именно в этом диапазоне низких повреждающих доз (< 10 сна) наблюдается максимальный темп охрупчивания стали ODS Eurofer (Рисунок 1.6) [45–49]). Можно предположить, что на темп охрупчивания ДУО сталей в значительной степени влияет как увеличение количества кластеров, так и изменение их состава, что изменяет прохождение через них дислокаций.

3.4 Выводы

1. Разработана методика облучения образцов-игл дисперсно-упрочненных оксидами сталей тяжелыми ионами и их последующих исследований методом томографической атомно-зондовой микроскопии.
2. Проведены атомно-зондовые исследования изменений наномасштабного состояния дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием ионов Fe с энергией $75 \text{ кэВ}/Z$, где Z – зарядность ионов (соотношение зарядностей в пучке ионов железа на инжекторе: Fe^+ (25%), Fe^{+2} (68%), Fe^{+3} (7%), что соответствует энергиям: 75 кэВ, 150 кэВ и 225 кэВ, соответственно), для различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна) при комнатной температуре и под воздействием ионов Fe (5,6 МэВ) и Ti (4,8 МэВ) до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (~ 1 сна) при комнатной температуре.
3. Показано перераспределение химических элементов в исследованных объемах. Под воздействием низкоэнергетичных ионов с ростом дозы облучения в матрице увеличивается содержание V, Mn, O, Y; в исследованных объемах обнаружено увеличение концентраций Mn, Y, O; с увеличением повреждающей дозы наблюдается уход из состава кластеров N и V, что обусловлено элементным обменом кластеров и окружающей матрицы под воздействием облучения. Под воздействием высокоэнергетичных ионов в исследованных объемах наблюдается уменьшение содержания O, V, Y; в кластерах заметно увеличивается обогащение по Y, O, а также по Cr, Si, Mn. Также обнаружено значительное увеличение объемной плотности кластеров: в ~ 2 раза при повреждающей дозе $\sim 0,8$ сна.
4. Проведена верификация разработанной методики облучения образцов-игл путем сравнения изменений наномасштабного состояния стали ODS Eurofer под воздействием ионного облучения с изменениями, обнаруженными в этой стали после облучения на реакторе БОР-60 до дозы 32 сна показали, что основные детали изменения наномасштабного состояния этого материала при

облучении ионами находятся в хорошем согласии с тем, что наблюдалось после облучения нейтронами.

5. Показано, что существенные изменения наномасштабного состояния в стали ODS Eurofer под воздействием облучения происходят при повреждающих дозах \sim нескольких сна. Именно в этом диапазоне низких повреждающих доз (< 10 сна) наблюдается максимальный темп охрупчивания стали ODS Eurofer. Можно предположить, что на темп охрупчивания ДУО сталей в значительной степени влияет как увеличение количества кластеров, так и изменение их состава, что изменяет прохождение через них дислокаций.
6. Сравнение результатов атомно-зондовых данных, полученных при исследовании облученных образцов ДУО сталей, не выявило существенной разницы при использовании пучков ионов титана или железа, при облучении до флюенсов $\sim 10^{15}$ см⁻². Таким образом, при проведении низкодозных имитационных экспериментов возможно использование ионов титана, которые не присутствуют в исходном материале, что позволяет проводить дополнительный контроль расчета повреждающей дозы, путем измерения количества внедрённых ионов.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ

4.1 Результаты атомно-зондовых исследований 13,5%Cr–ODS сталей с различным содержанием Ti

Было исследовано 4 сплава 13,5%-хромистой стали с различным содержанием Ti (0; 0,2; 0,3; 0,4 мас.%). Целью данной работы было исследования влияния титана на формирование тонкой структуры высокохромистых модельных ДУО сталей. Исследования проводились на оптическом томографическом атомном зонде в ИТЭФ. На Рисунках 4.1 и 4.2 представлены характерные масс-спектры для сплавов без титана и с содержанием 0,2 мас.%. На рисунках видно, что в сплаве с содержанием Ti, на масс-спектре присутствуют пики, характерные испаренным молекулярным ионам TiO^{+2} , и отсутствуют пики ионов $Ti^{+,+2,+3}$. Это свидетельствует о сильном средстве атомов кислорода и титана. Подобная картина характерна для всех сплавов, содержащих титан.

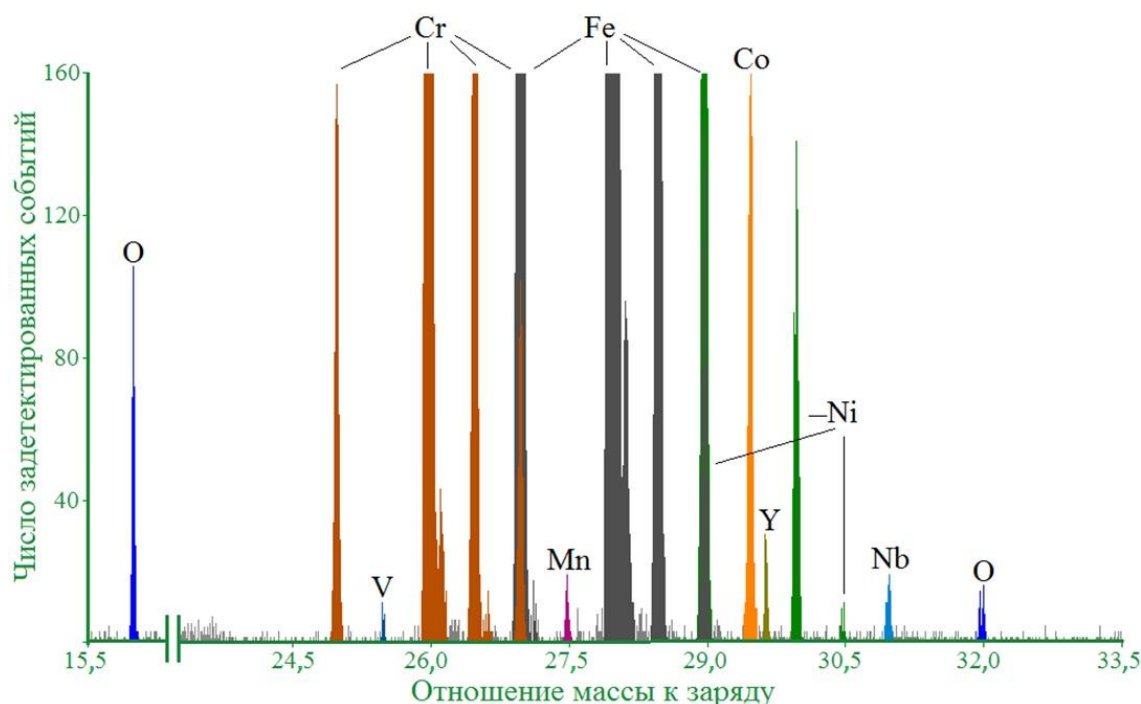


Рисунок 4.1 – Расшифрованный масс-спектр исследованного образца стали 13,5%Cr–ODS, не содержащей Ti

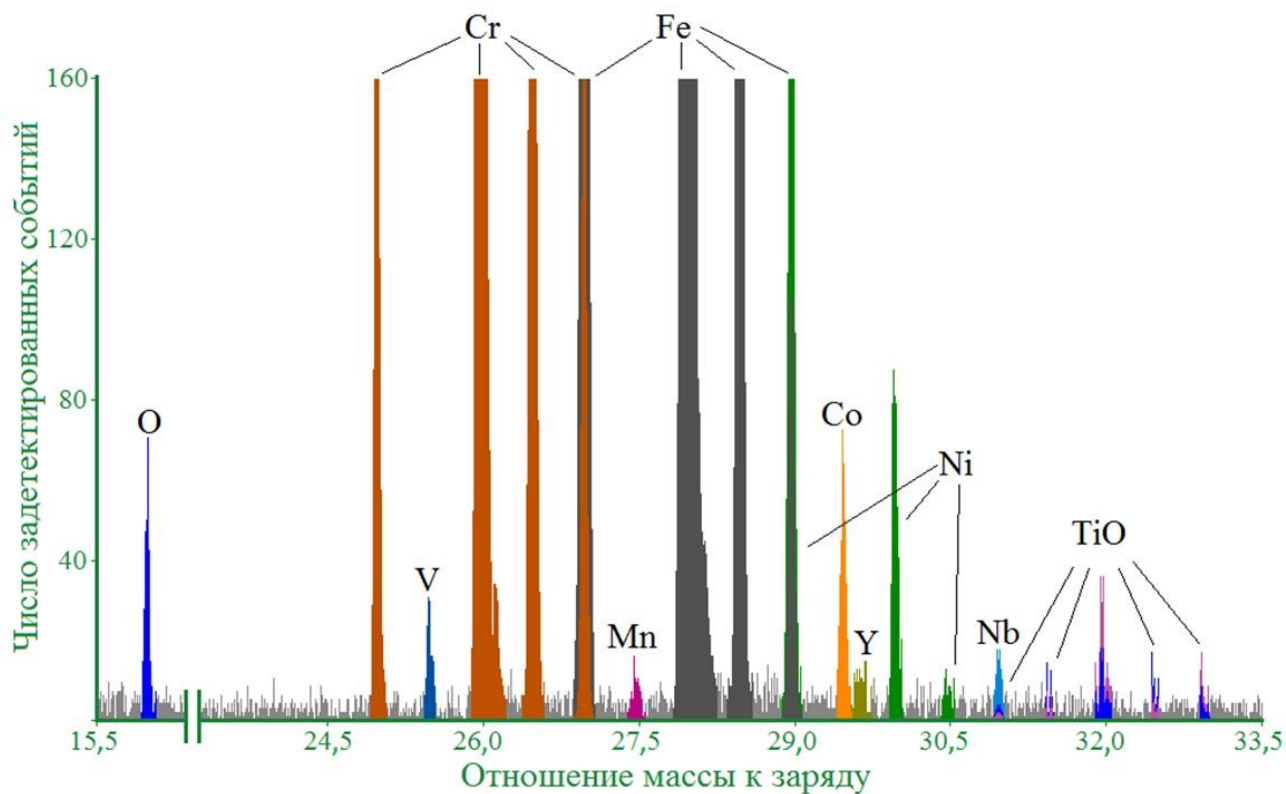


Рисунок 4.2 – Расшифрованный масс-спектр исследованного образца стали 13,5%Cr–ODS, с содержанием 0,2 мас.% Ti

На Рисунках 4.3 и 4.4 представлены характерные атомные карты для сплавов без титана и с содержанием титана 0,2 мас.%. Как видно из представленных рисунков, в стали, не содержащей Ti, наблюдаются кластеры, обогащенные O, V, Y. Плотность числа кластеров $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$, размеры 2–6 нм. При добавлении Ti возрастает число кластеров, которые обогащены Ti, O, Y, V, при этом уменьшается их размер. Подобная картина наблюдается для всех сплавов, содержащих Ti. Плотность числа кластеров $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$, размеры 2–4 нм. В Таблицах 4.1 и 4.2 представлены средние значения концентраций химических элементов в исследованных объемах и матрице для различных сплавов. Выявлено, что помимо заявленных элементов, во всех сплавах присутствуют примеси различных химических элементов таких как Si, Mn, V, Ni, Co и др.. Вероятно, это связано с недостаточной чистотой исходных порошков, из которых были изготовлены исследуемые стали, или их загрязнением в процессе механического легирования. Наблюдается разброс по концентрации хрома для различных

сплавов. Возможно, это связано с неравномерным распределением данного элемента по материалу, т.е. сегрегацией на различных стоках, уходом атомов хрома на границу зерен и т.д.

