

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи



БОГАЧЕВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ НА ОКСИДНЫЕ
ВКЛЮЧЕНИЯ В ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЯХ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении "Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра "Курчатовский институт"

Научный руководитель: **Рогожкин Сергей Васильевич,**
доктор физико-математических наук,
профессор НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: **Скуратов Владимир Алексеевич,**
доктор физико-математических наук, начальник сектора
Лаборатории ядерных реакций Объединенного института
ядерных исследований, г. Дубна

Неустроев Виктор Степанович,
доктор технических наук, с.н.с., главный научный
сотрудник Акционерного общества «Государственный
научный центр – научно-исследовательский институт
атомных реакторов», г. Димитровград

Бондаренко Геннадий Германович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ординарный профессор Московского института
электроники и математики им. А.Н. Тихонова
«Национального исследовательского университета
«Высшая школа экономики», г. Москва

Защита состоится «12» октября 2022 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте <https://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
МИФИ.01.02 д.ф.-м.н., доцент



Руднев Игорь Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Для создания и разработки ядерных энергетических установок, ускорительных комплексов для изучения материи, аппаратов для освоения космического пространства необходимы материалы, обладающие высокой радиационной стойкостью. Это определяет актуальность изучения механизмов повреждаемости материалов при высокоэнергетичном облучении.

При пролете ускоренной заряженной частицы через материал основные потери ее энергии обусловлены ядерным и электронным торможением. Ядерное торможение, в основном, является следствием упругих столкновений между пролетающей частицей и ядром атома мишени, так что кинетическая энергия иона частично передается атому мишени как целому, приводя к его поступательному движению. Если в результате столкновения атом мишени приобретает кинетическую энергию, достаточную для его выбивания из узла кристаллической решетки, образуются различные дефекты структуры. При высоких энергиях налетающих заряженных частиц (> 1 МэВ/нуклон) основные энергетические потери связаны с электронным торможением: неупругим взаимодействием налетающих частиц с электронной подсистемой. Выделяющаяся при этом энергия может приводить к образованию в объеме облучаемого материала областей с нарушенной структурой. Такие протяжённые области с изменённой вдоль траектории иона структурой называются треками. Согласно общим представлениям, вызванное проходящим ионом электронное возбуждение передается в атомную подсистему, вызывая ее разогрев и локальные структурные нарушения. Исследования данных эффектов в различных типах материалов (металлах, полупроводниках и диэлектриках) и уточнение моделей формирования треков достаточно обширно проводились последние годы. В то же время имеется спектр задач, где облучению высокоэнергетичными частицами подвергаются гетерогенные системы, в которых размеры отдельных структурных элементов лежат в нанометровом диапазоне. Влияние энергопотерь высокоэнергетического облучения на такие гетерогенные системы практически не изучено.

Примерами гетерогенных наноструктурированных материалов являются перспективные стали оболочек тепловыделяющих элементов энергетических реакторов, которые подвергаются не только воздействию нейтронного облучения (где упругие столкновения являются основным механизмом передачи энергии), но и высокоэнергетичных осколков деления тяжелых атомов топлива (где основными являются ионизационные потери). Одним из перспективных материалов активной зоны реакторов являются дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали. Материалы этого класса имеют сложную гетерогенную структуру, содержащую множество различных наноразмерных упрочняющих включений и их предвыделений, обеспечивающих повышенные эксплуатационные характеристики, в том числе высокую жаропрочность. Учитывая, что наноструктура ДУО сталей определяет их эксплуатационные свойства, изучение влияния различных механизмов энергопотерь высокоэнергетичного облучения на перестройку их наноструктуры актуально и имеет высокую практическую значимость.

Разработкой ДУО материалов занимается значительное число институтов и лабораторий по всему миру. Известны эффективные разработки ДУО сталей в Европе, США, Японии, Корее, Китае, Индии. Одним из наиболее перспективных европейских сплавов является сталь ODS Eurofer на основе 9%-хромистой ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 с добавлением оксидов иттрия. Данный материал планируется применять в качестве конструкционного для blankets и первой стенки термоядерного реактора DEMO. Также новым перспективным направлением разработки является создание коррозионностойких ДУО сталей с высоким содержанием хрома (12% и более), например: КР (Япония), ODS 13,5%Cr-(0-0,4)%Ti (Германия), 14%Cr ODS (Франция) и др. В России ведется разработка 12%-хромистых ДУО сплавов на основе ряда сталей, таких как ЭК-181, ЭП-450, ЭП-823 и др.

Механические свойства ДУО сталей в значительной степени зависят от размера и пространственного распределения дисперсных включений. Однородное распределение в материале при наименьшем возможном размере упрочняющих нановключений соответствует высоким показателям

механическим свойств ДУО материалов. Для достижения высоких прочностных характеристик и однородности распределения упрочняющих включений при создании ДУО материала применяются различные легирующие элементы: Ti, V и др. Эксплуатационные свойства ДУО сталей под воздействием облучения напрямую зависят от стабильности дисперсных включений, поскольку они выступают в качестве точек закрепления дислокаций и являются стоками для точечных дефектов, а также обеспечивают высокую жаропрочность материала. Поведение наноструктуры ДУО сталей под облучением изучено фрагментарно. Необходим анализ в широком диапазоне температур, от комнатной до 700 °С, и различных дозах облучения, включающих ожидаемый диапазон условий эксплуатации. Важной областью исследований является низкотемпературное облучение ($< 0,4$ температуры плавления), поскольку именно при этих условиях в диапазоне доз радиационного повреждения до 10-20 смещений на атом (сна) наиболее интенсивно проявляется низкотемпературное радиационное охрупчивание.

