На правах рукописи

**Орлов Николай Николаевич**

# ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ НА НАНОСТРУКТУРУ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Автор:

Москва – 2017

14.06.18 № 14/3
Библиотека ИФВЭ

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

| | |
|---|---|
| Научный руководитель: | Рогожкин Сергей Васильевич<br>доктор физико-математических наук, профессор<br>НИЯУ МИФИ, г. Москва |
| Официальные оппоненты: | Бондаренко Геннадий Германович,<br>доктор физико-математических наук, профессор<br>МИЭМ НИУ ВШЭ, г. Москва |
| | Чернобаева Анна Андреевна<br>доктор технических наук,<br>НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва |
| Ведущая организация: | Акционерное общество «Высоко-технологический научно-исследовательский институт неорганических материалов» им. академика А.А. Бочвара |

Защита диссертации состоится «29» июня 2018 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 720.001.06 в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова и Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединённого института ядерных исследований по адресу: 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, д. 6.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Объединённого института ядерных исследований (http://www.jinr.ru/disser/).

Автореферат разослан «27» мая 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 720.001.06 к.ф.-м.н. А. Г. Попенко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы**

Разработки перспективных ядерных и термоядерных реакторных установок диктуют новые требования к конструкционным материалам. Использующиеся на сегодняшний день стали выдерживают повреждающие дозы 80–90 сна при рабочих температурах до 500–550 °С. Для обеспечения требуемого ресурса эксплуатации и повышения экономической эффективности (например, повышения выгорания топлива в ядерных реакторах до 18–20% тяжелых атомов), конструкционные материалы активной зоны должны обеспечивать работоспособность при температурах до 700 °С и повреждающих дозах до ~ 200 сна.

Одним из направлений создания материалов, обеспечивающих описанные выше требования, являются дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритно-мартенситные стали. Стали этого класса помимо высокой радиационной стойкости к распуханию, свойственной ферритно-мартенситным сталям, обладают высокой жаропрочностью за счет присутствия в матрице материала термически стабильных оксидов. Известно, что наилучшие механические характеристики показывают стали, в которых дисперсные включения имеют наименьший размер и равномерно распределены в матрице материала. В настоящее время проводится значительное число работ для достижения наилучших характеристик, для чего подбираются как легирующие добавки, так и условия механического легирования. Для контроля полученной наноструктуры ДУО сталей применяется комплекс методик, среди которых наибольшее значение имеют просвечивающая электронная микроскопия и атомно-зондовая томография. Другим важным и актуальным вопросом является анализ радиационной стойкости материалов такого класса, поскольку их повышенные свойства в значительной степени зависят от стабильности внедренных в матрицу дисперсных включений, 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 – существенной радиационной деградации. Так, механические испытания образцов дисперсно-упрочненных оксидами сталей, облученных нейтронами при низких температурах (< 400 °C), 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). 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. В эксплуатируемых реакторных установок это можно реализовать достаточно точно, однако такие эксперименты весьма затратны, что связано с длительностью облучения, и сложностью при дальнейшем исследовании облученных образцов с наведенной активностью.

Наиболее быстрым способом создания радиационных повреждений являются пучки тяжелых ионов. Они воспроизводят каскадное рождение дефектов, которое также является основным источником генерации дефектов при прохождении быстрых нейтронов через материал. Важно отметить, что при облучении материалов тяжелыми ионами образование радиационных дефектов происходит неоднородно, поэтому в имитационных экспериментах облучаются образцы для микроскопических исследований (просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии). 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.



**Целью 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 °C.

**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 °C.

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 и др.

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

**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 наномасштабных 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 °C.

- Процессы и механизмы изменений наноструктурного состояния сталей ODS Eurofer и высокохромистых сталей 13,5%Cr–ODS с различным содержанием титана после низкотемпературного (≤ 300 °C) облучения тяжелыми ионами.

**Личный вклад автора**

Приготовление образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии и подготовка экспериментальных сборок 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.

