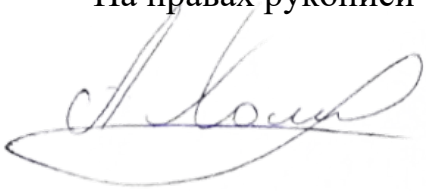
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи



Хомич Артём Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ

Специальность 2.4.9. – «Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Рогожкин Сергей Васильевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 4

Глава 1 ПРЕИМУЩЕСТВА И ОСОБЕННОСТИ ДУО СТАЛЕЙ..... 15

1.1 Требования к материалам реакторов поколения IV 15

1.2 Преимущества ферритно-мартенситных дисперсно-упрочненных оксидами сталей в сравнении с матричными сталями 22

1.3 Методы приготовления ДУО сталей..... 23

1.4 Методы оптимизации структуры и свойств ДУО сталей 28

1.5 Поведение ДУО сталей под облучением..... 41

1.6 Ускоренные испытания радиационной стойкости на пучках ионов 61

Вывод к Главе 1 68

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 70

2.1. Исследуемые материалы 70

2.2. Методика подготовки образцов для облучения ионами..... 71

2.3. Методика ионного облучения..... 73

2.4. Методика подготовки исходных и облученных ионами образцов ДУО сталей к ПЭМ исследованию 76

2.5. Методика подготовки исходных и облученных ионами образцов ДУО сталей к АЗТ исследованию..... 78

2.7. Методика анализа микроструктуры облученных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии..... 85

2.8. Методика анализа микроструктуры облученных материалов методом атомно-зондовой томографии..... 85

2.9. Методики анализа упрочнения ДУО сталей 89

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ДУО СТАЛЕЙ..... 91

3.1. Результаты ПЭМ исследований исходного состояния ДУО сталей..... 91

3.2 Результаты АЗТ исследований исходного состояния ДУО сталей 101

3.3. Упрочнение ДУО сталей 108

Выводы к Главе 3 111

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДУО СТАЛЕЙ ODS EUROFER, ODS 10Cr и ODS KP3 113

4.1. Результаты ПЭМ исследований сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 30 сна при температуре 350°C 113

4.2. Результаты АЗТ исследований сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 30 сна при температуре 350°C 118

4.3. Результаты расчета упрочнения облученных высокодисперсных ДУО сталей 127

Выводы к Главе 4 129

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ СТАЛЕЙ ЭП450 ДУО И ЭП823 ДУО 131

5.1 Результаты ПЭМ исследования сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 100 сна при температурах 350 – 500°C 131

5.2 Результаты АЗТ исследования сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 100 сна при температурах 350 – 500°C 142

5.3 Результаты расчета упрочнения для сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe до доз 30, 60 и 100 сна в диапазоне температур 350 – 500°C 153

5.4 Сравнение перестройки среднедисперсных сталей ЭП450ДУО и ЭП823 ДУО и высокодисперсных сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения до дозы 30 сна при температуре 350 °C 157

Выводы к Главе 5 163

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 164

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

В силу роста энергопотребления, вместе с повышением экологических требований его производства, значительное внимание во многих странах уделяется разработке ядерных энергетических установок нового поколения (см., например [1]). Ключевой проблемой при создании ядерных энергетических установок является разработка материалов активной зоны, поскольку они должны обладать целым комплексом высоких свойств [2]: радиационная стойкость (более 200 сна), высокая жаропрочность (более 700°C), высокая коррозионная стойкость, и удовлетворять ряду других требований для конкретных типов установок [3, 4]. Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали – класс материалов, который потенциально способен удовлетворить этим высоким требованиям [2, 3, 5–8] и [9–13]. Их разработка ведется для оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах [14–17] и легководных тепловых реакторов [18]. Предполагается их применение в будущих термоядерных реакторах в качестве материала первой стенки [3, 5, 19–21] и для ряда других реакторных установок IV поколения [2, 6, 7]. ДУО стали с ферритно-мартенситной матрицей являются перспективными материалами для этих целей, поскольку, с одной стороны, они не имеют склонности к радиационному распуханию, в отличие от аустенитных сталей, а с другой − они обладают повышенной жаропрочностью за счет внедренных мелкодисперсных оксидов, которые увеличивают и их радиационную стойкость, поскольку служат стоками для радиационно-индуцированных дефектов (см. обзор [22]).

Механические свойства ДУО сталей существенно зависят от характеристик наноструктуры: размера и пространственного распределения дисперсных включений. Известно, что лучшими механическими характеристиками обладают те ДУО сплавы, в объеме которых упрочняющие включения имеют наименьшие размеры при их большем количестве и более

равномерном распределении [23]. Поэтому разработчики таких материалов стремятся к увеличению их дисперсности за счет совершенствования процесса механического легирования порошков металла и тугоплавких оксидов. Подбираются как режимы легирования в аттриторных мельницах, режимы последующих термомеханических обработок, так и состав оксидных частиц [24]. Наибольшее распространение получили оксиды иттрия, поскольку они считаются наиболее стабильными. Некоторые технологии предполагают использование интерметаллидов иттрия и используют формирование оксидных частиц за счет процессов внутреннего окисления [25], а также применяются плазменные [26], аддитивные и другие технологии [26, 27]. Совершенствование применяемых подходов направлено на уменьшение размера включений и достижение большей однородности их распределения, что в итоге приводит к улучшению механических свойств [25]. Дополнительный подбор системы легирования может осуществляться как для уменьшения размеров включений, например, легирование Ti [3], так и для улучшения коррозионных свойств ДУО сталей (см. например, [28, 29]).

Характерная наноструктура ДУО сталей не ограничивается наличием лишь оксидных частиц. Еще одним важным элементом являются нанокластеры, обогащенные относительно матрицы по Y, O и другим легирующим элементам Cr, V, Ti и др., в зависимости от исходного состава стали [30–33]. Так, например, в стали ODS Eurofer, разработанной в Европе в рамках программы по термоядерным реакторам, помимо оксидов Y_2O_3, наблюдается более чем на порядок большая объемная плотность нанокластеров, обогащенных по Y, O, Cr, V и N [30, 32–34]. Нужно отметить, что сталь ODS Eurofer легирована V на 0.2 ат. %, и этот химический элемент играет важную роль в зарождении кластеров. Ti является другим высокоэффективным химическим элементом для формирования наноструктур в ДУО сталях [3, 33–35]. Кластеры в ДУО сталях, легированных Ti, имеют обогащение по Y, O и Ti, при этом их объемная плотность выше, чем кластеров в стали ODS Eurofer (в которой Ti отсутствует) [33, 35]. Таким образом, одной

из тенденций развития разработок ДУО сталей, является создание сплавов с применением различных систем легирования (Ti, V, Zr, Al), обладающих дополнительными функциональными свойствами (например, высокой коррозионной стойкостью) и сохраняющих высокие механические свойства ДУО сталей.

Общие механизмы радиационной деградации микро и наноструктур как обычных ферритно-мартенситных сталей, так и ДУО сталей, изучены достаточно подробно, однако детальное понимание влияния степени дисперсности включений на эти явления под облучением еще не достигнуто. Очевидно, что радиационно-индуцированные изменения в ДУО сталях могут сильно зависеть от пространственного распределения и размеров включений. При малых значениях плотностей упрочняющих включений вполне допустимо ожидать эффекты деградации, характерные для обычных ферритно-мартенситных сталей. Подобные изменения структуры характерны для промышленно изготовленных ДУО сталей, тогда как для экспериментальных плавок ДУО сталей последнего поколения характерны высокие показатели дисперсности включений: размеры менее 5 нм и плотность ~ 10^{22} $м^{-3}$ и выше.

Развитие технологии создания ДУО сталей с повышенной дисперсностью, в том числе их промышленное освоение, требует проведения аттестации новых разработок как в исходном состоянии, так и в условиях эксплуатации, что подразумевает проведение экспериментов по их облучению. Исследования радиационной стойкости ДУО сталей затруднены тем, что полный цикл их аттестации, включающий облучение, исследование свойств и микроструктуры занимает слишком много времени в случае реакторных испытаний. Достижение характерных для эксплуатации доз (100 сна, смещений каждого атома материала) может занимать годы. Кроме того, активация образцов сильно затрудняет последующие механические испытания и микроструктурные исследования. Поэтому широкое применение получили ускоренные испытания с использованием заряженных частиц, в

частности тяжелоионное облучение. Они позволяют получить характерные дозы ~100 сна за несколько десятков часов, и с гораздо меньшими затратами [36–38]. Помимо этого, такие испытания являются гибким инструментом исследования, поскольку позволяют, точно контролируя параметры облучения (дозу, температуру, энергию и тип налетающих частиц), моделировать предполагаемые эксплуатационные условия, в частности те, которые характерны для активной зоны реакторов на быстрых нейтронах [39]. Однако сопоставление результатов ионного облучения с нейтронным требует учета ускоренного характера набора дозы радиационных повреждений, а также некоторых других отличий природы облучения [38].

Неоднородное по глубине образование радиационных дефектов при ионном облучении требует другого подхода к микроструктурным исследованиям. Необходимый для анализа материал прецизионно извлекается с необходимой глубины с помощью методики фокусированного ионного пучка (ФИП). И затем проводится комплексное исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяющей выявлять перестройку оксидных включений и различные структурные повреждения в ДУО сталях, и атомно-зондовой томографии (АЗТ), дающей информацию о распределении химических элеметов в материале на атомарном масштабе.

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

Цель диссертационной работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось определение степени влияния особенностей исходной наноструктуры ДУО сталей на механизмы их деградации при ускоренных испытаниях с использованием ионного облучения.

Для реализации поставленной цели решены следующие задачи:

- Проведение ультрамикроскопических исследований исходного состояния пяти ДУО сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО с применением методов атомно-зондовой томографии и просвечивающей электронной микроскопии.
- Анализ наноструктуры исследуемых ДУО сталей и их классификация по степени дисперсности.
- Проведение имитационных испытаний с использованием ионного облучения в широком диапазоне доз (3-100 сна) и температур (350°C – 500°C), и исследование методами атомно-зондовой томографии и просвечивающей электронной микроскопии радиационно-индуцированных изменений в ДУО сталях ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО, обладающих разной степенью дисперсности.
- Оценка изменения предела текучести изучаемых ДУО сталей с применением расширенной модели дисперсионных упрочняющих барьеров на основе полученных результатов ультрамикроскопического анализа облученных образцов.
- Выявление влияния степени дисперсности наноструктуры ДУО сталей на радиационные эффекты при ионном облучении.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты ультрамикроскопических исследований тонкой структуры исходного состояния ДУО сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии.
2. Экспериментальные данные, описывающие радиационно-индуцированные изменения высокодисперсных ДУО сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3 после облучения ионами Fe до повреждающих доз 3, 6 и 30 сна при температуре 350°C.

3. Экспериментальные данные, описывающие радиационно-индуцированные изменения среднедисперсных ДУО сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна в интервале температур 350°C - 500°C.
4. Расчеты влияния микро и наноструктурных изменений после ускоренных испытаний на пучках ионов на упрочнение ДУО сталей, обладающих разной дисперсностью наноструктуры.

Научная новизна работы

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии впервые проведен комплексный сравнительный анализ радиационно-индуцированных изменений, происходящих в ДУО сталях разного класса, различающихся дисперсностью исходной наноструктуры и системой легирования, после ускоренных испытаний с использованием облучения ионами железа до доз от 3 до 100 сна в интервале температур от 350°C до 500°C. Впервые проведено комплексное сопоставление различий радиационно-индуцированной деградации ДУО сталей с разной дисперсностью упрочняющих включений, и продемонстрирована роль высокой дисперсности включений в подавлении эффектов радиационного упрочнения, характерных для традиционных ферритно-мартенситных сталей.

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Впервые методом атомно-зондовой томографии показано, что в ферритно-мартенситных ДУО сталях, имеющих близкое содержание Ti и V (0.1 - 0.3) ат. % в составе, кластеры в значительно большей степени обогащены по Ti, чем по V.
2. Впервые методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии показано, что как в среднедисперсных ДУО сталях, так и в высокодисперсных, увеличение содержания Ti до

0.29 ат. % способствует уменьшению дисперсности оксидов и кластеров при одновременном увеличении их объемной плотности.

3. Впервые показано, что для высокодисперсных ДУО сталей вклад в упрочнение от оксидных частиц составляет ~ 50% от предела текучести, а вклад от кластеров ~ 5%, в то время как для среднедисперсных ДУО сталей эти вклады могут быть близки и составлять ~ 10%.
4. Впервые обнаружены различия в поведении наноструктуры высокодисперсных сталей при облучении: средние размеры и объемные плотности оксидов в стали ODS Eurofer изменяются несущественно после ионного облучения в диапазоне доз до 30 сна при температуре 350 °C, в то время как в более высокодисперсных сталях ODS KP3 и ODS 10Cr, легированных Ti, объемная плотность оксидов падает более чем в 2 раза, по сравнению с исходным состоянием.
5. Впервые показано, что облучение среднедисперсных сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО, в диапазоне доз от 30 до 100 сна при температурах от 350 °C до 500 °C, приводит образованию значительного числа радиационно-индуцированных кластеров и дислокационных петель, что является причиной их радиационной упрочнения.

Научная и практическая значимость работы

Результаты ультрамикроскопического анализа после ускоренных экспериментов, полученные в рамках данной работы, дополняют имеющиеся представления о деградации микро и наноструктуры ДУО сталей под облучением, и в итоге позволяют ускорить аттестацию данного класса материалов.

Полученные в данной работе результаты представляют интерес для ГК «Росатом», в частности для АО «ВНИИНМ», занимающихся разработкой новых реакторных материалов в России. Они могут быть полезны при разработке конструкционных материалов в рамках проекта «Прорыв»,

направленного на создание реакторов на быстрых нейтронах следующего поколения.

Достоверность представленных результатов

Ультрамикроскопические исследования и анализ полученных результатов выполнены на высоком уровне, и соответствуют общепринятым мировым стандартам, что подтверждается использованием современной и широкой приборной базы, характерной для такого рода исследований (атомно-зондовая томография, просвечивающая электронная микроскопия, фокусированный ионный пучок), многочисленными публикациями по теме диссертации в ведущих реферируемых журналах (РИНЦ, Scopus, Web of Science), и большим числом докладов на российских и международных профильных конференциях.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие как в проведении ускоренных испытаний и ультрамикроскопических исследований, так и в анализе их результатов. Автор лично занимался: пробоподготовкой образцов для атомно-зондовой томографии как исходного состояния методами электрохимии, так и после ускоренных испытаний методом фокусированного ионного пучка, расшифровкой и анализом полученных данных методами атомно-зондовой томографии и просвечивающей электронной микроскопии, расчетами упрочнения с применением модели дисперсионных упрочняющих барьеров. Автор активно участвовал в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, материалы которых успешно представил на более чем 20 Всероссийских и Международных конференциях и семинарах.

Также при подготовке диссертационной работы Хомич А.А. получил следующие награды за научные достижения по теме диссертации:

- Лучшая экспериментальная работа в рамках конкурса научно-исследовательских работ НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ за 2020 г:

«Исследование изменения наноструктуры дисперсно-упрочненных оксидами сталей под воздействием облучения ионами железа с энергией 5.6 МэВ»

• Победитель конкурса на соискание премии имени И.В. Курчатова в НИЦ «Курчатовский институт» за 2024 год среди работ молодых научных сотрудников и инженеров исследователей «Комплексное исследование стойкости наноструктуры дисперсно-упрочненных сталей в широком диапазоне радиационных нагрузок и температур».

Публикации и апробация результатов

Материалы диссертации изложены в 5 печатных работах в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией:

1. S.V. Rogozhkin, **A.A. Khomich**, A.A. Nikitin, O.A. Raznitsyn, A.A. Lukyanchuk, A.S. Shutov, P.A. Fedin, T.V. Kulevoy, M.Yu. Presnyakov, Jinsung Jang, Tae Kyu Kim, Nano-scale inclusions in ODS 12Cr-0.2V-0.3Ti steel and its stability under Fe ion irradiation. Physics of Atomic Nuclei, 2018, Vol. 81, No. 11, pp. 1563–1572. DOI:10.1134/S1063778818120049
2. S.V. Rogozhkin, **A.A. Khomich**, A.A. Bogachev, A.A. Nikitin, V. V. Khoroshilov, A. A. Lukyanchuk, O. A. Raznitsyn, A. S. Shutov, A.L. Vasiliev, M. Yu. Presniakov, Comprehensive analysis of nanostructure of oxide dispersion strengthened steels as prospective materials for nuclear reactors. Physics of Atomic Nuclei, 2020, Vol. 83, No. 10, pp. 1425–1433. DOI:10.1134/S1063778820100191
3. S.V. Rogozhkin, **A.A. Khomich**, A.A. Bogachev, A.A. Nikitin, V. V. Khoroshilov, T.V. Kulevoy, P.A. Fedin, K.E. Pryanishnikov, A. A. Lukyanchuk, O. A. Raznitsyn, A. S. Shutov, A.G. Zaluzhnyi, A.L. Vasiliev, M. Yu. Presniakov, Nanostructure evolution of oxide dispersion strengthened steels under Fe ion irradiation at 350 °C. Physics of Atomic Nuclei, 2020, Vol. 83, No. 11, pp. 1519–1528. DOI:10.1134/S1063778820100208
4. S. V. Rogozhkin, **A. A. Khomich**, A. A. Nikitin, A. A. Bogachev, A. V. Klauz, P. A. Fedin, K. E. Pryanishnikov, T. V. Kulevoy, A. A. Lukyanchuk, O. A.

Raznitsyn, A. S. Shutov, N. A. Iskandarov, A. G. Zaluzhny, M. V. Leontyeva-Smirnova, and A. A. Nikitina, Study of the radiation hardening mechanisms of heat-resistant oxide dispersion strengthened steels in accelerated tests using ion irradiation and ultramicroscopic analysis. Physics of Atomic Nuclei, 2024, Vol. 87, No. 9, pp. 1257–1280. DOI: 10.56304/S2079562924060319

5. С. В. Рогожкин, **А. А. Хомич**, А. А. Никитин, А. А. Богачев, А. В. Клауз, П. А. Федин, К. Е. Прянишников, Т. В. Кулевой, А. А. Лукьянчук, О. А. Разницын, А. С. Шутов, Н. А. Искандаров, А. Г. Залужный, Особенности перестройки ДУО сталей с различной наноструктурой при облучении. Перспективные материалы, 2024, № 11, с. 5-25. DOI: 10.30791/1028-978X-2024-11-5-25

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

- Международный Уральский семинар по физике радиационных повреждений металлов и сплавов, г. Кыштым, Россия (2015 г., 2019 г., 2024 г.)
- Отраслевой семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники», Обнинск, Россия (2015 г., 2018 г., 2019 г., 2024 г.).
- XIII Курчатовская молодежная научная школа, г. Москва, Россия (2015 г.);
- 7-ая школа по атомно-зондовой томографии, г. Руан, Франция (2015 г.);
- Европейская молодежная конференция по материалам (Junior Euromat), Лозанна, Швейцария (2016);
- Европейская молодежная конференция по материалам (FEMS Junior Euromat Conference), Будапешт, Венгрия (2018 г.);
- Молодежная Конференция по Теоретической и Экспериментальной Физике (МКТЭФ), НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ (2017 г., 2019 г., 2021 г.), НИЦ «Курчатовский институт» - ИФВЭ (2024 г.).

- Международный семинар МНТ - XV «Структурные основы модифицирования материалов», Обнинск, Россия (2019 г.),
- Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛАПЛАЗ-2024 Международная конференция. Москва (2024 г.);
- XII Международная конференция по реакторному материаловедению, посвященная 60-летию материаловедческого комплекса АО «ГНЦ НИИАР». г. Казань, Россия (2024 г.).

ГЛАВА 1 ПРЕИМУЩЕСТВА И ОСОБЕННОСТИ ДУО СТАЛЕЙ

1.1 Требования к материалам реакторов поколения IV

Многие годы потребление электроэнергии демонстрирует существенный рост. Согласно прогнозу Российского энергетического агентства за 2024 год, увеличение мирового энергопотребления к 2050 году увеличится от 87 до 250% в различных сценариях. Международное энергетическое агентство в 2024 году также прогнозировало спрос на электроэнергию к 2050 году более чем в 2 раза. При этом важным элементом энергообеспечения является атомная энергетика, которая в настоящее время обеспечивает более 10% мировой электроэнергии. И по мере истощения запасов углеводородов, доля атомной энергетики будет возрастать.

Безопасность всего цикла использования ядерной энергии является важнейшим фактором применения атомной энергетики. Так, например, токсичные ядерные отходы должны быть изолированы в безопасных контейнерах и безопасно храниться около 50 лет до утилизации [40]. Более того, окончательное захоронение ядерных отходов требует их полной изоляции от окружающей среды в течение очень долгого времени (~1000 лет).

Развитие реакторов деления шло по эволюционному пути через поколения I, II и III, начиная с 1950-х годов, опираясь на накопленный опыт. В настоящее время рассматриваются реакторы IV поколения. Это ряд установок, которые разрабатываются и проектируются с целью использования передовых видов топлива и его более высокого выгорания. Ожидается, что новые ядерные энергетические установки позволят свести к минимуму ядерные отходы, снизить эксплуатационные расходы, а также повысить их безопасность и устойчивость.

Международная инициатива «Generation IV» была предложена в 2000 году. В 2002 году была определена дорожная карта развития ядерных энергетических систем 4-го поколения [1], в рамках которой их разработка до

уровня коммерческого развертывания должна быть осуществлена минимум к 2030 году (Рисунок 1.1).

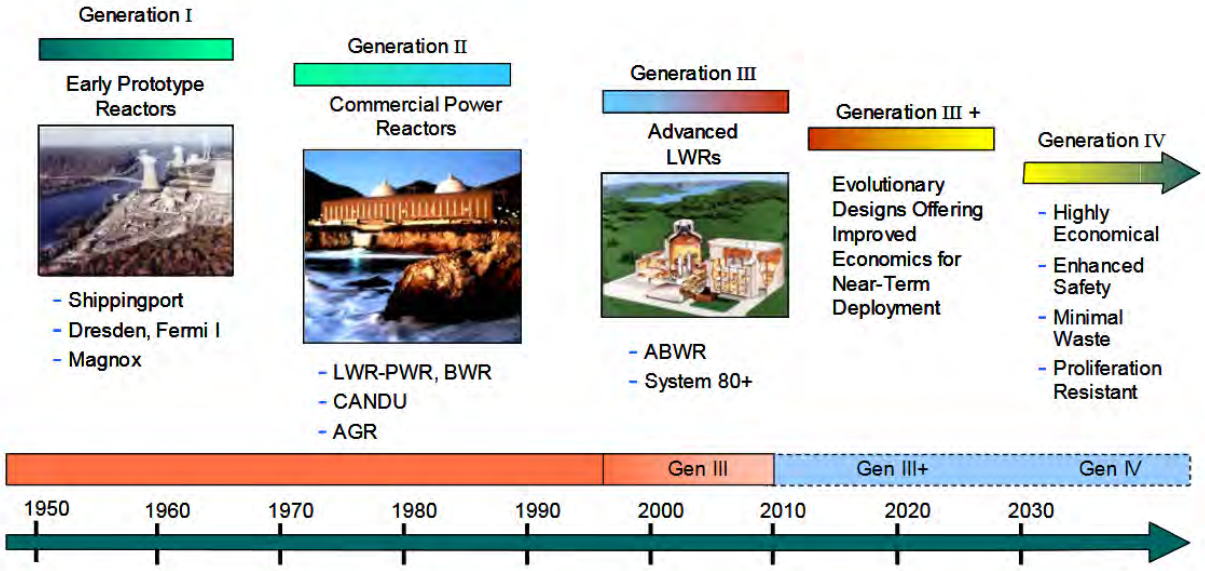


Рисунок 1.1 – Дорожная карта развития ядерных энергетических систем

В 2006 году было создано международное ядерное энергетическое партнерство [41], включающее в себя около 60 стран участниц, в том числе и Россию, которое позже в 2015 году было переименовано в IFNEC (International Framework for Nuclear Energy Cooperation) [42]. Данный форум государств и организаций определяет общее видение безопасного развития мировой ядерной энергетики.

Было выделено 6 реакторных систем, потенциально способных удовлетворить требованиям 4 поколения:

- высокотемпературный реактор с газовым охлаждением (VHTR),
- реактор на быстрых нейтронах с газовым охлаждением (GFR),
- реактор на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем (SFR),
- реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем (LFR),
- жидкосолевой реактор (MSR),
- сверхкритический реактор с водяным охлаждением (SCWR).

Одной из наиболее зрелых технологий поколения IV являются реакторы на быстрых нейтронах с натриевым охлаждением (Рисунок 1.2) [43]. Их

массовое использование позволит замкнуть топливный ядерный цикл, что значительно приблизит ядерную энергетику к разряду зеленой. Условия эксплуатации, такие как высокие температуры, интенсивные потоки радиации и коррозионные среды, исключают использование существующих материалов топливных оболочек поколений (II/III), таких как аустенитные стали или циркониевые сплавы [44].

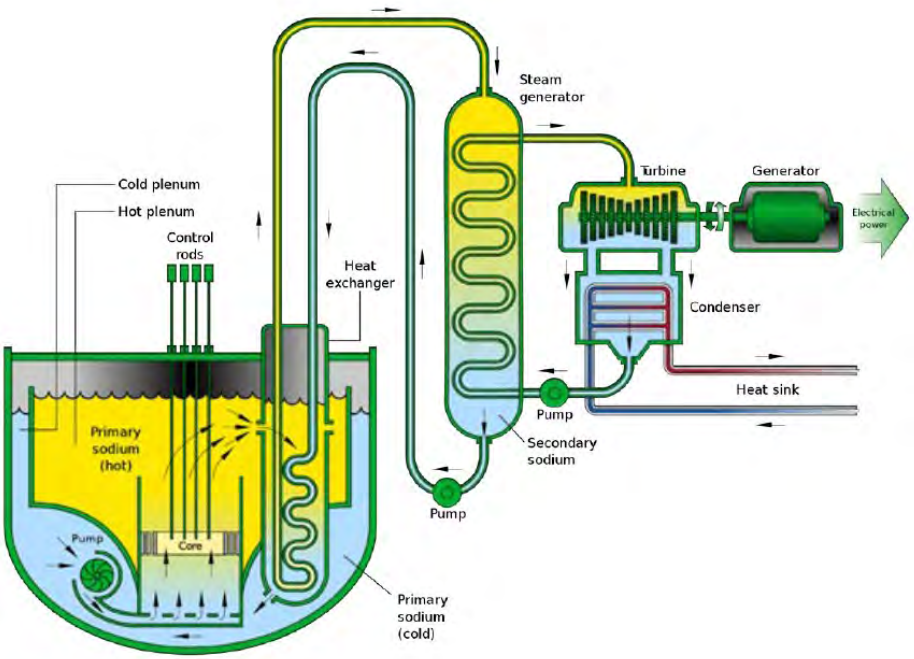


Рисунок 1.2 –Схема реактора на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем [45]

Помимо энергетических систем, в основе которых лежит деление ядер, установки с использованием ядерного синтеза также являются перспективными в эффективном и безопасном производстве электроэнергии. Схема прототипа энергетического реактора термоядерного синтеза показана на [46].

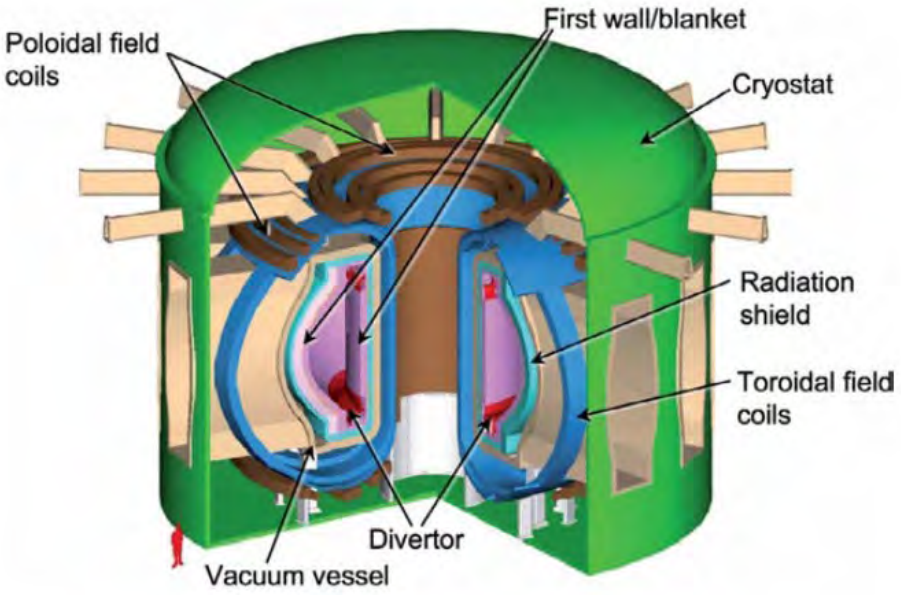


Рисунок 1.3 − Схема ключевых компонентов реактора термоядерного синтеза [46]

Реакции термоядерного синтеза в установках типа ТОКАМАК происходят в высокотемпературной ионизированной плазме тороидальной формы, которая формируется мощными тороидальными и полоидальными магнитами. Основная функция области бланкета (Рисунок 1.3) - эффективный захват энергии, вырабатываемой в результате термоядерных реакций, и передача тепла для выработки электроэнергии. Кроме того, бланкет может нарабатывать тритиевое топливо, обеспечивая непрерывную работу системы [47]. Ожидается, что для передовых термоядерных реакторов потребуются высокоэффективные конструкционные материалы, которые будут подвергаться интенсивным потокам высокоэнергетических нейтронов, а также взаимодействовать с теплоносителем при высоких температурах [48]. Стационарные тепловые потоки для компонентов бланкета в магнитоуправляемых термоядерных реакторах оцениваются в диапазоне 1-10 МВт/м^2, что значительно выше самого высокого теплового потока для конструкционных материалов в реакторах деления (~1 МВт/м^2 для оболочки топлива) [49]. По сравнению с реакциями деления, средняя энергия нейтронов,

связанная с реакцией синтеза дейтерия и трития, как правило, приводит к гораздо более интенсивным процессам трансмутаций. В конструкционных материалах трансмутации обычно усиливают процессы деградации, вызванные радиацией. Кроме того, расчетный срок службы конструкционных материалов бланкета примерно в пять раз выше, чем у внутренних структур активной зоны реакторов деления, что приводит к более жестким ограничениям при выборе материалов.