Аттестация реакторных материалов предполагает проведение различных испытаний в условиях наиболее приближенных к режимам реальной эксплуатации. С этой целью разрабатываются и проводятся эксперименты, моделирующие условия эксплуатации. Одним из способов моделирования радиационного воздействия на материалы являются имитационные эксперименты с использованием облучения пучками тяжелых ионов. Такой подход позволяет проводить экспресс-анализ поведения материала под облучением, поскольку набор дозы радиационных повреждений ускоряется в $10^2 - 10^3$ раз, а отсутствие активации позволяет оперативно проводить пострадиационный анализ образцов. Использование низкоэнергетичных ионов с энергией порядка единиц МэВ позволяет моделировать первично выбитые атомы, образующиеся при реакторном облучении нейтронами и, соответственно, моделировать радиационные повреждения, характерные для нейтронного облучения. Облучение тяжелыми ионами позволяет моделировать процессы, обусловленные упругими столкновениями налетающих частиц и атомов материала, изучать роль каскадов атомных смещений в процессах

радиационной деградации материалов. Высокоэнергетичное ионное облучение позволяет моделировать неупругие столкновения налетающих ионов с материалом, прогнозировать влияние воздействия на материал осколков деления в активной зоне реакторов, потоков частиц в ускорительных комплексах для физики высоких энергий.

Поскольку основной причиной, приводящей к деградации физических свойств, является перестройка микроструктуры, то для оценки радиационной стойкости материала необходимо понимание процессов, происходящих на различных масштабах, вплоть до нескольких нанометров (анализ изменения тонкой структуры материала). Наиболее универсальным методом, позволяющим решать широкий круг задач, является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в сочетании с дополнительными возможностями современных электронных микроскопов. Данная методика позволяет проводить исследования микро- и наноструктуры, а также локального химического состава.

Полученные данные о перестройке микроструктуры, выраженные в изменении состава, размера и объемной плотности упрочняющих включений, формировании включений фаз, их предвыделений, кластеров точечных дефектов, позволяют оценить изменения макроскопических свойств материала: низко- и высокотемпературное охрупчивание, набухание, ползучесть и др.

Приведенные выше соображения подтверждают актуальность данной работы, проведенных исследований и полученных результатов.

Цель диссертационной работы

Целью данной работы являлось выявление влияния различных режимов передачи энергии от налетающих ускоренных тяжелых ионов, как при упругих столкновениях, так и при ионизационных потерях, на размер, объемную плотность и структуру оксидных включений в дисперсно-упрочненных оксидами сталях при вариации дозы облучения и уровня ионизационных потерь.

Для реализации поставленной цели решены следующие задачи:

- Подготовлены и проведены имитационные эксперименты с применением облучения образцов ДУО сталей в виде дисков ионами Fe и Ti с энергией 101 кэВ/нуклон (5,6 МэВ и 4,8 МэВ соответственно), а также ионами Xe с энергией 1,3 МэВ/нуклон (167 МэВ) и ионами Au с энергией 4,8 МэВ/нуклон (945 МэВ). Разработана методика прецизионного электрохимического утонения облученных ионами образцов и последующих ПЭМ исследований облученного материала на различных глубинах.

- Методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии проведены исследования исходного состояния дисперсно-упрочненных оксидами сталей ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti.

- Проведены ПЭМ исследования изменений оксидных включений в сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti после облучения ионами 5,6 МэВ Fe и 4,8 МэВ Ti до доз 0,8 сна, 0,9 сна, 2,4 сна и 8 сна при комнатной температуре, 300 °C и 500 °C.

- Проведены ПЭМ исследования изменений оксидных включений в сталях ODS Eurofer и ODS 13,5Cr-0,3Ti после облучения ионами 167 МэВ Xe и 945 МэВ Au при комнатной температуре, для которых потери энергии на ионизацию в области исследования составляли ≈ 30 кэВ/нм и ≈ 55 кэВ/нм соответственно. Вариация суммарного флюенса позволила провести исследование влияния трекообразования на наномасштабное состояние ДУО стали в режиме одиночных треков, соответствующего флюенсам ионов: 1×10^{15} Au/м²; 5×10^{16} Au/м², а также при их частичном и полном перекрытии при флюенсах ионов: 1×10^{17} Au/м², 1×10^{17} Xe/м² и 1×10^{18} Xe/м².

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что впервые:

- Методом просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены особенности перестройки оксидных наночастиц в ДУО сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti при облучении тяжелыми ионами, как при передаче энергии через упругие столкновения ускоренных ионов 5,6 МэВ Fe и 4,8 МэВ Ti (101 кэВ/нуклон) с материалом, так и в режиме ионизационных

потерь при облучении ионами 167 МэВ Хе (1,3 МэВ/нуклон) и 945 МэВ Au (4,8 МэВ/нуклон). Обнаружено растворение крупных оксидных включений с одновременным увеличением доли мелких (< 5 нм) оксидов под облучением. Обнаружено формирование аморфных треков в крупных (> 8 нм) оксидных включениях в стали ODS Eurofer после облучения высокоэнергетичными ионами Хе и Au, приводящее к их частичной или полной аморфизации.

- Показано, что наибольшей устойчивостью к облучению тяжелыми ионами при исследованных режимах передачи энергии и выбранных параметрах экспериментов обладают оксидные наночастицы типа Y-Ti-O в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti.

- Показана роль легирования Ti в формировании исходного структурно-фазового состояния сталей ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti.

- Разработана методика прецизионного электрохимического утонения облученных тяжелыми ионами образцов ДУО сталей для последующих микроскопических исследований.

Научная и практическая значимость работы

Выявленные закономерности эволюции упрочняющих оксидных включений при передаче энергии от ускоренных тяжелых ионов через упругое и неупругое взаимодействие с материалом могут быть использованы для прогноза радиационной стойкости перспективных реакторных ДУО сталей, в частности величины низкотемпературного радиационного охрупчивания.

Результаты, полученные в работе, пополняют базу экспериментальных данных для разработки рекомендаций по повышению радиационной стойкости, оптимизации и выбору перспективных конструкционных материалов для нового поколения активной зоны ядерных и термоядерных энергетических установок. Результаты данной работы могут иметь практическое применение в АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, НИЯУ МИФИ, Институте технологий Карлсруэ, Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УРО РАН.