10 нм

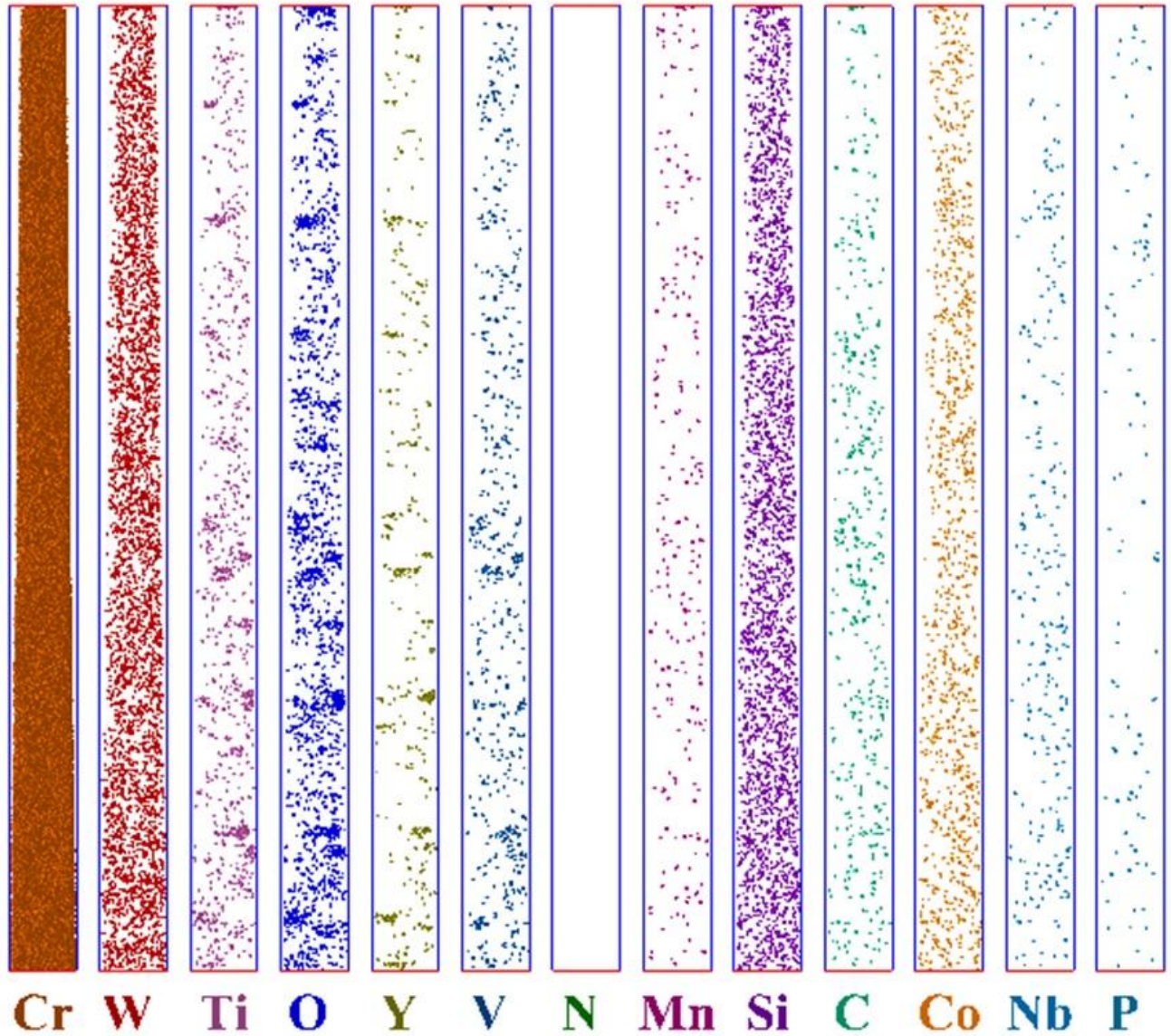


Рисунок 4.3 – Атомная карта исследованного образца стали 13,5%Cr-ODS с содержанием Ti 0,2 мас.%

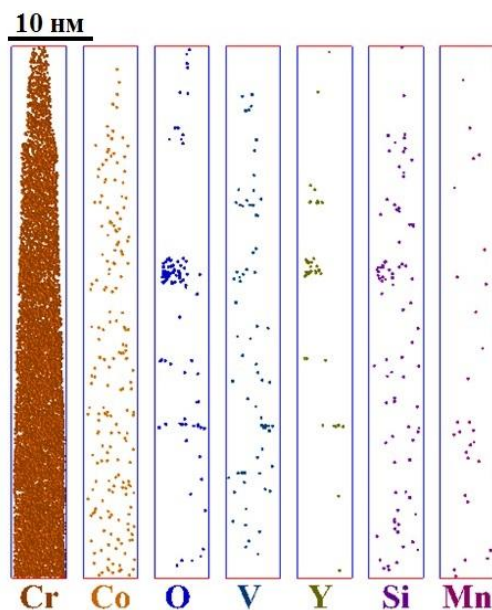


Рисунок 4.4 – Атомная карта исследованного образца стали 13,5%Cr–ODS без добавления Ti

Таблица 4.1 – Средние значения концентраций химических элементов в исследованных объемах для различных состояний 13,5%Cr–ODS сталей, в ат.%

Химический элемент	№ сплава			
	1	2	3	4
N	0,003±0,002	–	0,006±0,001	0,029±0,003
O	0,05±0,03	0,23±0,02	0,15±0,01	0,29±0,02
V	0,04±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01	0,064±0,004
Mn	0,02±0,01	0,033±0,003	0,035±0,002	0,030±0,004
Y	0,02±0,01	0,07±0,01	0,032±0,002	0,06±0,01
C	0,004±0,002	0,057±0,004	0,05±0,01	0,08±0,02
Cr	12,4±1,3	16,5±0,6	16,5±0,4	13,9±0,6
Si	0,06±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01
P	0,005±0,002	0,010±0,001	0,018±0,004	0,019±0,002
W	0,5±0,1	0,55±0,01	0,50±0,03	0,49±0,02
Ni	0,6±0,1	0,67±0,04	0,52±0,03	0,63±0,02
Ti	–	0,10±0,01	0,09±0,01	0,22±0,02
Co	0,23±0,03	0,15±0,01	0,34±0,02	0,13±0,01
Nb	0,02±0,01	0,029±0,003	0,024±0,003	0,038±0,003

Таблица 4.2 – Средние значения концентраций химических элементов в матрице исследованных объемов для различных состояний 13,5%Cr–ODS сталей, в ат.%

Химический элемент	№ сплава			
	1	2	3	4
N	0,003±0,002	–	0,005±0,001	0,028±0,003
O	0,04±0,01	0,19±0,01	0,11±0,01	0,21±0,01
V	0,04±0,01	0,07±0,01	0,063±0,004	0,056±0,003
Mn	0,022±0,004	0,033±0,003	0,035±0,003	0,030±0,004
Y	0,009±0,003	0,047±0,003	0,023±0,002	0,04±0,01
C	0,004±0,002	0,055±0,003	0,05±0,01	0,07±0,02
Cr	12,4±1,3	16,5±0,6	16,4±0,1	13,7±0,6
Si	0,06±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01
P	0,006±0,002	0,010±0,001	0,018±0,004	0,019±0,003
W	0,5±0,1	0,55±0,01	0,50±0,03	0,49±0,02
Ni	0,6±0,1	0,67±0,01	0,52±0,03	0,64±0,02
Ti	–	0,070±0,004	0,059±0,003	0,14±0,02
Co	0,23±0,03	0,15±0,01	0,34±0,02	0,13±0,01
Nb	0,02±0,01	0,027±0,003	0,022±0,003	0,033±0,003

На Рисунках 4.5–4.8 представлены гистограммы состава кластеров для различных сплавов. Кластеры выстроены по возрастанию их размера. И из рисунков видно, что какая либо корреляция между размером и составом кластеров отсутствует.

В образцах стали без добавления Ti, кластеры главным образом обогащены O, Y, V (Рисунок 4.5). При легировании материала небольшим количеством Ti (0,2–0,4 мас.%) состав кластеров меняется: обогащение, главным образом, происходит по O и Ti, а также по Y, V (Рисунки 4.6–4.8). На Рисунке 4.9 представлено обогащение кластеров по элементам относительно матрицы. При добавлении Ti в количестве 0,3 мас.%, обогащение по Ti, O и Y наименьшее, при этом возрастает доля V. Также во всех состояниях наблюдается обогащение кластеров по Cr от 2 до 5 ат.%. (Рисунок 4.10).

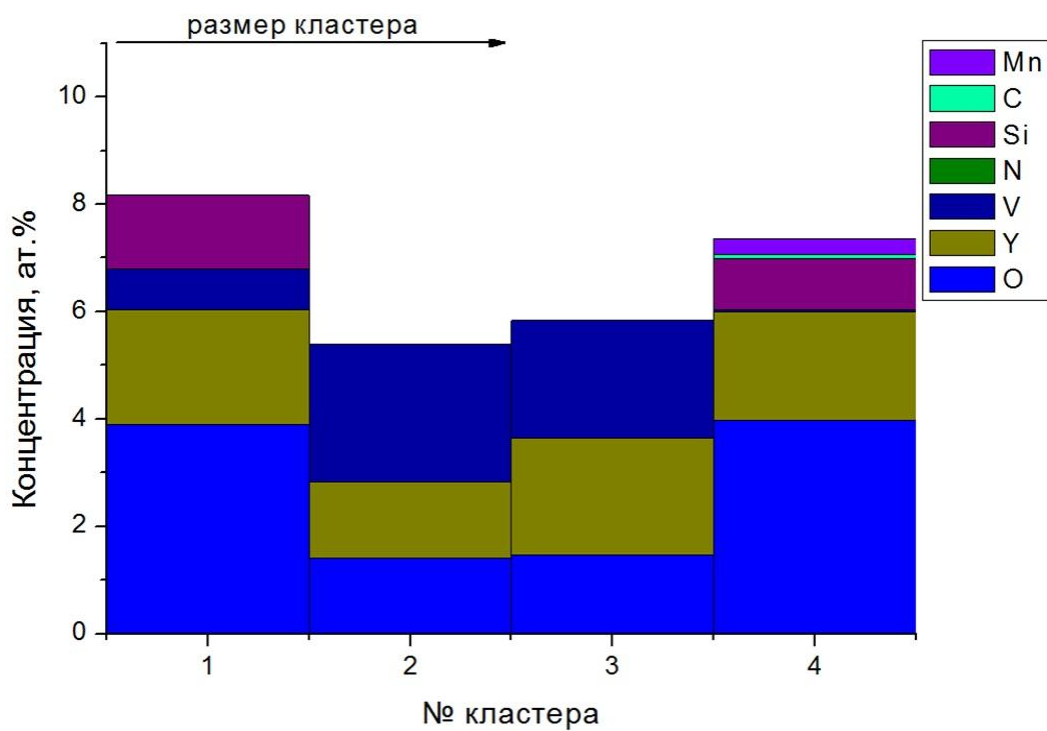


Рисунок 4.5 – Состав кластеров в стали 13,5%Cr-ODS без Ti. Кластеры упорядочены по размеру