Экономичность, безопасность, надежность и эффективность перспективных систем деления и будущих термоядерных энергетических установок в итоге зависят от разработки новых высокоэффективных конструкционных материалов, способных обеспечить длительную эксплуатацию в крайне неблагоприятных условиях [50]. Условия эксплуатации реакторов деления и синтеза характеризуются сочетанием высоких температур, больших изменяющихся во времени напряжений, химически реактивных сред и интенсивных полей нейтронного излучения [51].

В процессе облучения, особенно до больших доз (например, до 200 смещений на атом), за счет образования первичных радиационных дефектов (вакансий и междоузельных атомов), с материалами происходят сложные микроструктурные и микрохимические изменения: образование вакансионных пор, изменение дислокационной структуры, сегрегация легирующих элементов и примесей на границы, образование атомов H и He за счет трансмутаций. Помимо этого, ядерные трансмутации приводят к изменению элементного состава сплава, за счет образования радионуклидов с широким спектром времен распада [52]. Эти микроструктурные и микрохимические изменения ухудшают ряд свойств материала, обеспечивающих его работоспособность.

Несмотря на то, что каждая из реакторных установок 4-го поколения имеет свои специфические проблемы и особенности, можно выделить общие и основные предъявляемые к конструкционным материалам требования:

высокая жаропрочность, высокая радиационная стойкость до 200 сна, коррозионная стойкость. Требования, предъявляемые к конструкционным материалам реакторов 4-го поколения, намного превосходят все, что испытывают современные ядерные установки, например, легководные реакторы, которые также страдают от деградации материалов [51]. Эти требования диктуют необходимость разработки высокоэффективных материалов с балансом механических и функциональных свойств, которые могут быть устойчивы при длительной эксплуатации при высоких температурах и радиационных полях, в том числе и в химически активных средах.

В действующих реакторах на быстрых нейтронах используются аустенитные стали, обладающие высокими показателями жаропрочности, однако срок службы наиболее совершенных сплавов этого типа ограничен дозами порядка 110 – 130 сна. Достижение больших доз ограничено склонностью аустенитных сталей к радиационному распуханию, что делает их непригодными для использования в качестве конструкционных материалов для IV поколения [53].

На смену аустенитным сталям разрабатываются жаропрочные ферритно-мартенситные (ФМ) стали, не склонные к радиационному распуханию (Рисунок 1.4) [53, 54]. Для ряда приложений, прежде всего для термоядерных установок, разрабатываются ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом активности. Наиболее известными сталями этого класса являются стали Eurofer 97, F82H, CLAM и ЭК-181, разработанные для термоядерных программ в Европе, Японии, Китае и России.

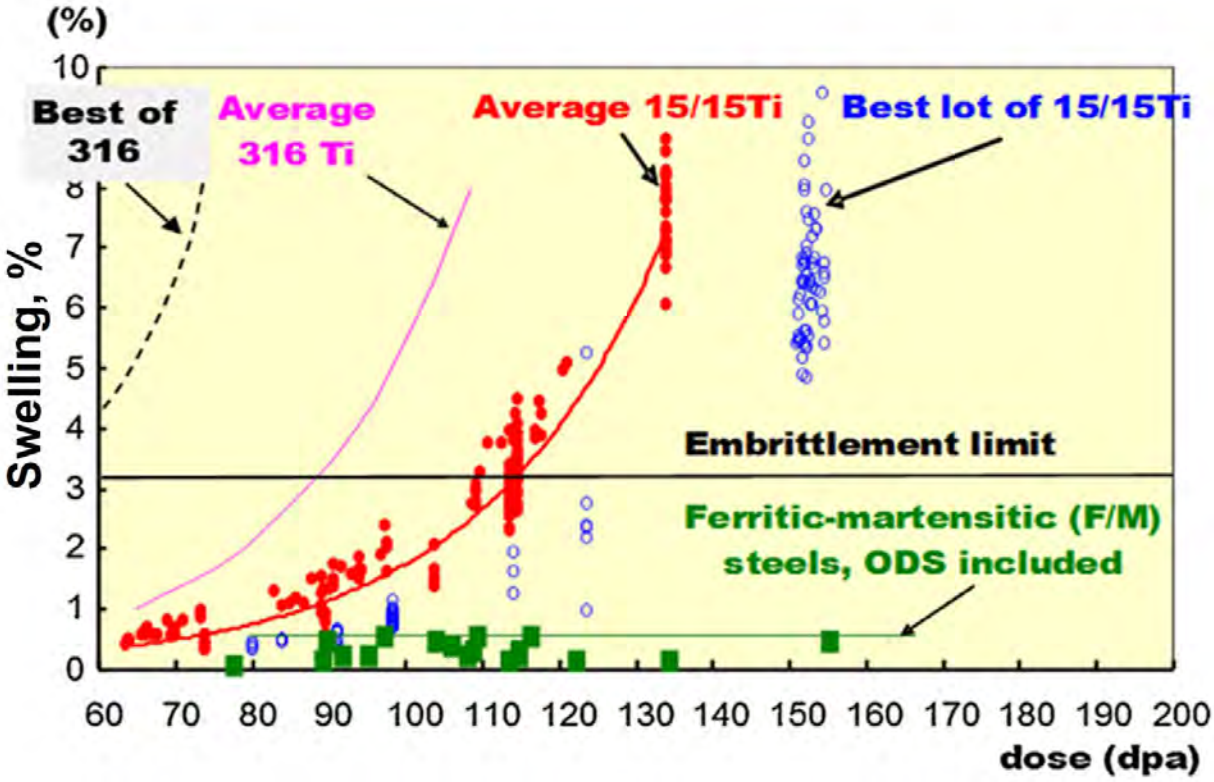


Рисунок 1.4– Сравнение распухания аустенитных и ферритно-мартенситных сталей [53]

ФМ стали имеют ограничение по жаропрочности. Так, Eurofer 97 имеет недостаточную жаропрочностью в области высоких температур свыше 500 °C [55]. Для решения проблемы недостаточных высокотемпературных свойств ферритных нержавеющих сплавов в 1960-х годах в Бельгийском центре ядерных исследований (CSK CEN) в рамках создания быстрых реакторов с натриевым охлаждением [56], была предложена и реализована концепция дисперсного упрочнения оксидами этих материалов. Новый класс материалов обладал отличной жаропрочностью, низкой склонностью гелиевому охрупчиванию и распуханию, что в последствии позволило ему стать кандидатом для конструкционных материалов реакторов 4-го поколения. Эти стали получили название дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей.

1.2 Преимущества ферритно-мартенситных дисперсно-упрочненных оксидами сталей в сравнении с матричными сталями

В одной из первых работ по ДУО сталям [57] в рамках программы создания быстрых реакторов [58] было показано, что механическое легирование (МА) порошков Fe-14Cr-Ti-Mo с порошками Y_2O_3, с последующей горячей консолидацией, приводит к образованию в материале ультратонких нанометровых преципитатов, которые обеспечивают высокий предел прочности и текучести, а также устойчивость к радиационным повреждениям.

Свойства ползучести обычных ферритно-мартенситных (ФМ) сплавов недостаточны для того, чтобы выдерживать механические нагрузки, достигаемых в некоторых конструкциях поколения IV. Например, в конце срока службы быстрых реакторов с натриевым охлаждением внутреннее давление в трубках оболочки может достигать почти 100 Мпа.

Для повышения механических свойств при повышенных температурах в конце 1960-х было предложено внедрить в ферритно-мартенситную матрицу мелкодисперсные оксиды [59]. Такой подход позволяет достичь исключительных свойств ползучести (Рисунок 1.5) [7].

Добавление наноразмерных частиц оксидов (в основном Y_2O_3 [5] или Y_2O_3 + Ti [60]) многофункционально. Во-первых, наноразмерные частицы оксидов препятствуют миграции дислокаций и границ зерен, повышая прочность. Во-вторых, частицы могут выступать в качестве мест зарождения пузырьков гелия для подавления или замедления образования крупных пузырьков-пор на границах зерен. Наконец, они могут выступать в качестве стабильных поглотителей дефектов, вызванных облучением, таких как вакансии и междоузельные атомы [61]. Важным моментом является то, что использование ферритно-мартенситной матрицы в ДУО сталях обеспечивает их высокую стойкость к радиационному распуханию.

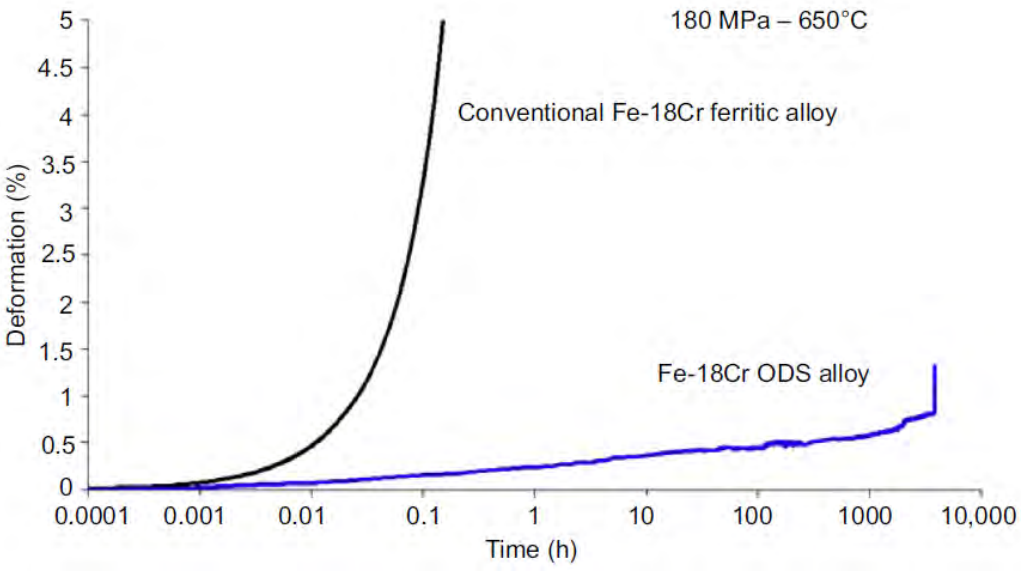


Рисунок 1.5 – Сравнение результатов испытаний на ползучесть ферритно-мартенситной стали Fe-18Cr и ДУО стали Fe-18Cr ODS при температуре 650°C и давлении 180 МПа [7]

1.3 Методы приготовления ДУО сталей

Механическое легирование

Традиционные методы, такие как плавка и литье, не подходят для производства ДУО сталей [62]. Основной причиной является высокая термическая стабильность Y_2O_3 при температурах литья и плохая растворимость частиц Y_2O_3 в расплаве матричной стали. Кроме того, частицы Y_2O_3, обладая меньшей плотностью, скапливаются на поверхности в расплаве стали, что приводит к неоднородности распределения частиц Y_2O_3 по объему материала. Поэтому наиболее распространённым способом изготовления ДУО сталей является порошковая металлургии.

На Рисунок 1.6 приведена стандартная схема подхода к производству ДУО сталей.

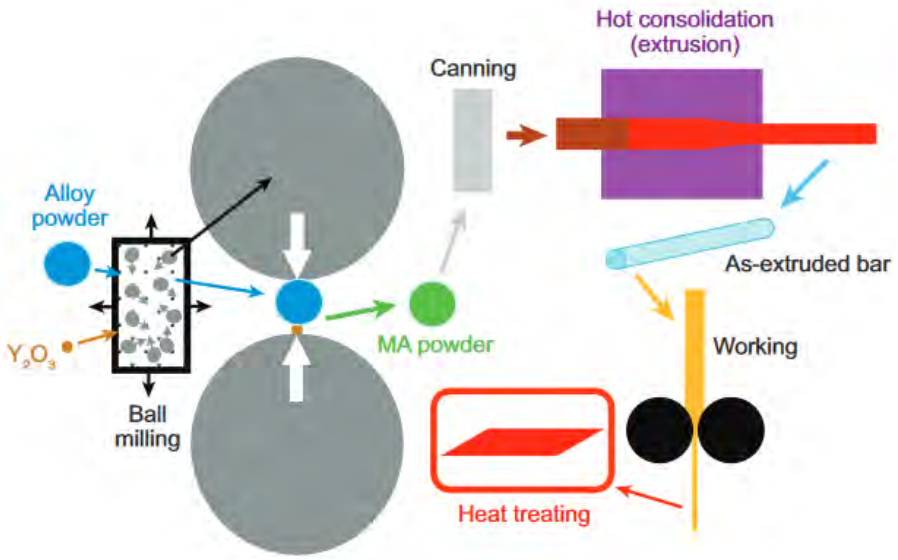


Рисунок 1.6 – Схема последовательности изготовления ДУО сплавов методами механического легирования [52]

Первый этап представляет собой изготовление порошка исходной стали и порошка легирующих элементов, например, сплав греют до температуры плавления и затем распыляют. Полученные порошки перемалывают вместе в аттриторной мельнице в атмосфере инертного газа (Ar, H). Далее происходит откачка газа, и полученную смесь подвергают процедуре консолидации, при которой порошок помещают в стальную емкость, а затем сжимают при температурах порядка 1000 ºС и давлениях от 10 до 100 Мпа. После этого применяют различные методы термомеханической обработки для оптимизации микроструктуры и механических свойств.

Было показано в различных экспериментах по механическому легированию, что существенное влияние на перечисленные явления может оказывать не только время размола, но и другие параметры, такие как тип мельницы, материал размольного инструмента, интенсивность размола соотношение массы шара и порошка, температура размола и атмосфера размола [63].

После механического легирования обычно следуют процессы консолидации: горячее изостатическое прессование (ГИП) или горячая экструзия (ГЭ). ГИП характеризуется использованием изостатического

давления и повышенных температур для обеспечения эффективной обработки [64]. Оно в основном используется для консолидации металлических порошков, устранения пористости в качестве последующей обработки после литья или аддитивного производства [65]. В частности, ГИП является важным инструментом для уплотнения изделий, полученных методом порошковой металлургии.

Горячая экструзия (ГЭ), в свою очередь, представляет собой процесс, при котором изделия формируются путем продавливания нагретой заготовки через фильеру с нужным сечением. Основное преимущество ГЭ проявляется при изготовлении материалов сложной формы и хрупких материалов, поскольку в этом процессе действуют только сжимающие напряжения и напряжения сдвига [66].

Консолидация механически легированных порошков ДУО сталей в лабораторных масштабах в основном осуществляется методом ГИП [5, 67, 68], в то время как для промышленных производств, например для изготовления сплавов MA956, MA957 или PM2000, предпочтение часто отдается ГЭ [69]. Горячее изостатическое прессование обычно дает более изотропную микроструктуру, но более низкую пластичность и вязкость разрушения по сравнению с материалами, полученными методом горячей экструзии [70].

В работе [71] ферритная ДУО сталь, обработанная как методом ГИП, так и ГЭ, была исследована для оценки влияния вида консолидации на микроструктуру и механические свойства полученных образцов. Результаты показали, что оба материала содержат равноосные зерна со средним диаметром 40-80 нм и высокую плотность нанооксидов. Сталь после ГЭ демонстрировала более высокую прочность на разрыв при низких и умеренных температурах, чем сталь после ГИП, благодаря более высокой плотности оксидов, меньшему размеру пор из-за более высокого давления при обработке, и деформационному упрочнению из-за образования большого количества дислокаций. При более высоких температурах при близких значениях прочности на растяжение обеих сталей, сталь после ГЭ

демонстрировала более высокое равномерное удлинение, что свидетельствует о лучших механических свойствах в широком диапазоне температур.

Аддитивные технологии

Как отмечалось выше, ДУО стали обычно производятся с помощью порошковой металлургии. Однако данный процесс является весьма дорогим и занимает много времени, кроме того есть ряд проблем (чистота производства, однородность микроструктуры), связанных с масштабированием производства до промышленного уровня [72]. Также есть трудности при изготовлении изделий сложной формы, из-за агломерации оксидных частиц в месте сварки, что приводит к ухудшению качества сварного шва [27]. Вышеописанные проблемы являются источником исследовательского интереса к разработке альтернативных способов производства ДУО сталей, поскольку это может значительно расширить их применение.

С начала 2010-х широкое развитие получили различные методы 3D-печати (аддитивные технологии) для применения в производстве ДУО сталей [73]. Преимуществами такого подхода являются низкая стоимость изготовления и короткий производственный цикл, что может обеспечить более эффективное производство ДУО сталей. Также в отличие от традиционных технологий изготовления, 3D-печать позволяет изготавливать детали, требующие либо минимальной дальнейшей обработки, либо вообще не нуждающиеся в ней. Полученные таким образом изделия, в том числе и сложной геометрической формы, почти сразу готовы к применению [74].

Одной из ключевых задач, которые предстоит решить в рамках развития методов аддитивного производства, является уменьшение среднего размера оксидных частиц, который в настоящее время может доходить до 50 нм и больше, в то время как при традиционных методах изготовления он составляет менее 10 нм [74]. Такое укрупнение размера сопровождается уменьшением объемной плотности включений, что в итоге приводит ухудшению механических свойств при высоких температурах и в условиях облучения.

Аномальный рост размера оксидных частиц связывают с высокими температурами (2000°C) в металлическом расплаве при аддитивном производстве [75]. В настоящее время для изготовления большинства 3D – печатных ДУО сталей используют механически легированные порошки [76]. Однако их применение зачастую сопровождается неоднородностью в распределении оксидов, поэтому активно разрабатываются другие методы, например коллоидный, который потенциально лишен такого недостатка [76–79]. В процессе лазерного плавления происходит формирование большого числа наноразмерных предвыделений оксидов (нанокластеров) Y-Ti-O, которые при воздействии высоких температур становятся оксидами и начинают быстро расти в размере [75]. Для решения этой проблемы, варьируются как различные параметры лазерного аддитивного производства: снижение мощности лазера, увеличение скорости сканирования, так и применяются другие исходные компоненты, как например в работе [76], в которой вместо стандартных порошков Y_2O_3 использовали чистые элементные порошки Y и Ti, что в итоге позволило получить более дисперсные (~ 20 нм) оксиды.

В настоящее время методы лазерного аддитивного производства все еще находятся на ранней стадии разработки, но они, несомненно, являются перспективными для изготовления ДУО сталей [76].

Искровое плазменное спекание

Еще одним методом консолидации порошков ДУО сталей, способным повысить эффективность их производства и получившим широкое распространение, является метод искрового плазменного спекания (ИПС) (в англоязычной литературе SPS - Spark Plasma Sintering) [71]. Искровое плазменное спекание, также известное как спекание импульсным электрическим током или технология спекания с помощью поля, использует импульсный электрический ток для нагрева порошков и быстрой консолидации.

В отличие от традиционного горячего прессования, где тепло обеспечивается внешними нагревательными элементами, при ИПС происходит внутренняя генерация тепла. Быстрый нагрев и короткое время выдержки позволяют эффективно спекать нанометрические порошки до плотностей, близких к теоретическим, с минимальным ростом зерен. Механизмы эволюции зерен в процессе ИПС были описаны в [80].

ИПС имеет множество преимуществ перед традиционными подходами, такими как ГИП и ГЭ, включая простоту реализации, точный контроль любой стадии спекания, а также высокую воспроизводимость, безопасность и надежность [81]. Влияние различных параметров процесса ИПС на наноструктуру и свойства ДУО сталей уже изучены [72], однако для переноса технологии на масштабное производство крупных изделий необходимы доработки и более глубокое понимание механических, электрических и тепловых явлений, характерных для ИПС.

1.4 Методы оптимизации структуры и свойств ДУО сталей

Подбор режимов термомеханических обработок

Поскольку повышенные механические свойства ДУО сталей обеспечены в первую очередь их наноструктурой [82–85], то разработчики этих материалов уделяют пристальное внимание контролю микро и наноструктурного состояния через оптимизацию процессов производства ДУО сталей [82, 85–89] и подбор легирующих добавок [3, 24, 82, 89–92].

В процессе производства ДУО стали подвергаются фазовым превращениям при нагреве и охлаждении. Двухфазная структура, состоящая из феррита и мартенсита, обеспечивает этим материалам хорошее сочетание прочности и ползучести [93]. В работе [83] было показано, что остаточный α-феррит в ДУО сталях обладает более высокой твердостью, чем закаленный мартенсит, и он выступает в качестве упрочняющей фазы, так в нем содержится большее количество мелких оксидов. С другой стороны, слишком

большое количество зерен с высокой твердостью способствует концентрации напряжений вблизи границ, что может ухудшить прочность при ползучести [94]. Таким образом, баланс двухфазной структуры (феррит-мартенсит) является важной составляющей хороших механических свойств этих материалов.

Однако свойства ДУО сталей во многом зависят не только от зеренной структуры, но и от дисперсной структуры оксидов. В работе [95] на примере двух ДУО сталей было показано, что образцы, прошедшие разные режимы термообработки имеют отличия как в зеренной структуре, так и в дисперсности оксидных частиц. Исследуемые стали нагревались до высоких температур (750-1150 °C) затем быстро, либо медленно охлаждались на воздухе. Наилучшими показателями предела прочности при комнатной температуре обладали стали с наименьшими зернами и наиболее крупными оксидами. Однако предел прочности, измеренный при температуре 700°C показал приблизительно равные значения для всех образцов. Таким образом, высокая дисперсность оксидов в исследуемых ДУО сталях скомпенсировала недостаточный вклад в прочность от больших зерен при повышенных температурах.

Кроме того, известно, что оксидные частицы во многом определяют и зеренную структуру. Их наличие препятствует миграции границ аустенитных зерен при остывании, уменьшая мартенситное превращение. В результате, часть зерен остается более твердым нетрансформированным ферритом [96].

Поскольку оксидные частицы являются важной составляющей микроструктуры ДУО сталей, поскольку напрямую влияют на ее формирование. Поэтому производители ДУО сталей применяют разные подходы к производству, чтобы через контроль оксидных частиц добиться лучших механических свойств. Ряд исследований по влиянию производственных процессов при изготовлении 9% хромистых ДУО сталей на их микроструктуру, изготовленных в Японии [3, 14, 69, 85, 87, 89, 90, 97],

показал, что подходы по подбору систем легирования и режимов термомеханической обработки во многом связаны между собой.

Например, в работе [87] было показано, что важным параметром, влияющим на образование ферритной фазы, является соотношение между Ti и избыточным кислородом ex.O (кислород в матрице) в ДУО стали. Наилучшими механическими свойствами обладали образцы, в которых это соотношение Ti:ex.O было около 1. При таком соотношении оксидные частицы обладали наилучшей дисперсностью как в ферритных, так и мартенситных зернах. В работе [90] показали, что разный уровень избыточного кислорода ex.O значительно влияет на дисперсность оксидных частиц при фиксированных концентрациях Ti и Y_2O_3. И больше всего оксидных частиц наблюдается в образце с минимальным содержанием ex.O, благодаря чему он обладает наибольшим значением твердости по Виккерсу (Hv) по сравнению с другими сталями (Рисунок 1.7)

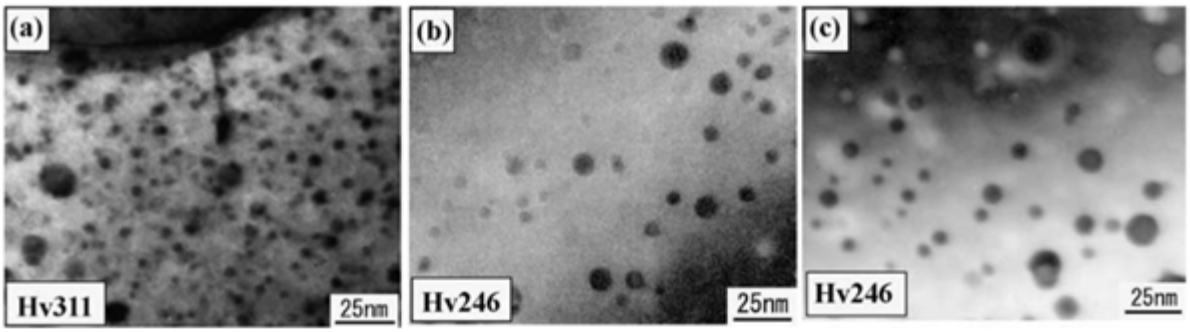


Рисунок 1.7 – Изображения оксидных частиц в равноосных зернах в ДУО сталях после печного охлаждения (а) AT-1 (0.21 масс. % Ti-0.07 масс. % Ex.O-0.36 масс. % Y_2O_3), (б) Hi-O (0.21 масс. % Ti-0.15 масс. % Ex.O-0.34 масс. % Y_2O_3), (в) Hi-TiYO (0.29 масс. % Ti-0.24 масс. % Ex.O-0.34 масс. % Y_2O_3), где Hv – твердость по Виккерсу [90]

В процессе шарового помола в аттриторных мельницах использование ультрачистой атмосферы аргона снижает на порядок уровень избыточного кислорода в матрице, по сравнению с обычно применяемой атмосферой. Кроме того, снижение скорости помола также уменьшает количество

избыточного кислорода. И соответственно образцы с меньшим содержанием ex.O имели наилучший предел текучести при 700 °C [89].

Однако в работе [90] сообщалось, что зависимость предела текучести от уровня избытка кислорода заметно снижается при повышении концентрации Ti с 0.2 до 0.46 масс. %. И оптимальное рекомендованная концентрация Ti для стали 9Cr ODS составляет 0.35 ат.%. При данной концентрации наблюдается оптимальное соотношение ферритных и мартенситных зерен и оксидные частицы имеют минимальный размер в каждом типе зерна.

В работе [85] установлено, что дисперсность оксидных частиц в ферритных и мартенситных зернах зависит от температуры экструзии. При повышении температуры горячей экструзии наблюдалось уменьшение плотности оксидов в мартенситных зернах, а в ферритных этого не наблюдалось, что привело к снижению длительной прочности. Таким образом, твердость ферритных зерен не изменилась, а твердость мартенситных зерен снизилась. Разница твердости мартенситных и ферритных зерен является важным фактором, определяющим предел текучести, так как слишком большая разница может привести к тому, что деформация будет сосредоточена больше в области мягких (в силу низкой плотности оксидных включений) мартенситных зерен, а не распределена по всем зернам равномерно [85].

Помимо мелких оксидных частиц для ДУО сталей характерно наличие наноразмерных кластеров (НК). НК представляют собой образования нанометрового размера 2-4 нм, атомы которых занимают положения в узлах матричной стали [8]. Они впервые были обнаружены в 1999 году методом атомно-зондовой томографии в ферритном ДУО сплаве 12YWT, который производился в 1990-х годах компанией Kobe Steel Ltd. в Японии [98, 99]. Также похожие по составу и размеру НК, как в 12YWT, были обнаружены методом АЗТ в сплаве INCO MA957, запатентованном в 1978 году [31, 57]. В стали ODS Eurofer такого рода кластеры были обнаружены в [32].

Было показано, что они термически стабильны в течение длительного времени при температурах до 800°C и в течение короткого времени при

температурах, близких к 1300 °C [100]. Таким образом, НК могут способствовать улучшению высокотемпературных механических свойств, что было показано для ДУО сталей 12YWT и MA957 в сравнении с обычными ферритными сплавами и ферритными сплавами, упрочненными только оксидными частицами [4]. Подобный эффект влияния нанокластеров на высокотемпературные свойства исследовался в работе [8]. Испытания на растяжение выявили значительное увеличение предела текучести и предела прочности при растяжении от комнатной температуры до 800 °C в сплавах, упрочненных нанокластерами, по сравнению с их аналогами, упрочненными только оксидами. С другой стороны, сплавы, упрочненные только оксидами, показали лучшую пластичность [4].

Таким образом, нанокластеры являются важным элементом наноструктуры ДУО сталей, которые оказывают не меньшее влияние на свойства, чем оксидные частицы. Например, нанокластеры, так же как и оксидные частицы, влияют на образование зеренной структуры в процессе консолидации [52, 90]. Поэтому контроль над процессом формирования кластеров во время производства ДУО сталей подробно изучался научным сообществом.

Стоит отметить, что наличие нанометровых особенностей диаметром до 2 нм в ДУО сталях подтверждается методом ПЭМ [14, 52, 58, 101, 102]. При применении энергетической фильтрации (EFTEM) указывалась, что данные объекты скорее всего являются кластерами, обогащенными по Y-Ti-O и обеденными по Fe. Однако, существует проблемы с интерпретацией кластеров методом ПЭМ, поэтому для более детального их изучения применяют другие методы ультрамикроскопии, такие как атомно-зондовая томография (АЗТ) [100], малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) [103].

В работе [104] подробно изучался процесс формирования кластеров методами ПЭМ, АЗТ и МУРН. Авторы исследовали порошки ДУО сталей после помола в атриторных мельницах, варьируя состав компонентов, время и температуру помола, время отжига при температуре 800 °C. Авторы показали,

что зарождение нанокластеров происходит в процессе шарового помола при комнатной температуре, причем природа и форма исходных компонентов не влияет на этот процесс. Методом МУРН авторы сначала наблюдали постепенное растворение исходных порошков оксидов до времени помола 48 часов, а затем - формирование новых преципитатов при дальнейшем увеличении времени до 72 часов. При увеличении времени помола до 144 ч авторы наблюдали полное растворение исходных порошков и резкое увеличение количества кластеров. Было показано, что процесс формирования кластеров в процессе отжига является быстрым и происходит в первые 5 мин, поскольку характеристики образцов, отожжённых в течение часа и 5 мин, идентичны между собой. В связи с этим большой интерес представляет изучение именно начальных этапов процесса консолидации. Кроме того, было показано, что движущей силой образования кластеров в процессе консолидации является пересыщение твердого раствора по Y и O. Чем выше превышение концентраций для этих элементов над равновесными значениями в матрице Fe, тем больше кластеров образовывалось.

Исходя из полученных данных, авторы [104] предложили двухстадийный механизм формирования кластеров в ДУО сталях. Сначала в процессе шарового помола должно произойти полное растворение исходных порошков, и должен начаться процесс кластеризации, но не очень сильный, чтобы сохранялось пересыщение твердого раствора по Y и O, которое является движущей силой образования кластеров на второй стадии в процессе консолидации. Авторы [104] также предложили немного изменить технологию производства ДУО сталей, добиваясь большей дисперсности нанокластеров. Во-первых, помол должен быть достаточно длительным и при невысоких температурах. Во вторых, дополнительный короткий отжиг при 800 °C должен проводиться для завершения зарождения нанокластеров, после чего они становятся термически более стабильными [104].

В работе [103] также подробно изучались ДУО стали на всех стадиях производства. Авторы изучали два сплава, отличающиеся между собой

способом добавления Y и O. Один сплав был получен с применением порошка Y_2O_3, другой сплав – с применением порошка Fe_2Y. Во втором случае кислород дополнительно не вводился, его достаточное количество поступало либо их атмосферы, либо из оксидов на поверхности порошков. Также, как в работе [104] авторы наблюдали кластеры сразу после помола в обоих сплавах. Кластеры были идентичны между собой со средним размером около 1 нм и обогащены по Y, Ti и O, что говорит о том, что большая часть кислорода, необходимого для образования нанокластеров, находилась в матрице материала. Таким образом, кислород не обязательно должен быть включен в исходный порошок намеренно, и способ легирования Y и O не так важен для образования кластеров [103].