Полученные данные могут быть также использованы при постановке экспериментов по изучению особенностей взаимодействия потоков частиц с наноструктурированными конденсированными средами. Результаты

поставленных экспериментов на пучках ускоренных тяжелых ионов имеют важное научное значение для работ, выполняемых в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна, Россия) и Институте тяжелых ионов (Дармштадт, Германия), в связи с подготовкой экспериментов на двух строящихся ускорительных комплексах: FAIR (Дармштадт) и NICA (Дубна). Эксперименты на этих ускорителях позволят провести исследования в области экстремально высоких значений энерговыделения в материале.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы обусловлена: применением при проведении имитационных экспериментов и наноструктурных исследований общепризнанных и широко используемых в мире методов и приборов (ускорительные комплексы, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, электрохимическая полировка и травление и т.д.); последовательностью и качеством проведения экспериментов (в том числе значительным числом проведенных измерений); признанием (в том числе в виде наград и дипломов) полученных результатов на конкурсах научных работ; апробацией работы на различных международных и российских конференциях и семинарах; публикацией результатов исследований в журналах, входящих в Перечень ВАК и в основные научные базы цитирования (РИНЦ, Scopus, Web of Science).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установлено растворение крупных (≥ 5 нм) оксидов и образование мелкодисперсной фракции оксидных включений размерами < 5 нм в сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti, как при облучении низкоэнергетичными ионами 4,8 МэВ Ti и 5,6 МэВ Fe в диапазоне доз 0,8 – 8 сна при 30 - 500 °С, так и при облучении высокоэнергетичными ионами 167 МэВ Xe и 945 МэВ Au при 30 °С с уровнем ионизационных потерь 30 кэВ/нм и 55 кэВ/нм соответственно. Зарождение оксидов иттрия в исследуемых ДУО сталях под облучением тяжелыми ионами происходит за счет роста и перестройки нанокластеров. Облучение приводит к увеличению

объемной плотности и уменьшению среднего размера упрочняющих оксидов в ДУО сталях.

2. Увеличение температуры облучения ионами 4,8 МэВ Ti от 30 до 500 °С приводит к подавлению формирования новых оксидных включений размером < 5 нм в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti, а также к уменьшению доли растворенных оксидов в диапазоне от 5 до 10 нм в стали ODS 13,5Cr.

3. Облучение высокоэнергетичными ионами Xe и Au стали ODS Eurofer формирует аморфные треки в крупных (> 8 нм) оксидных включениях, приводя к их частичной или полной аморфизации.

4. Оксидные включения типа Y-Ti-O в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti остаются стабильными под облучением низкоэнергетичными тяжелыми ионами Fe, Ti в диапазоне доз до 8 сна, и высокоэнергетичными ионами Xe, Au в диапазоне ионизационных потерь от 16 до 30 кэВ/нм.

5. Легирование Ti до 0,3 масс.% способствует уменьшению среднего размера от (10 ± 3) нм до (5 ± 2) нм и увеличению объемной плотности от $(0,8 \pm 0,1) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ до $(2,8 \pm 0,4) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ оксидов в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti относительно материала ODS 13,5Cr.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих семинарах, школах; вузовских, всероссийских, отраслевых и международных конференциях: Отраслевой семинар "Физика радиационных повреждений материалов атомной техники" (Обнинск, Россия, 2013, 2014, 2015, 2019, 2021); XXVII и XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия, 2018, 2020); 6-ая Международная школа ФАИР (Кастильоне-делла-Пеская, Италия, 2019); 4-ый международный семинар по ДУО материалам (Дрезден, Германия, 2017); Международная конференция Euromat 2017 (Салоники, Греция, 2017); XII Международный уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (Кыштым, Россия, 25 февраля – 3 марта 2017); Семинар «Вклад молодых ученых России проект ФАИР» (Москва, Россия, 2016); XXVI Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, Россия, 2016);

Международная конференция Junior Euromat (Лозанна, Швейцария, 2014); Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике (НИЦ КИ – ИТЭФ, Москва, Россия, 2016, 2017, 2019, 2020, 2021); Семинар молодых научных и инженерно-технических работников ИТЭФ (НИЦ КИ – ИТЭФ, Москва, Россия, 2011, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021); 9-ая, 10-ая, 13-ая Курчатовская молодежная научная школа (НИЦ КИ, Москва, Россия, 2011, 2012, 2015); Научная сессия НИЯУ МИФИ (Москва, Россия, 2012); Школа-конференция “Материалы перспективных реакторных установок” (Звенигород, Россия, 2012).

Публикации

Материалы диссертации изложены в 20 печатных работах, из них: 5 - статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и SCOPUS, и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, 15 - работы в трудах и материалах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 6 таблиц и 96 наименований в списке литературы.

Личный вклад автора

Автор лично выполнил следующий перечень работ: провел моделирование пробегов ионов, величины ионизационных потерь и радиационных повреждений при помощи программного пакета SRIM; принял участие в постановке экспериментов, в подготовке экспериментальныхборок для облучения на ускорительных комплексах; провел подготовку образцов из исходного и облученного материала для анализа методами просвечивающей электронной микроскопии; провел исследования образцов на просвечивающем электронном микроскопе; выполнил обработку и анализ полученных данных. Автор лично участвовал в подготовке публикаций и выступлениях по теме диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, обозначены цель и научные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость полученных результатов; приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлена краткая характеристика ДУО сталей, а также способы оптимизации их наномасштабного состояния. Далее приведен обзор работ по изучению влияния упругих и неупругих потерь энергии налетающих частиц на оксидные включения в дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталях. Показана роль размера, объемной плотности, химического состава и кристаллографической структуры ДУО сталей, как важных параметров определяющих эволюцию оксидных включений под облучением. Проведен обзор *in situ* ПЭМ и томографических атомно-зондовых исследований влияния облучения на ДУО стали, демонстрирующий существование взаимосвязи между перестройкой оксидных включений и кластеров под облучением. Рассмотрены основные модели (и их комбинации), описывающие перестройку наноструктуры ДУО сталей под облучением. На примере выполненных работ показаны особенности трекообразования и аморфизации оксидных частиц в ДУО сталях при высокоэнергетичном ионном облучении. В конце главы приведены выводы о текущем состоянии исследований по научной тематике работы и определена цель диссертационного исследования.