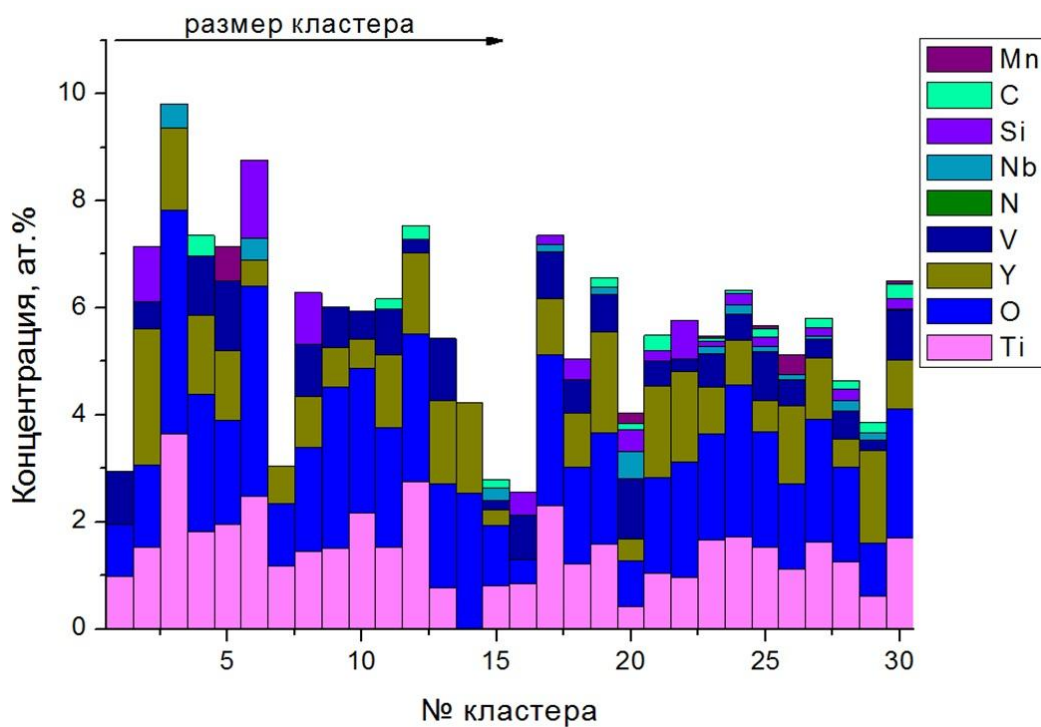


Рисунок 4.6 – Состав кластеров в стали 13,5%Cr-ODS с содержанием Ti 0,2 мас.%. Кластеры упорядочены по размеру

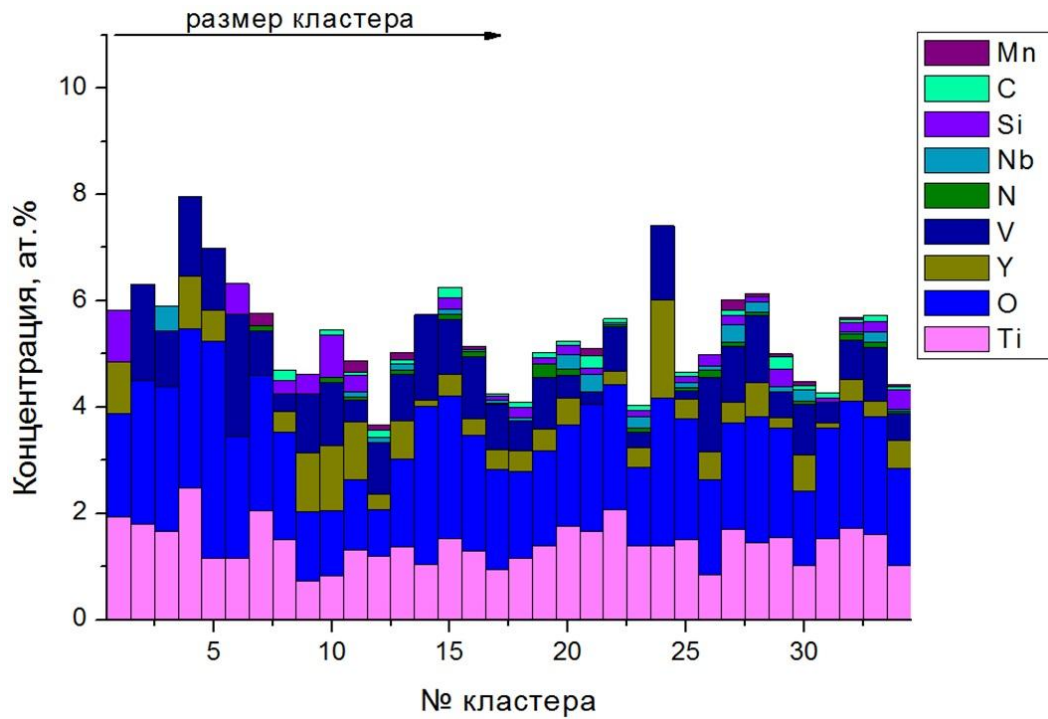


Рисунок 4.7 – Состав кластеров в стали 13,5%Cr–ODS с содержанием Ti 0,3 мас.%. Кластеры упорядочены по размеру

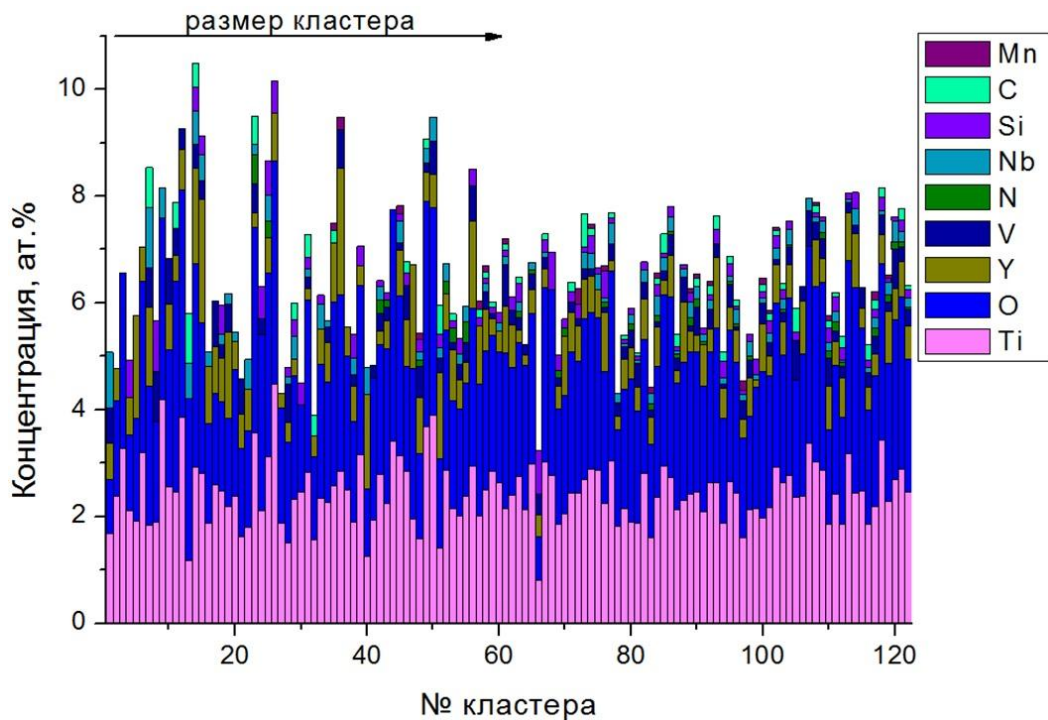


Рисунок 4.8 – Состав кластеров в стали 13,5%Cr–ODS с содержанием Ti 0,4 мас.%. Кластеры упорядочены по размеру

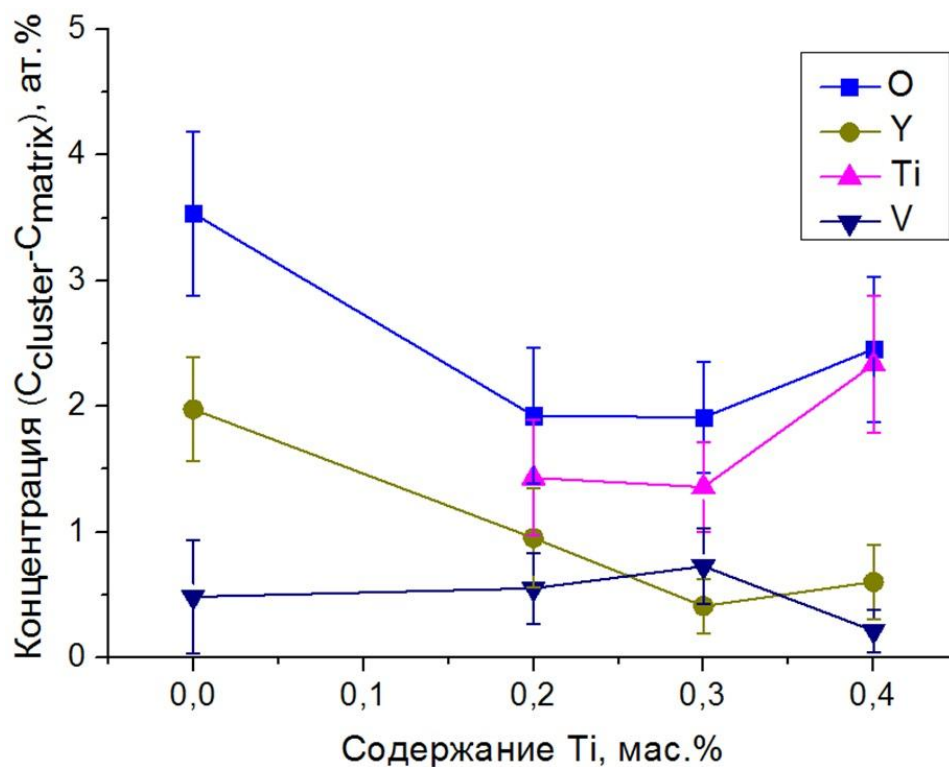


Рисунок 4.9 – Обогащение кластеров по химическим элементам, обнаруженных в образцах стали 13,5%Cr–ODS с различным содержанием Ti

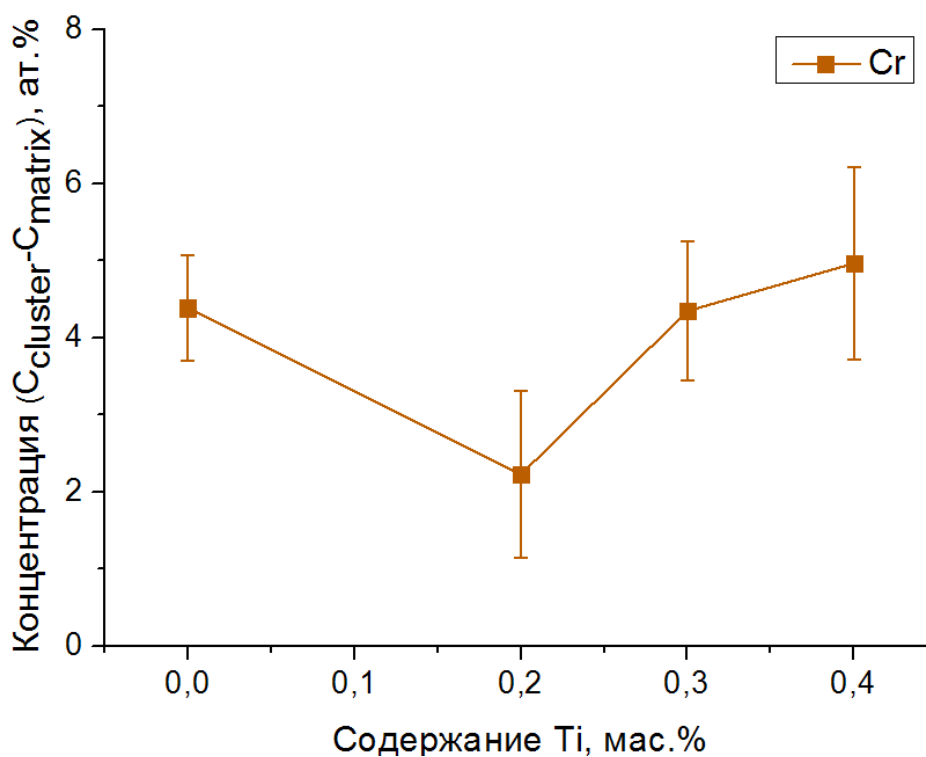


Рисунок 4.10 – Обогащение кластеров по хрому, обнаруженных в образцах стали 13,5%Cr–ODS с различным содержанием Ti

На Рисунке 4.11 представлены распределения кластеров по размерам для плавок с различным содержанием Ti. Средний размер кластеров во всех состояниях ~ 3 нм. Плотность числа кластеров в образцах стали без Ti ~ 10^{23} м^{-3} . При добавлении Ti, количество кластеров возрастает на порядок (Рисунок 4.12). В тоже время, для стали с 0,3 мас.% Ti наблюдается небольшое снижение числа кластеров, по сравнению со сталями с 0,2 и 0,4 мас.% Ti.