Авторы [103] описывают механизм образования оксидов следующим образом. Предполагается, что формирование частиц второй фазы в ДУО сталях происходит из-за пересыщения твердого раствора по кислороду, который имеет низкую равновесную растворимость в матрице Fe. И местом зарождения являются дислокации [105], большое число которых наблюдается после процесса перемалывания. После консолидации порошков наблюдается рост среднего размера кластеров до 4-5 нм и уменьшение их объемной плотности. Это происходит, с одной стороны, за счет объединения мелких кластеров в более крупные, и, с другой стороны, из-за формирования зернограничных оксидов, которые являются точками «притяжения» кластерообразующих элементов. Зернограничные оксиды могут негативно влиять на механические свойства, так как их размер достаточно велик (превышает 10 нм). Их образование неразрывно связано с формированием зеренной структуры в процессе консолидации. Границы зерен служат стоком для Cr, W и C. Большое содержание Cr на границах притягивает к себе сначала O, формируя оксид Cr_2O_3, а затем богатые кислородом области притягивают к себе Ti и Y, формируя зернограничные оксиды [103]. Способ внедрения O в матрицу ДУО стали влияет на образование зернограничных оксидов. При использовании порошков Fe_2Y их образуется меньше, чем при использовании

порошков Y_2O_3, так как порошок Fe_2Y легче разбивается при механическом легировании и необходимо меньшее время механического легирования. Благодаря этому после механического легирования в полученной структуре наблюдается меньше дислокаций, образующихся при шаровом помоле [103]. Меньшее количество дислокаций позволяет вырасти зернам до больших размеров в процессе рекристализации, из-за чего часть химических элементов не успевает мигрировать к границам, и начать процесс формирования зернограничных оксидов.

Важным фактором, влияющим на формирование наноструктуры, является температура отжига, проводимого сразу после механического легирования. В работе [106] было показано, что при повышенной температуре ~ 1300°C происходит формирование оксидов типа $Y_2Ti_2O_7$, а при более низких температурах ~ 800°C, как в исследовании [103], их образование подавлено, но при этом происходит формирование большого числа кластеров. Таким образом, для формирования стехиометрических оксидов необходимы более высокие температуры, чем для кластеров.

Управление процессом формирования кластеров, помимо температуры, может быть осуществлено и с помощью легирующих добавок. Подобный эффект наблюдали в работе [92]. При температуре горячей экструзии 1150 °C кластеры не образовывались в ДУО стали 14Cr, однако при добавлении Ti они наблюдались при данной температуре консолидации. Также отмечается их большая дисперсность при добавлении Ti [92]. Подобный эффект того, что Ti необходим для формирования кластеров при высокой температуре консолидации, наблюдался и в других работах [31, 107].

Изменение дисперсности структуры в сплавах, содержащих Ti, ожидаемо приводит к увеличению прочности, благодаря большому количеству кластеров [92]. Этот факт согласуется с моделью дисперсного барьерного упрочнения [108]. И наибольшее увеличение твердости происходит в именно в сплавах, в которых имеется Ti. Подбор легирующих добавок является неотъемлемой частью производства ДУО сталей, влияющий

как на сам процесс изготовления, на микроструктуру, так и, как следствие, на механические свойства.

Улучшение баланса механических свойств за счет оптимизации исходного состава ДУО сталей

Оптимизация химического состава важная составляющая при разработке и производстве ДУО сталей, поскольку позволяет получать желаемые структуры и свойства ДУО материалов с помощью соответствующих производственных процессов. Углерод является элементом, стабилизирующим аустенит, и имеет низкую растворимость в феррите, что приводит к образованию карбидов [109]. Добавление Ti, как отмечалось ранее, приводит к уменьшению размера оксидных частиц и увеличению их плотности, а, следовательно, к повышению жаропрочности [110]. Добавление W вместо Mo, Nb, Ni позволяет достичь компромисса в отношении низкой активации сплава, а также хорошего предела текучести [21]. Так в работе [86] было показано, что увеличение концентрации W обеспечивает повышение прочности при ползучести для стали 9Cr ODS. Это происходит в большей степени за счет того, что W способствует образованию ферритных зерен [86], в которых, как отмечалось ранее, более эффективно формируются оксиды.

Подбор системы легирования является весьма тонким процессом, поскольку легирующие добавки влияют сразу на весь комплекс свойств ДУО сталей, улучшение одних показателей, может привести к ухудшению других.

Важным требованием для ДУО сталей является высокая коррозионная стойкость, поскольку их применение подразумевает использование в химически активных средах при повышенных температурах. Двухфазные ДУО стали с содержанием Cr 9% имеют отличное сочетание высокой прочности и хорошей пластичности за счет баланса двухфазной структуры, как обсуждалось выше. Кроме того, сдвиг температуры перехода от вязкого к хрупкому состоянию после облучения минимизируется при содержании Cr около 9 масс.% [111]. При этом известно, что увеличение содержание Cr благоприятно сказывается на коррозионной стойкости материалов [52].

Поэтому в последнее время активно разрабатываются стали с содержанием Cr более 9% (см., например, [7, 84, 112, 113]).

Согласно фазовой диаграмме известно [114], что повышение содержания Cr вызывает фазовое расслоение твердого раствора по Cr, что может привести к потере пластичности и вязкости в результате термического старения и нейтронного облучения. Поэтому содержание Cr более 12 масс. % потенциально может снизить механические свойства при высоких температурах. Для баланса коррозионных и прочностных свойств в ДУО сталях с содержанием Cr более 9 масс. % необходимо дополнительно оптимизировать систему легирования. Дело в том, что Cr является ферритообразующим элементом и слишком большое его добавление приводит к чрезмерному образованию более твердых зерен остаточного α-феррита, что, как уже обсуждалось выше, может привести к охрупчиванию материала. Так например, дополнительное легирование аустенитообразующим Ni и снижение концентрации ферритообразующего W в стали 9Cr-ODS позволяют оптимизировать дуплексную структуру в нужном балансе [115]. Наличие этих элементов в стали способствуют фазовому превращению феррита в аустенит при нагреве и аустенита в мартенсит при остывании.

Коррозионные свойства ДУО сталей с содержанием Cr 9-12 масс. % являются приемлемыми для ректоров на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем, но недостаточны для водо-водяных реакторов и быстрых реакторов с теплоносителем свинец-висмут при температурах выше 600°C [29, 91, 116]. Использование никелевых суперсплавов и нержавеющих аустенитных сталей в реакторах типа БРЕСТ сильно ограничено из-за высокой растворимости Ni, Fe и Cr в эвтектике свинец-висмут, особенно при температурах выше 500°C [91, 117, 118]. При этом в сверхкритических водяных реакторах они наоборот обладают высокой коррозионной стойкостью и являются предпочтительными с этой точки зрения [91], но имеют проблему охрупчивания при нейтронном облучении [119]. Поэтому для повышения коррозионных свойств разрабатываются ДУО стали с

содержанием Cr >13 масс. % и добавлением Al. В работе [91] было показано, что добавка 4 масс. % Al оптимальна и эффективна для использования в средах свинец-висмут и водо-водяных реакторах, при этом содержание Cr должно быть более 14 масс. % для решения проблемы коррозионной стойкости в средах быстрых реакторов со свицовым темлоносителем и сверхкритических водяных реакторах, и не более 16% чтобы избежать проблемы охрупчивания в результате старения.

Эффект влияния разного содержания Cr на механические свойства ДУО сталей исследовался в работе [120]. Измерялась энергия ударного разрушения при комнатной температуре и после старения в течения 10 000 часов при температуре 500°C. ДУО стали с высоким содержанием Cr (> 18 масс. %) имели значительно более низкую энергию разрушения в отличие от ДУО стали 16Cr-4Al, в которой эти изменения были незначительны. Однако при этом в ДУО сталях с использованием Al наблюдается значительная потеря прочности при растяжении [91].

В работе [91] было показано, что есть отличия в дисперсности оксидных частиц в сталях с Al и в сталях без него. При добавлении Al средний диаметр оксидных частиц составлял около 7 нм, а в ДУО стали без Al - менее 3 нм. Плотность оксидных частиц была снижена почти на порядок. Поэтому при добавлении Al необходимо дополнительное легирования для увеличения дисперсности оксидов. Так, например, в работе [3] изучалось влияние различных легирующих добавок на размер оксидных частиц. Из Рисунок 1.8 видно, что, например Ti и Zr более эффективно способствуют уменьшению среднего размера оксидных частиц, чем V и Nb.

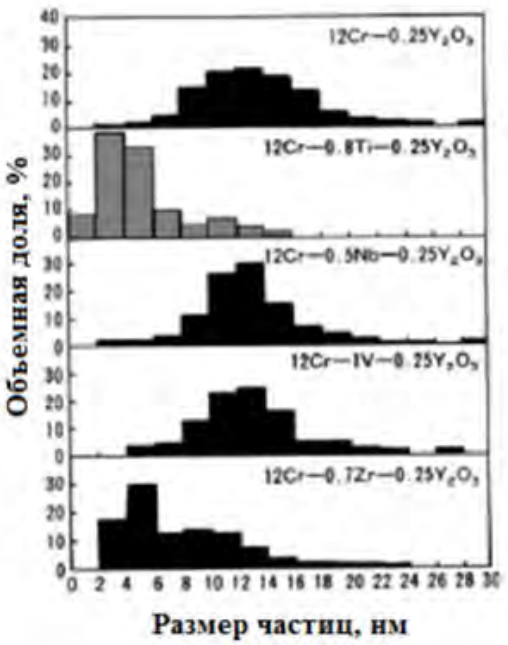


Рисунок 1.8 – Зависимость объемной доли оксидных частиц от их размера в ДУО сплавах с различными легирующими добавками [3]

Однако стоит отметить, что легирование различными элементами приводит к изменению и состава оксидов. Так, например, в стали без Al оксиды имеют стехиометрию типа $Y_2Ti_2O_5$ [121], а в сталях с Al - $YAlO_3$ [122]. Изменение состава оксидов может так же сказаться и на свойствах ДУО сталей.

В работе [24] были изучены свойства ДУО сталей с оксидными частицами, имеющими различный состав: общепринятые Y_2O_3 и другие потенциально термически стойкие оксиды Ce_2O_3, La_2O_3, MgO и ZrO_2. Наилучшим показателем предела прочности при различных температурах показали образцы сталей с оксидами Y_2O_3, но при этом лучшие свойства ударной вязкости продемонстрировали стали с оксидами MgO и CeO_2. Отличия в поведении связаны с характеристиками оксидных частиц, и их влиянием на образовавшуюся зеренную структуру. Механические свойства ДУО сталей при растяжении в большей степени зависят от распределения и размера оксидов, чем свойства при испытаниях на ударную вязкость, которые во многом зависят от ориентации и морфологии зерен [123].

Важным параметром при выборе легирующих добавок, которые определят состав оксидных частиц является энергия образования оксидов. При этом существует множество элементов, образующих стабильные оксиды, такие как Y, Al, Ti, V, Ta, Nb, Hf, Zr. В

В таблице 1.1 приведены энергии образования оксидов каждого элемента сплава при 1500 К [91].

Таблица 1.1 – Энергия образования оксидов [кДж/моль] для разных элементов при температуре 1500 К [91]

Family	3A	4A	5A	3B	4B
Elements	Sc	Ti	V	Al	Si
Atomic#	21	22	23	13	14
Oxide	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	SiO_2
Formation energy	−990	−770	−570	−800	–
	Y	Zr	Nb		
Atomic#	39	40	41		
Oxide	Y_2O_3	ZrO_2	Nb_2O		
Formation energy	−995	−800	−500		
	La	Hf	Ta		
Atomic#	57	72	73		
Oxide	La_2O_3	HfO_2	Ta_2O_5		
Formation energy	–	−900	−570		

Из таблицы 1.1 видно, что энергия образования оксидов при 1500 К колеблется в широких пределах от 520 до 995 кДж/моль для Nb и Y, соответственно. И для того, чтобы повлиять на характеристики оксидов в высокохромистой стали с добавлением Al, используют элементы с более низкой энергией образования оксидов, как например Hf и Zr. Энергия образования оксидов Y и Al составляет 995 и 800 кДж/моль, а для Hf и Zr –900 и 800 кДж/моль, соответственно [122] Эти элементы будут конкурировать с Al при образовании оксидов.

Такой подход был применен в работе [91]. Изучалось влияние добавок Hf и Zr на механические свойства ДУО стали 16Cr-4Al-Y_2O_3 ODS. Было показано, что добавление небольшого количества Hf и Zr очень эффективно для повышения прочности при температуре 700°C. Кроме того, добавление Hf и Zr значительно увеличило свойства длительной прочности при температуре 700°C. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии показали, что легирование Hf и Zr уменьшило размер и увеличило плотность оксидных частиц, соответственно [91].

1.5 Поведение ДУО сталей под облучением

Механизмы деградации и стойкость ДУО сталей под облучением

Поскольку область применения ДУО сталей подразумевает радиационное воздействие на материал, а их эксплуатационные свойства зависят от таких факторов как, размеры и плотность оксидных включений, их состав, распределение в объеме и других характеристик [3], то важным вопросом является анализ эволюции наноструктуры этих материалов под воздействием облучения.

Процессы, происходящие под воздействием реакторного облучения, как правило, разделяют на различные стадии. На первой (динамической, или баллистической) стадии высокоэнергетичные нейтроны за счет упругих столкновений выбивают первично-выбитые атомы (ПВА) из узлов решетки, порождая каскады атом-атомных смещений, при релаксации которых образуются как точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы), так и их комплексы (см, например [124]). Ко второй стадии относят диффузионный перенос дефектов на большие расстояния (диффузионная стадия). На следующей стадии происходит эволюция стоков: изменение микроструктуры через формирование дефектных структур и как следствие, изменение свойств материала (см., например [52, 125]).

Необходимо отметить, что образование ПВА носит пороговый характер, поскольку протекает только в случае передачи атому среды энергии выше порогового значения (пороговой энергии смещения). Энергия ПВА может достигать до нескольких сотен электронвольт, поэтому они сами смещают другие атомы решетки, что и приводит к каскадному формированию смещенных атомов. Многие образовавшиеся в каскаде неравновесные вакансии и междоузельные атомы рекомбинируют. При рабочих температурах реактора (>0.3 $T_п$, где $T_п$ - температура плавления сплава) менее трети первоначальных первичных дефектов (вакансий и междоузлий) избегает каскадной рекомбинации и диффундирует из области каскадного повреждения на большие расстояния (см, например, [52, 126, 127]).

Важным фактором эволюции наноструктуры в процессе облучения является диффузия радиационно-индуцированных дефектов. Общее количество и скорость образования первичных дефектов зависят от потока нейтронов, энергетического спектра и времени облучения. Взаимодействие первичных радиационных дефектов, таких как вакансии и междоузельные атомы, вследствие диффузионных механизмов, приводит к их аннигиляции в местах захвата точечных дефектов и накоплению на стоках. Стоками точечных дефектов могут служить дислокации, некогерентные частицы, границы зерен, поры и пузырьки He. Потоки вакансий к стокам могут приводить к образования и росту вакансионных пор, потоки междоузлий приводят к образованию и росту дислокационных петель, кроме того радиационно-индуцированные процессы могут приводить к неравновесным фазовым состояниям твердого раствора [52].

Другим важным источником микроструктурных изменений является образование продуктов трансмутации, например, He. Накопление He обычно характеризуют через соотношение He/сна. Это отношение чувствительно к спектру нейтронов и для Fe варьируется от <1 appm/сна в спектре деления реакторов на быстрых нейтронах до ≈10 appm/сна в спектре термоядерных установок [128]. He играет критическую роль в эволюции микроструктуры,

особенно в распухании и охрупчивании, прежде всего за счет формирования пузырьков, часто связанных с другими микроструктурными особенностями (дислокациями, границами зерен и границами выделений) [129].

На рисунке 1.9 приведено схематическое изображение описанных выше процессов.

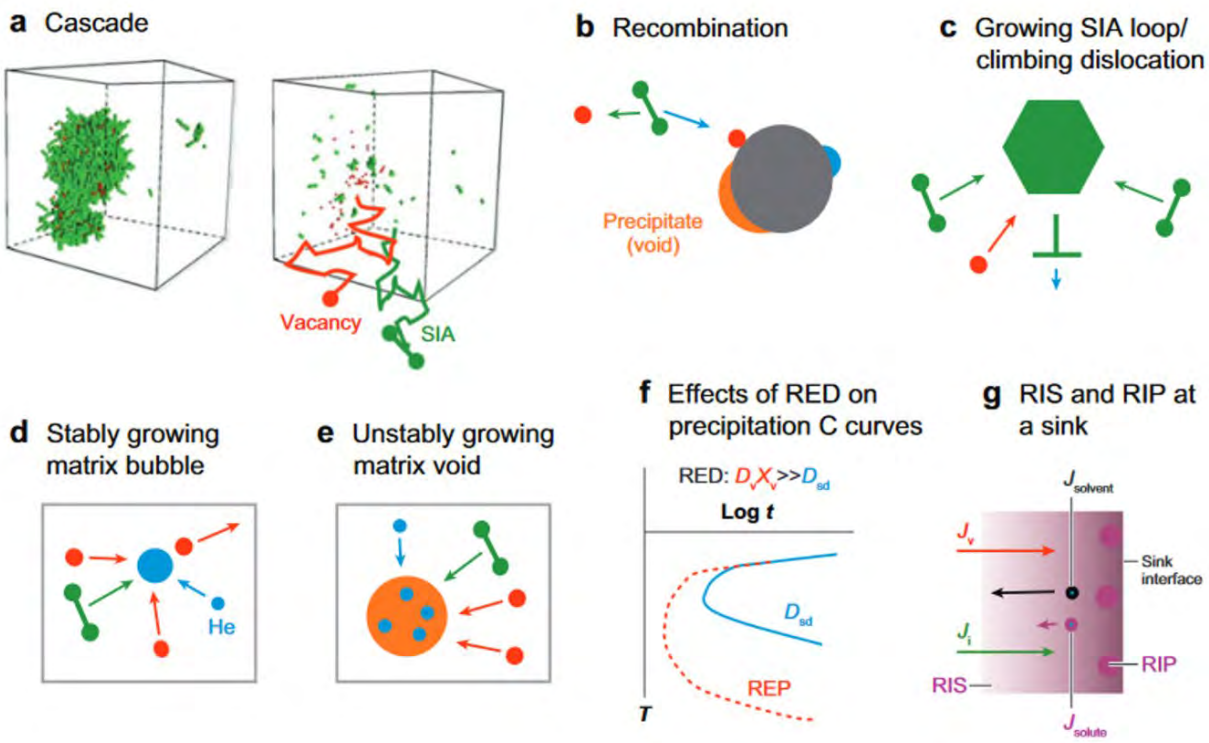


Рисунок 1.9 - Схематическое изображение механизмов повреждения при облучении: (a) Образование вакансий и междоузлий в каскадах атом-атомных смещений, (b) Рекомбинация междоузлий и вакансий, (c) Образование дислокационных петель за счет потока междоузельных дефектов, (d) образование пузырьков He и аннигиляция в них точечных дефектов, (e) рост пор из-за неравновесного потока вакансий, (f) радиационно-индуцированная диффузия, (g) эффекты радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) и радиационно-индуцированного распада [52].

Описанные на рисунке 1.9 микроструктурные изменения, связанные с образованием и перераспределением радиационных дефектов, приводят к целому ряду радиационных эффектов [51, 130]: упрочнению при низких

температурах из-за образования дислокационных петель, преципитатов и пор; потере пластичности из-за упрочнения и ослабления границ зерен; радиационному распуханию и другим различным микроструктурным и фазовым нестабильностям, которые могут ухудшить множество свойств, обеспечивающих эксплуатационные характеристики.

Устойчивость микроструктуры ДУО сплавов обеспечена высокой плотностью наночастиц и дислокаций. Механизмы устойчивости к радиационным повреждениям ДУО ФМ сплавов в сравнении с обычными ФМ сталями представлены на рисунке 1.10

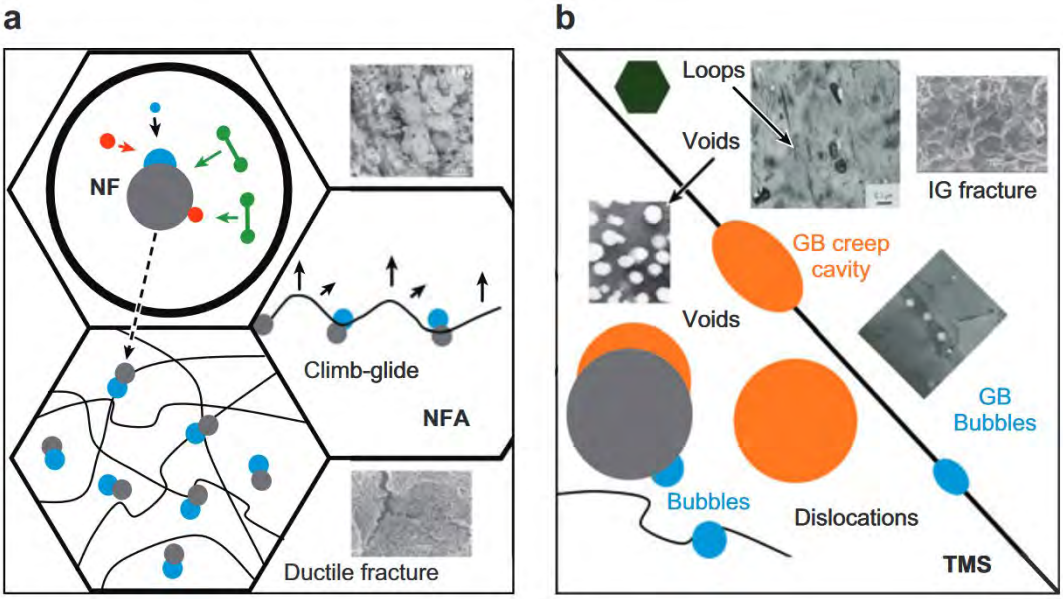


Рисунок 1.10 - Схематическое сравнение механизмов радиационной стойкости ДУО сталей (a) и традиционных ФМ сталей (b) [52]

Устойчивость к радиационным повреждениям ДУО сталей выше чем для обычных ФМ сталей. Наночастицы захватывают атомы He, в результате чего они образуют маленькие пузырьки, и таким образом подавляется рост их среднего размера и также подавляется накопление гелия на границах зерен, также наночастицы являются стоками дефектов, где происходит их аннигиляция, кроме того они служат точками пиннинга (закрепления) дислокаций. Благодаря структурным отличиям ДУО сталей, описанные выше механизмы деградации ФМ сталей (образование пор, большое количество дислокационных петель, образование мелкомасштабных преципитатов,

накопление пузырьков He на границах зерен) подавлены. Благодаря чему, они демонстрируют более лучшие свойства при высоких температурах и в условиях облучения.

Существующие проблемы радиационной стойкости ферритно-мартенситных традиционных и ДУО сталей

Основной проблемой для ферритно-мартенситных сталей нынешнего поколения является узкое рабочее температурное окно эксплуатации ~350 - 550°C для зарубежных сталей [131], и для российских до 650 °C [132]. Нижний температурный предел обусловлен явлением низкотемпературного радиационного охрупчивания (НТРО), вызванного облучением, которое приводит к увеличению предела текучести и предела прочности, потере удлинения при растяжении. Также присходить серьезная потеря трещиностойкости с увеличением температуры вязкого-хрупкого перехода $T_{\text{вхп}}$ (DBTT – Ductile to brittle transition temperature) для доз нейтронов ~ 0.1-15 сна и температурах облучения $T_{\text{irr}} \leqslant$ ~350 °C [133]. На рисунке 1.11 и рисунке 1.12 представлены графики изменения предела текучести в зависимости от температуры и дозы облучения для некоторых ферритно-мартенситных и ДУО сталей. В исходном состоянии предел текучести (σ_{YS}) ферритно-мартенситных сталей монотонно уменьшается с ростом температуры (Рисунок 1.11), а под действием облучения наблюдается заметное увеличение σ_{YS} (упрочнение) и потеря удлинения при растяжении происходит в области температур $T_{\text{irr}} < 400$ °C.

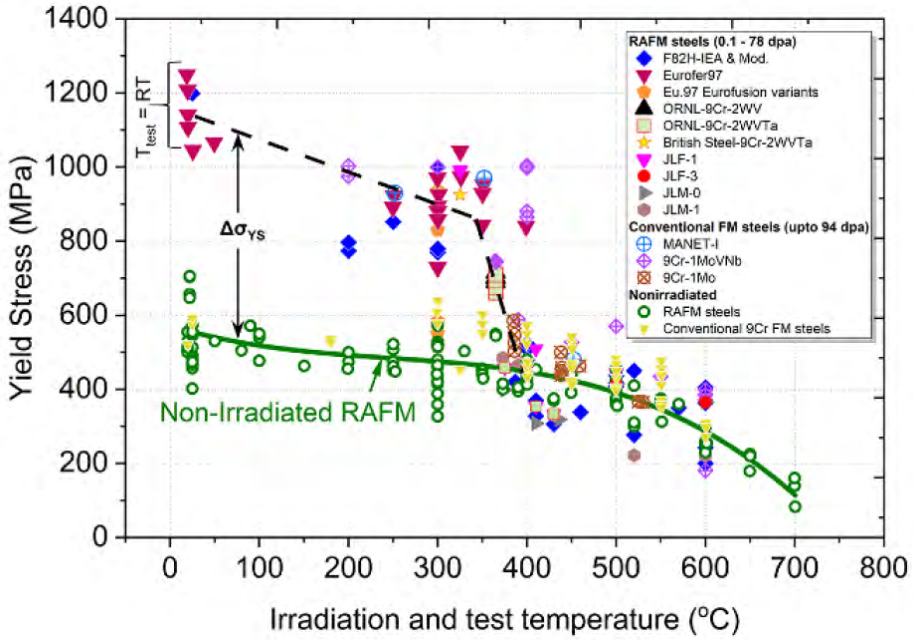


Рисунок 1.11 – Зависимость предела текучести RAFM и традиционных ФМ сталей от температуры в исходном и облученном нейтронами состояниях [134]

Упрочнение резко возрастает при дозах нейтронов ~0,1-0,2 сна и продолжает увеличиваться по крайней мере до ~10 - 15 сна в сталях RAFM (Рисунок 1.12). Стали RAFM могут упрочняться на 50 - 70% (350 - 400 МПа) по сравнению с исходным состоянием σ_{YS} [135]. После ~15 сна упрочнение таких сталей как Eurofer97 или F82H насыщается и остается практически постоянным вплоть до высоких доз, превышающих 50-70 сна, как показано на Рисунок 1.12. Выход на асимптоту с увеличением дозы объясняется насыщением микроструктурных дефектов в этих сплавах, вызванных облучением.

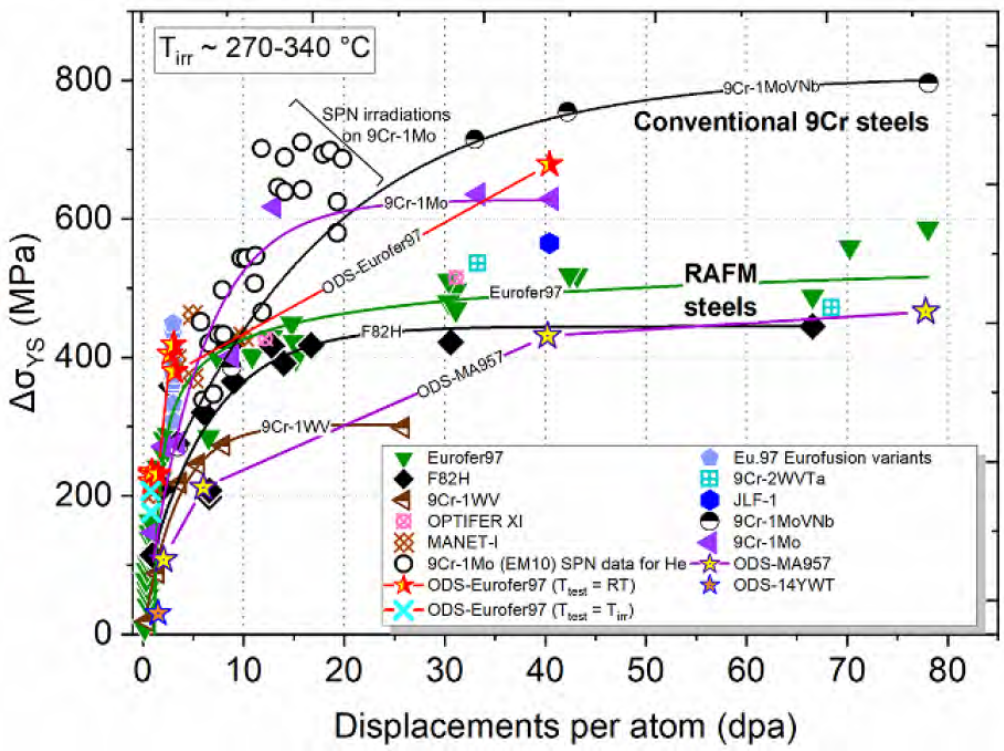


Рисунок 1.12 - Упрочнение (увеличение предела текучести) при облучении ферритно-мартенситных (малоактивируемых RAFM и традиционных ФМ) и ДУО сталей [134]

Вследствие явления НТРО в ФМ сталях происходит увеличение температуры вязкого-хрупкого перехода $T_{вхп}$ (DBTT), измеряемой в ударных испытаниях по Шарпи, или температуры потери трещиностойкости, измеряемой в испытаниях на трещиностойкость (fracture toughness – FT), до более высоких значений (Рисунок 1.13 и Рисунок 1.14), что сопровождается потерей пластичности [136]. Как видно из рисунка 1.11 и рисунка 1.13 значительное увеличение этого параметра происходит при температурах облучения $T_{irr} \leqslant 350$ - 400 °C, и для большинства ФМ сталей находится в положительной зоне температур. Для $T_{irr} \sim 400$ °C увеличение $T_{вхп}$ обычно намного меньше 100 °C, а для $T_{irr} \geqslant 450$ - 500 °C сдвиг $T_{вхп}$ почти не происходит из-за относительно низкой плотности дислокационных препятствий, вызванных облучением при повышенных температурах.