Во второй главе приведены сведения о химическом составе и способе изготовления исследованных в работе ДУО сталей. Показаны результаты проведенного автором исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) микроструктуры исходного состояния ДУО сталей. Описаны методики подготовки и проведения экспериментов по облучению ионами. Даны краткие сведения об использующемся в работе оборудовании и методе исследования наномасштабного состояния материалов.

В настоящей работе проведено исследование ДУО сталей ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti. Сталь ODS Eurofer первого поколения была

произведена австрийской индустриальной группой Plansee методами механического легирования базовой стали Eurofer 97 оксидами иттрия (0,5 масс.%). Высокохромистые стали ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti разработаны и изготовлены методами порошковой металлургии в Институте Технологий Карлсруэ. Выбор сталей для исследования обусловлен достаточно широким диапазоном размеров оксидных включений: от 2 до 30 нм в стали ODS Eurofer; от 2 до 20 нм в стали ODS 13,5Cr; менее 10 нм в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti (Рисунок 1). Это позволяет исследовать размерные эффекты влияния облучения на оксидные включения.

Количественные результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для исходного состояния всех исследуемых ДУО материалов, представлены в Таблице 1. Легирование титаном стали ODS 13,5Cr-0,3Ti в сравнении со сталью ODS 13,5Cr привело к уменьшению среднего размера мартенситных зерен и к их агломерации. Анализ темнопольных ПЭМ изображений указывает на большую объемную плотность наноразмерных включений, одинаково ориентированных в зерне и имеющих структуру оксидов. Данные частицы имеют стехиометрию Y_2O_3 в стали ODS Eurofer, а в случае высокохромистых сталей - $Y_2Ti_2O_7$. Добавление титана в сталь ODS 13,5Cr-0,3Ti обеспечивает значительное уменьшение среднего размера и увеличение объемной плотности оксидных включений в материале.

Проведено сравнение полученных ПЭМ данных о микроструктуре исходного состояния выбранных ДУО сталей с сообщёнными ранее результатами исследований методом атомно-зондовой томографии (АЗТ). В сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti обнаружена высокая объемная плотность (до 10^{23} м^{-3}) нанокластеров размерами 1-5 нм, обогащенных относительно матрицы по различным элементам (Y, O, Ti, Mn, V и др.). Данные включения, в отличие от оксидов, когерентны с матрицей. Легирование титаном стали ODS 13,5Cr-0,3Ti приводит к изменению состава кластеров и к увеличению их объемной плотности на порядок до 10^{24} м^{-3} .

Таблица 1 – Результаты количественного анализа микроструктурных особенностей исходного состояния сталей ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti. Данные получены на ПЭМ FEI Tecnai F20

Материал		ODS Eurofer	ODS 13,5Cr	ODS 13,5Cr-0,3Ti
Средний размер зерен, мкм	феррит	6±2	7±1	7±1
	мартенсит	-	0,6±0,2	0,4±0,2
Средний размер карбидов, нм		(5±3)×10 ²	-	-
Оксиды	Средний размер, нм	11±6	10±3	5±2
	Объемная плотность, м ⁻³	(5±1)×10 ²¹	(8±1)×10 ²¹	(2,8±0,4)×10 ²²
Плотность дислокаций, м ⁻²		≈10 ¹⁴	≈10 ¹⁴	≈10 ¹⁴

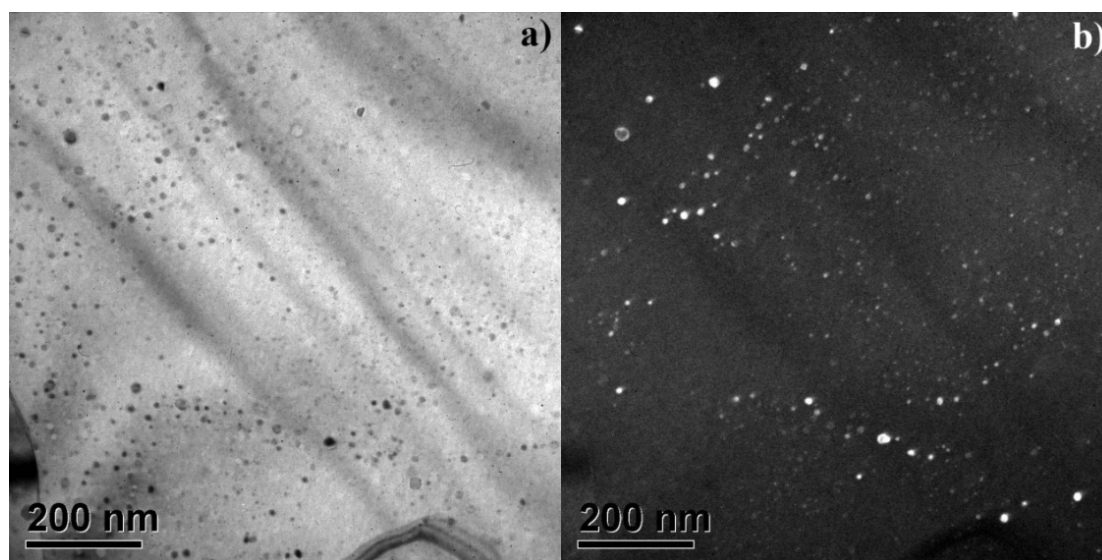


Рисунок 1 – Характерное светлопольное (а) и темнопольное (b) ПЭМ изображение стали ODS 13,5Cr-0,3Ti

Для проведения имитационных экспериментов по моделированию передачи энергии от налетающих ускоренных ионов через упругое и неупругое взаимодействие использовались образцы ДУО сталей в виде дисков диаметром 3 мм с предварительно подготовленной поверхностью. Подготовка образцов к облучению проводилась методами механического и электрохимического утонения.