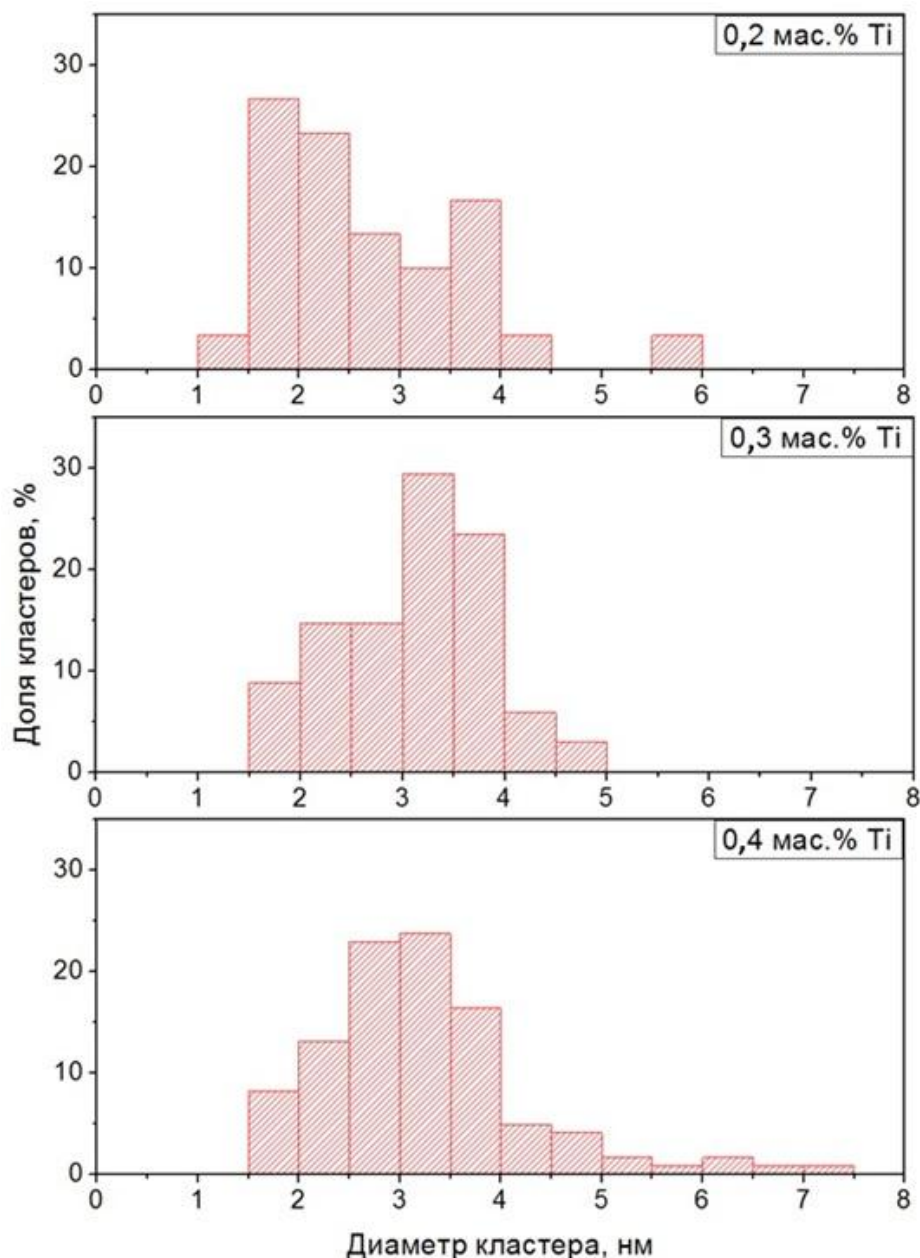


Рисунок 4.11 – Распределения кластеров по размерам в образцах стали 13,5%Cr–ODS с различным содержанием Ti

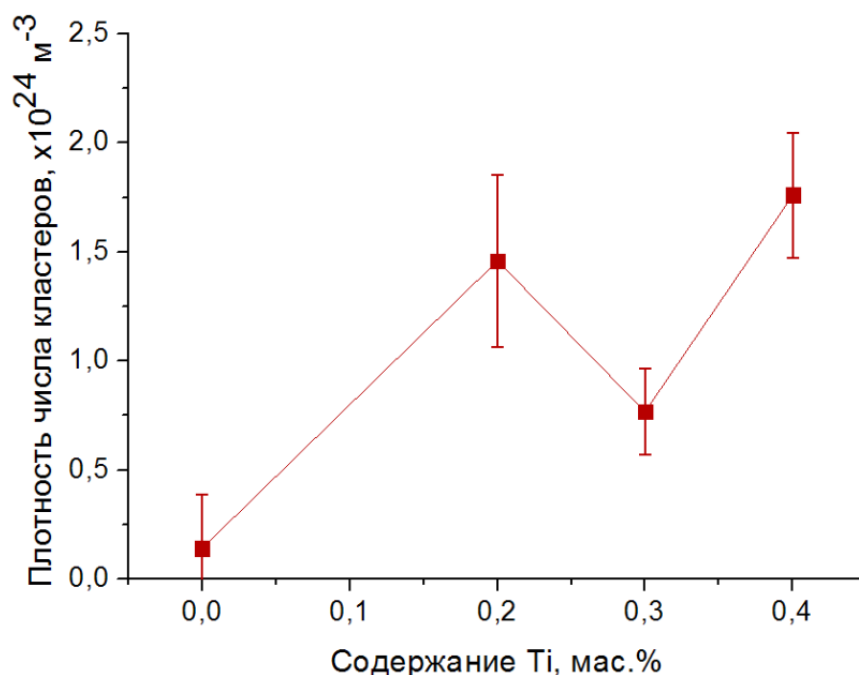


Рисунок 4.12 – Плотность числа кластеров в образцах стали 13,5%Cr–ODS с различным содержанием Ti

Проведенные ПЭМ исследования [70, 71] данных сплавов показали, что в материалах помимо кластеров с размерами 1–4 нм также содержатся оксидные частицы Y–Ti–O размеры которых преимущественно менее 20 нм, а также небольшое количество частиц с размерами до 100 нм. Отметим, что в сплаве с содержанием 0,3 мас.% Ti обнаружено наибольшее количество оксидных частиц с наименьшим размером (средний размер ~ 6 нм, плотность числа $\sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$) [70]. Проведенные атомно-масштабные исследования показали, что титан играет существенную роль в формировании тонкой структуры 13,5%-хромистой ДУО стали, способствуя образованию большого числа наноразмерных кластеров.

4.2 Результаты атомно-зондовых исследований 13,5%Cr–ODS сталей после облучения высокоэнергетичными ионами, ускоренными до 101 кэВ/нуклон

Были проведены эксперименты по облучению образцов модельных сталей 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана (0 и 0,3 мас.% Ti) ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. Исследования исходного состояния сталей 13,5%Cr–ODS с различным

содержанием титана, а также облученных образцов проводились методом томографической атомной микроскопии на атомном зонде с локальным электродом LEAP 4000 CAMECA в КИТ. Температура образца при проведении атомно-зондовых исследований устанавливалась 70–80 К, величина импульсного напряжения составляла 20% от величины постоянного напряжения на образце.

На Рисунках 4.13 и 4.14 представлены атомные карты распределения химических элементов в сталях 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана в исходном состоянии. В обоих материалах обнаружены наноразмерные кластеры. В стали 13,5%Cr–ODS без содержания Ti кластеры обогащены O, V, Y, Si, Mn и Cr. Размеры кластеров 2–6 нм, плотность числа $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. В стали 13,5%Cr–ODS легированной титаном (0,3 мас.%) состав кластеров меняется: обогащение главным образом происходит по Ti, O, Y, V и Cr. Размеры кластеров 2–6 нм, плотность числа $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Также, как и в случае стали ODS Eurofer (см. п. 3.2), наблюдается небольшое отличие в концентрациях элементов и значениях объемной плотности, полученных при исследовании на приборах ESCOTAP и LEAP 4000.

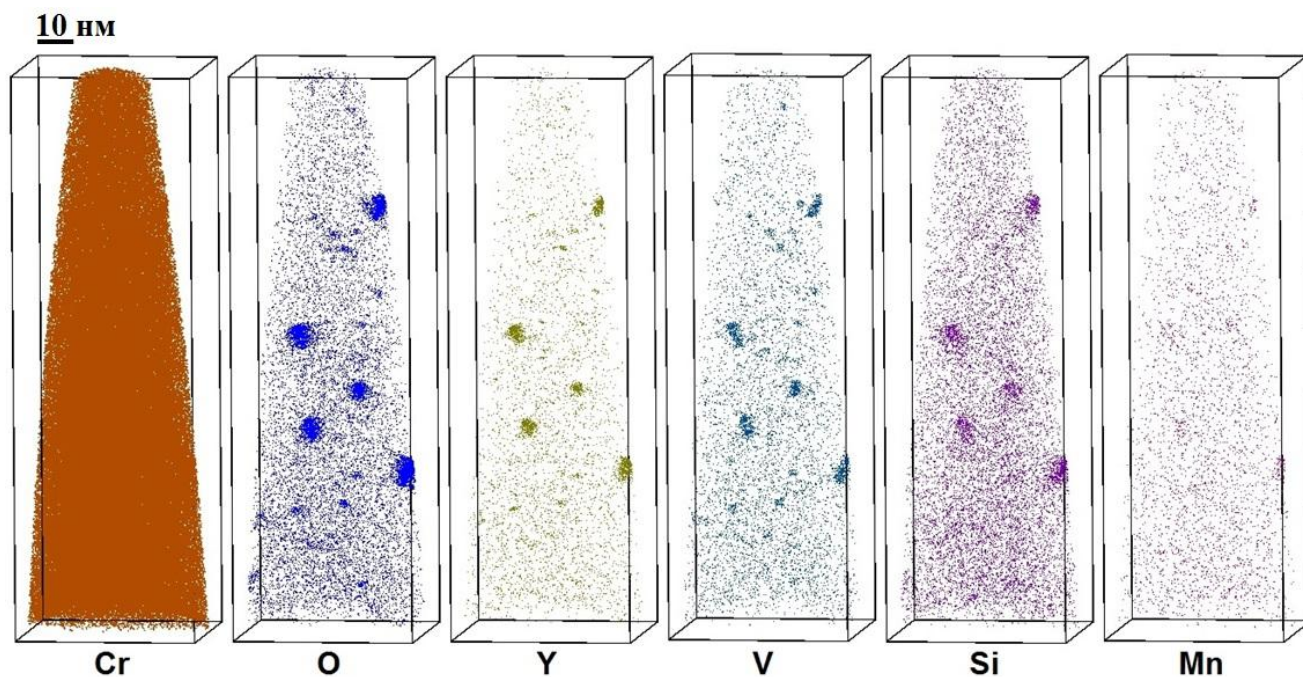


Рисунок 4.13 – Атомная карта распределения химических элементов в образце стали 13,5%Cr–ODS без содержания титана в исходном состоянии