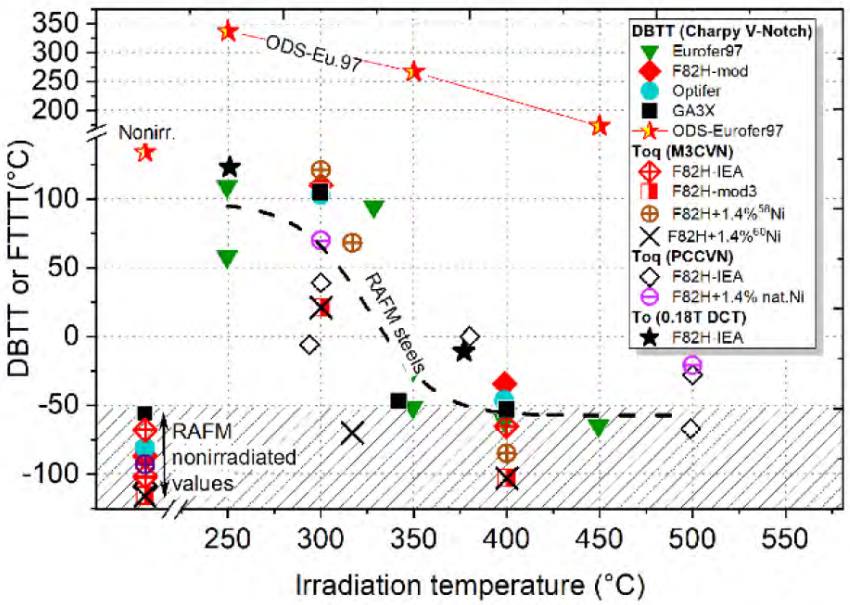


Рисунок 1.13 – Сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода $T_{вхп}$ (DBTT) для RAFM и ДУО сталей после нейтронного облучения в диапазоне доз ~ 4-70 сна в зависимости от температуры облучения [134]

Как видно из рисунка 1.14, на котором изображена дозовая зависимость сдвига температуры вязко-хрупкого перехода для диапазона температур облучения 250 - 350 °C, с увеличением дозы до ~ 5 - 7 сна $T_{вхп}$ резко возрастает и имеет тенденцию к насыщению при ~15 - 20 сна. При дозах около 30 – 35 сна в RAFM сталях сдвиги $T_{вхп}$ могут достигать до ~ 200 °C. По сравнению с обычными ферритно-мартенситными сталями сдвиг $T_{вхп}$ облученных RAFM сталей обычно значительно ниже (Рисунок 1.14). Например, сдвиг $T_{вхп}$ для стали T91 после облучения до дозы более 70 сна достигает > 300 °C [137], в то время как для Eurofer97 или F82H этот показатель гораздо меньше [138].

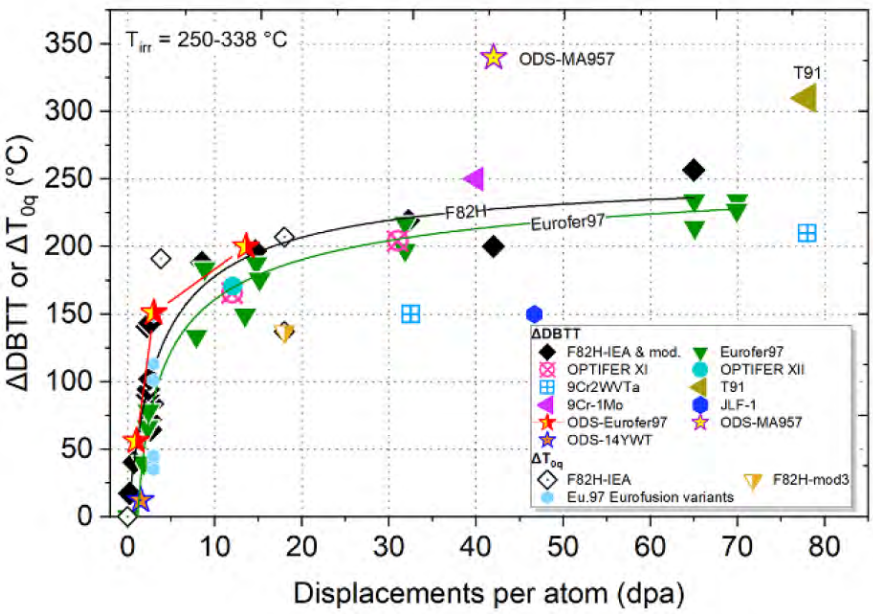


Рисунок 1.14 – Сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода для ФМ сталей и ДУО сталей после нейтронного облучения в зависимости от дозы облучения [134]

Количество литературных данных по свойствам ДУО сталей, облученных нейтронами, значительно более скромное, чем по ФМ сталям. Однако, очевидно, что ДУО стали также подвержены упрочнению в процессе облучения и величина этого эффекта может зависеть от материала [134] (Рисунок 1.12).

Например, сталь ODS-Eurofer97 на основе 9%Cr упрочняется почти так же, как Eurofer97 и другие RAFM стали при дозах облучения < 5 сна, но при высоких дозах (> 40 сна) она упрочняется значительно сильнее, чем RAFM стали [139].

Для 14%Cr-стали MA957 данные до ~ 40-80 сна свидетельствуют о сопоставимом или немного меньшем упрочнении по сравнению с другими RAFM сталями (меньше, чем у Eurofer97, но сопоставим с F82H). Для сплава 14YWT на основе 14%Cr после облучения до 1.5 сна наблюдается незначительное упрочнение (30 МПа) [140]. При этом в отличии от сталей

ODS Eurofer97 и Eurofer 97, в которых есть ярко выраженные признаки НТРО, в ней не наблюдается изменений в пластичности при растяжении [134, 140].

Таким образом, ДУО и ферритно-мартенситные стали имеют схожее поведение в нижнем диапазоне температур 350 - 400°C, но отличающееся в области более высоких. Из результатов измерения микротвердости (Рисунок 1.15) видно, что при более высоких температурах облучения 400 - 450°C радиационно-индуцированное упрочнение для ДУО сталей (12YWT, PM2000 и MA957) остается значительным по сравнению с исходным значением. При этом для RAFM сталей наблюдается значения микротвердости, характерные для необлученного состояния (Рисунок 1.11) [134]. Похожие результаты упрочнения ДУО сталей при высоких температурах нейтронного облучения наблюдались для сплавов K1, K2, K3, K4, K5 [141], а также для 12Cr ДУО стали [142].

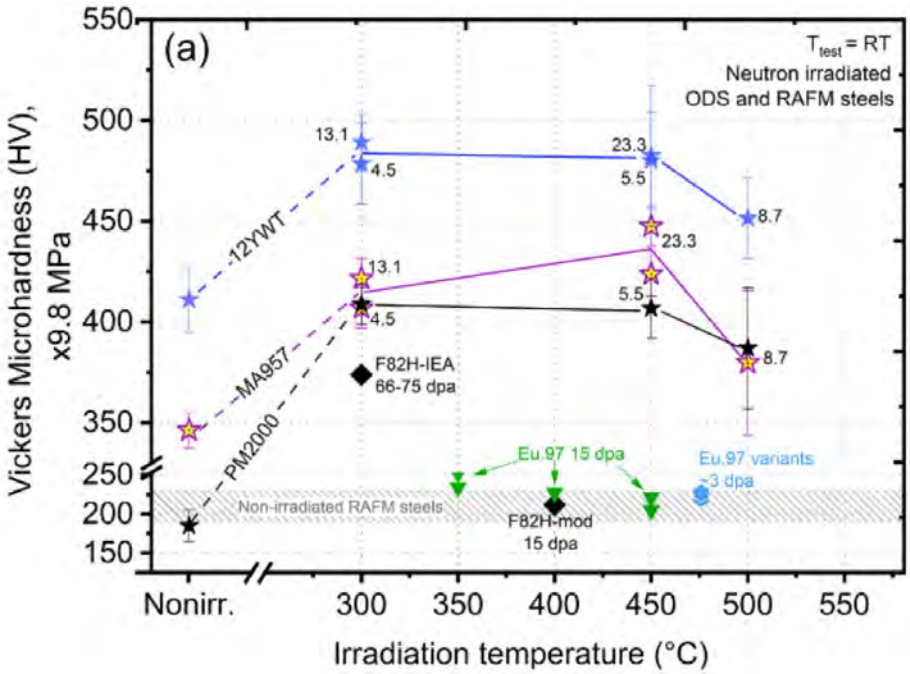


Рисунок 1.15 – Результаты измерения микротвердости по Виккерсу для различных сталей после нейтронного облучения при температурах 300 – 500 °C в диапазоне доз 5 - 23 сна [134]

Также стоит отметить, что ДУО стали демонстрируют более низкие ударные свойства в необлученном состоянии, по сравнению с ферритно-мартенситными сталями [134, 143]. Температура вязко-хрупкого перехода $T_{вхп}$ для некоторых ДУО сталей в необлученном состоянии соответствует значениям облученных ферритно-мартенситных сталей (Рисунок 1.13). Однако, на примере ДУО стали 14YWT было показано, что оптимизация термомеханической обработки позволяет улучшить данный параметр (см., например, [144]).

Также, на примере ДУО стали MA957, облученной нейтронами до 40 сна (Рисунок 1.16), видно, что сдвиг $T_{вхп}$ (~350 °C) в ДУО сталях может быть больше, чем для ферритно-мартенситных сталей, таких как F82H или Eurofer97, при воздействии аналогичных доз. Результаты по ДУО стали ODS Eurofer97 под действием нейтронного облучения (~16-17 сна, T_{irr} < 350 °C [143]) показывают, что $T_{вхп}$ постепенно уменьшается с увеличением T_{irr} вплоть до 450°C, но никогда не «восстанавливается» до значений исходного состояния (Рисунок 1.13). Это поведение отличает ДУО стали от ферритно-мартенситных сталей, которые сохраняют при повышенных температурах облучения значения $T_{вхп}$, характерные для исходного состояния.

Резюмируя вышеописанное, можно сделать вывод о том, что ДУО стали не защищены от НТРО и деградация их характеристик может быть в некоторых случаях хуже, чем для ФМ сталей. Необходимо отметить, что особенности поведения под облучением определяются исходным состоянием: системой легирования, способа изготовления, в том числе термомеханических обработок, исходной наноструктурой ДУО сталей.

Микроскопические причины НТРО ферритно-мартенситных и ДУО сталей

Известно, что микроструктурные особенности, которые препятствуют скольжению дислокаций, вызывают упрочнение материала, из-за чего он становится более хрупким. Для ферритно-мартенситных сталей одним из

основных механизмов НТРО является образование дислокационных петель [145]. На рисунках Рисунок 1.17 и Рисунок 1.18 представлены изображения дислокационных петель, полученных разными ультрамикроскопическими методами. Просвечивающая электронная микроскопия эффективно регистрирует дислокационные петли в сканирующем режиме, а для визуализации необходимо сориентировать определенным образом падающий электронный пучок относительно зерна (см. например [146]). Атомно зондовая томография регистрирует петли, если они декорированы каким-то химическим элементом. Так, например, декорирование дислокационных петель различными типами радиационно-индуцированных кластеров CrMnSiP, MnSi наблюдалось для сталей Eurofer 97[147], F82H [148], 9Cr-1MoNbV [149] после нейтронных облучений.

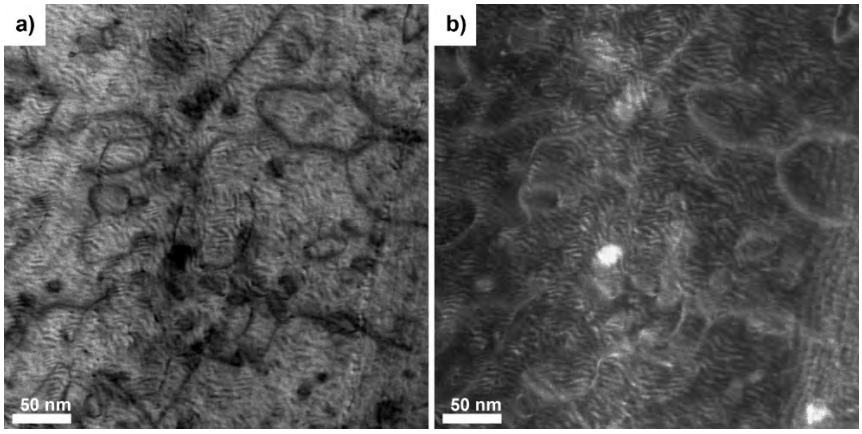


Рисунок 1.17 - Изображения дислокационных петель в стали Eurofer97, облученной ионами Fe до дозы 6 сна при температуре 300°C, полученные методами ПЭМ а) в светлольном режиме б) в темопольном режиме [150]

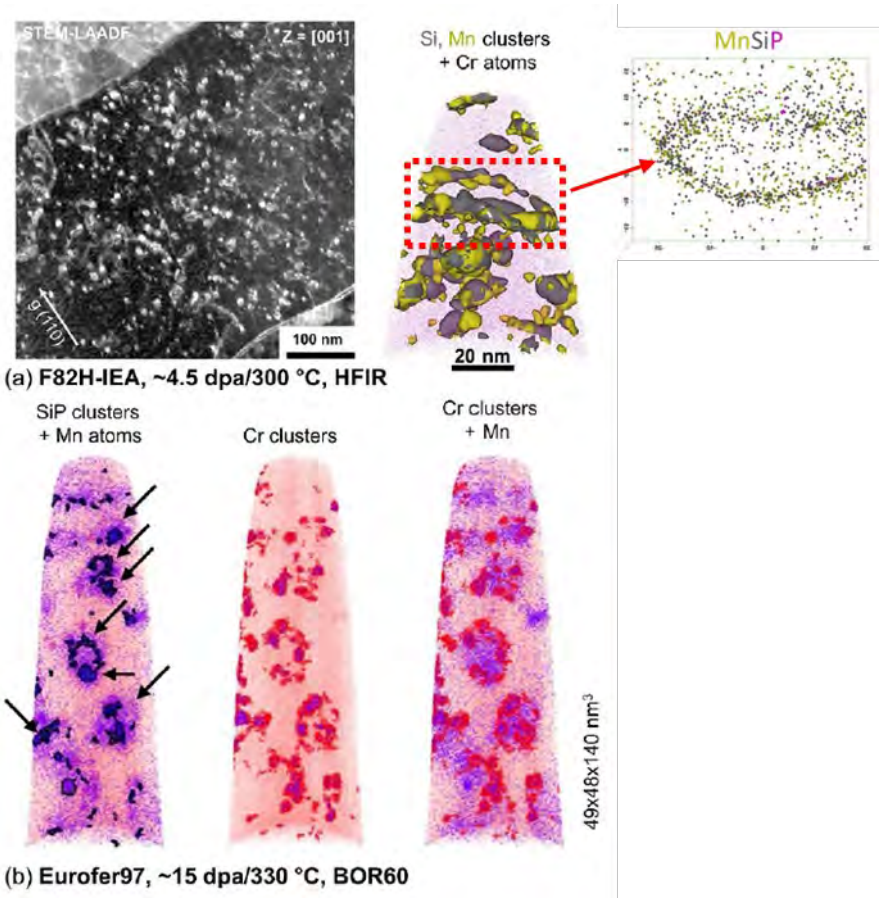


Рисунок 1.18 – а) Дислокационные петли, после нейтронного облучения, задетектированные методами ПЭМ и АЗТ в стали F82H, б) радиационно-индуцированные кластеры CrMnSiP в Eurofer97 обнаруженные методом АЗТ после нейтронного облучения в стали Eurofer97 [134]

Помимо дислокационных петель существенное упрочнение может быть вызвано радиационно-индуцированной кластеризацией из-за наличия легирующих и примесных элементов Ni, Si, P [147, 151–153]. Образование кластеров, обогащенных по Si, Ni и Mn (предвыделения G-фазы), является частым явлением для коммерческих ферритно-мартенситных сталей [9, 154, 155] как после нейтронного облучения [154], так и ионного [156]. Результаты атомно-зондовой томографии показывают, что кластеры G-фазы могут иметь достаточно малые размеры 4-7 нм при высоких значениях плотностей ~ 10^{23} м^3 [157]. Так, например в стали ЧС-139 наблюдалось образование кластеров, обогащенных по Si-Ni-Mn, которые вносят наиболее значимый вклад в

упрочнение при температурах менее 400 °C и при дозах облучения менее 10 сна [158].

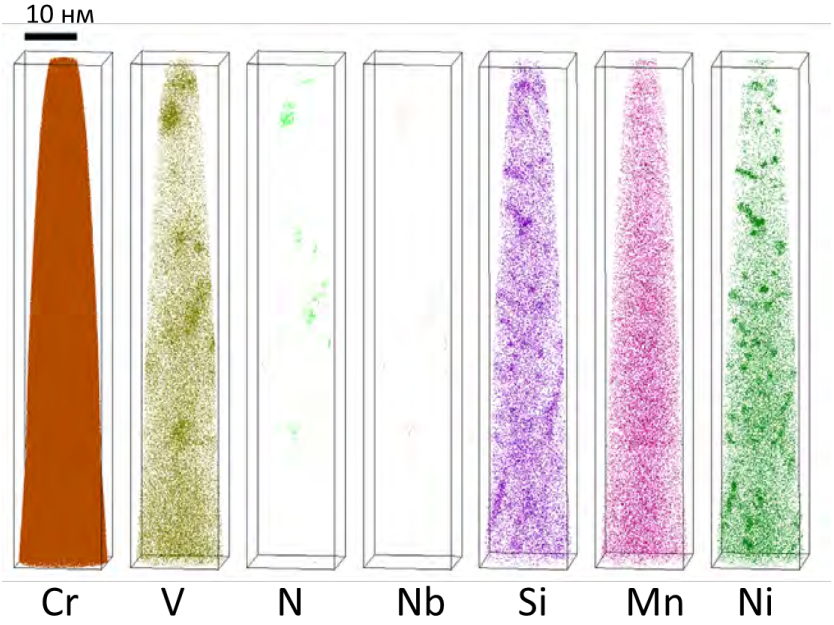


Рисунок 1.19 – Атомные карты химических элементов в исследованном объеме стали ЧС-139 после облучения ионами Fe до дозы 4 сна при температуре 300 °C [158]

Кроме того, для ферритно-мартенситных сталей характерно образование обогащенной по Cr α′-фазы [154]. Наличие этого эффекта подтверждают результаты компьютерного моделирования как для коммерческих, так и в высокочистых ОЦК сплавов Fe-Cr при температурах облучения < 500°C. В стали Eurofer 97 после нейтронного облучения при 330 °C кластеры, обогащенные по Cr (предвыделения α’-фазы), были обнаружены только при дозе 30 сна, причем вклад в упрочнение от этих кластеров был сопоставим с вкладом от дислокационных петель [159].

Также частым явлением является зарождение нанокластеров, обогащенных по Cu, нередко совместно с предвыделениями G-фазы [160]. Хотя их образование часто приписывается не облучению, а низкому пределу

растворимости Cu в Fe, но радиационно-индуцированные кластеры меди наблюдаются даже при крайне низком содержании меди ~ 0.05 масс.%.

В малоактивируемых ферритно-мартенситных сталях Ni и Mn отсутствуют, поэтому кластеризация может происходить по другим механизмам. В малоактивируемой стали ЭК-181 с повышенным содержанием Si на низких дозах облучения ≤10 сна при температурах ≤ 400°C, было обнаружено интенсивное образование кластеров, обогащенных по Si [161].

Поскольку ДУО стали созданы на базе ФМ сталей, и имеют содержание Cr 9-20%, а также множество других легирующих добавок, то они могут наследовать эффекты деградации матричных сплавов. Так, например, известно, что в ДУО сталях происходит образование дислокационных петель, упрочняющих сплав при облучении (Рисунок 1.20а). При этом наночастицы, несомненно, влияют на рост дислокационных петель. Так, в областях ДУО сталей с пониженной плотностью оксидных включений, образование дислокационных петель идет более интенсивно, чем в областях с повышенной плотностью включений [162].

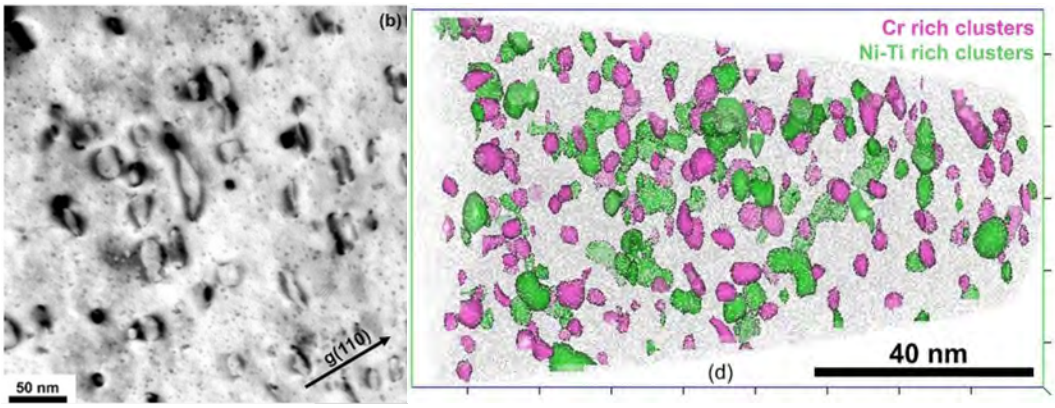


Рисунок 1.20 – а) ПЭМ изображение дислокационных петель в ДУО стали 14%Cr-ODS после облучения ионами Fe до дозы 5 сна при 450 °C, d) Изоконцентрационный анализ АЗТ данных, показывающий кластеры, обогащенные Cr, Ni и Ti в стали MA957, облученной нейтронами до дозы 5.5 сна при 450 °C [134]

Другим наследуемым механизмом НТРО в ДУО сталях является образование обогащенных по Cr предвыделений α′-фазы при термическом старении или нейтронном облучении (Рисунок 1.20) [154, 163, 164]). Усиленное образование таких образований наблюдалось в ДУО сталях MA957 (412 °C, 109 сна) [163] и DY ODS, на основе 13% Cr [154], после нейтронного облучения. Причем образование таких преципитатов усиливается с ростом концентрации Cr, и характерно для ДУО сталей с содержанием Cr 16-22%, созданных для реакторов с теплоносителем свинец-висмут [165].

Если образование α′-фазы относительно хорошо изучено в условиях нейтронного облучения ДУО сталей, то образование других радиационно-индуцированных фаз, обуславливающих НТРО, изучено в меньшей степени [134]. Например, для сплава PM2000 характерно образование Al-Ti кластеров при нейтронном облучении [148]. Известно, что в системе Fe-Cr-Al-Ti при термическом старении образуется β′-фаза, богатая Al-Ti-фазой [166], и вполне вероятно, что облучение ускоряет образование такой фазы. Образование радиационно-индуцированных фаз, помимо α′-фазы, может вызвать комбинированный эффект упрочнения, что может служить потенциальной причиной повышенного упрочнения для разных ДУО сталей (Рисунок 1.15).

Таким образом, эффекты упрочнения ДУО сталей во многом определены их составом, и для минимизации образования радиационно-индуцированных фаз (например, Si-Ni-Mn, Al-Ti, Ni-Ti) [148, 166], которые могут оказать синергетический эффект на НТРО, необходимо оптимизировать состав ДУО сталей, снижать концентрацию элементов, склонных к кластеризации под облучением (например, снижать содержание Cr до 8-10%) [167].

Помимо образования дислокационных петель и различных радиационно-индуцированных фаз, наиболее важной составляющей, определяющей свойства ДУО сталей под облучением, является стабильность исходных наночастиц (оксидов и кластеров). Считается, что эффекты радиационного упрочнения в ДУО сталях проявлены в меньшей степени, чем

в обычных материнских сплавах, поскольку мелкая дисперсия оксидных преципитатов служит стоком точечных дефектов, снижая степень пересыщения твердого раствора радиационными дефектами [168]. Поэтому любые изменения, происходящие с ними, будут влиять на общую радиационную стойкость сплава во всем диапазоне доз и температур.

Вопрос стабильности оксидных включений активно изучался научным сообществом как при нейтронном облучении [6, 9, 10, 22, 97, 101, 154, 169–171], так и при ионном [9, 11, 12, 36, 162].

Общие механизмы эволюции нанопреципитатов в процессе облучения хорошо известны, и они описываются через изменение их размера, состава, плотности и/или их кристаллической структуры [22]. Эволюция наночастиц под облучением определяется несколькими механизмами.

Считается что нейтронное облучения приводит к баллистическому растворению [172], из-за чего наночастицы теряют обогащающие их атомы, и это приводит к уменьшению их размера. Выбитый атом может вернуться обратно, войти в состав другой частицы или остаться в матрице.

Созревание Оствальда (или коалесценция) в твердых растворах объясняет рост более крупных частиц за счет растворения более мелких частиц. В основе этого механизма лежит тот факт, что мелкие частицы менее стабильны под облучением, чем крупные [172],

Созревание Оствальда в твердых растворах объясняет рост более крупных частиц за счет растворения более мелких. В основе этого механизма лежит тот факт, что мелкие частицы менее стабильны под облучением, чем крупные [22]. Методы молекулярной динамики показывают, что когда вблизи частицы инициируется каскад атомных смещений, то граница раздела оксид/матрица останавливает его распространение, приводя к частичной аморфизации оксида [173]. Таким образом, аморфизация более мелких частиц может способствовать их растворению, а аморфизация более крупных частиц может привести к тому, что их граница раздела может стать более сильным поглотителем для Y, Ti и O, растворенных из более мелких частиц [174].

Еще один механизм, это радиационно-индуцированная диффузия, возникающая вследствие того, что облучение создает большое неравновесное число дефектов, что приводит к усилению диффузионных процессов [175]. Радиационно-индуцированная диффузия может осуществляться как по вакансионному механизму, так и по междоузельному, и может в значительной степени влиять на морфологию оксидов и кластеров. Выбитые из частиц и попавшие в матрицу атомы могут либо объединиться в кластеры, либо диффундировать к уже существующим частицам, что может сопровождаться как ростом одних, так и уменьшением размеров других частиц. Наглядно этот эффект был продемонстрирован в работе [154], в которой наблюдалось существенное растворение наночастиц при облучении электронами. Так считается, что радиационно-индуцированная диффузия через междоузлия является причиной обогащения кластеров по Cr при облучении [176], из-за чего они имеют неравновесный состав Y-Ti-Cr-O. Также считается, что усиленная облучением диффузия может приводить к сегрегации Si, Ni и Mn в оксидных нанокластерах [177].

Механизм гомогенной нуклеации связан с адсорбцией атомов зародышем преципитатов из-за пересыщения твердого раствора. При достижении критического радиуса начинается диффузионный рост зародыша, что в последствии приводит к его созреванию по Оствальду [178]. Помимо этого, возможна реализация других особенностей перестройки оксидов под облучением. Например, образование ореола (гало) мелких включений вокруг более крупных частиц описывается сочетанием баллистического растворения и гомогенной нуклеации [179]: атомы, выбитые из существующих преципитатов, пересыщают твердый раствор вокруг частицы и в этой области образуют новые преципитаты.

В реальных экспериментах эти механизмы действуют параллельно друг другу, и это может приводить к динамически стабильным состояниям. Например, высокотемпературную стабильность размеров кластеров в работах [9, 180] можно объяснить комбинацией баллистического растворения с более

активными при высоких температурах диффузионными процессами (созреванием Оствальда или радиационно-индуцированной диффузией). Выбитые преимущественно из более крупных преципитатов атомы (баллистическое растворение) пересыщают твердый раствор, вследствие чего происходит нуклеация зародышей преципитатов (гомогенное зарождение), в результате со временем достигается устойчивый размер, который меньше исходного. Моделирование механизмов баллистического растворения с созреванием Оствальда предсказывает стабильность размера преципитатов при высоких дозах облучения [181].

Однако несмотря на то, что базовые механизмы эволюции оксидных частиц и кластеров понятны, не существует единого мнения насчет корреляции их перестройки с условиями облучения (доза и температура), поскольку экспериментальные данные весьма противоречивы и разрознены. В обзорных работах приводятся данные как о разрушении частиц с уменьшением их числа, так и о росте преципитатов, а в некоторых случаях и об их стабильности [22, 52, 134, 182].

Так же важным моментом, является то, что при описании процессов перестройки наноструктуры ДУО сталей под облучением [22, 33, 34, 177, 182, 183], авторы рассматривают оксиды и кластеры, либо как одни и те же объекты, или учитывабт либо одно, либо другое. При таком подходе не рассматривается возможность их влияния друг на друга в процессе облучения. В тоже время ряд исследований показывает, что ДУО стали, как правило, содержат на 1-2 порядка больше кластеров, чем оксидов и они играют важную роль в процессах перестройки системы под облучением. Их большое число перестраивает диффузионные процессы. Кластеры могут поглощать или отдавать в матрицу почти те же химические элементы, что и оксиды, а в процессе роста кластеров могут зарождаться оксидные включения [162]. В последнем случае нуклеация оксидов идет значительно эффективнее, чем при гомогенном зарождении.

Есть также ряд других моментов, требующих детального изучения. Так, важной характеристикой микроструктурных изменений является объемная доля оксидных включений. Так, в стали 9Cr ODS, облученной ионами Ni, наблюдали уменьшение размера оксидов, но увеличение их плотности и в результате объемная доля оставалось стабильной [184]. В работе [183] было показано, что данная характеристика является ключевым фактором микроструктурных изменений вызванных облучением с изменениями предела текучести. На Рисунок 1.21 показано изменение объемной доли наночастиц в зависимости от температуры облучения.

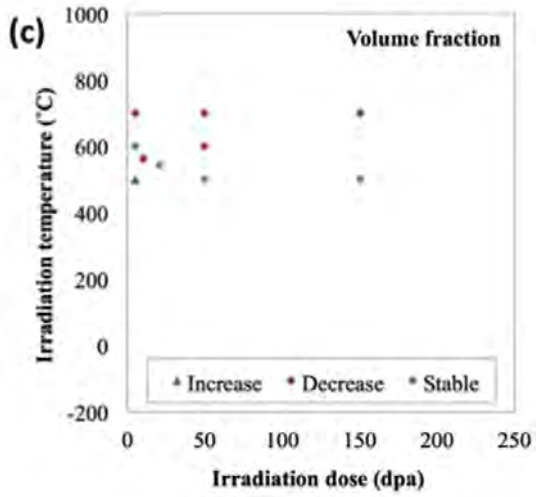


Рисунок 1.21 – Изменение объемной доли в зависимости от дозы и температуры облучения [22]

Из Рисунок 1.21 видно, что исследования, в которых наблюдалось уменьшение объемной доли наночастиц, проводились при температуре до 600°C, в то время как исследования со стабильной объемной долей происходили при температуре более 600°C. Однако в настоящий момент имеется мало экспериментальных данных, подтверждающих данное явление, и требуются дополнительные комплексные исследования, в которых учитывался бы данный параметр [22].