Эксперименты по облучению ДУО сталей низкоэнергетичными (101 кэВ/нуклон) тяжелыми ионами, для которых характерна передача энергии через упругое взаимодействие с атомами материала, проводились на линейном

ускорителе ТИПр-1 (ИТЭФ). Образцы исследуемых материалов облучались ионами 4,8 МэВ Ti и 5,6 МэВ Fe в диапазоне температур от комнатной (≈ 30 °C) до 500 °C до флюенсов 1×10^{19} , 3×10^{19} и 1×10^{20} м⁻², что согласно проведенным SRIM расчетам соответствует диапазону доз 0,8-8 сна. Для расчета эквивалентной дозы облучения в единицах смещений на атом (сна) использовалась модель Кинчина-Пиза. Используемая в расчетах пороговая энергия смещения E_d выбиралась с учетом международных стандартов и составляла 40 эВ. Повреждающая доза была рассчитана по формуле:

$$v_{NRT} = 0,8T_{dam}(E_{PKA})/2E_d, \quad (1)$$

где $T_{dam}(E_{PKA})$ - энергия повреждений (расходуемая на упругие соударения) для различных энергий первично-выбитого атома E_{PKA} .

Для исследования влияния ионизационных потерь облучение ДУО сталей проводилось при комнатной температуре ионами Au с энергией 4,8 МэВ/нуклон на ускорителе UNILAC в Институте Тяжелых Ионов (Дармштадт, Германия) до суммарных флюенсов 1×10^{15} , 5×10^{16} и 1×10^{17} м⁻² и ионами Xe с энергией 1,3 МэВ/нуклон на ускорителе IC-100 в ОИЯИ (Дубна, Россия) до суммарных флюенсов 1×10^{17} и 1×10^{18} м⁻².

Моделирование облучения материалов на основе железа (с плотностью 7,865 г/см³) высокоэнергетичными ионами 945 МэВ Au и 167 МэВ Xe в программном пакете SRIM показало, что область наибольших потерь энергии на ионизацию материала мишени находится в приповерхностной области и составляет ≈ 30 кэВ/нм для ионов Xe и ≈ 55 кэВ/нм для ионов Au. Для исключения влияния механической подготовки поверхности образцов и влияния поверхности на образование радиационных дефектов, ПЭМ исследование проводилось на глубине ≈ 3 мкм от облученной поверхности образца. Согласно SRIM расчетам, энергия пучка ионов Xe на данной глубине составляет 115 МэВ, а ионов Au – 855 МэВ, что соответствует потерям энергии электронов в частице Y₂O₃ (плотность 4,860 г/см³) ≈ 16 кэВ/нм для ионов Xe и 30 кэВ/нм для ионов Au. Расчетная выделившаяся энергия в рассматриваемом диапазоне намного превышает известный порог образования треков: 7,4–9,7 кэВ/нм для включений Y₂Ti₂O₇ в стали ЭП-450 ДУО. В тоже время

SRIM моделирование влияния упругих потерь энергии используемых ионов Хе или Au в чистом железе указывает на то, что радиационные повреждения в выбранной области исследований незначительны и не могут оказать заметного влияния на структурно-фазовое состояние материала. На глубине ≈ 3 мкм от облученной поверхности образца доза радиационных повреждений составляет: $\approx 2 \times 10^{-2}$ сна для ионов Хе при флюенсе $1 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $\approx 3 \times 10^{-4}$ сна для ионов Au при флюенсе $5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Для подготовки облученных ионами образцов ДУО сталей к ПЭМ исследованиям разработана методика прецизионного электрохимического утонения слоя материала заданной толщины. Кроме того, дополнительно образцы были приготовлены с использованием сфокусированного пучка ионов Ga^+ на сканирующем микроскопе Helios NanoLab 600 (FEI) при ускоряющем напряжении 5–30 кВ.

Исследование исходных и облученных ДУО сталей проводилось с помощью просвечивающих электронных микроскопов FEI Titan 300/80 (ускоряющее напряжение 300 кэВ), FEI Tecnai F20, FEI Tecnai Osiris S/TEM, JEOL JEM 2100 (ускоряющее напряжение 200 кэВ) и JEOL JEM 1200EX с катодом LaB_6 (ускоряющее напряжение 100 кэВ).

В третьей главе проведен анализ влияния низкоэнергетичного ионного облучения, с преимущественной упругой передачей энергии от налетающих тяжелых ионов, на оксидные включения в ДУО материалах. Представлены результаты ПЭМ исследований материалов ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti, облученных: ионами Fe до дозы 0,9 сна при 30 °С, ионами Ti до доз 0,8 сна, 2,4 сна и 8 сна при 30 °С, 300 °С и 500 °С.

После облучения во всех исследованных образцах наблюдается увеличение объемной плотности междоузельных петель типа 100 и 111. Плотность петель в объемах материала с высокой плотностью оксидных частиц после облучения составляла $\approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$; в объемах материала с низкой плотностью включений $\approx 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Наблюдаемый эффект подтверждает предположение, что оксидные частицы выступают в качестве

рекомбинационных центров, уменьшая плотность выживших радиационных дефектов в областях с высокой плотностью оксидов.