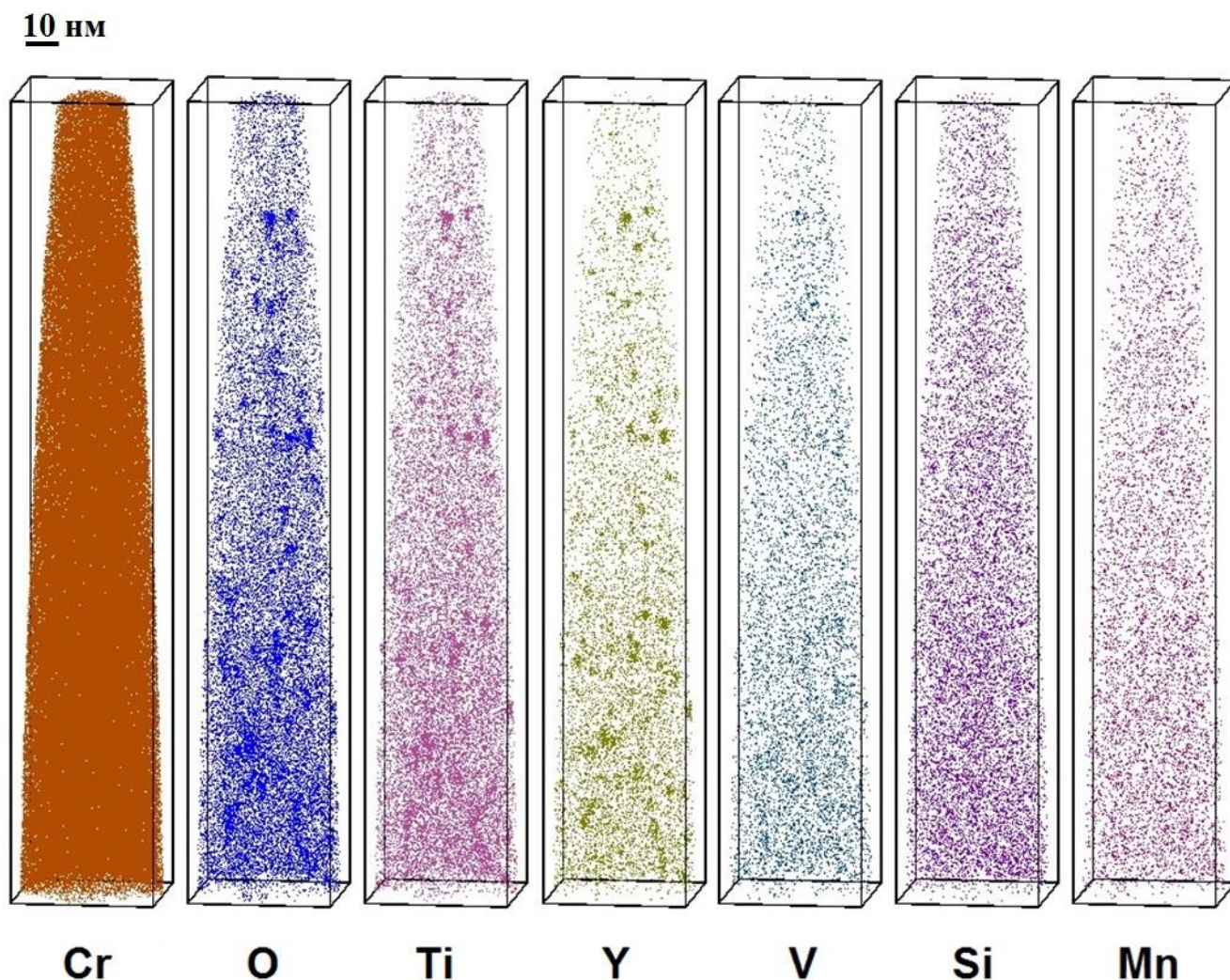


Рисунок 4.14 – Атомная карта распределения химических элементов в образце стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti в исходном состоянии

Было проведено исследование атомно-масштабных изменений в сталях 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Образцы для исследований вырезались методом сфокусированного ионного пучка на разных глубинах от облучаемой поверхности массивного образца. Данные о глубинах вырезания образцов-игл и соответствующие повреждающие дозы (в сна), рассчитанные в программном пакете SRIM, представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Данные о глубинах вырезания образцов-игл от поверхности массивного образца ДУО сталей, облученных ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, и соответствующие повреждающие дозы, рассчитанные в программном пакете SRIM

13,5%Cr–ODS		13,5%Cr–ODS 0,3 мас,% Ti	
Глубина вырезания, мкм	Повреждающая доза, сна	Глубина вырезания, мкм	Повреждающая доза, сна
1	0,6	1	0,6
1,2	0,8	1,2	0,8
1,5	0,4	1,5	0,4

Сравнение средних концентраций химических элементов в исследованных объемах, матрице и кластерах в исходном состоянии и после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ представлено в Таблицах 4.4–4.6. Значения для облученных состояний усреднены по всем образцам, вырезанным с разных глубин. Во всех исследованных объемах после облучения наблюдается галлий. Атомы Ga внедряются в материал при подготовке образцов методом сфокусированного пучка, где используется пучок ионов Ga. Также в образцах сталей, облученных ионами титана, были обнаружены атомы титана, внедренные в материал в процессе облучения ионами. Концентрация Ti в образце стали 13,5%Cr–ODS без содержания титана, вырезанного с глубины 1,2 мкм, составляет ~ 0,02 ат.%, что совпадает с расчетными данными, полученными в программном пакете SRIM.

Таблица 4.4 – Сравнение средних концентраций химических элементов в кластерах для ДУО сталей в исходном состоянии, и после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ, в ат.%

Химический элемент	13,5%Cr-ODS		13,5%Cr-ODS 0,3 мас,% Ti	
	Необлученное состояние	Облученное состояние	Необлученное состояние	Облученное состояние
N	0	0,11±0,03	0,1±0,1	0,03±0,02
O	4,8±0,3	4,8±0,3	2,7±0,3	3,3±0,4
V	1,5±0,2	0,9±0,2	0,6±0,1	0,8±0,2
Mn	0,17±0,04	0,16±0,04	0,07±0,04	0,05±0,03
Fe	69,4±0,6	70,6±0,8	73,8±0,8	69,6±1,0
Y	1,7±0,2	2,3±0,3	1,0±0,2	1,0±0,2
C	0,14±0,03	0,11±0,03	0,2±0,1	0,3±0,1
Cr	18,5±0,5	16,5±0,7	14,6±0,6	17,2±0,8
Si	1,0±0,1	1,2±0,2	0,3±0,1	0,5±0,1
P	0,03±0,01	0,02±0,01	0,03±0,02	0,03±0,02
W	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,2
Ni	0,6±0,1	1,2±0,2	1,1±0,2	1,1±0,2
Co	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
Ti	–	0,06±0,03	3,3±0,3	4,1±0,4
Ga	–	0,4±0,1	–	0,2±0,1
Nb	0,06±0,03	0,08±0,04	0,2±0,1	0,2±0,1

Таблица 4.5 – Сравнение средних концентраций химических элементов в матрице для ДУО сталей в исходном состоянии, и после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ, в ат.%

Химический элемент	13,5% Cr–ODS		13,5% Cr–ODS 0,3 мас.% Ti	
	Необлученное состояние	Облученное состояние	Необлученное состояние	Облученное состояние
N	0	0,147±0,002	0,028±0,001	0,107±0,002
O	0,173±0,001	0,182±0,002	0,304±0,001	0,181±0,002
V	0,066±0,001	0,058±0,001	0,103±0,001	0,053±0,001
Mn	0,037±0,001	0,032±0,001	0,056±0,001	0,038±0,001
Fe	83,97±0,01	84,46±0,02	83,56±0,01	84,00±0,02
Y	0,044±0,001	0,038±0,001	0,067±0,001	0,034±0,001
C	0,041±0,001	0,040±0,001	0,126±0,001	0,075±0,002
Cr	13,32±0,01	12,69±0,02	12,32±0,01	13,03±0,02
Si	0,133±0,001	0,111±0,002	0,204±0,001	0,187±0,002
P	0,026±0,001	0,015±0,001	0,018±0,001	0,014±0,001
W	0,923±0,003	0,89±0,01	0,816±0,002	0,79±0,01
Ni	0,613±0,002	0,598±0,004	1,018±0,002	0,526±0,004
Co	0,279±0,002	0,260±0,003	0,485±0,002	0,418±0,004
Ti	–	0,025±0,001	0,264±0,001	0,122±0,002
Ga	–	0,205±0,002	–	0,100±0,002
Nb	0,032±0,001	0,033±0,001	0,061±0,001	0,056±0,001

Таблица 4.6 – Сравнение средних концентраций химических элементов в исследованных объемах для ДУО сталей в исходном состоянии, и после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ, в ат. %

Химический элемент	13,5%Cr-ODS		13,5%Cr-ODS 0,3 мас.% Ti	
	Необлученное состояние	Облученное состояние	Необлученное состояние	Облученное состояние
N	0	0,147±0,002	0,029±0,001	0,109±0,002
O	0,225±0,001	0,222±0,002	0,347±0,001	0,265±0,003
V	0,083±0,001	0,065±0,001	0,112±0,001	0,073±0,001
Mn	0,039±0,001	0,033±0,001	0,056±0,001	0,038±0,001
Fe	83,81±0,01	84,33±0,02	83,37±0,01	83,59±0,02
Y	0,063±0,001	0,058±0,001	0,082±0,001	0,060±0,001
C	0,042±0,001	0,041±0,001	0,144±0,001	0,105±0,002
Cr	13,38±0,01	12,73±0,02	12,36±0,01	13,14±0,02
Si	0,143±0,001	0,121±0,002	0,205±0,001	0,194±0,002
P	0,026±0,000	0,015±0,001	0,018±0,001	0,014±0,001
W	0,920±0,003	0,88±0,01	0,813±0,002	0,79±0,01
Ni	0,613±0,002	0,603±0,004	1,020±0,002	0,541±0,004
Co	0,278±0,002	0,261±0,003	0,484±0,002	0,418±0,004
Ti	–	0,025±0,001	0,318±0,001	0,229±0,003
Ga	–	0,207±0,002	–	0,102±0,002
Nb	0,033±0,001	0,034±0,001	0,062±0,001	0,061±0,001

Было обнаружено изменение состава кластеров под облучением: во всех материалах под облучением увеличивается содержание Si; в стали 13,5%Cr–ODS без содержания титана растет содержание Y, а в стали 13,5%Cr–ODS 0,3 мас.% Ti увеличивается содержание Ti и O. Этот эффект может быть объяснен растворением более крупных оксидных частиц присутствующих в ДУО сталях и осаждением соответствующих химических элементов на кластерах. Так в стали 13,5%Cr–ODS не содержащей титан методом просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены оксидные Y_2O_3 частицы размером более 10 нм [64, 70]. В стали 13,5%Cr–ODS 0,3 мас.% Ti также были обнаружены крупные оксидные частицы (>10 нм), имеющие состав $Y_2Ti_2O_7$ [70]. Следствием растворения оксидных включений является увеличение концентраций элементов, составляющих включения, в матрице материала. Подобный эффект увеличения концентрации Y под облучением также наблюдался в стали ODS Eurofer. В случае имитационных экспериментов с высокоэнергетичными ионами облучаются массивные образцы в виде дисков. В этом случае возрастает вероятность близкого соседства исследуемой области с крупными оксидными включениями. Также стоит отметить, что, несмотря на увеличение числа кластеров, существенного различия, как по размерам, так и по составу, не наблюдалось: для каждого состояния характерно наличие одного типа кластеров.