В процессе облучения, в следствие вышеописанных механизмов эволюции наночастиц, происходит изменения их состава. Для отслеживания состава наночастиц с хорошей точностью отлично зарекомендовала себя

атомно-зондовая томография. Вызванные изменения состава наночастиц принято обсуждать через соотношения Y/Ti и (Y+Ti)/O. После облучений наблюдается как уменьшение Y/Ti [12], так и увеличение при относительно стабильном (Y+Ti)/O [177].

Также, важным параметром оксидных частиц, определяющим радиационную стойкость, наряду с характеристиками дисперсности, является их когерентность с матрицей [13, 142]. Считается, что мелкие наночастицы в целом когерентны с матрицей и характеризуются четкую границей раздела, что подтверждается ПЭМ исследованиями [180, 181]. При облучении наблюдается аморфизация границы оксид/матрица, что приводит к уменьшению размера оксидов [155]. Аморфизация может происходить и не сопровождаясь уменьшением размера [12], иногда наблюдается аморфизация не всех оксидов [181]. Считается, что степень аморфизации оксидов зависит от природы оксида, дозы и температуры облучения [185]. Известно об аморфизации оксидных частиц многих ДУО сталей при облучении в области температур облучения до 400°C [186, 187].

1.6 Ускоренные испытания радиационной стойкости на пучках ионов

Облучение заряженными частицами используют для исследования влияния облучения на микроструктуру материалов в течение многих десятилетий [125, 188, 189]. Хорошо известно, что ионное облучение может воспроизводить практически все стандартные микроструктурные особенности, наблюдаемые в облученных нейтронами материалах (дислокационные петли, поры, радиационно-индуцированные сегрегации, радиационно-индуцированное выделения и т.д.) [38].

Облучение заряженными частицами является ценным дополнительным инструментом к исследованиям влияния нейтронного облучения и во многих случаях предоставляет уникальные возможности для изучения явлений при радиационных воздействиях. В частности, они позволяют тщательно и систематически контролировать условия облучения в широком диапазоне доз,

чтобы исследовать влияние таких важных условий испытаний, как температура облучения, мощность дозы (включая эффекты импульсного облучения) и др. Высокие уровни повреждения ~ 100 сна или выше могут быть быстро достигнуты в ионных экспериментах со средней энергией первично выбитого атома, сравнимой с энергией нейтронного облучения или облучения осколков деления. Таким образом, при незначительном или полном отсутствии индуцированной радиоактивности [130, 190] в сжатые сроки можно изучать процессы радиационной деградации инициированные облучением. Ионные пучки предоставляют возможности для улучшенного контроля условий облучения, который трудно или невозможно осуществить при нейтронном облучении в реакторе. Облучение двойным или тройным ионным пучком позволяет количественно выявить роль продуктов трансмутации гелия и водорода в микроструктурной эволюции во время облучения [191]. Область термического контроля расположена непосредственно рядом с облученной областью в том же образце, что позволяет количественно различать микроструктурные изменения, вызванные термическим и радиационным воздействием. В тоже время, при облучении материалов тяжелыми ионами образование радиационных дефектов происходит неоднородно вдоль направления пучка, поэтому в имитационных экспериментах на пучках ионов принято облучать образцы для тонких методов анализа.

Однако необходимо учитывать, что тяжелоионное и нейтронное облучения различны по своей природе, и возможно проявление отличий в структурной перестройке материалов после разных видов облучения [38]. Так, например, в работе [192] удалось получить относительно стабильное соответствие морфологии пористости в коммерческом ферритно-мартенситном сплаве HT9 при нейтронном облучении и облучении собственными ионами. Однако морфология G-фазы (нанокластеры, обогащенные по Si-Ni-Mn) заметно отличалась в образцах с различным типом облучения: ионы создают предвыделения G-фазы меньшего размера при более

высокой объемной плотности, чем нейтроны. Также было отмечено, что эволюция оксидных нанокластеров может отличаться при нейтронном и ионном облучении [177].

Облучение заряженными частицами и нейтронное облучение имеют несколько ключевых различий, которые влияют на изменение нано- и микроструктуры: различная скорость набора дозы радиационных повреждений (эффект флакса) и различная морфология каскадов атом-атомных смещений [130].

Каскадные процессы подробно изучались с помощью моделирования молекулярной динамикой [193], и эти исследования демонстрируют формирование сложной формы каскадов, которые зависят не только от типа частиц, но и от их энергии и состава мишени. Одной из важной составляющей характеристик каскада является его размер. Размер каскада смещений (размер первичной поврежденной в каскаде области материала) определяет способность каждой облучающей частицы взаимодействовать с наноразмерными структурными объектами, перекрывать их или полностью обволакивать. Так, например, размер каскада для ионов Fe с энергией 5 MeV составляет ~ 6-7 нм, а каскады, созданные при нейтронном облучении ~ 9-10 нм [182]. С одной стороны, понятно, что чем больше каскад, тем более эффективно он может разрушать существующие преципитаты в ДУО сталях. Но, с другой стороны, более крупные каскады создают большую поврежденную область, в которой могут накапливаться дефекты, способствующие образованию радиационно-индуцированных кластеров типа Si-Ni-Mn, характерных для ферритно-мартенситных сталей. Так, в работе [182] было показано, что с ростом размера каскада наблюдается уменьшение объемной плотности оксидных нанокластеров, характерных для ДУО сталей, и при этом растет число радиационно-индуцированных кластеров, характерных для ферритно-мартенситных сталей (Рисунок 1.22а).

Другой характеристикой каскада, является его эффективность. Эффективность каскада, определяет долю всех генерируемых каскадом

дефектов, которые становятся свободно мигрирующими дефектами [154]. Эффективность смещения атомов материала из узлов решетки для протонов находится в диапазоне от 0.25 [130] до 1,0 [194], для тяжелых ионов - от ~ 0,04 [130] до 0,1 [194] , а для нейтронов ~ 0,02 [130].

Большое число свободно мигрирующих дефектов может приводить к двум базовым конкурирующим эффектам в контексте морфологии нанокластеров:

(1) создание значительного потока химических элементов к кластерам, который приводит к росту их среднего размера и уменьшению объемной плотности (созреванию Оствальда, коалесценции),

(2) эффективное разбиение кластеров, приводящее к обратному созреванию Оствальда [195], характеризующемуся меньшими кластерами при их большей объемной плотности.

При облучении коммерческих ДУО сплавов HCM12A и HT9 высокоэнергетичными частицами (протонами, ионами Fe и нейтронами) было показано, что с ростом эффективности каскада атом-атомных смещений объемная плотность оксидных кластеров растет, а радиационно-индуцированных кластеров падает [182] (Рисунок 1.22). Для зависимости плотности этих же кластеров от каскадной эффективности наблюдаются обратные тенденции.

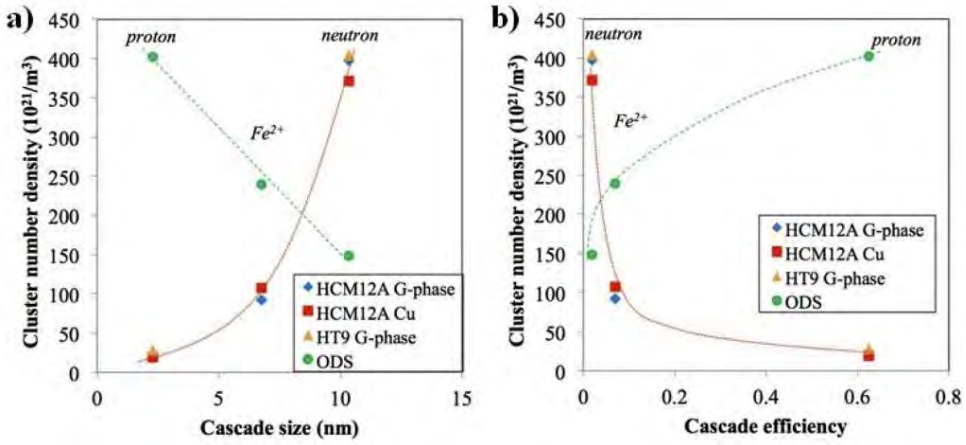


Рисунок 1.22 – Тенденции изменения числа нанокластеров при 500°C для дозы ~3 сна в зависимости от размера каскада (а) и эффективности каскада (б) [182]

Эффект флакса обусловлен более высокой скоростью набора дозы радиационных повреждений при ионном облучении по сравнению с нейтронным. Благодаря этому процессы радиационно-индуцированной диффузии протекают быстрее в случае облучения ионами, из-за большего количества создаваемых пар Френкеля [130]. Вопрос учета данного эффекта при переносе результатов с ионного эксперимента на нейтронный остается открытым. Широко известная теория Мансура [196] предполагает, что облучение при более высокой скорости набора дозы радиационных повреждений требует более высокой температуры облучения для достижения сопоставимой микроструктурной эволюции. Таким образом, теория Мансура предписывает проводить облучение протонами или ионами при более высокой температуре чем при нейтронном облучении. Так, в работе [192] при сопоставлении результатов ультрамикроскопического анализа для ФМ стали HT9 после реакторного облучения (155 сна, 443°C) и ионного (188 сна, 460°C) для ионного эксперимента использовали более высокую температуру, и показали хорошее согласие между двумя видами облучения.

Основой теории Мансура является уравнивание концентрации вакансий в микроструктуре, так что образование кластеров дефектов (т.е. вакансий) будет сопоставимым, несмотря на различия в мощности дозы облучения. Поскольку облучение с более высокой мощностью дозы приводит к более высокой концентрации дефектов (за более короткий промежуток времени), то этот эффект должен быть компенсирован повышением температуры облучения. Более высокая температура позволяет дефектам быстрее диффундировать, что приводит к большему количеству ловушек и аннигиляции в стоках микроструктуры, компенсируя увеличение скорости образования дефектов.

Однако в работе [182] на примере стали HCM12A было показано, что облучение протонами и ионами Fe^{2+} при 500°C до 3 сна привело к образованию более крупных нанокластеров G-фазы, чем после облучения нейтронами

(Рисунок 1.23). И можно ожидать, что при повышении температуры облучения протонами или ионами Fe^{2+} произойдет укрупнение кластеров из-за усиления термической диффузии. Однако, при 400°C средние размеры кластеров меньше чем при 500°C и ближе к нейтронным данным при 500°C, что не согласуется с теорией Мансура (Рисунок 1.23).

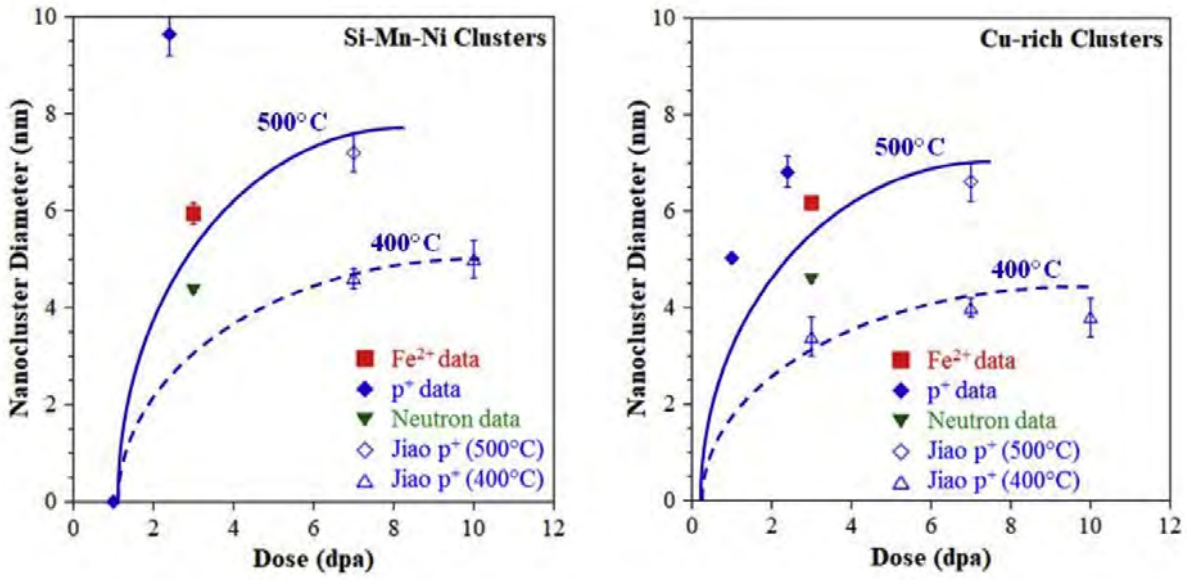


Рисунок 1.23 – Изменение среднего диаметра нанокластеров в HCM12A после различного вида облучения для: а) кластеров с высоким содержанием Si-Mn-Ni- и б) кластеров с высоким содержанием Cu [182]

Другой подход к интерпретации и переносу результатов имитационных испытаний на реакторные условия эксплуатации предложен Мартеном в [197]. Основное положение этой модели заключается в том, что эффекты повреждения, возникающие в результате увеличения скорости набора дозы (флакса) приводят к увеличению конфигурационной энтропии системы, что можно приравнять к повышению температуры системы. Подобное эффективное повышение температуры за счет увеличение потока облучения приводит к увеличению скорости диффузии растворенных веществ, что способствует росту и укрупнению нанокластеров. В то же время более высокий флакс требует гораздо меньшего времени для достижения того же

самого уровня повреждений, что потенциально снижает влияние радиационно-ускоренной диффузии на рост нанокластеров. Конечным результатом является достижение баланса между эффективным повышением температуры (за счет облучения с более высоким флаксом) и компенсирующим сокращением времени воздействия облучения. Таким образом, согласно теории Мартена, облучение с большим флаксом может потребоваться проведения облучения при более низких температурах, чем облучение с меньшим флаксом, для достижения одинаковой морфологии нанокластеров.

Теория Мансура разработана в контексте кластеров радиационных дефектов, и повышение температуры при более высоких флаксах требуется для компенсации эффекта скорости генерации дефектов. А теория Мартена разработана, в контексте кластеров растворенного вещества и при облучении с более высоким флаксом и увеличении концентрации вакансий у растворенных элементов появляется больше возможностей для диффузии через радиационно-индуцированные вакансии. В то время как вакансии быстрее мигрируют к поглотителям дефектов, растворенные вещества также быстрее мигрируют, в том числе к существующим нанокластерам, что способствует их росту. Ключевым выводом из модели Мартэна является то, что для компенсации эффекта флакса при ионном облучении может потребоваться снизить температуру [182].

Несмотря на все сложности методика ускоренных испытаний в последние 10-15 лет получила существенное развитие. Ключевая причина лежит в том, что разработки новых радиационно-стойких материалов при традиционных реакторных испытаниях требуют проведения длительных сеансов облучения для достижения предельных нагрузок. Фактически аттестация новых материалов занимает сейчас не менее 10 лет, поскольку только время одного сеанса облучения образцов занимает не менее года. В то же время сейчас разрабатывается ряд новых материалов для активных зон

реакторов 4-го поколения и необходима первичная оценка их радиационной стойкости для отбора наиболее перспективных решений.

Детальному анализу применения имитационных экспериментов на пучках ионов были посвящены координационные проекты МАГАТЭ "Accelerator simulation and theoretical modelling of radiation effects in structural materials" (SMORE – I (2008-2010) и SMORE – II (2016-2020). Учитывая необходимость сокращения сроков аттестации конструкционных материалов ядерных энергетических установок, в 2013 г. США под руководством G.S. Was стартовала программа развития имитационных экспериментов (Simulation of Neutron Damage for High Dose Exposure of Advanced Reactor Materials», включающая их калибровку путем сопоставления реакторных и имитационных воздействий. Отработка методики ускоренных испытаний Российских разработок реакторных материалов стартовала в 2019 г. в рамках работ Единого отраслевого тематического плана ГК Росатом. Целью этих работ является отработка подходов к проведению ускоренных испытаний на пучках ионов и отработка методологии использования результатов ускоренных испытаний для прогноза поведения материалов в условиях эксплуатации [198, 199]. Чтобы правильно учесть эффекты высокой скорости набора дозы радиационных повреждений проводится прямое сопоставление результатов реакторных и ускоренных испытаний для определения необходимого температурного сдвига ускоренных испытаний для получения наилучшего соответствия (см., например, [37]).

Вывод к Главе 1

Таким образом, несмотря на то что общие механизмы эволюции наноструктуры ДУО сталей известны, и много исследований посвящено изучению ее радиационной стойкости, однако понимание того, как именно будет происходить перестройка наноструктуры в тех или иных условиях облучения пока не достигнуто, и этот вопрос является ключевым для

прогнозирования их поведения при долгосрочной эксплуатации в условиях облучения.

Литературные данные весьма противоречивы и разрознены [22, 52, 134, 182], поскольку в исследованиях, имеющихся на данный момент слишком много изменяемых экспериментальных параметров. Исследуемые в литературе ДУО стали имеют разный состав, изготовлены и обработаны различными методами и способами, для изучения стабильности используется разные условия облучения (типы частиц, энергии, мощность дозы, температура облучения), поэтому необходимы исследования, в которых некоторые экспериментальные переменные были бы зафиксированы. Кроме того, одной из причин разрозненности результатов является применение различных методик анализа характеристик наночастиц (ПЭМ, СПЭМ, АЗТ, МУРР, МУРН) [134], где каждая из них имеет свои ограничения и преимущества, и для достоверности сделанных выводов необходим комплексный подход с применением комбинации перечисленных методов (см. например [34]).

Кроме того, при сопоставительном анализе перестройки наноструктуры разных ДУО сталей после различных воздействий недостаточное внимание уделяется сопоставлению их исходного состояния. Очевидно, что перестройка ДУО сталей обладающих разной дисперсностью оксидных частиц и кластеров будет отличаться. Поэтому для расширения понимания механизмов эволюции наноструктуры при облучении необходим подход с применением ранжирования ДУО сталей по степени дисперсности исходной наноструктры. Данный подход лег в основу настоящей диссертационной работы, в которой был выполнен комплексный анализ с применением целого ряда методик по оценке радиационно-индуцированных изменений набора ДУО сталей, заметно отличающихся друг от друга по степени дисперсности исходной наноструктуры, в широком диапазоне доз и температур.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследуемые материалы

В настоящей работе проводится исследование пяти ДУО сталей. Стали промышленного изготовления ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО разработаны в АО «ВНИИНМ» [15, 17, 113, 200, 201] для применения в качестве материалов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах. ODS Eurofer – Европейская сталь, разработанная в рамках термоядерной программы, промышленная плавка которой была сделана компанией Планзи (Австрия). ODS 10Cr и ODS KP3 – лабораторно изготовленные стали, разработанные в Корейском институте атомной энергии (Республика Корея) [95, 203] и в Киотском университете (Япония) [2], соответственно. Состав изучаемых сталей представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав изучаемых ДУО сталей (ат. %), баланс по железу

	Mo	Al	Ni	Mn	Cr	W	Ti	V	C	Nb	N	Si	Mg	Y	O
ODS Eurofer	-	-	0.02	0.39	9.82	0.34	-	0.22	0.40	-	0.11	0.06	-	0.13	0.34
ODS KP3	-	6.40	-	-	13.83	0.56	0.18	-	0.21	-	-	-	-	0.16	0.37
ODS 10Cr	0.58	-	-	0.51	10.68	-	0.29	0.11	0.60	-	0.01	-	-	0.17	0.26
ЭП450 ДУО	0.92	-	0.11	0.44	13.85	-	0.29	0.19	0.59	0.21	-	0.45	0.02	0.22	1.10
ЭП823 ДУО	0.45	-	0.59	0.65	10.95	0.24	0.23	0.31	0.73	0.21	-	3.05	-	0.31	0.92

Все стали изготовлены методами порошковой металлургии. Корейская сталь ODS 10Cr подвергалась горячему изостатическому прессованию при 1150°C в течение 4 часов при 100 МПа, затем следовала горячая прокатка при 1100°C, нормализация при 1050°C в течение 1 ч с охлаждением на воздухе и последующим отпуском при 780°C в течение 1 ч с воздушным охлаждением. Европейская сталь ODS Eurofer была нормализована при 1100°C в течение 30 минут с закалкой в воде с последующим отпуском при 750 °C в течение 2 ч с

воздушным охлаждением. Японская ДУО сталь KP3 была заключена в капсулу из мягкой стали и дегазированы в вакууме 10^{-3} Торр при 400 °C в течение 3 ч. Горячую экструзию при 1150°C осуществляли для придания формы в виде стержня диаметром 25 мм с последующим отжигом при 1150 °C в течение 1 ч. Последним этапом было воздушное охлаждение. Российские стали ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после помола и дегазации в вакууме при 450 °C, спекались в процессе гидроэкструзии при 1000-1150 °C, затем были закалены при 1050°C в течение 30 мин и отпущены при 740 °C в течение 1 часа.

Как уже отмечалось, исследуемые хромистые стали имеют разные системы легирования: сталь ODS Eurofer легирована V (0.22 ат.%), но в ней отсутствует Ti, сталь ODS KP3 легирована Ti (0.18 ат.%) и Al (6.4 ат.%), и в ней нет V. Другие стали содержат как V, так и Ti: сталь ODS 10Cr – V (0.22 ат.%), Ti (0.35 ат.%), ЭП450 ДУО – V (0.19 ат.%), Ti (0.29 ат.%), ЭП823 ДУО – V (0.31 ат.%), Ti (0.23 ат.%). Отметим, что стали промышленного изготовления имеют более богатый состав по легирующим элементам, в сравнении с модельными. В стали ЭП823 ДУО значительно больше содержится Ni и Si, чем в других сталях. В сталях ЭП-823 ДУО и ЭП450 ДУО относительно высокое содержание Mo, Nb и Mn.

2.2. Методика подготовки образцов для облучения ионами

Образцы для облучения ионами изготавливались с помощью электроэрозионной резки, с последующей механической и электрохимической полировкой.

Электроэрозионная резка материалов проводилась в воде путем плазменного распыления вещества, она обладает достаточной точностью, и осуществляется без нагрева образца. В процессе такого воздействия на материал создается минимальный уровень вносимых в материал повреждений и дефектов, и они находятся в приповерхностном слое, глубина которого не превышает 10 мкм. Все заготовки исследуемых ДУО сталей были приготовлены на двухкоординатном электроэрозионном станке САП-ВЭСТ-

240-3. Все изготовленные образцы имели форму дисков с диаметром 3 мм и толщиной 300 мкм.

Последующая механическая подготовка образцов состояла из поэтапной шлифовки поверхности. Для этого использовались шлифовальные диски с различным размером абразивных частиц. Данный процесс проводился в 2 этапа: выравнивание поверхности и тонкое шлифование. На первом этапе использовались относительно грубые абразивные частицы. После тонкого шлифования поверхность образца оставалась с минимумом деформаций, которые удалялись в процессе последующей электрохимической полировки.

Для шлифовки нарезанных заготовок использовалась установка LaboPol-5. Шлифование проводилось в три этапа с использованием SiC бумаги с размером зерна абразива 15, 10 и 5 мкм. Финальная полировка заготовок производилась на шлифовальном круге MD-Chem с помощью кремниевой суспензии с размером частиц ~ 40 нм. Конечная толщина образцов после утонения находилась в диапазоне 200-230 мкм. Перепад высот поверхности образцов после полировки контролировался с помощью атомно-силового микроскопа и не превышал 100 нм.

Завершающим этапом подготовки образцов к облучению являлась электрохимическая полировка на установке TenuPol-5. При этом с поверхности образца удалялся верхний слой (толщина ~ 0.5 мкм), содержащий наклеп от механической обработки. Полировка проводилась в течение 30 с при температуре электролита -20 °C. Напряжение, подаваемое на образец, подбиралось с помощью кривой плотности тока. Для выбранных материалов напряжение составило 25-27 В. В качестве электролита использовался 10 % раствор хлорной кислоты в этиловом спирте. Остатки электролита удалялись с поверхности образца с помощью этилового спирта.

Для контроля поверхности готовых к исследованию и облучению образцов использовался атомно-силовой микроскоп MultiMode Nanoscope III. Контроль проводился путем снятия нескольких (более четырех) АСМ-изображений произвольной области на стороне образца, подготовленной для

облучения. Образцы проходили контроль непосредственно после процедуры пробоподготовки, а также после облучения. По полученным АСМ-изображениям вычислялась средняя шероховатость (R_a), а также наибольшая высота профиля (R_{max}) образцов. Для всех образцов облучение приводило, либо к снижению шероховатости, либо оставляло данное значение без изменений в пределах погрешности. Перепад высот на АСМ изображениях поверхности образцов для всех сталей находился в диапазоне до 100 нм и не изменялся после сеансов облучений. Средняя шероховатость образцов составляла 7.1±0.7 нм.

2.3. Методика ионного облучения

Исследуемые образцы диаметром 3 мм и толщиной ~ 0.2 мм облучались на линейном ускорителе ТИПр (Тяжело-ионный прототип) пучком ионов Fe^{2+} с энергией 5.6 МэВ. ТИПр (см. рисунок 2.1) работает в импульсном режиме с длительностью импульса 450 мкс и частотой повторений до одного импульса в 3 с [198, 204]. Пучок ионов Fe^{2+} генерируется в вакуумном дуговом источнике ионов металла (ВДИИМ). В структуре ПОКФ (пространственно-однородной квадрупольной фокусировки) пучок ускоряется до энергии 100 кэВ на нуклон. Необходимый размер пучка формируется с помощью магнитных квадрупольных линз в канале вывода. Мишенная камера оснащена системой нагрева образца и проволочным профилометром. Во время облучения вакуум в мишенной камере составлял от $1.5 \cdot 10^{-6}$ Торр до $6.0 \cdot 10^{-7}$ Торр.

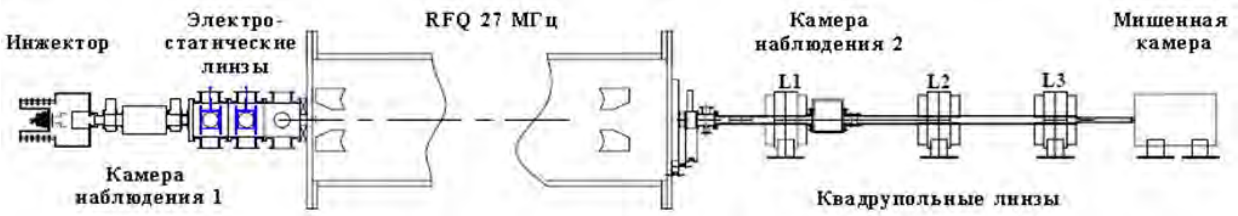


Рисунок 2.1 – Схема ускорителя ТИПр [204]

Образцы закреплялись в сборке на медной пластине. Сборка устанавливалась на нагреваемый медный держатель, в котором установлены нагреватель и две термопары. Температуру нагретых образцов можно регулировать в диапазоне от 25 °C до 600 °C с одним нагревателем 200 Вт. Разница между температурой, которую измеряли термопары и температурой образцов могла достигать 3 °C [205]. Флюенс, набираемый за импульс, составлял ~ 3×10^{16} м$^{-2}$. Разброс набора дозы от центра к краю образца не превышал 15%.

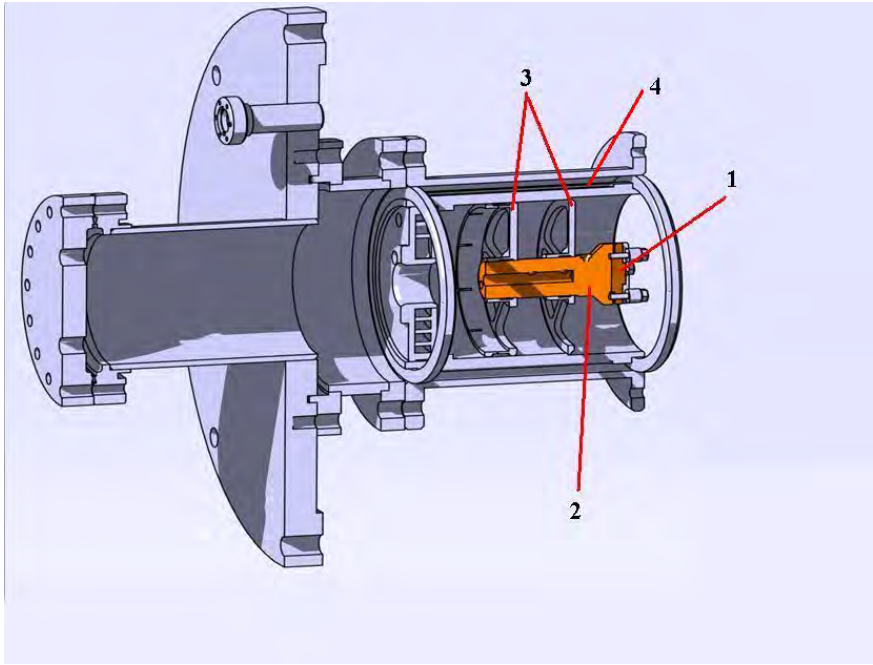


Рисунок 2.2 – Мишенная камера ТИПр. 1 – кассета для образцов; 2 – нагреваемый медный держатель; 3 – пятилучевые диски, 4 – система охлаждения [204]

По данной методике на ускорителе ТИПр-1 были проведены облучения для всех исследуемых сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP-3, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО. Облучение зарубежных сталей проводилось при температуре 350 °C до флюенсов 5×10^{19} м$^{-2}$, 1×10^{20} м$^{-2}$ и 5×10^{20} м$^{-2}$. Облучение для российских сталей проводилось до флюенсов 0.5×10^{21} м$^{-2}$, 1.0×10^{21} м$^{-2}$ и 1.7×10^{20} м$^{-2}$ при температурах 350 °C, 400 °C, 450 °C и 500 °C для каждой дозы.

Оценка глубины проникновения ионов и величины энерговыделения в материале осуществлялась в программном пакете SRIM [206], использующим для моделирования данных процессов метод Монте-Карло.

Повреждающая доза оценивалась с помощью общепринятого NRT-стандарта, в котором количество радиационных дефектов зависит от энергии первично выбитого атома E_{PKA} и энергии связи в решетке E_d [207] согласно формуле:

$$\nu_{NRT} = 0.8T(E_{PKA})/ E_d , \quad (2.1)$$

где $T(E_{PKA})$ является энергией повреждения, потраченной на упругие соударения атомов в решетке. Рекомендации по выбору значений E_d для различных материалов можно найти в справочной литературе [208].

Программный пакет SRIM позволяет производить расчеты повреждающей дозы, количества смещений на атом, созданных в материале в процессе облучения. Для унификации расчетов и сравнения с другими научными группами используется процедура выбора параметров, описанная в работе [209]. Предложенный алгоритм однозначно определяет параметры расчета и величину $T(E_{PKA})$.