Проведен количественный анализ наблюдаемых оксидных включений в облученных ДУО материалах (Таблица 2). Ионное облучение привело к уменьшению среднего размера и увеличению объемной плотности оксидных включений во всех исследуемых состояниях, кроме сталей ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti, облученных при 30 °C до дозы 0,8 сна и 0,9 сна ионами Ti и Fe соответственно. Наиболее выраженный эффект обнаружен в стали ODS 13,5Cr, облученной ионами Ti до 2,4 сна при 30 °C. Облучение до дозы 0,9 сна ионами железа и до 0,8 сна титана при 30 °C приводит к смещению распределения наблюдаемых включений в область меньших размеров (Рисунок 2). Также этот эффект наблюдался в сталях ODS 13,5Cr-0,3Ti и ODS Eurofer, облученных в диапазоне доз 0,8-8 сна при 30-500 °C. Облучение высокохромистой ДУО стали ODS 13,5Cr ионами Ti при 30 °C (2,4 сна) и 300 °C (0,8 сна; 2,4 сна) приводит к формированию новой фракции частиц со средним размером (3 ± 1) нм. В этом случае наблюдается бимодальное распределение частиц по размеру. Уменьшение объемной плотности оксидов обнаружено в высокохромистых сталях, облученных при 30 °C ионами железа и титана до дозы 0,9 и 0,8 сна соответственно.

Увеличение температуры облучения до 300 °C и 500 °C приводит к подавлению процесса формирования новых мелких оксидов (< 5 нм) и к восстановлению растворимых в ходе облучения оксидов. Предположительно, баллистическое растворение оксидных частиц уравнивается их ростом за счет обратной диффузии при высоких температурах. Наиболее выраженный эффект восстановления оксидов обнаружен в стали ODS Eurofer, облученной ионами титана до дозы 8 сна при 300 °C.

Сравнение эволюции нанокластеров и оксидных частиц, наблюдаемых после облучения ДУО сталей, указывает на существование обменных процессов между данными включениями и матрицей материала. Рост объемной доли оксидов и смещение распределения по размеру в область мелких частиц, может быть следствием баллистического растворения крупных включений,

усиленного радиационно-стимулированной диффузией, а также перестройкой крупных кластеров в наноксиды.

Наибольшей стабильностью под облучением обладают частицы Y–Ti–O в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti, что обусловлено высокой объемной плотностью мелких (< 5 нм) оксидных включений в исходном материале.

Таблица 2 – Результаты количественного анализа оксидных включений в облученных ионами сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti. Данные получены на ПЭМ FEI Tecnai F20 (* - на ПЭМ JEM JEOL 1200EX)

Материал	Тип ионов	Флюенс, $\times 10^{19} \text{ м}^{-2}$	Доза, сна	Температура, °С	Средний размер, нм	Объемная плотность, $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
ODS Eurofer	-	0	0	-	11±6	0,5±0,1
	Fe	1	0,9	30	5±2	1,9±0,4
	Ti	1	0,8	30	6±3	1,6±0,4
		10	8	300	10±4	0,7±0,1
ODS 13,5Cr	-	0	0	-	10±3	0,8±0,1
	Fe	1	0,9	30	12±7*	0,4±0,1*
	Ti	1	0,8	30	7±5*	0,10±0,02*
				300	6±3	1,9±0,4
				500	6±3	1,7±0,4
	3	2,4	30	5±3	3,2±0,6	
			300	7±3	1,3±0,3	
ODS 13,5Cr–0,3Ti	-	0	0	-	5±2	2,8±0,4
	Fe	1	0,9	30	4±2*	1,8±0,4*
	Ti	1	0,8	30	6±4*	0,4±0,1*
				300	4±2	2,8±0,4
				500	4±1	4,9±0,7
	3	2,4	30	4±2	4,5±0,7	
			300	4±2	5,5±0,7	
	10	8	30	3±1	12±2	
			300	3±1	5,5±0,7	