Характерные размеры кластеров под облучением (до дозы ~ 1 сна при комнатной температуре) не изменяются, и составляют 2–6 нм. Сравнение средних размеров кластеров представлено на Рисунке 4.15. Было проведено сравнение объемной плотности кластеров в исходном состоянии, а также после облучения ионами для различных глубин вырезания (Рисунок 4.16). Также как в стали ODS Eurofer после облучения ионами Fe и Ti с энергией 5,6 МэВ и 4,8 МэВ, соответственно, во всех исследуемых сталях после облучения ионами Ti обнаружено увеличение объемной плотности кластеров. При этом максимальное увеличение плотности числа кластеров обнаружено в образцах, вырезанных с глубины 1,2 мкм, что соответствует максимальной повреждающей дозе $\sim 0,8$ сна. В модельной стали 13,5%Cr–ODS число кластеров увеличивается в 2 раза, а в

стали 13,5%Cr–ODS 0,3 мас.% Ti в 3 раза. Также стоит отметить, что увеличение числа кластеров было обнаружено при исследовании образцов стали ODS Eurofer облученных в реакторе БОР-60 до дозы 32 сна [51].

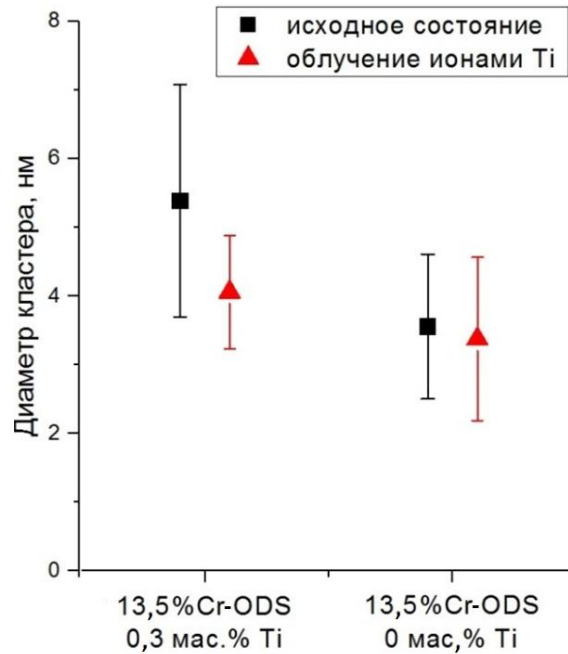


Рисунок 4.15 – Сравнение средних размеров кластеров в сталях 13,5%Cr–ODS (0 и 0,3 мас.% Ti) в исходном состоянии и после облучения Ti^{2+} с энергией 4,8 МэВ

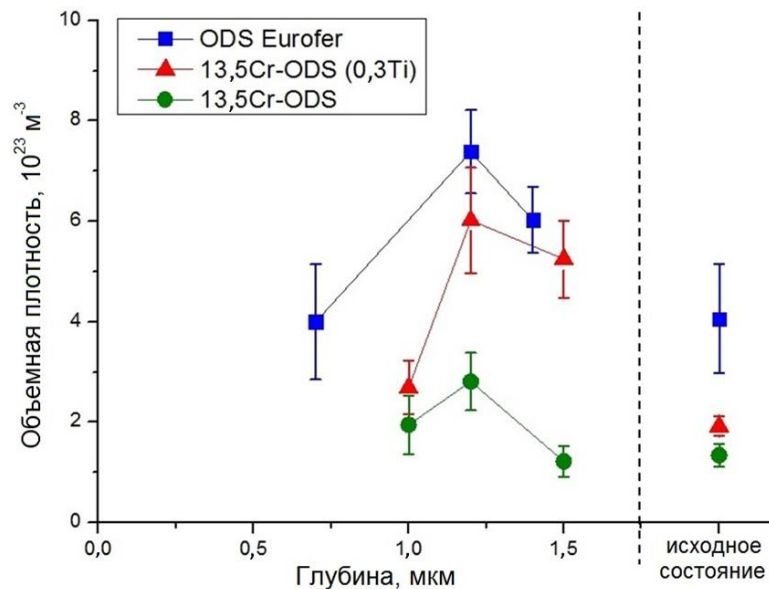


Рисунок 4.16 – Сравнение объемной плотности кластеров в сталях ODS Eurofer, 13,5%Cr–ODS (0 и 0,3 мас.% Ti) в исходном состоянии и после облучения Ti^{2+} с энергией 4,8 МэВ

Для изучения роли температуры образца было проведено дополнительное исследование образцов стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti облученной ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при температуре 300 °С. Образцы вырезались с глубины 1,2 мкм, что соответствует повреждающим дозам 0,8 и 2,4 сна. Анализ химического состава показал, что при температуре облучения 300 °С кластеры практически не изменяют свой состав (Рисунок 4.17). Можно предположить, что для стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti микроструктура является более стабильной, за счет большего числа оксидных включений меньшего размера, по сравнению со сталями ODS Eurofer и 13.5Cr–ODS [10, 71]. В тоже время, увеличение плотности числа кластеров аналогично образцам, облученным при комнатной температуре (Таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Сравнение плотности кластеров в образцах стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti в исходном состоянии и в образцах после облучения ионами Ti при различных температурах. Образцы вырезаны с глубины 1,2 мкм от облучаемой поверхности

Состояние	Флюенс, см^{-2}	Доза, сна	Температура при облучении, °С	Плотность числа кластеров, м^{-3}
Исходное состояние	–	–	–	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{23}$
4,8 МэВ Ti ²⁺	$1 \cdot 10^{15}$	0,8	20	$(6,0 \pm 1,1) \cdot 10^{23}$
4,8 МэВ Ti ²⁺	$1 \cdot 10^{15}$	0,8	300	$(7 \pm 1) \cdot 10^{23}$
4,8 МэВ Ti ²⁺	$3 \cdot 10^{15}$	2,4	300	$(6,0 \pm 1,3) \cdot 10^{23}$

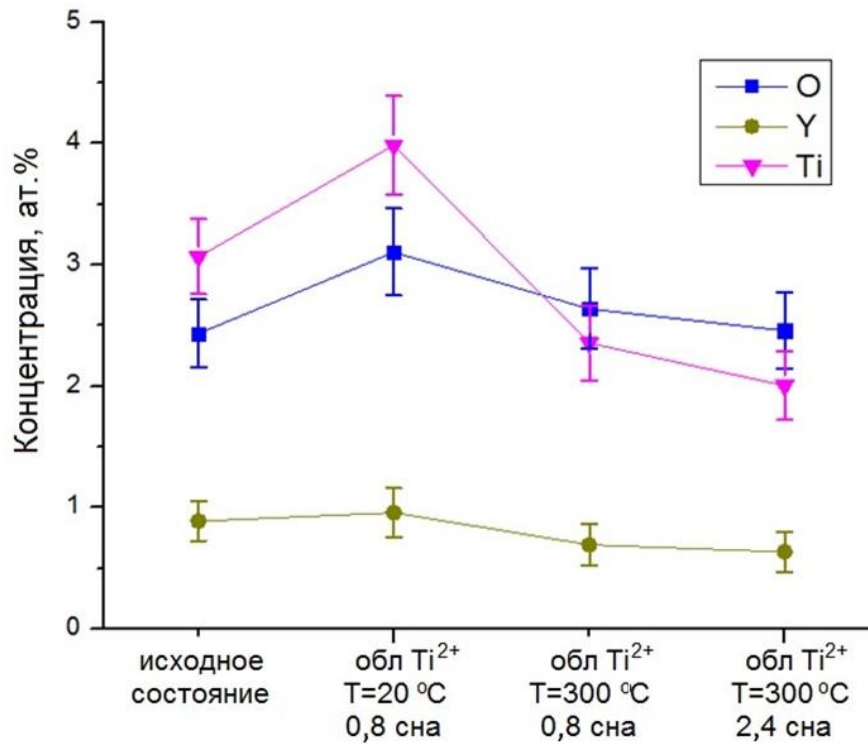


Рисунок 4.17 – Сравнение средних концентраций химических элементов в кластерах стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti в исходном состоянии и после облучения ионами 4,8 МэВ Ti при комнатной температуре и 300 °C до максимальной дозы 2,4 сна

4.3 Обсуждение результатов

Заметный рост объемной плотности кластеров под воздействием облучения тяжелыми ионами до доз ~ 1 сна наблюдался для всех исследованных ДУО сталей. Увеличение объемной плотности кластеров наблюдалось ранее в стали ODS Eurofer после облучения нейтронами в реакторе БОР-60 при 330 °C [51]. Подобные изменения могут происходить за счет каскадно-индуцированного растворения крупных оксидных включений (типа Y_2O_3 , $Y_2Ti_2O_7$ и т.д.), наблюдаемых в данных материалах методом просвечивающей электронной микроскопии [82], и формированием новых кластеров, индуцированным или усиленным наличием свободно мигрирующих дефектов, созданных путем облучения.

Обнаруженное изменение химического состава кластеров позволяет предположить, что происходит обмен химическими элементами между

кластерами, матрицей и оксидными частицами. Так, обнаруженное в стали ODS Eurofer после облучения низкоэнергетичными ионами уменьшение концентрации V в кластерах, с одновременным увеличением его содержания в матрице указывает на обмен элементами между кластерами и окружающей матрицей. Исследования образцов ДУО сталей после воздействий высокоэнергетичных пучков ионов показали увеличение в кластерах концентраций элементов, присутствующих в оксидных частицах. Так в кластерах стали ODS Eurofer увеличивается содержание Y и Mn, которые могут прийти за счет растворения оксидов типа Y_2O_3 и $(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$ [64, 70]. В тоже время состав кластеров в стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti после облучения ионами 4,8 МэВ Ti при температуре 300 °С до максимальной дозы 2,4 сна не изменяется. Можно предположить, что повышение температуры приводит к стабилизации оксидных включений, что отмечалось в некоторых работах [83]. По-видимому, микроструктура стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti микроструктура является более стабильной, за счет большего числа оксидных включений меньшего размера, по сравнению со сталями ODS Eurofer и 13,5%Cr–ODS без содержания Ti. Этот эффект может быть обусловлен тем, что процесс каскадного растворения оксидных частиц уравнивается их ростом за счет диффузии атомов химических элементов обратно в оксид при высоких температурах.