В настоящей работе расчеты выполнены для ионов Fe^{2+} с энергией 5.6 МэВ для образца из чистого железа, либо сплава Fe-Cr, для которых пороговая энергией смещения атомов составляет 40 эВ. На рисунке 2.3 представлены профили повреждения и имплантации ионов, рассчитанные для флюенса ионов 1×10^{20} м$^{-2}$. Из рисунка 2.3 видно, что средняя длина пробега для ионов железа составила 1.5±0.2 мкм. Результаты расчетов показывают, что области максимальных радиационных повреждений и имплантации ионов располагаются на глубине ~ 1.4 мкм и ~ 1.6 мкм от поверхности образца, соответственно. При этом существует ряд ограничений для выбора области анализа облученного ионами материала. С одной стороны, имеется область внедрения ионов (зона в которой происходит остановка ионов железа в данном случае), которая избыточно насыщена дополнительными междоузельными

атомами, что искажает картину перестройки микроструктуры материала под облучением. С другой стороны, поверхность материала является мощным стоком точечных дефектов, и вблизи нее имеется обеднение по радиационно-индуцированным дефектам [38]. Для проведения микроструктурных исследований в настоящей работе была выбрана глубина в 1000 нм. Для сталей, облученных до флюенсов 0.5×10^{20} м$^{-2}$, 1.0×10^{20} м$^{-2}$, 5.0×10^{20} м$^{-2}$, 1.0×10^{21} м$^{-2}$ и 1.7×10^{20} м$^{-2}$ данной глубине соответствуют повреждающие дозы 3, 6, 30, 60 и 100 сна, соответственно.

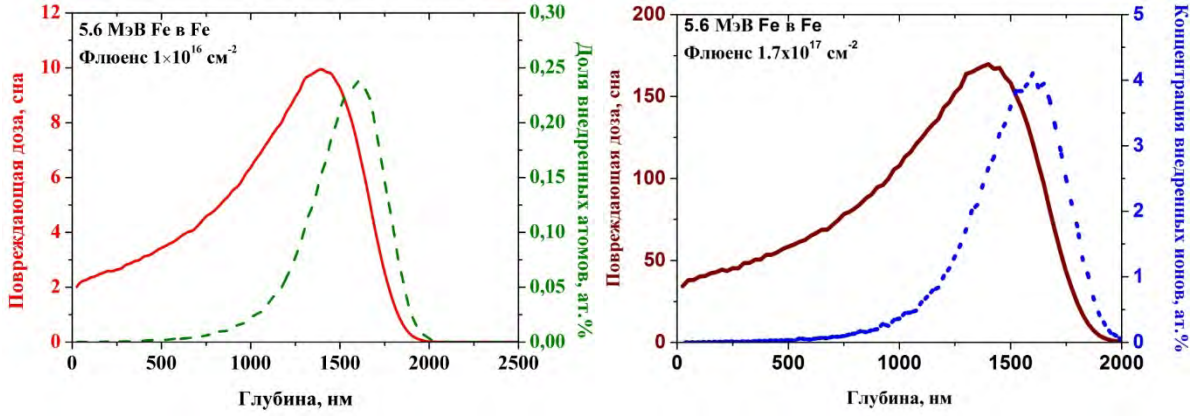


Рисунок 2.3 – Профили повреждения (сплошная линия) и имплантации ионов (пунктирная линия) в образце из чистого железа, облученном пучком ионов Fe с энергией 5.6 МэВ, рассчитанные в пакете SRIM2008. Расчеты приведены для флюенса ионов 1.0×10^{20} м$^{-2}$ (слева) и 1.7×10^{21} м$^{-2}$ (справа) при пороговой энергии смещения 40 эВ.

2.4. Методика подготовки исходных и облученных ионами образцов ДУО сталей к ПЭМ исследованию

Образцы для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии в виде поперечных сечений были приготовлены методом ионного травления исходных и облученных материалов в растровом электронно-ионном микроскопе HELIOS NanoLab 600 (FEI, Голландия). На

рисунке 2.4 последовательно показаны различные этапы приготовления образцов.

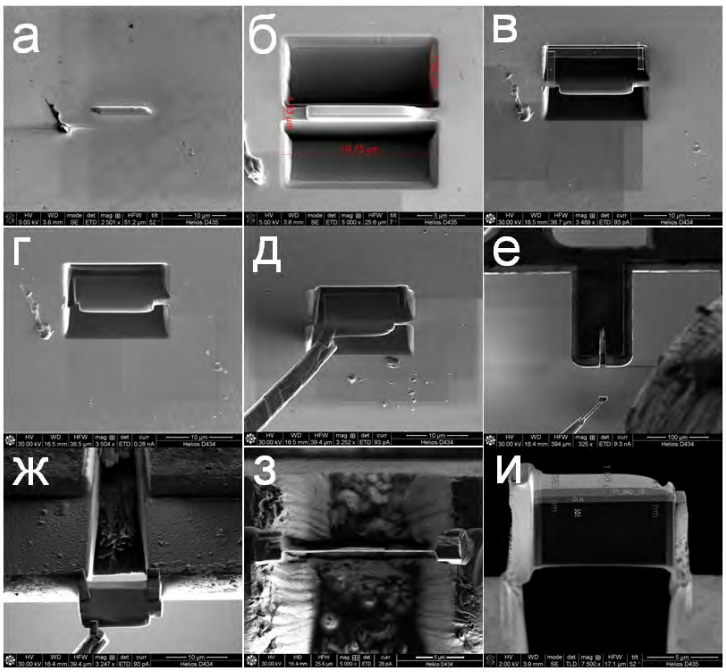


Рисунок 2.4 – Различные этапы приготовления образцов ДУО сталей для последующих исследований методом просвечивающей электронной микроскопии

После выбора области образца для изготовления ламели на поверхность напыляется защитный слой Pt с размером 15 × 2 мкм и толщиной 1.5 мкм (рисунок 2.4а).

Затем при больших значениях тока фокусированного ионного пучка (ФИП) вытравливаются канавы с двух сторон от защитного слоя Pt. Толщина мембраны при этом должна быть не менее 1 мкм, чтобы избежать повреждения фокусированным пучком зоны исследования (рисунок 2.4б).

Затем происходит «подрезание» ламели (рисунок 2.4в и рисунок 2.4г) для последующей ее экстракции из образца с помощью микроманипулятора (рисунок 2.4д).

На рисунке 2.5 представлено изображение специального кольца Omniprobe для ПЭМ исследований.

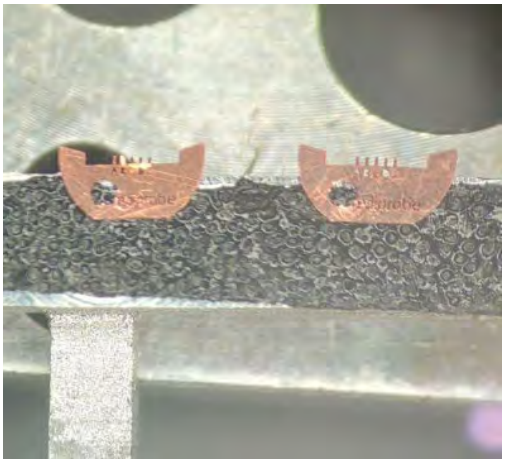


Рисунок 2.5 – Изображение кольца Omniprobe

Далее отсеченная таким образом ламель фиксируется на выступе кольца (рисунок 2.4ж).

Для получения качественных ПЭМ и СПЭМ снимков образец поэтапно утоняется до толщины 20 нм. На рисунках 2.4з и 2.4и представлены характерные изображения готовой к исследованию мембраны методами просвечивающей электронной микроскопии.

2.5. Методика подготовки исходных и облученных ионами образцов ДУО сталей к АЗТ исследованию

Методика подготовки исходных образцов ДУО сталей к АЗТ исследованию

При проведении томографических атомно-зондовых исследований к исследуемым образцам предъявляются следующие требования: образец должен быть выполнен в форме иглы с радиусом закругления кончика не более 20 нм и конусностью не более 11°. Данное требование объясняется тем, что необходимое для испарения электрическое поле составляет 10^7 В/см. Его можно добиться, увеличивая разность потенциалов до десятков киловольт, либо уменьшая характерные размеры острия. Конусность иглы должна быть

порядка 10 градусов, это необходимо для сохранения небольшого радиуса закругления на протяжении всего эксперимента, так как при испарении образца в процессе АЗТ исследования длина иглы уменьшается, а радиус ее кончика возрастает. Подготовка образцов из исследуемых материалов осуществляется в несколько этапов.

Первый этап заключается в вырезании заготовок размером 300×300 мкм с помощью электроискровой резки. Следующий этап подготовки образца использует электрохимическое травление, которое проводится в два этапа. На первом этапе проводится предварительное утонение заготовки в объеме электролита. К объему, где находится электролит (раствор 25% хлорной кислоты и 75% монобутилового эфира этиленгликоля), подсоединяется источник тока (рисунок 2.6). Игла-образец является анодом, а металлическая пластина, находящаяся в объеме электролита, является катодом. Таким образом, при изменении тока, протекающего через данную систему, можно контролировать скорость электрохимической реакции. Экспериментально установлено, что наиболее эффективное травление происходит при напряжениях 10 - 25 В. В результате образец приобретает форму иглы с радиусом закругления 1-10 мкм.

Рисунок 2.6 – Схема электрополировки образца для атомно-зондовых исследований в объеме электролита

На втором этапе проводится электрохимическое травление в капле (рисунок 2.7). Микрополировка происходит следующим образом. На петлю из проводящей проволоки диаметром 2 мм подается отрицательное напряжение 4-12 В. Петля заполняется слабым электролитом (5% хлорная кислота и 95% монобутиловый эфир этиленгликоля). Игла продвигается по капле в момент подачи напряжения, обычно в виде серии вручную контролируемых импульсов длительностью 0.2 – 2 сек. Продвижение осуществляется таким образом, чтобы кончик иглы или небольшая ее часть не погружались полностью в электролит, поскольку наиболее эффективное травление происходит на границе раздела сред.

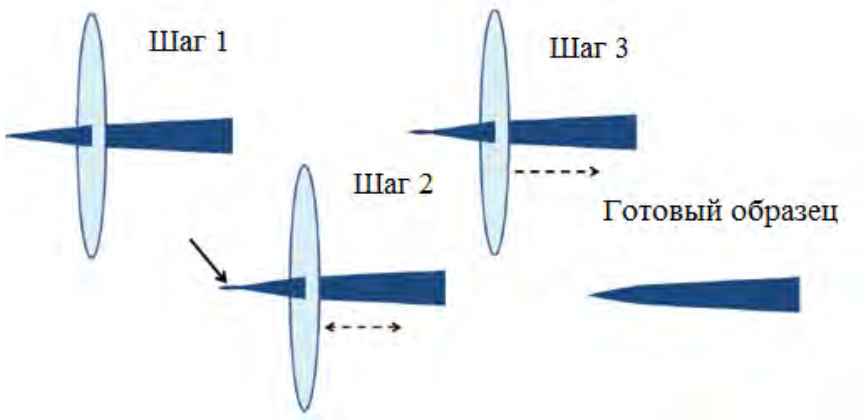


Рисунок 2.7 – Схема электрополировки образца для атомно-зондовых исследований в капле электролита

Для проверки качества приготовленного образца использовался электронный микроскоп (рисунок 2.8).

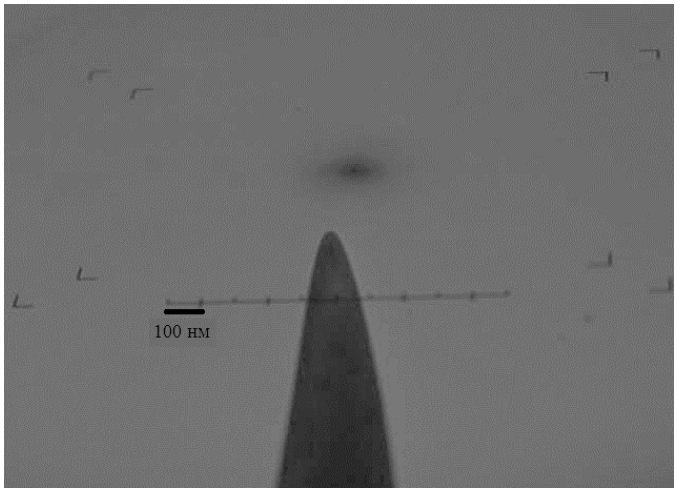


Рисунок 2.8 – Характерное изображение формы образца для томографических атомно-зондовых исследований, полученное в просвечивающем электронном микроскопе

Методика подготовки облученных ионами образцов ДУО сталей к АЗТ исследованию

Изготовление облученных ионами образцов для атомно-зондовой томографии методом фокусированного ионного пучка ионов Ga^+ проводилось на растровом электронно-ионном микроскопе HELIOS Nanolab 600 (FEI, Голландия).

Сначала на выбранную область поверхности образца с помощью газо-инжекционной системы наносился защитный и контрастирующий слой Pt шириной 3 мкм, длиной 20 мкм и толщиной 1.5 мкм (рисунок 2.9а). Затем вокруг данной области с помощью ионного пучка Ga происходило удаление материала, как показано на рисунок 2.9б. Ток ионов при данной процедуре достигал 5 - 10 нА. Ширина полученной ламели составляла не менее 3 мкм. После этого, аналогично методике приготовления образцов для ПЭМ, происходило подрезание ламели и её отделение от массивного образца при помощи микроманипулятора (см. рисунок 2.9в).

Отделенная ламель переносилась на выступ сетки Omniprobe, как показано на рисунках 2.9г и 2.9д.

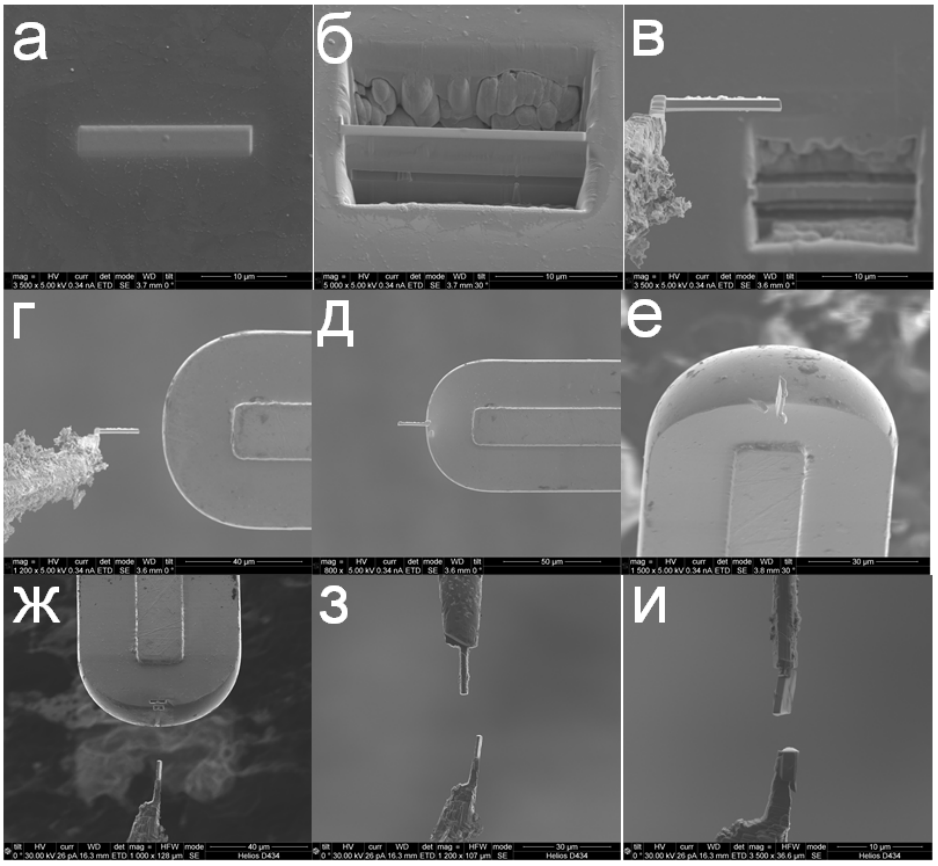


Рисунок 2.9 – Различные этапы приготовления образцов, облученных ионами ДУО сталей, для последующих исследований методом атомно-зондовой томографии

После того, как вырезанная ламель закреплена на выступе сетки Omniprobe, необходимо держатель вместе с сеткой повернуть на 90° таким образом, как показано на рисунке 2.10. При этом грань ламели с поверхностным слоем ориентирована вертикально (рисунок 2.9е). Эту процедуру необходимо выполнить для того, чтобы ось образца-иглы и интересующая область повреждения, расположенная на глубине 1 мкм от поверхности, находились в одной плоскости.

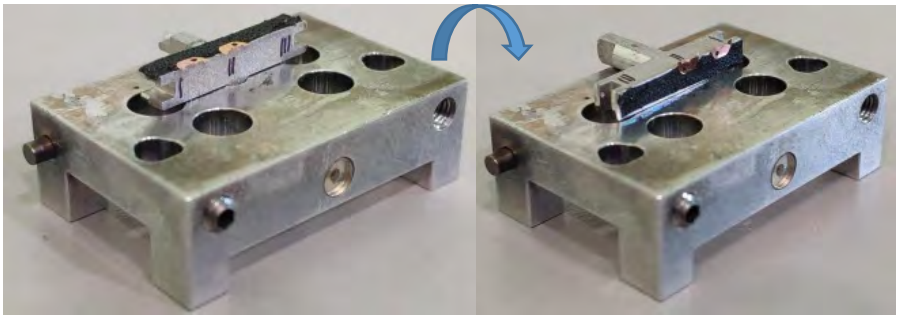


Рисунок 2.10 – Иллюстрация поворота держателя сеток Omniprobe на 90° для достижения вертикальной ориентации поврежденного слоя

После процедуры переориентирования ламели из горизонтального положения в вертикальное происходило отделение ламели от выступа сетки Omniprobe и крепление с помощью газо-инжекционной системы к заранее заготовленному постаменту для исследования на используемом в данной работе атомно-зондовом томографе (см. рисунок 2.9з и рисунок 2.9и).

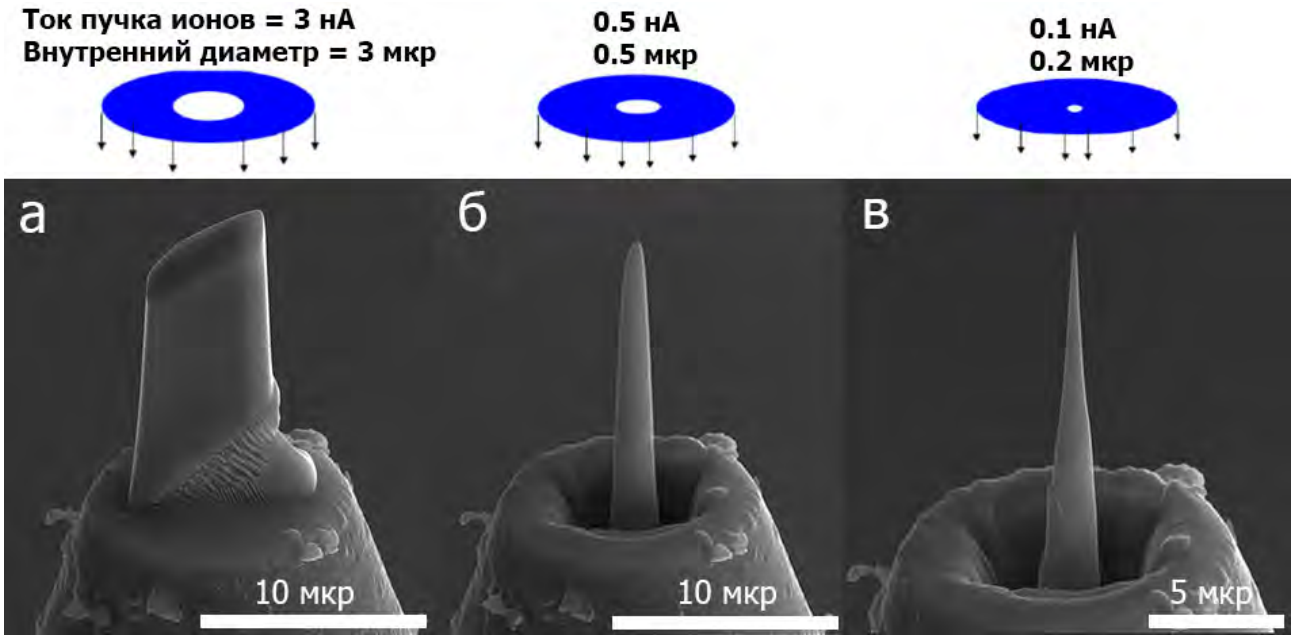


Рисунок 2.11 – Заключительные этапы приготовления образцов ДУО сталей для последующих исследований методом атомно-зондовой томографии

На рисунке 2.11а представлено изображение закрепленной на постаменте ламели. Из рисунка 2.11а отчетливо видна граница раздела между

поверхностью материала и контрастирующим защитным слоем Pt. Формирование острия иглы происходит на расстоянии 1 мкм от границы раздела. Данный процесс осуществляется при помощи растрирующих паттернов круглой формы. Их параметрами являются внутренний и внешний радиусы. Внешний радиус подбирается таким образом, чтобы вся ламель целиком располагалась внутри внешней окружности, а значение внутреннего радиуса постепенно уменьшается с 3 мкм до 100 нм. Характерные токи пучка ионов на последних этапах утонения составляют десятки пА для плавного и контролируемого процесса травления (см рисунок 2.11).

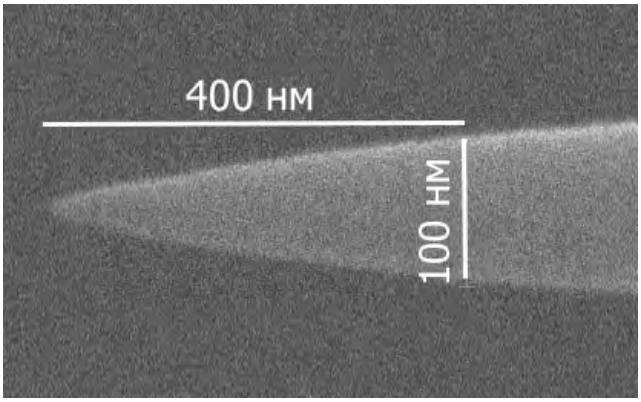


Рисунок 2.12 – СЭМ изображение готового образца для атомно-зондовой томографии

Все процедуры, описанные выше, происходили при ускоряющем напряжении ионного пучка 30 кВ, при котором на поверхности иглы остается достаточно большой поврежденный слой. Считается, что проникновение ионов Ga в материал происходит примерно на 1 нм при 1 кВ ускоряющего напряжения. Таким образом, достаточно большая часть образца непригодна для исследования из-за дополнительно внесенных радиационных повреждений. Данный аморфный слой удаляется тем же пучком ионов Ga, но при гораздо меньших ускоряющих напряжениях (менее 5 кВ). Оставшийся поврежденный слой при этом составляет менее 5 нм, и он учитывается при

анализе атомно-зондовых данных. На рисунке 2.12 представлено изображение готового образца.

2.7. Методика анализа микроструктуры облученных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии

Анализ химического и фазового состава ДУО сталей проводился с помощью ПЭМ, электронной дифракции (ЭД) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СТЭМ). Для получения микрофотографий в режиме Z-контраста использовался микроскоп Titan 80-300 S/TEM (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оснащенный кольцевым высокоугловым детектором темного поля (HAADF, Fischione). Качественный и количественный химический анализ образцов проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS). Статистика при оценке количественных параметров оксидных частиц (средний размер и плотность) составляла ~1000 объектов для каждого состояния изучаемых ДУО сталей.

Необходимая для анализа объемной плотности толщина образца измерялась с помощью метода спектроскопии характерестических потерь энергии электронов (EELS) с использованием пика нулевых потерь. Среднее значение толщины для всех исследованных образцов составила ~ 100 нм.

2.8. Методика анализа микроструктуры облученных материалов методом атомно-зондовой томографии

В данной работе использовался атомно-зондовый томограф с лазерным типом испарением ПАЗЛ-3D, разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» [210]. На рисунке 2.13 представлена принципиальная схема работы атомно-зондового томографа с лазерным типом испарения.

На образец (1), находящийся в высоком вакууме, подается положительный потенциал в несколько киловольт. Дополнительно к этому образец подвергается лазерному воздействию таким образом, чтобы за 1000

лазерных импульсов (2) испарялось не более 5-ти атомов. Атомы образца поочередно попадают на высокоточный DLD детектор, который фиксируя координату и время прилета ионов и позволяет восстановить как их трехмерное расположение в образце с атомарным разрешением, так и их химическую природу [210]. Эффективность детектирования составляла ~ 90%.

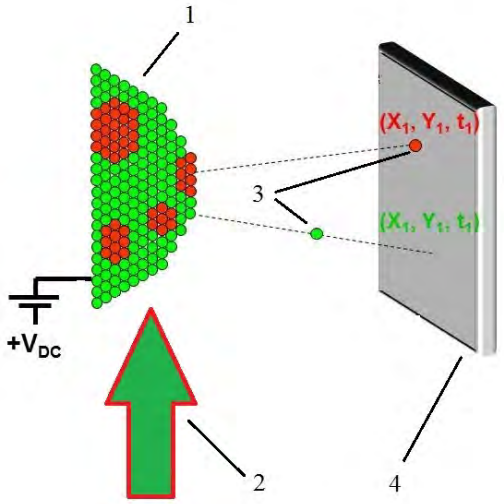


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема работы АЗТ с лазерным типом испарения атомов; 1 — образец, 2 — пучок лазера, 3 — испаренные атомы (ионы), 4 — детектор, +Vdc — постоянное напряжение, подаваемое на образец

Условия исследования были следующими: температура образца 50 К, напряжение на образце 2-10 кВ, длина волны лазера 355 нм или 515 нм, частота импульсов лазера 100 кГц, скорость испарения от 2 до 25 атомов на 1000 воздействий лазером, мощность лазера находилась в диапазоне от 0.1-1.2 мкДж, вакуум ~10^{-9} Торр. Обработка томографических атомно-зондовых данных проведена на ПО «КВАНТМ-3D» [211], разработанном в НИЦ «Курчатовский институт». Алгоритм восстановления 3D атомной карты основан на самом распространенном алгоритме по напряжению на образце, предложенном Bas и др. [212] с автоматическим выбором ICF (image

compression factor) [213]. Восстановление и оптимизация масс-спектра проведена в соответствии с протоколом [214].

Последующая обработка экспериментальных данных проходила в два этапа. На первом этапе обработки результатов атомно-зондовой томографии анализируется масс-спектр всех зарегистрированных атомов. На втором этапе обработки анализируется трехмерное распределение атомов в объеме.

Для характеризации наноразмерных особенностей применялся алгоритм максимального разделения [215]. В этом алгоритме проверялось локальное окружение каждого атома в пределах небольшой сферы с диаметром d_{max}. Если число атомов некоторого растворенного элемента в сфере превышает пороговое значение N_{min}, атом в центре сферы считался принадлежащим некоторому кластеру А. Кроме того, если рядом с этим атомом на расстоянии d_{max} находится другой атом, также удовлетворяющий критерию принадлежности к какому-то кластеру, то эти два атома считаются принадлежащими одному и тому же кластеру. Описанная процедура, выполняемая для каждого атома анализируемого объема, позволяет идентифицировать все возможные кластеры. Затем обычно применяется дополнительный шаг: атомы в кластерах, содержащих менее чем N_0 атомов, классифицируются как атомы матрицы. Если выбранные параметры строгие, то это приводит к фрагментации кластеров. Выбор излишне больших значений этих параметров приводит к объединению близко расположенных кластеров.

В настоящей работе поиск параметров кластеров проводился по элементам Y, O, Ti, V, Cr, Ni, Si, Mn, C и Cu в зависимости от состава стали и обогащения кластеров по этим элементам. Подобранные параметры поиска кластеров d_{max} и N_{min} для всех исследованных состояний имели значения: d_{max} в диапазоне 0.6 – 1.2 нм и N_{min} от 6 до 4 атомов. Минимальное число атомов в кластере было выбрано 20.

При расчете концентраций химических элементов в матрице и кластерах, использовалось усреднение с весами. Таким образом, средняя концентрация j-элемента равна:

$$< C^j > = \frac{\sum_i N_i C_i^j}{\sum_i N_i}, \quad (2.2)$$

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

Для расчета статистической погрешности использовалась формула:

$$\Delta_i C_{\text{ст}}^j = \sqrt{\frac{C_i^j(100 - C_i^j)}{N_i}}. \quad (2.3)$$

Размеры кластеров определись по следующим формулам:

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

$$l_g = \sqrt{\frac{I}{m}} \quad (2.5)$$

где радиус Гинье (r_g) определяется как радиус шара, образованного из всех атомов принадлежащих кластеру и рассчитывается через радиус инерции (l_g), в формуле которого: m – полная масса, $I = \sum_i m_i R_i$ – момент инерции, относительно центра масс. m_i и R_i масса атома и расстояние от центра масс соответственно.

Плотность кластеров определялась как отношение общего числа кластеров, обнаруженных во всех исследованных объемах, к суммарному количеству задетектированных атомов во всех исследованных объемах, с учетом эффективности детектора и объема, приходящегося на один атом в материале.

При описании характеристик кластеров (средних размеров и плотностей) применялись следующие статистические требования: количество кластеров не менее 20-ти, либо суммарное количество атомов в исследованных объемах не менее 5×10^6.

2.9. Методики анализа упрочнения ДУО сталей

Расчет предела текучести

Для связи микроструктуры и её особенностей, которые можно наблюдать и анализировать различными методиками ультрамикроскопии, с макроскопическими механическими свойствами, такими как предел текучести, часто применяется модель дисперсионного барьерного упрочнения (dispersed barrier hardening model, DBH модель) [216, 217]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{тр} + \sigma_{гз} + \sigma_{Б}, \quad (2.6)$$

где σ_0 – напряжение трения монокристалла чистого железа (было принято равным 54 Мпа) [218, 219]; $\sigma_{тр}$ – вклад твердорастворного упрочнения; $\sigma_{гз}$ – вклад границ зерен в упрочнение; $\sigma_{Б}$ – вклад от дисперсных короткодействующих барьеров, таких как дислокационные петли ($\sigma_{д}$), выделения или предвыделения вторичных фаз ($\sigma_{ф}$) (в настоящей работе это оксидные частицы ($\sigma_{окс}$) и кластеры ($\sigma_{кл}$). Дислокационное упрочнение не учитывалось, так как все ДУО стали на финальном этапе изготовления подвергались различным вариациям отжига, что значительно снижает вклад дислокаций в предел текучести [220].

Вклад твердорастворного упрочнения оценивали по формуле [221]:

$$\sigma_{тр} = 0{,}00689kC^{n}, \quad (2.7)$$

где k – коэффициент упрочнения; C – равновесная концентрация n-го элемента замещения в атомных процентах.