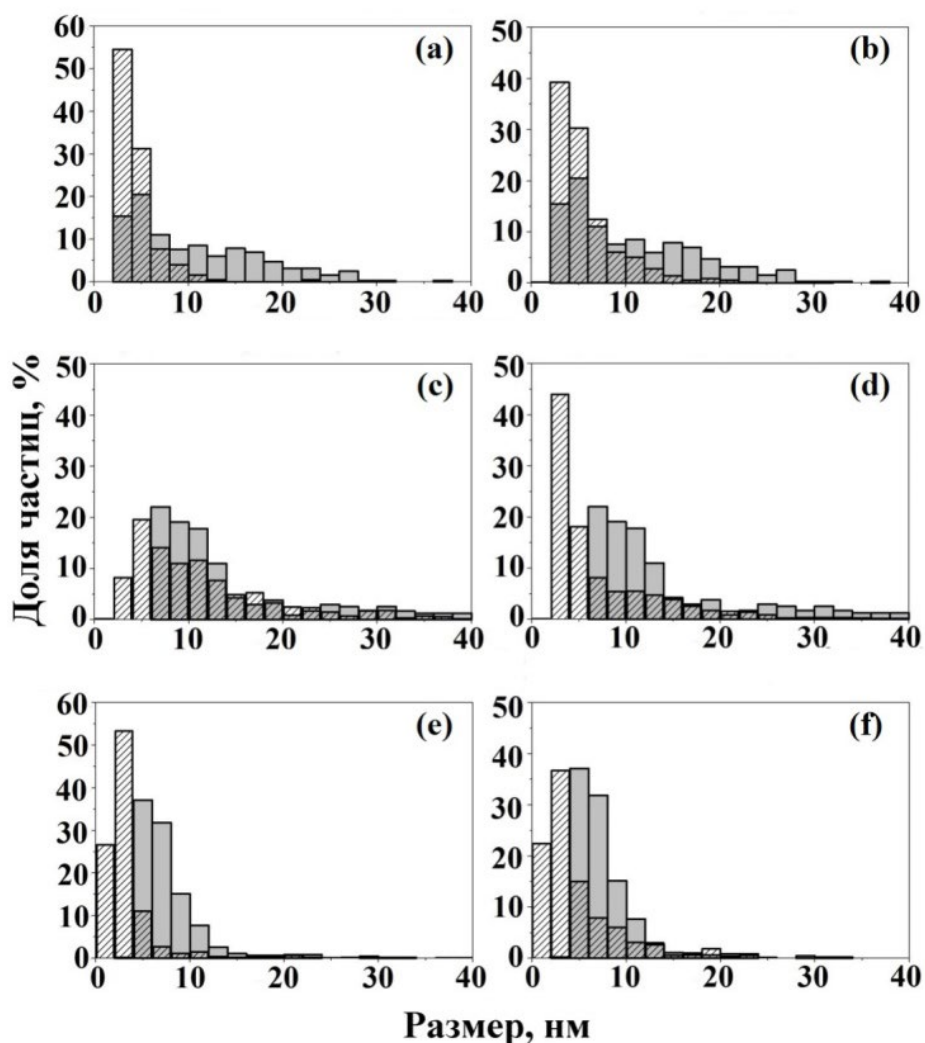


Рисунок 2 – Распределения по размеру оксидных частиц в сталях ODS Eurofer (a, b), ODS 13,5Cr (c, d) и ODS 13,5Cr-0,3Ti (e, f). Серые столбцы - исходное состояние, штрихованные столбцы - облученное при 30 °С до дозы 0,9 сна ионами 5,6 МэВ Fe (a, c, e) и до 0,8 сна ионами 4,8 МэВ Ti (b, d, f). Данные по исходному и облученному состояниям получены на ПЭМ JEM JEOL 1200EX, на графиках (a, b) - на ПЭМ FEI Tecnai F20

В четвертой главе методом просвечивающей электронной микроскопии изучено влияние высокоэнергетичного ионного облучения, с преимущественными ионизационными потерями энергии налетающих тяжелых ионов, на оксидные включения в ДУО сталях ODS Eurofer и ODS 13,5Cr-0,3Ti. Образцы материалов были облучены при комнатной температуре ионами 167 МэВ Хе до флюенсов $1 \times 10^{17} \text{ м}^{-2}$; $1 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и ионами 945 МэВ Au до флюенсов $1 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$; $5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ и $1 \times 10^{17} \text{ м}^{-2}$ на ускорительных комплексах IC-100 (ОИЯИ, Дубна) и UNILAC (GSI, Дармштадт) соответственно. Согласно

проведенным SRIM расчетам, для выбранных энергий пучка максимальные ионизационные потери составляют 55 кэВ/нм в случае облучения ионами Au и 30 кэВ/нм в случае ионов Хе.

Обнаружена аморфизация крупных (> 8 нм) оксидных частиц вдоль траекторий падающих ионов во всех исследованных состояниях в стали ODS Eurofer, что является результатом локальных ионизационных потерь энергии с формированием аморфных треков, регистрируемых с помощью просвечивающей электронной микроскопии (например, Рисунок 3а). Плотность наблюдаемых треков соответствует суммарному набранному флюенсу при отсутствии заметного перекрытия треков. Наибольшее обнаруженное значение среднего размера треков (4 ± 2) нм соответствует максимальным ионизационным потерям энергии при облучении ионами Au до флюенса 1×10^{17} м⁻². Показано, что флюенс 10^{18} м⁻², полученный при облучении ионами Хе, соответствует полному перекрытию треков. На дифракционных изображениях крупных (> 8 нм) частиц, после облучения ионами Хе и Au, присутствует аморфное гало от треков в оксидных частицах (Рисунок 3б).

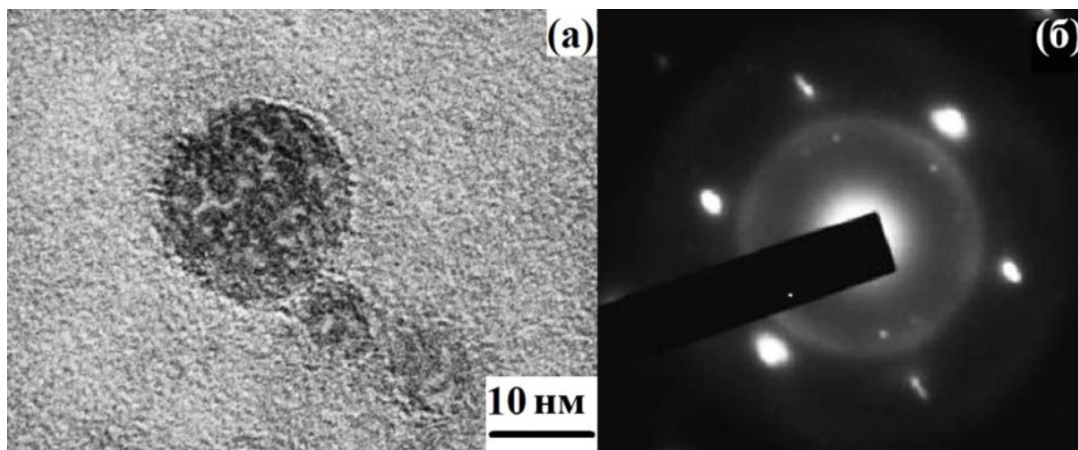


Рисунок 3 – Сталь ODS Eurofer, облученная ионами 167 МэВ Хе до 10^{17} м⁻²:

(а) Характерное ПЭМ изображение высокого разрешения крупной частицы

Y_2O_3 , содержащей ионные треки. (б) Дифракционная картина от представленного оксида, где диффузное гало-кольцо указывает на

аморфизацию частицы. Изображения получены на микроскопе JEOL JEM-2100

ПЭМ исследование стали ODS 13,5Cr–0,3Ti, в которой основная доля оксидных включений менее 8 нм, не обнаружило следов аморфизации в

материале после облучения ионами 167 МэВ Хе и 945 МэВ Ау до флюенсов $1 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ соответственно. Оценки характерных времен выноса энергии из оксидных включений различного размера демонстрируют, что в частицах размером менее 8 нм недостаточно времени (≤ 30 пс) для формирования поврежденной области, поскольку энергия возбуждений от налетающего иона успевает выйти за пределы включения.