4.4 Выводы

1. Проведенные атомно-масштабные исследования стали 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана показали, что титан играет существенную роль в формировании тонкой структуры. Титан активно участвует в процессе формирования кластеров, что приводит к изменению их состава и увеличению количества, по сравнению со сплавом без содержания титана. В сплаве с содержанием 0,3 мас.% Ti обнаружено наибольшее количество кластеров ($\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$).

2. Обнаружен заметный рост объемной плотности кластеров под воздействием облучения тяжелыми ионами до доз ~ 1 сна в сталях 13,5%Cr–ODS: в стали без содержания Ti количество кластеров увеличивается в ~ 2 раза, в стали с 0,3 мас.% Ti в ~ 3 раза.
3. Обнаружено изменение состава кластеров: в стали без содержания Ti увеличивается содержания Y, в стали с 0,3 мас.% Ti увеличивается концентрация Ti и O.
4. Полученные данные позволяют предположить, что происходит обмен химическими элементами между кластерами, матрицей и оксидными частицами в следствие каскадно-индуцированного растворения крупных оксидных включений (типа Y_2O_3 , $Y_2Ti_2O_7$ и т.д.), наблюдаемых в данных материалах методом просвечивающей электронной микроскопии, и формированием новых кластеров, индуцированным или усиленным наличием свободно мигрирующих дефектов, созданных путем облучения.
5. Показано, что состав кластеров в стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti после облучения ионами 4,8 МэВ Ti при температуре 300 °C до максимальной дозы 2,4 сна не изменяется. Можно предположить, что для стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti микроструктура является более стабильной, за счет большего числа оксидных включений меньшего размера, по сравнению со сталями ODS Eurofer и 13,5%Cr–ODS без содержания Ti. Этот эффект может быть обусловлен тем, что процесс каскадного растворения оксидных частиц уравнивается их ростом за счет диффузии атомов химических элементов обратно в оксид при высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем и обобщим основные результаты диссертационной работы:

1. Методом томографической атомно-зондовой микроскопии показано, что в ДУО сталях содержится значительное число наноразмерных (2–6 нм) кластеров, объемная плотность которых ($\sim 10^{23}$ – 10^{24} м⁻³) может многократно превышать плотность оксидных включений, а состав отличается от состава оксидов.
2. Проведенные атомно-масштабные исследования стали 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана показали, что титан играет существенную роль в формировании тонкой структуры ДУО сталей. Титан активно участвует в процессе формирования кластеров, что приводит к изменению их состава и увеличению объемной плотности на порядок (до $\sim 10^{24}$ м⁻³), по сравнению со сплавом без содержания титана.
3. Выявлено, что облучение приводит к обмену химическими элементами между кластерами, матрицей и оксидными включениями в ДУО сталях. Показано, что после облучения тяжелыми ионами при комнатной температуре в кластерах стали ODS Eurofer увеличивается содержание Y, Mn, O, уменьшается концентрации V, с одновременным увеличением его содержания в матрице. В кластерах стали 13,5%Cr–ODS без содержания Ti увеличивается концентрация Y, в стали с 0,3 мас.% Ti увеличивается концентрация Ti и O.
4. Показано, что в ДУО сталях под воздействием низкотемпературного облучения увеличивается объемная плотность кластеров. При облучении тяжелыми ионами до доз ~ 1 сна в сталях ODS Eurofer и 13,5%Cr–ODS количество кластеров увеличивается в ~ 2 раза, в стали 13,5%Cr–ODS с 0,3 мас.% Ti в ~ 3 раза. Очевидно, подобные изменения происходят за счет каскадно-индуцированного растворения крупных оксидных включений (типа Y₂O₃, Y₂Ti₂O₇ и т.д.), наблюдаемых в данных материалах методом

просвечивающей электронной микроскопии, и формирования новых кластеров, индуцированного или усиленного наличием свободно мигрирующих дефектов, созданных путем облучения.

5. Показано, что основные детали изменения наномасштабного состояния стали ODS Eurofer под воздействием облучения тяжелыми ионами соотносятся с изменениями, обнаруженными в этой стали после облучения на реакторе БОР-60 до дозы 32 сна.
6. Выявлено, что наиболее интенсивно изменения наномасштабного состояния в стали ODS Eurofer под воздействием низкотемпературного облучения происходят при повреждающих дозах ~ нескольких сна. Именно в этом диапазоне низких повреждающих доз (< 10 сна) наблюдается максимальный темп охрупчивания стали ODS Eurofer. Полученные данные позволяют сделать вывод, что на темп охрупчивания ДУО сталей в значительной степени влияет как увеличение количества кластеров, так и изменение их состава, что изменяет прохождение через них дислокаций.
7. Показано, что состав кластеров в стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti после облучения ионами Ti при температуре 300 °C до максимальной дозы 2,4 сна не изменяется, в отличие от облучения при комнатной температуре. Можно предположить, что повышение температуры приводит к стабилизации оксидных включений. По-видимому, микроструктура стали 13,5%Cr–ODS с содержанием 0,3 мас.% Ti является более стабильной, за счет большего числа оксидных включений меньшего размера, по сравнению со сталями ODS Eurofer и 13,5%Cr–ODS без содержания Ti. Вероятно, процесс каскадного растворения оксидных частиц уравнивается их ростом за счет диффузии атомов химических элементов обратно в оксид при высоких температурах.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ «Курчатовский институт» – ИТЭФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindau, R. Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS-steel / R. Lindau, A. Möslang, M. Schirra et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 769–772.
2. Klueh, R. L. Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel / R. L. Klueh, P. J. Maziasz, I. S. Kim et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 773–777.
3. Ukai, S. Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel / S. Ukai, M. Harada, H. Okada // *Journal of Nuclear Materials*. — 1993. — V. 204. — P. 74–82.
4. Mukhopadhyay, D.K.H. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion / D. K. H. Mukhopadhyay, F. Froes, D. S. Gelles // *Journal of Nuclear Materials*. — 1998. — V. 258–263. — P. 1209–1215.
5. Klueh, R. L. Ferritic/martensitic steels – overview of recent results / R. L. Klueh, D. S. Gelles, S. Jitsukawa et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 455–465.
6. Ukai, S. Oxide dispersion strengthened fuel pins fabrication for BOR–60 Irradiation test / S. Ukai, T. Kaito, M. Seki et al. // *Journal of nuclear and technology*. — 2005. — V. 42. — № 1. — P. 109–122.
7. Nikitina, A. A. R&D of ferritic–martensitic steel EP450 ODS for fuel pin claddings of prospective fast reactors / A. A. Nikitina, V. S. Ageev, A. P. Chukanov et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2012. — V. 428. — P. 117–124.
8. Castro, V. Mechanical dispersion of Y_2O_3 nanoparticles in steel EUROFER 97: process and optimization / V. de Castro, T. Leguey, M. A. Monge, A. Munoz // *Journal of Nuclear Materials*. — 2003. — V. 332. — P. 228–234.
9. Агеев, В.С. Использование методов металлургии распыленных и быстрозакаленных порошков для изготовления оболочек твэлов из дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) жаропрочных ферритно-мартенситных / В. С. Агеев, А. А. Никитина, В. В. Сагарадзе и др. // *Вопросы*

- атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2007. — № 2. — С.134–141.
10. Klimenkov, M. New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy / M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang // *Journal of Nuclear Materials*. — 2009. — V. 386–388. — P. 553–556.
 11. Kasada, R. Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels / R. Kasada, N. Toda, K. Yutani et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370. — P. 222–228.
 12. Ukai, S. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments / S. Ukai, M. Fujiwara // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 749–757.
 13. Rogozhkin, S. V. Atom Probe Study of Radiation Induced Precipitates in Eurofer97 Ferritic–Martensitic Steel Irradiated in BOR60 Reactor / S. V. Rogozhkin, A. A. Nikitin, A. A. Aleev et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2013. — V. 4. — № 2. — P. 112–118.
 14. Rogozhkin, S. V. Nanostructure evolution in ODS Eurofer steel under irradiation up to 32 dpa / S. V. Rogozhkin, N. N. Orlov, A. A. Aleev et al. // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2015. — V. 116. — № 1. — P. 72–78.
 15. Voyevodin, V. Modern Status of Accelerators in R&D of Structural Materials for Nuclear Reactors / V. Voyevodin, I. Neklyudov, G. Tolstolutsкая et al. // *IAEA Proceeding series. International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators, Vienna, Austria*. — 2009. — AP/INT-02. — P. 1–8.
 16. Ohta, J. Hardness of 12Cr-8Mo ferritic steels irradiated by Ni ions / J. Ohta, T. Ohmura, K. Kako et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 1995. — V. 225. — P. 187–191.
 17. Kim, I. S. Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe ion irradiation with simultaneous helium injection / I. S. Kim, J. D. Hunn, N. Hashimoto et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2000. — V. 280. — P. 264–274.

18. Pareige, P. Heterogeneous irradiation-induced copper precipitation in ferritic iron–copper model alloys / P. Pareige, B. Radiguet, A. Barbu // *Journal of Nuclear Materials*. — 2006. — V. 352. — P. 75–79.
19. Рогожкин, С. В. Исследование влияния тяжелоионного облучения на наноструктуру перспективных материалов ядерных энергетических установок / С. В. Рогожкин, А. А. Алеев, А. Г. Залужный и др. // *Физика металлов и металловедение*. — 2012. — Т. 113. — № 2. — С. 212–224.
20. Miller, M. K. *Atom Probe Tomography* / M. K. Miller — Dordrecht, New York : Kluwer Academic/Plenum, 2000. — 239 p.
21. Суворов, А. Л. Атомно-масштабные исследования реакторных материалов / А. Л. Суворов, С. В. Рогожкин, А. Г. Залужный и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Металловедение и новые материалы*. — 2006. — Т. 1(66). — С. 3–13.
22. Hosemann, P. Macro and microscale mechanical testing and local electrode atom probe measurements of STIP irradiated F82H, Fe–8Cr ODS and Fe–8Cr–2W ODS / P. Hosemann, E. Stergar, L. Peng et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 417. — P. 274–278.
23. Schaeublin, R. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels / R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spatig et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 778–782.
24. Kimura, A. / A. Kimura, S. Ukai, M. Fujiwara // *M. Proc. Int. Conf. On Global Environment and Advanced Nuclear Power Plants, (GENES4/ANP2003)* ISBN: 4-901332-01-5. CD-ROM file. — P. 1198.
25. Kimura, A. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems / A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 417. — P. 176–179.
26. Allen, T. R. The effects of low dose rate irradiation and thermal aging on reactor structural alloys / T. R. Allen, C. L. Trybus, J. I. Cole // *Journal of Nuclear Materials*. — 1999. — V. 270. — P. 290–300.