**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.

**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 ITEP 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность работы; приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен анализ литературных данных о влиянии облучения на свойства дисперсно-упрочненных оксидами сталей. Показано, что ДУО стали под облучением характеризуется низкотемпературным (< 400 °C) охрупчиванием, которое выражается в снижении энергии вязкого разрушения и сдвиге температуры вязко-хрупкого перехода, которая при больших повреждающих дозах может увеличиваться до температур эксплуатации. Считается, что подобный эффект в ферритно-мартенситных сталях после нейтронного облучения обусловлен образованием высокой плотности дислокационных петель и других дефектов, например кластеров вакансий. Однако проведенные в последнее время исследования наноструктуры

ферритно-мартенситных ДУО сталей обнаружили в исходном состоянии наноразмерные кластеры, объемная плотность которых значительно превосходит плотность радиационно-индуцированных дислокационных петель. Под облучением происходит изменение химического состава и увеличение количества наноразмерных кластеров, что также может влиять на движение дислокаций и приводить к охрупчиванию ДУО сталей. В тоже время необходимо отметить, что механизмы и процессы, протекающие на атомных масштабах в ДУО сталях под облучением, и их влияние на изменение макроскопических свойств материалов до конца не изучены.

**Во второй главе** приведены сведения о химическом составе и микроструктуре исследованных в диссертации дисперсно-упрочненных оксидами сталей, оборудовании для проведения имитационных экспериментов и основных методах исследования наномасштабного состояния материалов.

Исследование влияния тяжелоионного облучения на наноструктуру перспективных реакторных материалов проводилось на образцах, изготовленных из дисперсно-упрочненных оксидами сталей. Сталь ODS Eurofer (9%–CrWVTa) произведена на Planzee в рамках Европейской программы создания перспективных термоядерных реакторов и относится к классу малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей. Стали 13,5%–Cr ODS, с различным содержанием титана (0; 0,2; 0,3; 0,4 мас.%), представляют собой модельные высокохромистые ДУО сплавы, изготовленные в Институте Технологий Карлсруэ. Для дисперсно-упрочненных оксидами сталей характерно наличие двух типов наноразмерных особенностей: помимо оксидных частиц размерами от единиц до десятков нанометров и плотностью $\sim 10^{21}$–$10^{22}$ м$^{-3}$, представляющих из себя оксиды с собственной решеткой и наблюдаемых при помощи просвечивающей электронной микроскопии, в материале, как правило, содержится большое число ($\sim 10^{23}$–$10^{24}$ м$^{-3}$) наноразмерных (1–4 нм) когерентных с матрицей кластеров, которые



представляют собой области, обогащенные иттрием, кислородом и другими легирующими добавками.

Имитационные эксперименты по облучению ДУО сталей тяжелыми ионами проводились на линейном ускорителе с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой ТИПр-1 (ИТЭФ). Облучение образцов производится как в режиме низких энергий (75 кэВ/Z, где Z – заряд 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. При использовании ионов низких энергий (75 кэВ/заряд), облучаются образцы для томографической атомно-зондовой микроскопии, которые представляют из себя иглу с радиусом закругления кончика 10–50 нм и конусностью менее 10°. При этом максимальное количество дефектов генерируется на глубине ~ 25 нм, что соответствует области, непосредственно исследуемой в атомном зонде.

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. В случае использования ионов титана и железа, пучок состоит из ионов второй зарядности с энергией 4,8 МэВ и 5,6 МэВ, соответственно. Максимальные повреждения при использовании ионов Fe (5,6 МэВ) образуются на глубине ~ 1,4 мкм, а в случае ионов титана с энергией 4,8 МэВ – на глубине ~ 1,2 мкм.

В настоящей работе исследования изменения наномасштабного состояния ДУО сталей под воздействием тяжелоионного облучения проводилось методом томографической атомно-зондовой микроскопии. Суть данного метода заключается в последовательном испарении атомов с поверхности образца и последующем детектированием испаренных ионов. В данной работе исследования проводились с использованием двух приборов: энерго-

скомпенсированного оптического томографического атомного зонда (ECOTAP CAMECA) и атомного зонда с локальным электродом (LEAP 4000 CAMECA).

**В третьей главе** представлены данные о влиянии облучения на наноструктуру дисперсно-упрочненной оксидами ферритно-мартенситной стали ODS Eurofer.

Имитационные эксперименты по облучению образцов для томографической атомно-зондовой микроскопии низкоэнергетичными ионами проводились с использованием пучков ионов Fe (75кэВ/заряд) вакуумно-дугового источника ионов металла. Облучение проводилось до различных повреждающих доз (вплоть до 32 сна) при комнатной температуре. Исследования атомномасштабных изменений проводились на оптическом томографическом атомном зонде ECOTAP в ИТЭФ. Анализ трехмерных распределений элементов в исследованных объемах показал, что 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 $\sim 10^{24}$ м$^{-3}$, соответственно.