Анализ распределений оксидных включений по размеру во всех исследуемых состояниях материалов указывает на формирование в результате высокоэнергетичного облучения значительного числа оксидов с размером менее 5 нм. Рост доли мелких оксидов может быть вызван обменными процессами, протекающими в материале во время облучения: растворением крупных оксидов и формированием мелких (< 5 нм) включений. Наблюдается уменьшение среднего размера и увеличение объемной плотности оксидов после облучения (Таблица 3).

Меньший средний размер оксидных частиц в исходном состоянии стали ODS 13,5Cr-0,3Ti по сравнению с оксидами в стали ODS Eurofer, предположительно, обуславливает их большую стабильность под высокоэнергетичным облучением.

Таблица 3 – Результаты количественного анализа микроструктурных особенностей облученных ионами Ау и Хе состояний сталей ODS Eurofer и ODS 13,5Cr-0,3Ti, полученные на микроскопе FEI Tecnai F20

Материал	ODS Eurofer					ODS 13,5Cr-0,3Ti	
	Ау			Хе		Ау	Хе
Флюенс, м^{-2}	1×10^{15}	5×10^{16}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{18}	5×10^{16}	1×10^{18}
Средний размер оксидов, нм	3 ± 1	4 ± 2	4 ± 2	3 ± 1	5 ± 3	2 ± 1	3 ± 1
Объемная плотность оксидов, $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	$7,0 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,6$	$7,6 \pm 0,8$
Средний размер треков, нм	3 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	-	-
Плотность треков, м^{-2}	$\approx 10^{15}$	$\approx 10^{16}$	-	$\approx 10^{17}$	-	-	-

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследование методами ПЭМ особенностей передачи энергии от ионов Fe и Ti (101 кэВ/нуклон) через упругое взаимодействие, а также от ионов Xe с энергией 1,3 МэВ/нуклон и Au с энергией 4,8 МэВ/нуклон через ионизационные потери, на размер, объемную плотность и структуру оксидов в сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti, показало:

- Перестройку оксидов (растворение крупных и образование мелкодисперсной фракции размерами < 5 нм) в сталях ODS Eurofer, ODS 13,5Cr и ODS 13,5Cr-0,3Ti под облучением. Обнаружено увеличение объемной плотности и уменьшение среднего размера упрочняющих оксидов в исследуемых ДУО сталях после облучения. Наиболее значимый результат обнаружен в стали ODS 13,5Cr, облученной ионами Ti до 2,4 сна при 30 °C: уменьшение среднего размера оксидов в 2 раза до (5 ± 3) нм и увеличение их объемной плотности в 4 раза до $(3,2 \pm 0,6) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ относительно необлученного состояния.

- Увеличение температуры облучения ионами Ti от 30 до 500 °C приводит к подавлению формирования новых оксидных включений размером < 5 нм в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti, а также к уменьшению доли растворенных оксидов в диапазоне от 5 до 10 нм в стали ODS 13,5Cr.

- Образование аморфных треков в крупных оксидных включениях (> 8 нм) стали ODS Eurofer облученной при комнатной температуре высокоэнергетичными ионами Au и Xe, приводящее к частичной или полной аморфизации оксидов.

2. Наибольшую стабильность при передаче энергии, как через упругие столкновения, так и через ионизационные каскады, при облучении тяжелыми ионами демонстрируют оксидные включения типа Y-Ti-O в стали ODS 13,5Cr-0,3Ti, что обусловлено небольшим размером (< 5 нм) оксидов при их высокой объемной плотности в исходном материале.

3. Сравнение эволюции оксидных частиц и нанокластеров, наблюдаемой в облученных ДУО сталях, указывает на существование обменных процессов между данными упрочняющими включениями и матрицей материала:

зарождение оксидов иттрия в исследуемых ДУО сталях под облучением тяжелыми ионами происходит за счет роста и перестройки нанокластеров.

4. Показано, что легирование титаном до 0,3 масс.% способствует уменьшению среднего размера от (10 ± 3) нм до (5 ± 2) нм и увеличению объемной плотности от $(0,8 \pm 0,1) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ до $(2,8 \pm 0,4) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ оксидов в стали ODS 13,5Cr–0,3Ti относительно материала ODS 13,5Cr.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Rogozhkin S.V., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Vasiliev A.L., Presnyakov M.Yu., Tomut M., Trautmann Ch. TEM analysis of radiation effects in ODS steels induced by swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2021. — V. 486. — P. 1–10.
2. Rogozhkin S.V., Bogachev A.A., Orlov N.N., Korchuganova O.A., Nikitin A.A. et al. Transmission Electron Microscopy Study of the Heavy-Ion-Irradiation-Induced Changes in the Nanostructure of Oxide Dispersion Strengthened Steels // Russian Metallurgy (Metally). — 2017. — V. 2017. — № 7. — P. 554–560.
3. Rogozhkin S., Nikitin A., Orlov N., Bogachev A., Korchuganova O., Aleev A., Zaluzhnyi A., Kulevoy T., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P. Evolution of microstructure in advanced ferritic-martensitic steels under irradiation: the origin of low temperature radiation embrittlement // MRS Advances. — 2017. — V. 2. — P. 1143–1155.
4. Rogozhkin S., Bogachev A., Korchuganova O., Nikitin A., Orlov N., Aleev A., Zaluzhnyi A., Kulevoy T., Chalykh B., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P., Klimenkov M., Heilmaier M., Wagner J., Seils S. Nanostructure evolution in ODS steels under ion irradiation // Nuclear materials and energy. — 2016. — V. 9. — P. 66–74.
5. Rogozhkin S.V., Bogachev A.A., Kirillov D.I., Nikitin A.A., Orlov N.N., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kozodaev M.A. Effect of alloying with titanium on the microstructure of an oxide dispersion strengthened 13.5% Cr steel // Physics of Metals and Metallography. — 2014. — V. 115. — № 12. — P. 1259–1266.