Влияние размера зерна на предел текучести исследованных материалов (вклад границ зерен) оценивали с помощью соотношения Холла-Петча [222, 223]:

$$\sigma_{гз} = k_{ХП} \cdot d^{-1/2}, \quad (2.8)$$

где $k_{ХП}$ – коэффициент Холла-Петча; d – средний размер зерна.

Упрочнение от короткодействующих барьеров оценивали в соответствии с уравнением Орована [224, 225] по формуле:

$$\sigma_{Б}^{2} = \sum_{i=д,окс,кл} \left(M \cdot G \cdot b \cdot \alpha_i \cdot \sqrt{\rho_i \cdot d_i}\right)^2 \quad (2.9)$$

где M – фактор Тейлора, G – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса. α_i – сила барьера, ρ_i, d_i – объемная плотность и средний размер барьеров i-го сорта, соответственно. Для большинства поликристаллических металлов с ОЦК-решеткой рекомендованным значением фактора Тейлора является 3.06 [226]. Другие параметры G = 81.6 Гпа [219]; b = 0.249 нм. Сила упрочняющих барьеров выбиралась: для дислокационных петель 0.44 [152]; для оксидных частиц 0.63 [152]; 0.1 для кластеров типа Y-Ti-O [227] и 0.134 для кластеров типа Ni-Si-Mn [152].

Методика измерения микротвердости

Анализ прочностных характеристик образцов сталей в исходном состоянии осуществлялся с помощью нанотвердомера «Наноскан 4D», где в качестве индентора использовалась четырехгранная пирамида типа Виккерса [228]. Все измерения были выполнены согласно ГОСТ 9450-76 [229]. Измерения размеров отпечатка производились по оптическим микрофотографиям. Связь между упрочнением и твердостью устанавливалась по формуле $H_v = 3 * \sigma_y$ [230].

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ДУО СТАЛЕЙ

Улучшенные механические свойства дисперсно-упрочненных оксидами сталей определяются состоянием их исходной структуры. Дисперсность включений, оксидов и кластеров играет определяющую роль в стабильности данных материалов под облучением. В данной главе методами атомно-зондовой томографии и просвечивающей электронной микроскопии изучалось исходное состояние ДУО сталей: ODS Eurofer, ODS KP3, ODS 10Cr, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО.

3.1. Результаты ПЭМ исследований исходного состояния ДУО сталей

Микроструктура исследуемых ДУО сталей представлена на рисунках 3.1 и 3.2. Почти все зерна в зарубежных ДУО сталях являются ферритными с размером от 0.2 нм до 0.9 нм (см. таблицу 3.1). Зерна в отечественных сталях представлены в более широком диапазоне ~ 0.5 – 2 мкм, при этом сталь ЭП450 ДУО в основном состоит из сорбитных зерен, вытянутых в одном направлении, а в стали ЭП823 ДУО обнаружены округлые зерна дельта-феррита (Рисунок 3.2).

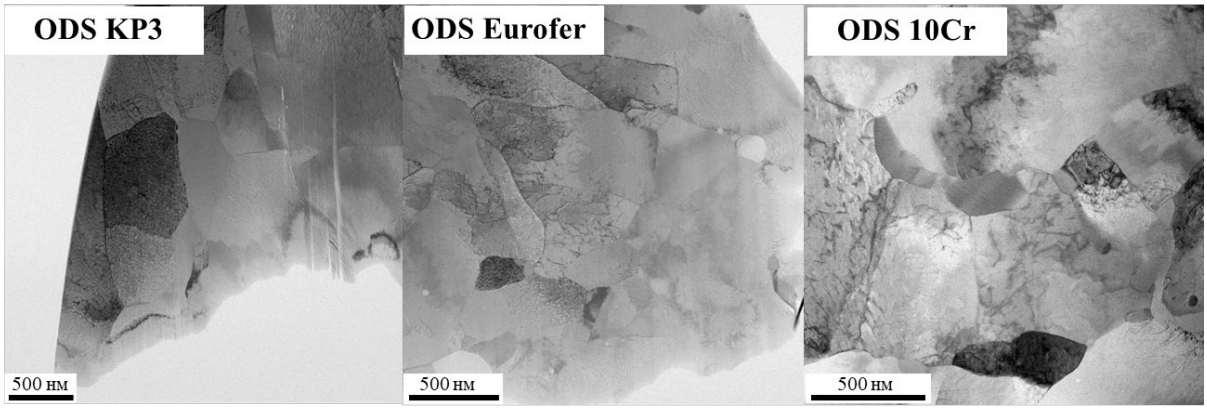


Рисунок 3.1 – Изображения зеренной структуры ДУО сталей ODS 10Cr, ODS Eurofer и ODS KP3

Внутри зерен изучаемых сталей обнаружены крупные оксидные частицы до 100 нм. Считается, что включения оксидов достаточно больших размеров в стали Eurofer ODS имеют стехиометрию $(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$ [82], в сталях с содержанием Ti – стехиометрия больших оксидов $Y_2Ti_2O_7$, или Y_2TiO_5 [78]. В сталях с алюминием (ODS КР3) – $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ [77, 79].

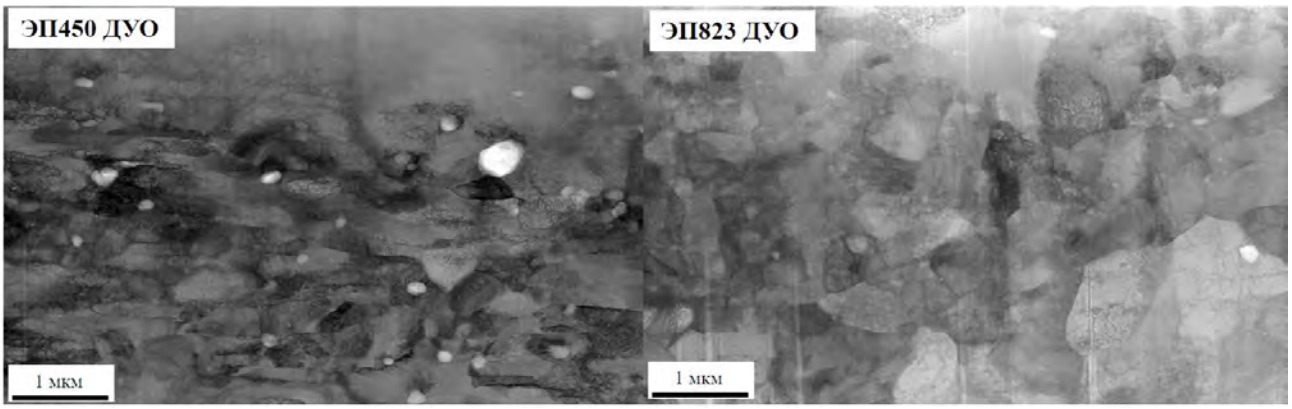


Рисунок 3.2 – Изображения зеренной структуры ДУО сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО

Выполненный EDX анализ показал, что в исследуемых сталях имеются включения типа Y:O, Y:Ti:O, Y:Al:O, Y:Al:Ti:O, Al:O. Пример элементного картирования оксидных включений в стали ODS Eurofer представлен на рисунке 3.3.

В структуре зерен стали ЭП450 ДУО встречаются оксидные частицы, средний размер которых составляет 20 - 40 нм. На рисунке 3.5 представлен химический состав подобной частицы. Частица содержит Y, O и Ti. При этом наблюдается понижение концентрации Cr в частице по сравнению с окружающей матрицей. Стехиометрия частиц близка к $Y_2Ti_2O_7$.

Также, в стали ЭП450 ДУО наблюдаются более крупные оксидные частицы, средний размер которых составляет 80 ± 20 нм, а объемная плотность 4×10^{19} м$^{-3}$. Химический состав характерной частицы представлен на рисунке 3.6. Стехиометрия данной частицы также близка к $Y_2Ti_2O_7$.

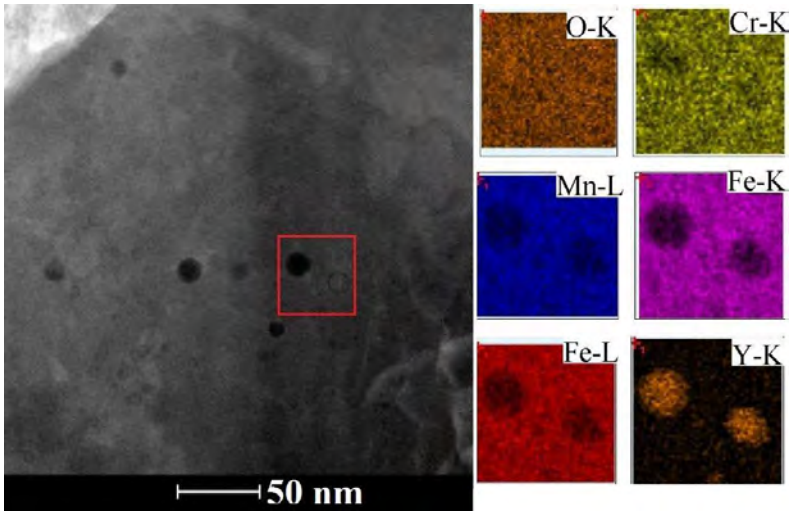


Рисунок 3.3 – Элементное картирование оксидной частицы в зерне стали ODS Eurofer

Элементный анализ оксидной частицы стали ODS KP3 показал, что данная частица содержит помимо Y и O еще и Al (Рисунок 3.4).

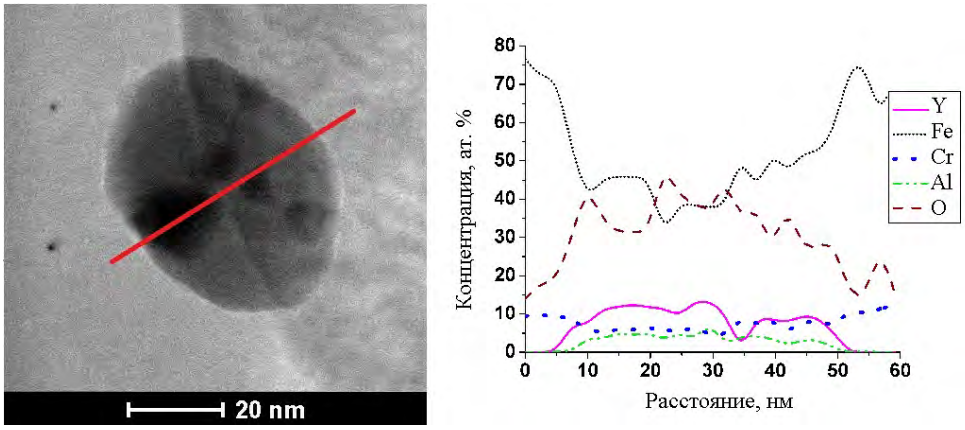


Рисунок 3.4 – (а) Изображение стали ODS KP3, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ. Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы. (б) Линейные профили концентраций химических элементов в оксиде стали ODS KP3.

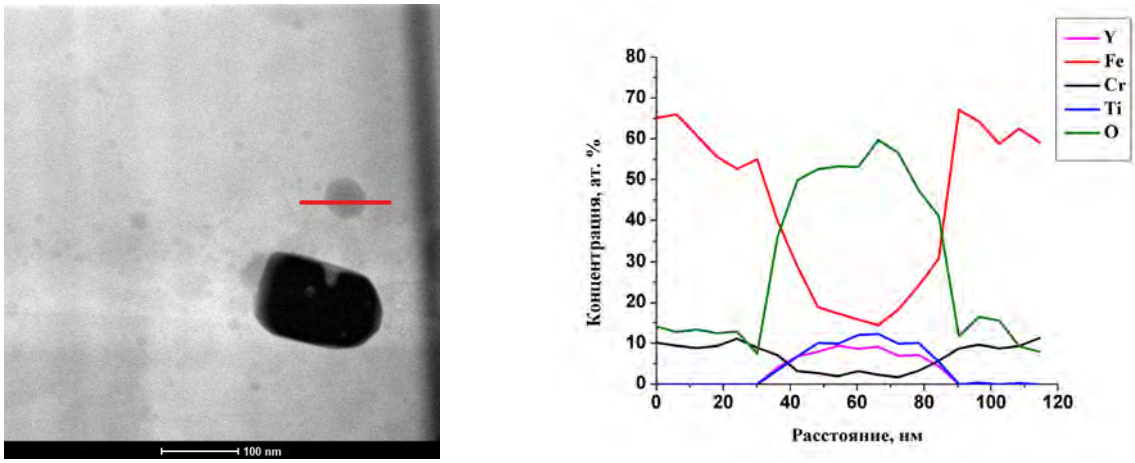


Рисунок 3.5 – Изображение стали ЭП-450 ДУО, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ (слева). Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы (справа)

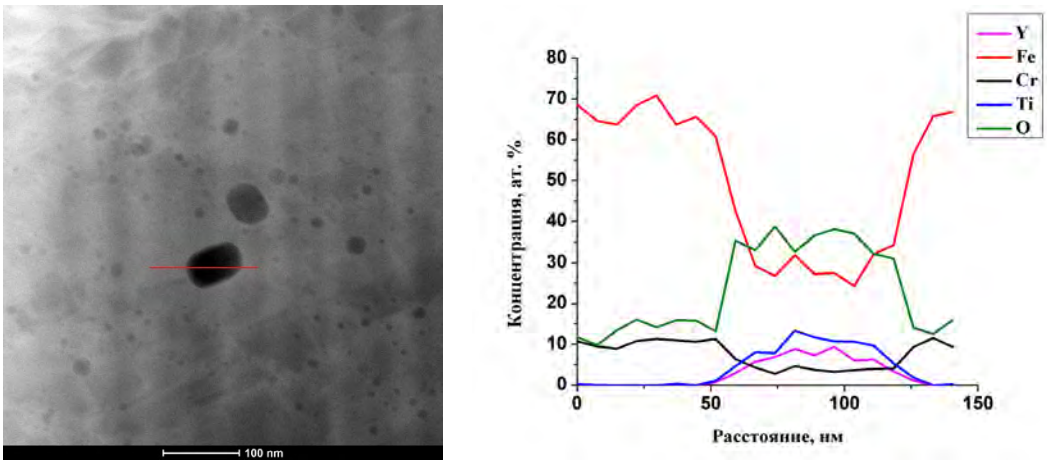


Рисунок 3.6 – Изображение стали ЭП-450 ДУО, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ (слева). Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы (справа).

Анализ более крупных частиц (~ 100 нм), показал, что они представляют собой оксиды алюминия Al_2O_3 (Рисунок 3.7), либо образования, практически целиком состоящие из ниобия (Рисунок 3.8).

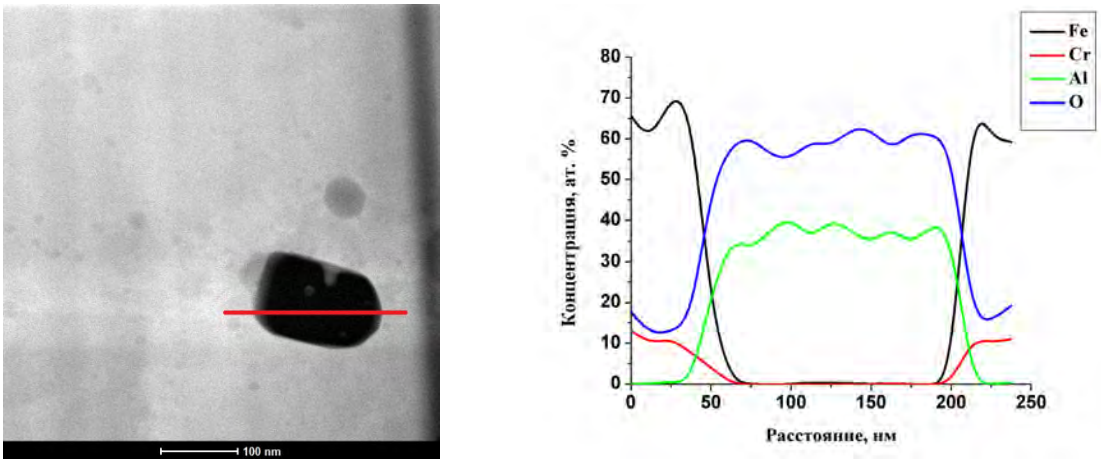


Рисунок 3.7 – Изображение стали ЭП-450 ДУО, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ (слева). Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы алюминия (справа)

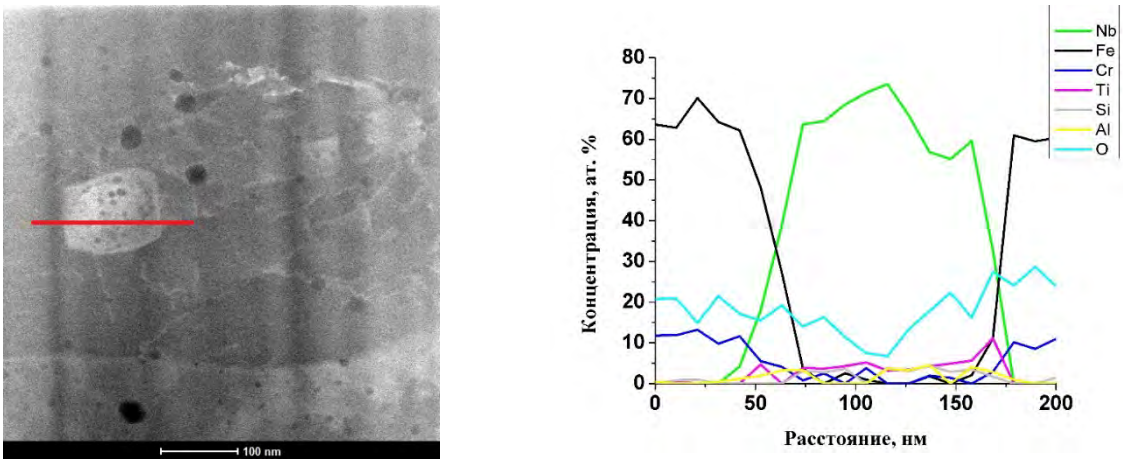
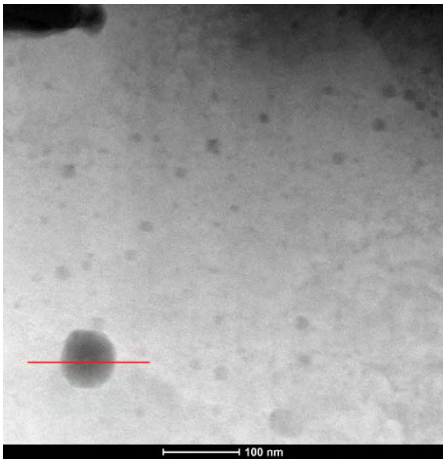


Рисунок 3.8 – Изображение стали ЭП-450 ДУО, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ (слева). Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы ниобия (справа).

В структуре стали ЭП823 ДУО также встречаются частицы с размером 20-40 нм (Рисунок 3.9), состоящие из Y и O. Также присутствуют и более крупные оксидные частицы, состоящие из Ti, Y и O (Рисунок 3.10), средний размер которых составляет 60 ± 10 нм, а объемная плотность 5×10^{19} м$^{-3}$.



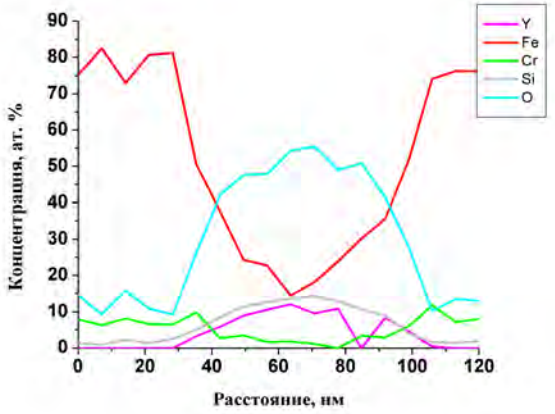
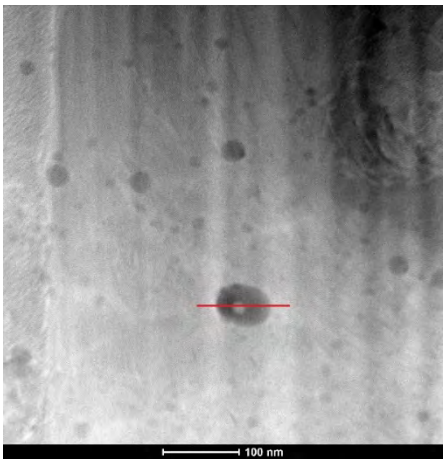


Рисунок 3.9 – Изображение стали ЭП-823 ДУО, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ (слева). Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы (справа)



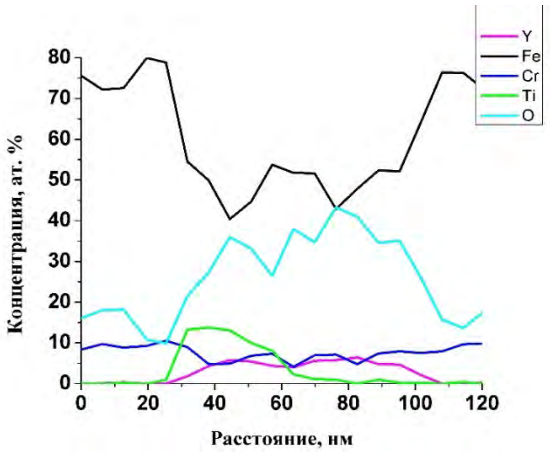


Рисунок 3.10 – Изображение стали ЭП-823 ДУО, полученное в режиме светлого поля методами ПРЭМ (слева). Линией показан профиль, по которому производился микроанализ состава частицы (справа).

Во всех сталях, помимо крупных оксидных частиц, методом СПЭМ обнаружены фракции мелких оксидных частиц до 20 нм. Примеры наблюдаемых оксидных включений представлены на рисунке 3.11 для сталей ODS Eurofer, ODS KP3, ODS 10Cr и на рисунке 3.12 для сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО. Распределения оксидных включений по размеру представлены

на рисунках 3.13 и 3.14. Количественный анализ наблюдаемых оксидов представлен в таблице 3.1.

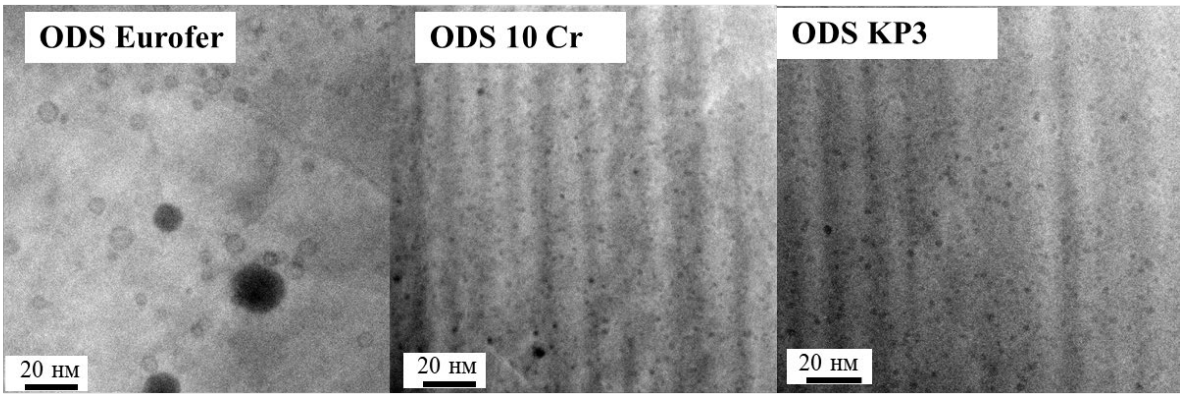


Рисунок 3.11 – Изображения оксидных частиц в сталях ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3

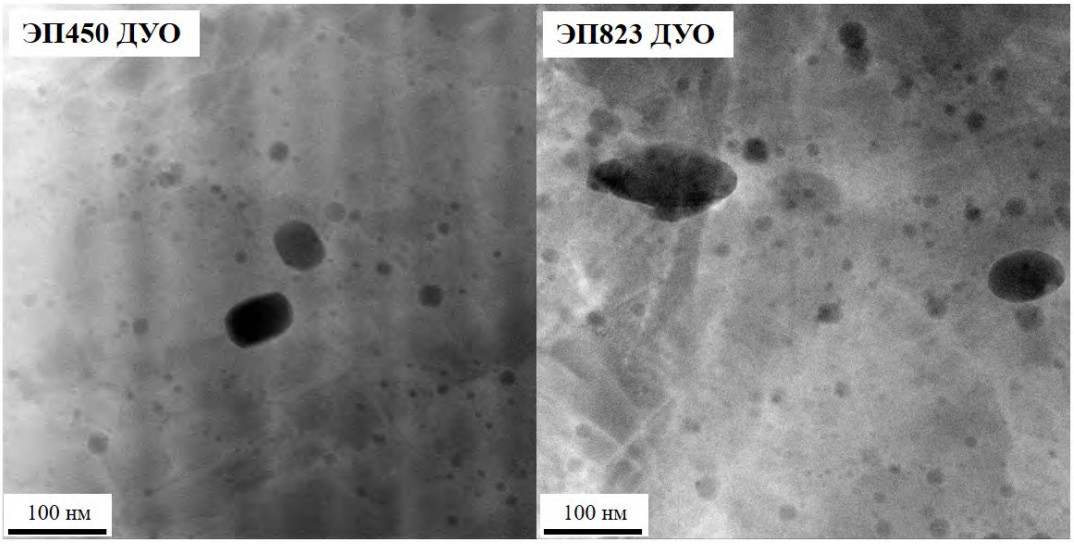


Рисунок 3.12 – Изображения оксидных частиц в сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО

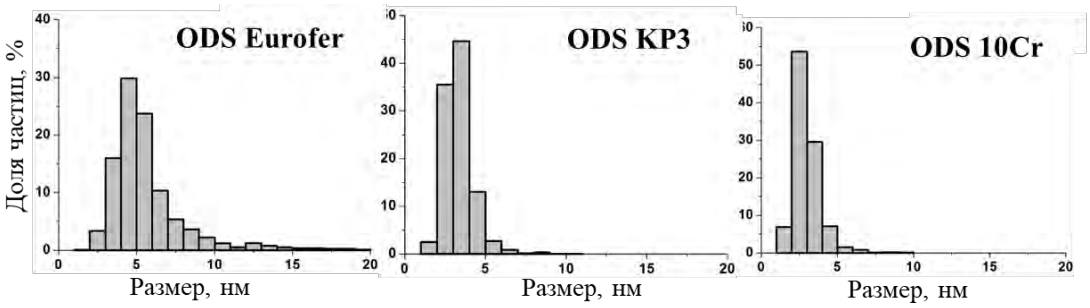


Рисунок 3.13 – Распределения оксидных частиц по размерам в сталях ODS Eurofer, ODS KP3, ODS 10Cr

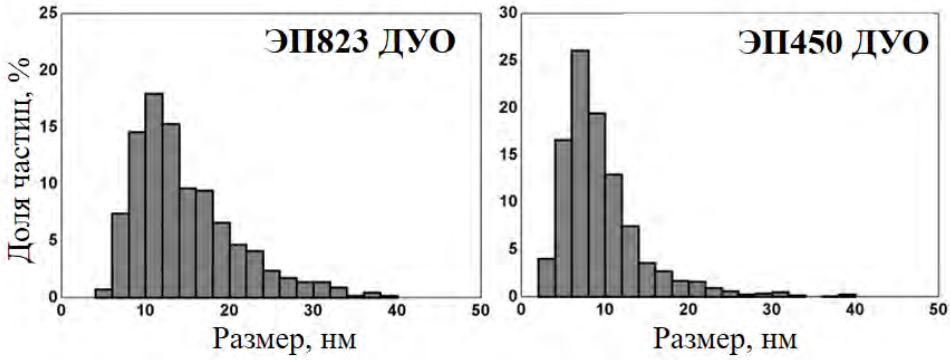


Рисунок 3.14 – Распределения оксидных частиц по размерам в сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО

Таблица 3.1 - Характерные размеры зерен, средний размер и объемная плотность оксидных включений в ДУО сталях

	Зерна, мкм	Средний размер, нм	Объемная плотность, $м^{-3}$
ODS 10Cr	0.2 – 0.8	3 ± 1	$(13 \pm 3) \times 10^{22}$
ODS Eurofer	0.3 – 0.9	6 ± 2	$(4 \pm 1) \times 10^{22}$
ODS KP3	0.3 – 0.7	3 ± 1	$(9 \pm 2) \times 10^{22}$
ЭП450 ДУО	0.6 –1.8	10 ± 4	$(3.4 \pm 0.7) \times 10^{21}$
ЭП823 ДУО	0.5 – 1.1	15 ± 5	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{21}$

Таким образом, исходя из дисперсности оксидных включений, исследуемые стали можно отнести к разным группам. Стали ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 являются высокодисперсными, по сравнению со среднедисперсными сталями ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО, так как средний размер оксидных частиц у них в разы меньше (до 6 нм), а объемная плотность больше на один-два порядка (10^{22} - 10^{23} м$^{-3}$). В среднедисперсных сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО средний размер оксидов составляет 10-15 нм, а объемная плотность ~ 10^{21} м$^{-3}$. При этом в стали ЭП450 ДУО оксидные частицы в среднем в 1.5 раза меньше (~ 10 нм), и их в 1.5 раза больше, чем в стали ЭП823 ДУО (см. таблицу 3.1). Из распределений оксидных частиц по размеру видно, что оксиды стали ЭП450 ДУО представлены в более узком диапазоне значений (Рисунок 3.14). Таким образом, сталь ЭП823 ДУО обладает минимальной среди всех изучаемых ДУО сталей дисперсностью включений.

На рисунке 3.15 представлена зависимость среднего размера и объемной плотности оксидных частиц в зависимости от степени легирования сталей титаном. Известно, что Ti является эффективным химическим элементом для понижения размеров оксидов [90]. Так, среди среднедисперсных сталей в ЭП450 ДУО содержится больше Ti, чем в стали ЭП823 ДУО (0.29 и 0.23 ат.% соответственно), и при этом средний размер оксидных частиц меньше при большей их плотности, чем в ЭП823 ДУО. Подобный эффект наблюдается и в высокодисперсных ДУО сталях. В стали ODS 10Cr титана больше (0.29 ат. %), чем в стали ODS KP3 (0.18 ат. %), при этом средние размеры оксидов близки (~3 нм), а объемная плотность выше в стали ODS 10Cr. Самые крупные оксидные частицы среди высокодисперсных – в стали ODS Eurofer, легированной только V, средний размер ~ 6 нм и их в разы меньше 4×10^{22} м$^{-3}$, чем в сталях с титаном ODS 10Cr и ODS KP3 (13×10^{22} м$^{-3}$ и 9×10^{22} м$^{-3}$, соответственно). В стали ODS Eurofer, легированной V, мелкие оксиды

являются соединениями типа Y-O, а в сталях ODS KP3 и ODS 10Cr, легированных Ti, оксидные частицы являются соединениями типа Y-Ti-O.