Для анализа кинетики изменений наномасштабного состояния стали ODS Eurofer под облучением были проанализированы данные исходного состояния и состояний после облучения ионами железа при комнатной температуре до доз 3, 10, 13 и 32 сна, а также после реакторного облучения до дозы 32 сна при 332 °C. Сравнение концентраций химических элементов для различных состояний показывает, что с ростом дозы облучения в матрице увеличивается содержание V, Mn, O, Y. Этот эффект, частично обусловлен радиационно-индуцированным обменом атомов между кластерами и матрицей. Сравнение концентраций химических элементов, усредненных по исследованным объемам (размеры которых $\sim 10 \times 10 \times 100$ нм$^3$) для различных состояний, показало увеличение концентраций Mn, Y, O. Эти изменения не могут быть объяснены перераспределением элементов внутри исследуемых объемов (обменом



элементами между кластерами и матрицей). По-видимому, это увеличение связано с растворением более крупных частиц оксида. Частицы $(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$ с размерами $\geq 10$ нм наблюдались при исследовании необлученного состояния с помощью просвечивающей электронной микроскопии, но из-за малой концентрации они не попадают в область атомно-зондовых исследований. На Рисунке 1 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 элементным обменом кластеров и окружающей матрицы под воздействием облучения.

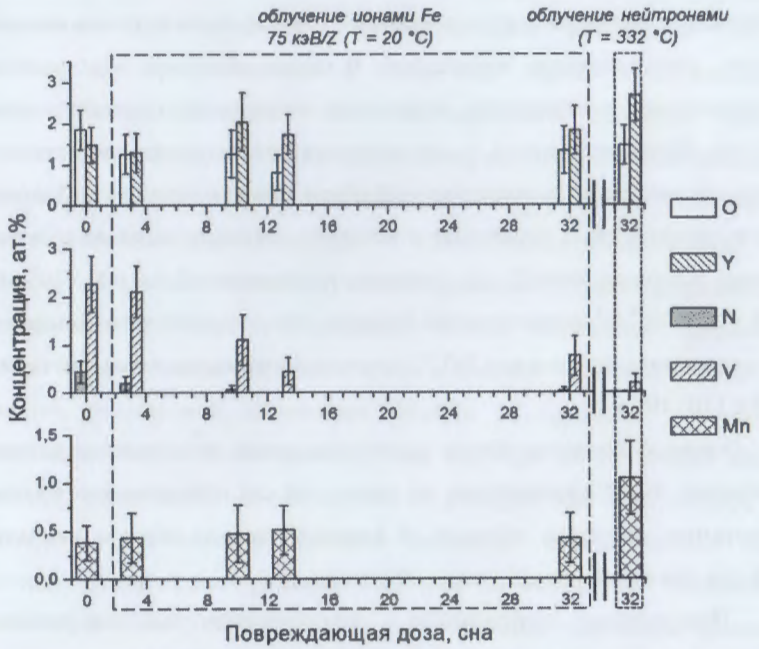


Рисунок 1 – Сравнение концентраций элементов в кластерах стали ODS Eurofer для различных состояний: исходное, облученное ионами Fe (75 кэВ/заряд), облученное нейтронами до дозы 32 сна на реакторе БОР-60

Основные детали изменения наномасштабного состояния стали ODS Eurofer 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: 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 могут вносить размеры и форма образца. Увеличение концентрации Y при нейтронном облучении вероятно связано с растворением крупных оксидных частиц, присутствующих в материале. В случае облучения образца-иглы в имитационных экспериментах, вероятность нахождения крупной оксидной частицы вблизи острия мала, и соответственно приход химических элементов, составляющих оксид, в исследованный объем также уменьшается. Плотность числа наноразмерных включений в исходном состоянии и после облучения ионами железа до дозы 32 сна одинакова, и составляет $(0{,}9 \pm 0{,}5) \cdot 10^{24}$ м$^{-3}$ и $(0{,}8 \pm 0{,}5) \cdot 10^{24}$ м$^{-3}$, соответственно. Отметим, что после облучения нейтронами до соответствующей дозе при 330 °C отмечается увеличение числа кластеров до $(2{,}4 \pm 1{,}0) \cdot 10^{24}$ м$^{-3}$.

Основные процессы обмена элементами между кластерами и матрицей (например, V и N) проявляются на дозах $\leq 10$ сна. Эти дозы соответствует перекрытию каскадных областей, в которых главным образом рождаются дефекты при ионном и нейтронном облучении.