27. Kasada, R. Effects of neutron irradiation and thermal aging on mechanical properties of ODS ferritic steels for advanced nuclear systems / R. Kasada, H. S. Cho, N. Okuda, A. Kimura // *Materials Science Forum*. — 2007. — V. 561–565. — P. 1773–1776.
28. Kimura, A. Designation of alloy composition of reduced-activation martensitic steel / A. Kimura, H. Kayano, T. Misawa, H. Matsui // *Journal of Nuclear Materials*. — 1994. — V. 212–215. — P. 690–694.
29. Ukai, S. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for FBR core application, (I) Improvement of mechanical properties by recrystallization processing / S. Ukai, T. Nishida, H. Okada et al. // *Journal of Nuclear Science and Technology*. — 1997. — V. 34. — P. 256–263.
30. Kimura, A. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems / A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 417. — P. 176–179.
31. Klueh, R. L. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys / R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, D. T. Hoelzer // *Journal of Nuclear Materials*. — 2005. — V. 341. — P. 103–114.
32. Kishimoto, H. Stability of Y–Ti complex oxides in Fe–16Cr–0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation / H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura // *Journal of Nuclear Materials*. — 2009. — V. 386–388. — P. 533–536.
33. Allen, T. R. Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation / T. R. Allen, J. Gan, J. I. Cole et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2008. — V. 375. — P. 26–37.
34. Okuda, T. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel / T. Okuda, M. Fujiwara // *Journal of Materials Science Letters*. — 1995. — V. 14. — P. 1600–1603.

35. Rowcliffe, A. F. Perspectives on radiation effects in nickel-base alloys for applications in advanced reactors / A. F. Rowcliffe, L. K. Mansur, D. T. Hoelzer, R. K. Nanstad // *Journal of Nuclear Materials*. — 2009. — V. 392. — P. 341–352.
36. Klimiankou, M. Energy-filtered TEM imaging and EELS study of ODS particles and Argon-filled cavities in ferritic–martensitic steels / M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang // *Micron*. — 2005. — V. 36. — P. 1–8.
37. Castro, V. Mechanical and microstructural behaviour of Y₂O₃ ODS EUROFER 97 / V. de Castro, T. Leguey, A. Munoz et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370. — P. 196–201.
38. Zinkle, S. J. Materials challenges in nuclear energy / S. J. Zinkle, G. S. Was // *Acta Materialia*. — 2013. — V. 61. — P. 735–758.
39. Möslang, A. Towards reduced activation structural materials data for fusion DEMO reactors / A. Möslang, E. Diegele, M. Klimiankou et al. // *Nuclear Fusion*. — 2005. — V. 45. — P. 649–655.
40. Klueh, R. L. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors / R. L. Klueh, A. T. Nelson // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 371. — P. 37–52.
41. Klueh, R. L. Impact behavior of reduced-activation steels irradiated to 24 dpa / R. L. Klueh, D. J. Alexander // *Journal of Nuclear Materials*. — 1996. — V. 223–237. — P. 336–341.
42. Lucon, E. Mechanical properties of the European reference RAFM steel (EUROFER97) before and after irradiation at 300 °C / E. Lucon, R. Chaouadi, M. Decréton // *Journal of Nuclear Materials*. — 2004. — V. 329–333. — P. 1078–1082.
43. Materna-Morris, E. Tensile and Low Cycle Fatigue Properties of EUROFER97-Steel after 16.3 dpa Neutron-Irradiation at 523, 623 and 723 K / E. Materna-Morris, A. Möslang, H. -C. Schneider // *Journal of Nuclear Materials*. — 2013. — V. 442. — P. S62–S66.
44. Alamo, A. Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa / A. Alamo, J. L. Bertin,

- V. K. Shamardin, P. Wident // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370. — P. 54–59.
45. McClintock, D. A. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT / D. A. McClintock, M. A. Sokolov, D. T. Hoelzer, R. K. Nanstad // *Journal of Nuclear Materials*. — 2009. — V. 392. — P. 353–359.
46. Luzginova, N. V. Irradiation response of ODS Eurofer97 steel / N. V. Luzginova, H. S. Nolles, P. ten Pierick et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2012. — V. 428. — P. 192–196.
47. Petersen, C. Impact property degradation of ferritic/martensitic steels after the fast reactor irradiation ‘ARBOR 1’ / C. Petersen, A. Povstyanko, V. Prokhorov et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370. — P. 544–549.
48. Henry, J. Tensile and impact properties of 9Cr tempered martensitic steels and ODS-FeCr alloys irradiated in a fast reactor at 325 °C up to 78 dpa / J. Henry, X. Averty, A. Alamo // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 417. — P. 99–103.
49. Lucon, E. Mechanical response of oxide dispersion strengthened (ODS) EUROFER97 after neutron irradiation at 300 °C / E. Lucon, A. Leenaers, W. Vandermeulen // *Fusion Engineering and Design*. — 2007. — V. 82. — P. 2438–2443.
50. Kolluri, M. A structure–property correlation study of neutron irradiation induced damage in EU batch of ODS Eurofer 97 steel / M. Kolluri, P. D. Edmondson, N. V. Luzginova, F. A. v. d. Berg // *Materials Science & Engineering*. — 2014. — V. A 597. — P. 111–116.
51. Rogozhkin, S. V. Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel / S. V. Rogozhkin, A. A. Aleev, A. G. Zaluzhnyi et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 409. — P. 94–99.
52. Aleev, A. A. Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe / A. A. Aleev, N. A. Iskandarov, M. Klimenkov et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — V. 409. — P. 65–71.

53. Воеводин, В. Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В. Н. Воеводин, И. М. Неклюдов — Киев : Наукова думка, 2006. — 376 с.
54. ASTM E521 Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation. Annual Book of ASTM Standards. — West Conshohocken, PA. : ASTM International, 2009. — V. 12.02.
55. Norgett, M. J. A proposed method of calculating displacement dose rate / M. J. Norgett, M. T. Robinson, I. M. Torrens // Nuclear engineering and design. — 1975. — V. 33. — P. 50–56.
56. Ziegler, J. F. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler — USA. NC : Lulu Press Co, 2015. — 398 p.
57. Pareige, P. Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions / P. Pareige, M. K. Miller, R. E. Stoller et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2007. — V. 360. — P. 136–142.
58. Lescoat, M. L. In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation / M. L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2012. — V. 428. — P. 176–182.
59. Allen, T. R. The Stability of 9Cr-ODS Oxide Particles Under Heavy-Ion Irradiation / T. R. Allen, J. Gan, J. Cole et al. // Nuclear Science and Engineering. — 2005. — V. 151. — P. 305–312.
60. Zhang, Y. Mechanical and Raman spectroscopic studies of multi-ion-beam irradiated 12,18 Cr-oxide dispersion strengthened steels / Y. Zhang, X. Qian, X. Wang et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2013. — V. 297. — P. 35–38.
61. Liu, C. Micro-structure and micro-hardness of ODS steels after ion irradiation / C. Liu, C. Yu, N. Hashimoto et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2011. — V. 417. — P. 270–273.

62. Lindau, R. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts / R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth et al. // *Fusion Engineering and Design*. — 2005. — V. 75–79. — P. 989–996.
63. Petersen, C. The ARBOR irradiation project / C. Petersen, V. Shamardin, A. Fedoseev et al. // *Journal of Nuclear Materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 1655–1659.
64. Klimiankou, M. HRTEM study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application / M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang // *Journal of Crystal Growth*. — 2003. — V. 249. — P. 381–387.
65. Рогожкин, С. В. Имитационный эксперимент по изучению радиационной стойкости перспективной ферритно-мартенситной стали, упрочненной дисперсными включениями / С. В. Рогожкин, Т. В. Кулевой, Н. А. Искандаров и др. // *Атомная энергия*. — 2013. — Т. 114. — С. 12–16.
66. Рогожкин, С. В. Томографическое атомно-зондовое исследование жаропрочной 12%-ной ферритно-мартенситной хромистой стали ЭК-181 / С. В. Рогожкин, В. С. Агеев, А. А. Алеев и др. // *Физика металлов и металловедение*. — 2009. — Т. 108. — № 6. — С. 612–618.
67. Рогожкин, С. В. Исследование наномасштабного состояния ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термических обработок / С. В. Рогожкин, Н. А. О. Искандаров, А. А. Алеев и др. // *Перспективные материалы*. — 2011. — № 5. — С. 29–37.
68. Cho, H. S. Corrosion properties of oxide dispersion strengthened steels in supercritical water environment / H. S. Cho, A. Kimura, S. Ukai, M. Fujiwara // *Journal of Nuclear Materials*. — 2004. — V. 329–333. — P. 387–391.
69. Klueh, R. L. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Application / R. L. Klueh, D. R. Harris — USA : ASTM stock Number: MONO3, 2001. — 221 p.
70. He, P. Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application / P. He, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang // *Journal of Nuclear Materials*. — 2012. — V. 428. — P. 131–138.

71. Rogozhkin, S. V. Effect of alloying with titanium on the microstructure of an oxide dispersion strengthened 13.5% Cr steel / S. V. Rogozhkin, A. A. Bogachev, D. I. Kirillov et al. // *Physics of Metals and Metallography*. — 2014. — V. 115. — P. 1259–1266.
72. Kulevoy, T. ITEP MEVVA ion beam for reactor material investigation / T. Kulevoy, R. Kuibeda, G. Kropachev et al. // *Review of scientific instruments*. — 2010. — V. 81. — 02B906.
73. Kulevoy, T. V. Surface modification of ferritic steels using MEVVA and duoplasmatron ion sources / T. V. Kulevoy, B. B. Chalyhk, P. A. Fedin et al. // *Review of scientific instruments*. — 2016. — V. 87. — 02C102.
74. Stoller, R. E. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure / R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. — 2013. — V. 310. — P. 75–80.
75. Gault, B. *Atom Probe Microscopy* / B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, S. P. Ringer — New York Heidelberg Dordrecht London : Springer, 2012. — 396 p.
76. Cerezo, A. Atom probe tomography today / A. Cerezo, P. H. Clifton, M. J. Galtrey et al. // *Materials Today*. — 2007. — V. 10(12). — P. 36–42.
77. Cerezo, A. Aspects of the observation of clusters in the 3-dimensional atom probe / A. Cerezo, L. Davin // *Surface and Interface Analysis*. — 2007. — V. 39. — P. 184–188.
78. Hyde, J. M. A sensitivity analysis of the maximum separation method for the characterisation of solute clusters / J. M. Hyde, E. A. Marquis, K. B. Wilford, T. J. Williams // *Ultramicroscopy*. — 2011. — V. 111. — P. 440–447.
79. Klimiankou, M. Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels / M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — V. 367–370. — P. 173–178.
80. Рогожкин, С. В. Исследование тонкой структуры материала сварного шва с высоким содержанием фосфора корпуса реактора ВВЭР-440 после облучения, отжига и повторного облучения / С. В. Рогожкин, А. А. Никитин, А. А. Алеев и др. // *Ядерная физика и инжиниринг*. — 2013. — Т. 4. — №1. — С. 73–82.

81. Rogozkin, S. The effect of post-irradiation annealing on VVER-440 RPV materials mechanical properties and nanostructure under re-irradiation / S. Rogozkin, A. Chernobaeva, A. Aleev et al. // in: Proceedings of PVP2009, ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference. July 26–30. 2009. Prague. Czech Republic. — 2009. — PVP2009-78128.
82. Rogozhkin, S. Nanostructure evolution in ODS steels under ion irradiation / S. Rogozhkin, A. Bogachev, O. Korchuganova et al. // Journal of Nuclear materials and energy. — 2016. — V. 9. — P. 66–74.
83. Chen, T. Microstructural changes and void swelling of a 12Cr ODS ferriticmartensitic alloy after high-dpa self-ion irradiation / T. Chen, E. Aydogan, J. G. Gigax et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2015. — V. 467. — P. 42–49.