Имитационные эксперименты с использованием высокоэнергетичных ионов проводились на выходе линейного ускорителя ТИПр-1 ионами железа с энергией 5,6 МэВ и ионами титана с энергией 4,8 МэВ флюенса $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ при комнатной температуре и 300 °C. 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). Образцы для исследований вырезались методом сфокусированного ионного пучка на разных глубинах от облучаемой поверхности, и, соответственно, исследовались области с разными величинами повреждений.

Под воздействием облучения в материале происходит перераспределением химических элементов: в исследованных объемах наблюдается уменьшение содержания O, V, Y, Si, Ni, Co. При этом происходит изменение состава кластеров: 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 и поглощением соответствующих химических элементов кластерами. Подобный эффект увеличения концентрации Y в стали ODS Eurofer, хотя и не такой интенсивный, наблюдался при облучении образцов для атомно-зондовой томографии низкоэнергетичными ионами Fe до доз ~ 10–20 сна. Обнаруженное отличие, по-видимому, обусловлено типом облучаемых образцов. В случае имитационных экспериментов с высокоэнергетичными 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 с увеличением дозы облучения.

Проведено сравнение объемной плотности кластеров в исходном состоянии, а также после облучения ионами на различных расстояниях от

облучаемой поверхности, отвечающих различным дозам радиационных повреждений (Рисунок 2). На глубине 0,7 мкм (0,4 сна) и 1 мкм (0,6 сна), объемная плотность не изменилась по отношению к исходном состоянию. В тоже время, в образце, вырезанном на глубине 1,2 мкм (0,8 сна), 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.

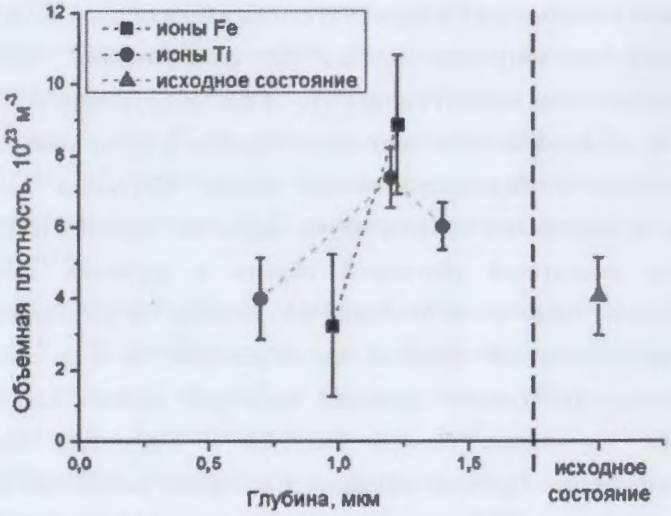


Рисунок 2 – Объемная плотность кластеров в стали ODS Eurofer, облученной ионами Fe с энергией 5,6 МэВ и ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, на различных расстояниях от облучаемой поверхности



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. 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 3). 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.

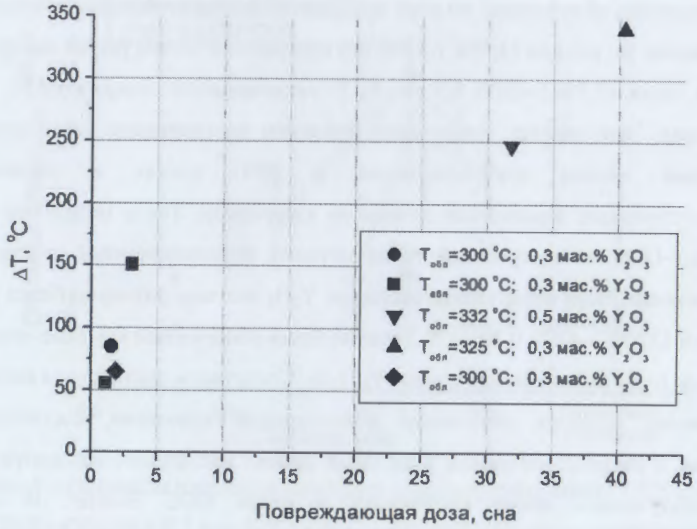


Рисунок 3 – Изменения температуры вязко-хрупкого перехода стали ODS Eurofer под облучением нейтронами при температурах 300–330 °C

**В четвертой главе** представлены данные о влиянии облучения на наноструктуру модельных высокохромистых дисперсно-упрочненных оксидами сталей 13,5%–Cr ODS с различным содержанием Ti.

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 KIT. Результаты исследования исходного состояния сталей показали, что во всех состояниях присутствуют наноразмерные (2–6 нм) кластеры. В стали 13,5%Cr–ODS без содержания Ti кластеры обогащены O, V, Y, Si, Mn и Cr. Объемная плотность кластеров $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{23}$ 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. Объемная плотность кластеров $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$.

Облучение проводилось ионами Ti с энергией 4,8 МэВ до флюенса $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ при комнатной температуре. 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 в кластерах. Этот эффект может быть объяснен растворением более крупных оксидных частиц присутствующих в ДУО сталях и поглощение соответствующих химических элементов кластерами. Так в модельной стали 13,5%Cr–ODS не содержащей титан методом просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены оксидные $Y_2O_3$ частицы размером более 10 нм. В стали 13,5%Cr–ODS 0,3 мас.% Ti также были обнаружены крупные оксидные частицы (> 10 нм), имеющие состав $Y_2Ti_2O_7$. Следствием растворения оксидных включений является увеличение концентраций элементов, составляющих оксиды, 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.

Характерные размеры кластеров под облучением (до дозы ~ 1 сна при комнатной температуре) не изменяются, и составляют 2–6 нм. Было проведено сравнение объемной плотности кластеров в исходном состоянии, а также после облучения ионами, на различных расстояниях от облучаемой поверхности (Рисунок 4). Также как в стали ODS Eurofer после облучения ионами Fe (5,6 МэВ) и Ti (4,8 МэВ), во всех исследуемых сталях 13,5%Cr–ODS после облучения ионами Ti обнаружено увеличение объемной плотности кластеров. При этом максимальное увеличение плотности числа кластеров обнаружено на глубине 1,2 мкм, соответствующей максимальной повреждающей дозе ~ 0,8 сна. В 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.

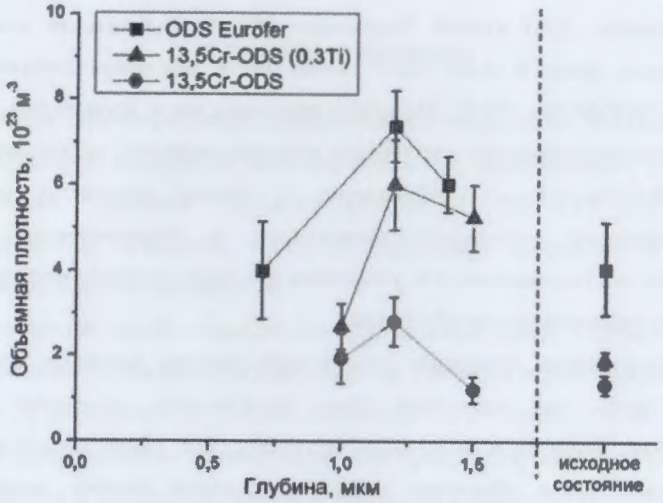


Рисунок 4 – Объемная плотность кластеров в исследуемых сталях ODS Eurofer, 13,5%Cr–ODS (0 и 0,3 мас.% Ti) в исходном состоянии и после облучения ионами Ti с энергией 4,8 МэВ при комнатной температуре до флюенса $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ на различных расстояниях от облучаемой поверхности

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 $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ и $3 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ при температуре 300 °C. Образцы вырезались с глубины 1,2 мкм, что соответствует повреждающими дозам 0,8 и 2,4 сна. Анализ химического состава показал, что при температуре облучения 300 °C кластеры практически не изменяют свой состав. 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. В тоже время, увеличение плотности числа кластеров после облучения при температуре 300 °C до доз 0,8 и 2,4 сна аналогично образцам, облученным при комнатной температуре до дозы 0,8 сна.

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. 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, 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 $(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$. 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 °C до максимальной дозы 2,4 сна не изменяется. Можно предположить, что повышение температуры приводит к стабилизации оксидных включений, что отмечалось в некоторых работах. 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. Этот эффект может быть обусловлен тем, что процесс каскадного растворения оксидных частиц уравновешивается их ростом за счет диффузии атомов химических элементов обратно в оксид при высоких температурах.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Методом томографической атомно-зондовой микроскопии показано, что в ДУО сталях содержится значительное число наноразмерных (2–6 нм) кластеров, объемная плотность которых (~ $10^{23}$–$10^{24}$ 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 ~ $10^{24}$ 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 $Y_2O_3$, $Y_2Ti_2O_7$ 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 уравновешивается их ростом за счет диффузии атомов химических элементов обратно в оксид при высоких температурах.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ


1. Рогожкин, С. В. Томографическое атомно-зондовое исследование эволюции наноструктуры дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS Eurofer под воздействием тяжелоионного облучения / С. В. Рогожкин, А. А. Алеев, А. Г.Залужный, Р. П. Куйбида, Т. В. Кулевой, А. А. Никитин, Н. Н. Орлов, Б. Б. Чалых, В. Б. Шишмарев // Ядерная физика и инжиниринг. — 2012. — Т. 3. — № 4. — С. 373–379.
2. Рогожкин, С. В. Влияние облучения тяжелыми ионами на наноструктуру перспективных материалов ядерных энергетических установок / С. В. Рогожкин, А. А. Алеев, А. Г. Залужный, Р. П. Куйбида, Т. В. Кулевой, А. А. Никитин, Н. Н. Орлов, Б. Б. Чалых, В. Б. Шишмарев // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113. — № 2. — С. 212–224.
3. Куйбида, Р. П. Имитационный эксперимент по изучению радиационной стойкости реакторных материалов на инжекторе ускорителя ТИПр-1 / Р. П. Куйбида, Б. Б. Чалых, В. Б. Шишмарев, Н. Ю. Грачев, А. Д. Фертман, А. А. Алеев, А. А. Никитин, Н. Н. Орлов, С. В. Рогожкин, Т. В. Кулевой // Вопросы атомной науки и техники, серия Ядерно-физические исследования. — 2012. — Т. 80. — № 4. — С. 188–190.
4. 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, Н. Н. Орлов, Б. Б. Чалых, А. А. Алеев, Н. Ю. Грачев, Р. П. Куйбида, А. А. Никитин, А. Д. Фертман, В. Б. Шишмарев // Атомная энергия. — 2013. — Т. 114. — С. 12–16.

5. Rogozhkin, S. V. Nanoscale characterization of 13.5% Cr oxide dispersion strengthened steels with various titanium concentrations / S. V. Rogozhkin, N. N. Orlov, A. A. Nikitin, A. A. Aleev, A. G. Zaluzhnyi, M. A. Kozodaev, R. Lindau, A. Möslang and P. Vladimirov // Inorganic Materials: Applied Research. — 2015. — V. 6. — № 2. — P. 151–155.
6. Рогожкин, С. В. Влияние легирования титаном на микроструктуру дисперсно-упрочненной оксидами 13.5% хромистой стали / С. В. Рогожкин, А. А. Богачев, Д. И. Кириллов, А. А. Никитин, Н. Н. Орлов, А. А. Алеев, А. Г. Залужный, М. А. Козодаев // Физика металлов и металловедение. — 2014. — Т. 115. — № 12. — С. 1328–1335.
7. Рогожкин, С. В. Перестройка наноструктуры стали ODS Eurofer после облучения до дозы 32 сна / С. В. Рогожкин, Н. Н. Орлов, А. А. Алеев, А. Г. Залужный, М. А. Козодаев, Р. П. Куйбида, Т. В. Кулевой, А. А. Никитин, Б. Б. Чалых, R. Lindau, A. Möslang, P. Vladimirov // Физика металлов и металловедение. — 2015. — Т. 116. — № 1. — С. 76–82.
8. Rogozhkin, S. Nanostructure evolution in ODS steels under ion irradiation / S. Rogozhkin, A. Bogachev, O. Korchuganova, A. Nikitin, N. Orlov, A. Aleev, A. Zaluzhnyi, T. Kulevoy, B. Chalykh, R. Lindau, A. Möslang, P. Vladimirov, M. Klimenkov, M. Heilmaier, J. Wagner, S. Seils // Journal of Nuclear materials and energy. — 2016. — V. 9. — P. 66–74.
9. Rogozhkin, S. Evolution of microstructure in advanced ferritic-martensitic steels under irradiation: the origin of low temperature radiation embrittlement / S. Rogozhkin, A. Nikitin, N. Orlov, A. Bogachev, O. Korchuganova, A. Aleev, A. Zaluzhnyi, T. Kulevoy, R. Lindau, A. Möslang, P. Vladimirov // MRS Advances. — 2017. — V. 2. — P. 1143–1155.

Подписано в печать 22.02.2018 г.
Формат А5
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Тираж 100 Экз. Заказ № 21072-2-18
Типография ООО “МДМпринт”
(Печатный салон МДМ)
119146, г. Москва, Комсомольский пр-кт, д.28
Тел. 8-495-256-10-00