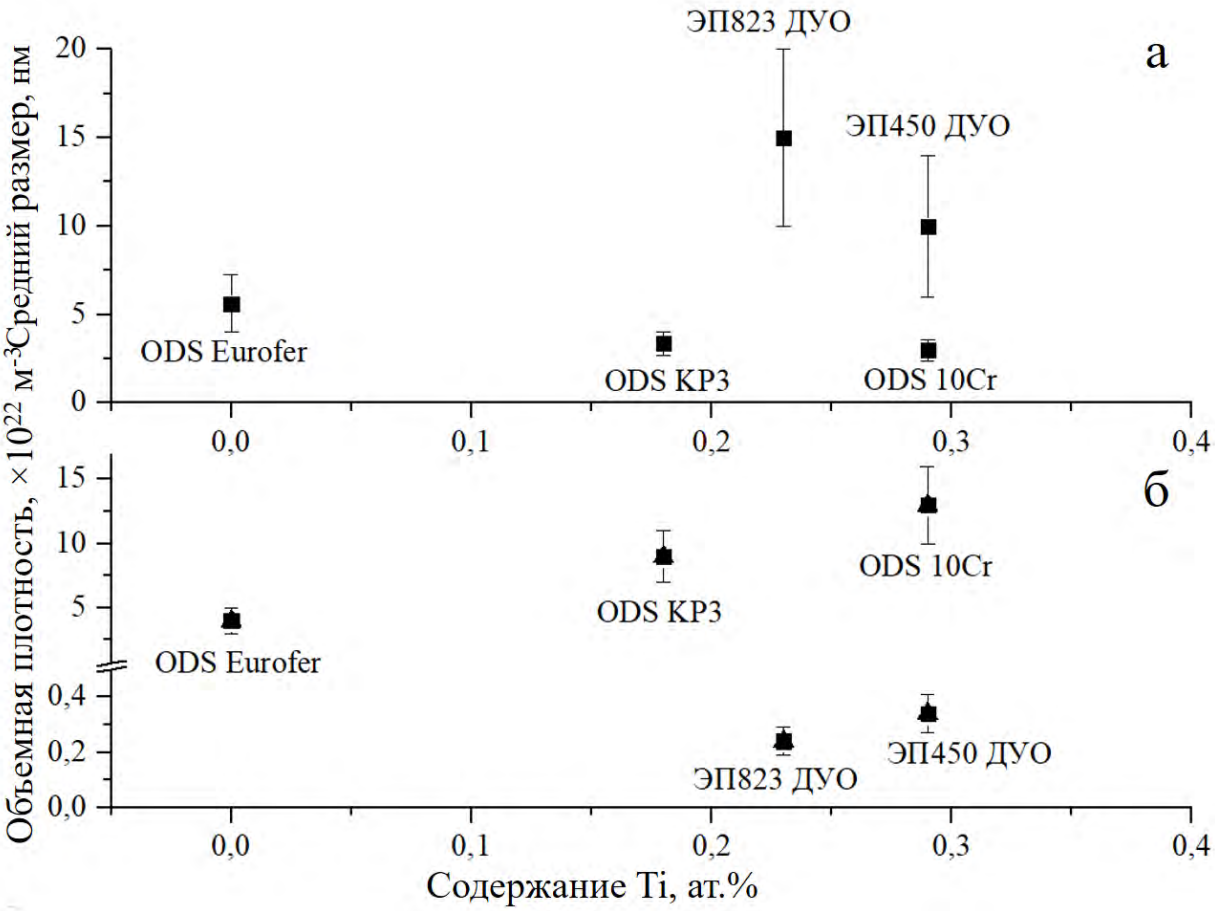


Рисунок 3.15 – Зависимость среднего размера (а) и объемной плотности (б) оксидных частиц от содержания Ti в ДУО сталях

Большая дисперсность оксидов в высокодисперсных сталях, легированных Ti может быть связана с тем, что Ti имеет более высокое химическое сродство с O чем V, и он более подвижен чем атомы V и Y. Атомы Ti с одной стороны значительно меньше чем атомов Y, а с другой стороны Ti имеет в 2 раза больший коэффициент диффузии (2.45×10^{-15} м^2/с) при 1100 K в матрице Fe, чем у V (1.21×10^{-15} м^2/с) [231], и на 2 порядка больший чем у Y (~10^{-17} м^2/с) [232]. Таким образом, при 1100 K за одну секунду атом Ti может сместиться на ~70 нм, атом V на ~50 нм, а атом Y около 5 нм. В результате Ti имеет преимущество перед атомами Y и V в конкуренции за взаимодействие с

ограниченным количеством кислорода, находящимся в матрице ДУО сталей. В результате чего создается большое количество Y-Ti-O комплексов меньшего размера в сравнении со сталями без титана. При этом энергия формирования оксидов составляет -770 кДж/моль для TiO_2, -995 кДж/моль для Y_2O_3 и -570 кДж/моль для V_2O_5 [122], из чего следует что энергетически более предпочтительны процессы формирования оксидов с Y и Ti, а не с V, поэтому в стали ODS 10Cr, где в качестве легирующих добавок есть и V и Ti, мелкие оксиды представляют комплексы Y-Ti-O, а не Y-V-O или Y-O. В случае стали ODS Eurofer, легированной только V, мелкие оксиды являются соединениями Y-O без участия V, так как в конкурентной борьбе за взаимодействие с ограниченным количеством атомов O, V не обладает с одной стороны таким химическим сродством с кислородом как Y, а с другой стороны обладает меньшей подвижностью в матрице железа, чем Ti. Но при изучении кластеров стали ODS Eurofer было обнаружено, что кластеры все же содержат ванадий, а более крупные частицы содержат его только в оболочке [233]. Также V наблюдался в оболочке некоторых оксидных частиц в стали ODS 12Cr-0.3Ti-0.2V, легированной как и Ti, так и V [234].

3.2 Результаты АЗТ исследований исходного состояния ДУО сталей

Методом атомно-зондовой томографии проведен анализ наноструктуры исследуемых ДУО сталей. Во всех сталях были обнаружены наноразмерные кластеры. На рисунке 3.16 представлены характерные атомные карты высокодисперсных ДУО сталей ODS Eurofer, ODS KP3 и ODS 10Cr.

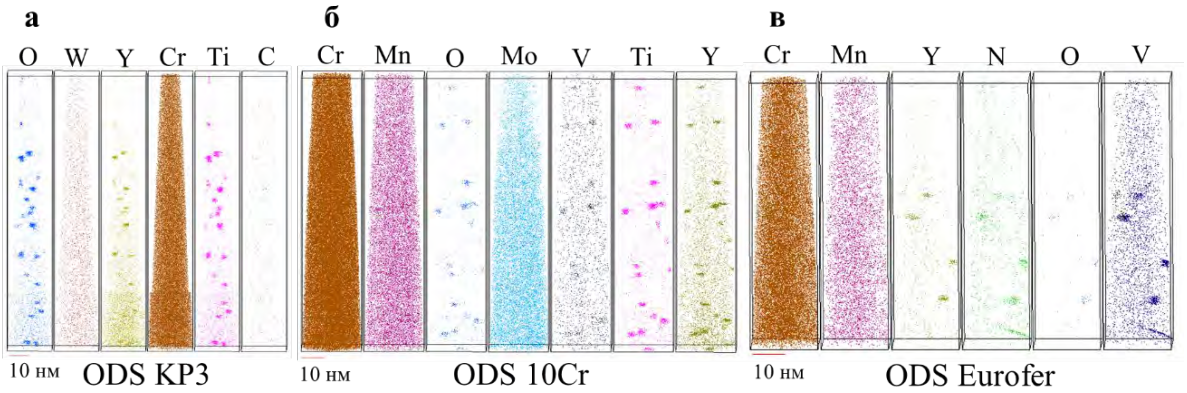


Рисунок 3.16 – Примеры атомных карт сталей ODS KP3 (а), ODS 10Cr (б) и ODS Eurofer (в) в исходном состоянии

На рисунке 3.17 и 3.18 представлены атомные карты среднедисперсных ДУО сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО.

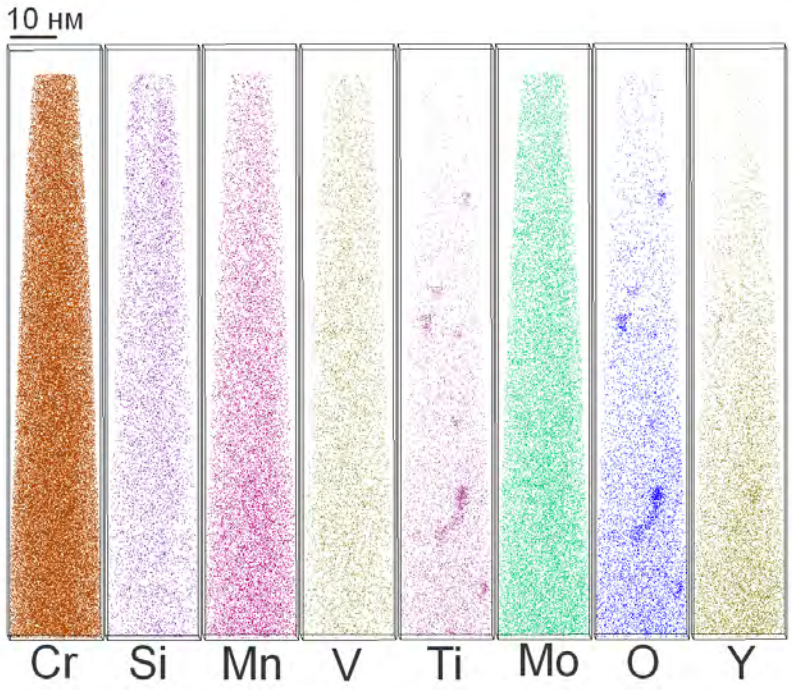


Рисунок 3.17 – Атомные карты одного из объемов стали ЭП-450 ДУО в исходном состоянии

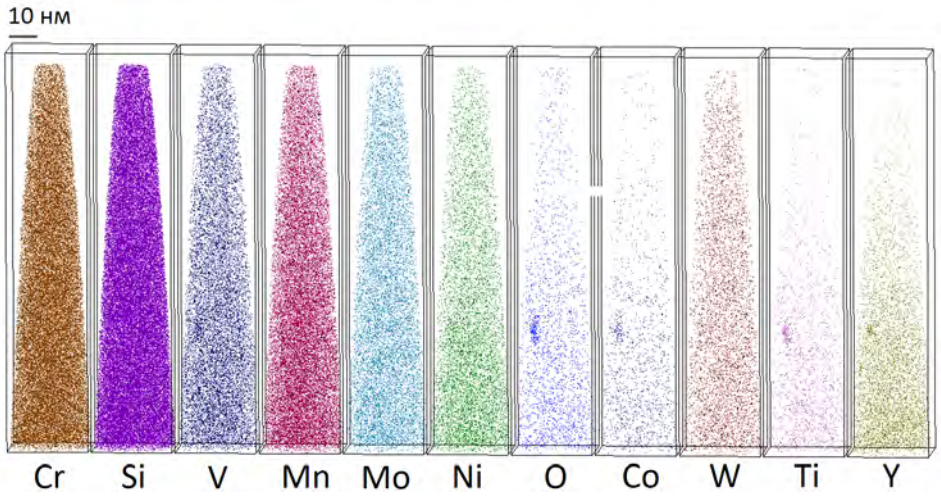


Рисунок 3.18 – Атомные карты одного из объемов стали ЭП-823 ДУО в исходном состоянии

Средние размеры и плотность кластеров, обнаруженных с помощью АЗТ, собраны в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Средние размеры и объемные плотности кластеров, обнаруженных методом АЗТ в изучаемых ДУО сталях

	Средний размер кластеров, нм	Объемная плотность, 10^{22} м$^{-3}$
ODS Eurofer	2.7 ± 0,7	22 ± 10
ODS KP3	2.7 ± 0,7	24 ± 6
ODS 10Cr	2.9 ± 0.5	21 ± 7
ЭП450 ДУО	3.5 ± 1.0	19 ± 4
ЭП 823 ДУО	~ 6	0.9 ± 0.7

Обнаруженные кластеры в высокодисперсных ДУО сталях имеют средний размер 2-4 нм с объемной плотностью ~10^{23} м$^{-3}$. Среди среднедисперсных ДУО сталей также большое число кластеров ~10^{23} м$^{-3}$ с размером ~ 4 нм было обнаружено в стали ЭП450 ДУО, а в стали ЭП823 ДУО кластеров на 2 порядка меньше (~10^{21} м$^{-3}$), чем в других ДУО сталях и они наиболее крупные (~ 6 нм).

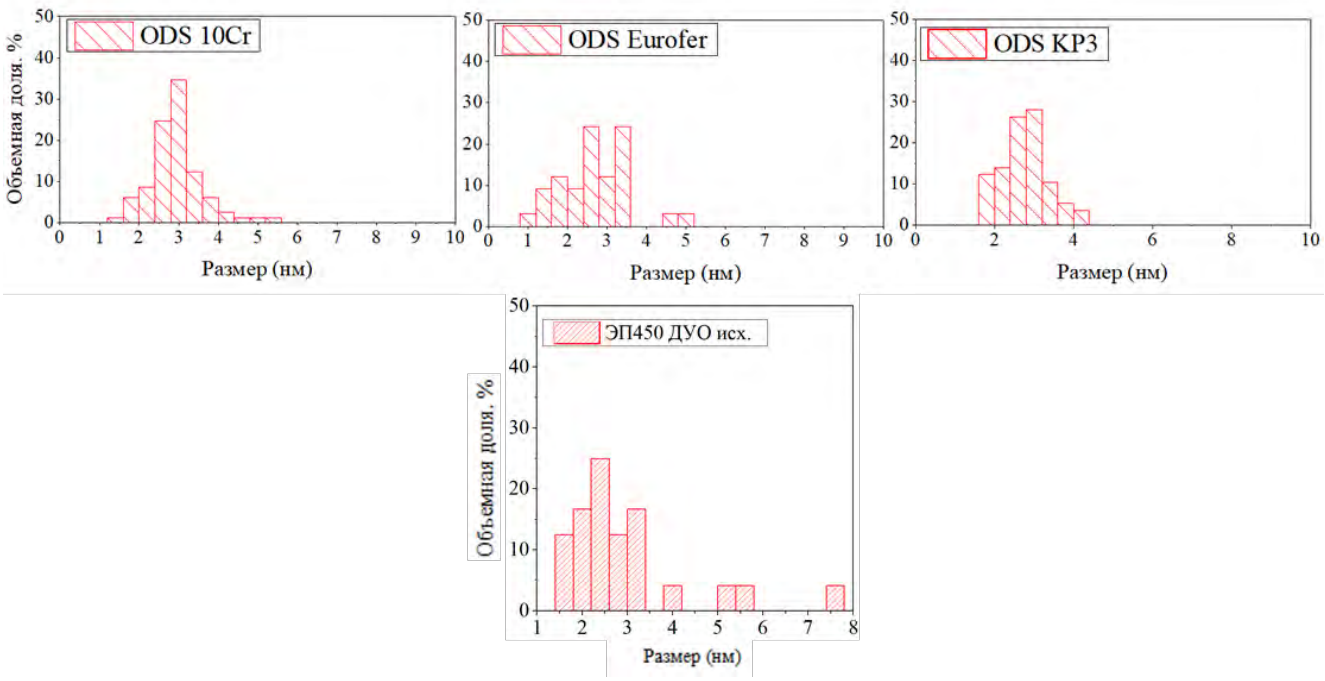


Рисунок 3.19 – Гистограмма распределения кластеров по размеру в исследуемых ДУО сталях в исходном состоянии

Из гистограммы распределения кластеров по размеру (Рисунок 3.19), видно, что кластеры в высокодисперсных ДУО сталях ODS Eurofer, ODS KP3 и ODS 10Cr располагаются в более узком интервале значений, чем в среднедисперсной ЭП450 ДУО, содержащей такой же порядок нанокластеров ~10^{23} м$^{-3}$, но имеющей долю кластеров более крупного размера до 8 нм.

В таблицах 3.3 - 3.4 представлены обогащения кластеров относительно матрицы и составы матриц исследуемых сталей.

Таблица 3.3 – Обогащение кластеров химическими элементами, обнаруженных с помощью АЗТ в ДУО сталях, ат. %

	ODS Eurofer	ЭП450 ДУО	ЭП823 ДУО	ODS 10Cr	ODS КР3
Cr	5.9 ± 0.5	2.8 ± 0.3	6.1 ± 0.5	2.7 ± 0.2	3 ± 1
Ti	-	15.2 ± 0.6	4.3 ± 0.4	± 0.4	13 ± 1
V	8.5 ± 0.5	0.5 ± 0.1	2.0 ± 0.3	1.0 ± 0.2	-
O	10.2 ± 0.6	17.9 ± 0.7	4.9 ± 0.5	13.3 ± 0.5	13 ± 1
Y	12.1 ± 0.6	4.7 ± 0.4	1.5 ± 0.3	4.7 ± 0.3	4 ± 1
Mn	0.5 ± 0.1	0.04 ± 0.09	0.4 ± 0.1	0.13 ± 0.07	-
W	0.39 ± 0.08	-	0.3 ± 0.1	-	-0.1 ± 0.1
Ni	-	-0.21 ± 0.08	0.9 ± 0.2	-	-
C	2.8 ± 0.2	0.01 ± 0.03	0.6 ± 0.2	-0.03 ± 0.03	0.1 ± 0.1
N	2.3 ± 0.3	-	1.2 ± 0.2	0 ± 0.02	0.01 ± 0.07
Si	-0.02 ± 0.07	-0.3 ± 0.1	-0.7 ± 0.2	-	-
Co	-0.05 ± 0.1	-	0.02 ± 0.03	0.03 ± 0.04	-
Mo	-	-0.16 ± 0.08	-0.06 ± 0.06	-	-
Cu	-	-	0.3 ± 0.1	-0.08 ± 0.05	-
Al	-	-	-	-	0.05 ± 0.07

Таблица 3.4 – Состав матрицы изучаемых ДУО сталей, ат.%

	ODS Eurofer	ЭП450 ДУО	ЭП823 ДУО	ODS KP3	ODS 10Cr
Cr	8.9 ± 0.4	11.3 ± 0.5	15.2 ± 0.3	14.9 ± 0.1	8.6 ± 0.2
Ti	-	0.04 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.017 ± 0.004	0.012 ± 0.007
V	0.14 ± 0.05	0.31 ± 0.05	0.4 ± 0.1	-	0.08 ± 0.02
O	0.04 ± 0.03	0.09 ± 0.03	0.10 ± 0.04	0.032 ± 0.004	0.02 ± 0.01
Y	-	0.004 ± 0.005	-	-	-
Mn	0.5 ± 0.1	0.47 ± 0.06	1.0 ± 0.2	-	0.46 ± 0.05
W	0.27 ± 0.07	-	0.17 ± 0.06	0.48 ± 0.02	-
Ni	-	0.20 ± 0.04	0.38 ± 0.09	-	-
Zr	-	-	-	-	-
C	0.08 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.027 ± 0.005	0.05 ± 0.01
N	0.07 ± 0.04	-	0.05 ± 0.03	0.044 ± 0.006	0.010 ± 0.008
Si	-	0.45 ± 0.06	2.4 ± 0.2	-	-
Co	-	-	0.02 ± 0.01	-	0.06 ± 0.02
Mo	-	0.8 ± 0.2	0.4 ± 0.1	-	0.39 ± 0.05
Cu	-	-	0.079 ± 0.041	-	-

Анализ обогащения кластеров относительно матрицы (таблица 3.3 и рисунок 3.20) показал корреляцию с исходным составом ДУО сталей при легировании V и Ti. Сталь ODS Eurofer, имеющая в качестве легирующей добавки только V, имеет кластеры, обогащенные по Cr, O, Y и V. Сталь ODS KP3, легированная только Ti, имеет кластеры, обогащенные в свою очередь только по Cr, O, Y и Ti. В обоих случаях обогащение кластеров по этим элементам имеет близкое значение и составляет ~ 10%, при этом и V и Ti имеют близкие заявленные концентрации для этих сталей ~ 0.2 ат.%. Другие исследуемые стали ODS 10Cr, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО легированы одновременно обоими элементами (V и Ti), причем в близких значениях концентраций от 0.1 до 0.3 ат.%. При этом кластеры в этих сталях обогащены

в несколько раз больше по Ti, чем по V, и это обогащение не пропорционально заявленному легированию по этим элементам. Подобный эффект непропорционально большего обогащения кластеров по Ti, чем по V при близкой степени легирования этими элементами наблюдался и ранее для стали ODS 12Cr-0.2V-0.3Ti [234]. Природа этого эффекта связана, как обсуждалось выше в разделе 3.2.1, с большей мобильностью атомов Ti, чем атомов V [231] и более отрицательной энергией образования оксидов с Ti, чем с V.

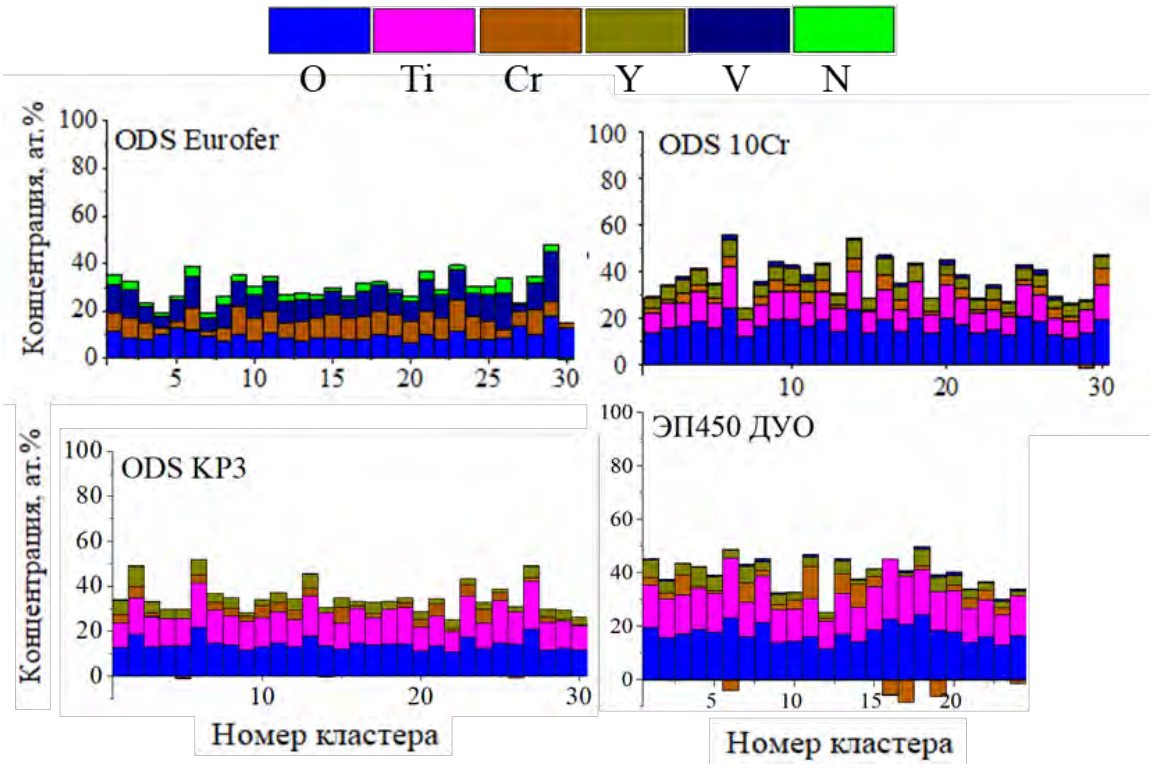


Рисунок 3.20 – Обогащение кластеров сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3 и ЭП450 ДУО в исходном состоянии

Также стоит отметить, что кластеры стали ODS Eurofer имеют наибольшее обогащение по Y (~12 ат. %), чем в других ДУО сталях, имеющих Ti в качестве легирующей добавки и в которых содержание Y не более 5 ат. % (см. таблицу 3.3). Это подтверждает выводы в разделе 3.2.1, что атомы V не могут «конкурировать» с атомами Y за взаимодействие с O, в отличие от атомов Ti.

На рисунке 3.21 представлена зависимость обогащения Cr в кластерах от степени легирования Ti. Прослеживается тенденция, что при увеличении содержания Ti в ДУО сталях возрастает обогащение кластеров по Cr. Данное утверждение справедливо как для среднедисперсных сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО, так и для высокодисперсных сталей ODS KP3 и ODS 10Cr с Ti.

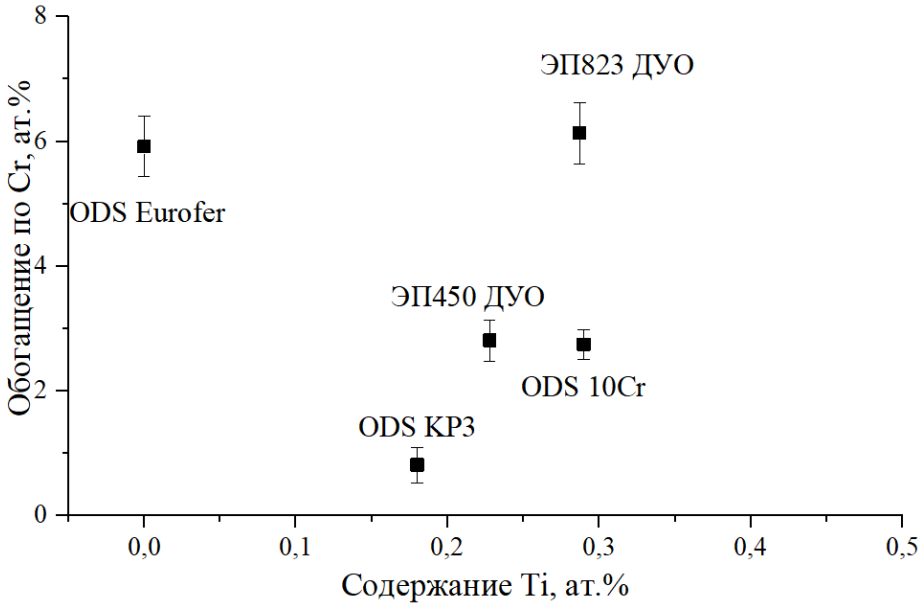


Рисунок 3.21 – Обогащение кластеров по Cr в зависимости от легирования Ti

3.3. Упрочнение ДУО сталей

На основе результатов микро и наноструктурных исследований изучаемых ДУО сталей методами ПЭМ и АЗТ, была выполнена оценка их прочностных свойств. Предел текучести рассчитан в качестве суперпозиции вкладов от каждого из упрочняющих механизмов. В таблице 3.3.1 представлены результаты расчета предела текучести σ и вклада каждого из упрочняющих механизмов.

Для более наглядного представления результатов таблицы 3.5 на рисунке 3.3.1 представлена гистограмма вкладов каждого типа механизма упрочнения в предел текучести изучаемых ДУО сталей.

Как видно из рисунка 3.22 стали с разной дисперсностью демонстрируют различия в пределе текучести. Высокодисперсные ODS

Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 обладают большим пределом текучести, чем среднедисперсные ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО. Данные расчеты также подтверждаются и измерениями микротвердости (рисунок 3.23), находящимся в хорошем согласии с DBH-моделью в пределах ошибки.

Таблица 3.5 – Расчеты упрочнения в рамках DBH модели за счет оксидных включений, границ зерен, матрицы и кластеров, ГПа. σ0 – напряжение трения монокристалла чистого железа, σтр – вклад твердорастворного упрочнения, σгз – вклад границ зерен в упрочнение; σф – вклад в упрочнение, обусловленный наличием выделений вторых фаз

	σ_0, МПа	$\sigma_{тр}$, МПа	$\sigma_{гз}$, МПа	$\sigma_{фi}$, МПа		σ, МПа
				Оксиды	Кластеры	
ODS Eurofer	54	111±11	536±107	598±101	159±55	1321±158
ODS KP3	54	118±11	462±78	673±93	167±35	1328±127
ODS 10Cr	54	111±11	510±92	600±86	163±38	1299±132
ЭП450 ДУО	54	207±20	313±215	229±65	168±12	859±226
ЭП823 ДУО	54	359±35	437±96	236±62	47±5	1092±120

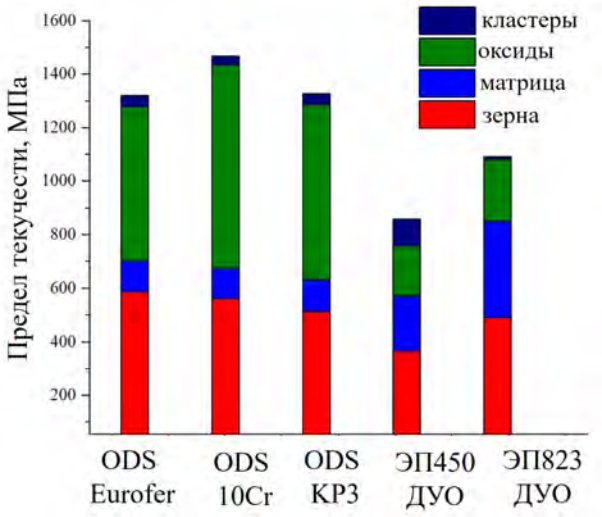


Рисунок 3.22 – Гистограмма вкладов различных механизмов упрочнения в предел текучести ДУО сталей, рассчитанных на основе экспериментальных данных ПЭМ и АЗТ

Большие значения предела текучести высокодисперсных ДУО сталей (см. рисунок 3.22) связаны в первую очередь с гораздо большим вкладом от оксидных частиц ~ 50%, при этом в среднедисперсных ДУО сталях этот вклад не превышает 20%. Вклад от кластеров незначительный в высокодисперсных сталях и стали ЭП823 ДУО и не превышает 3%. В стали ЭП450 ДУО вклад от кластеров составляет ~10%, как из-за относительно большой плотности кластеров ~10^{23} м$^{-3}$, так и из-за малой плотности оксидных частиц ~10^{21} м$^{-3}$. Стоит отметить, что оксидные частицы входят в уравнение Орована с коэффициентом силы барьера равным 0.63, а коэффициент силы барьера для кластеров в 6 раз меньше и составляет 0.1. Однако, разница объемной плотности в 2 порядка кластеров и оксидов уравнивает их вклад в предел текучести, как в случае стали ЭП450 ДУО.

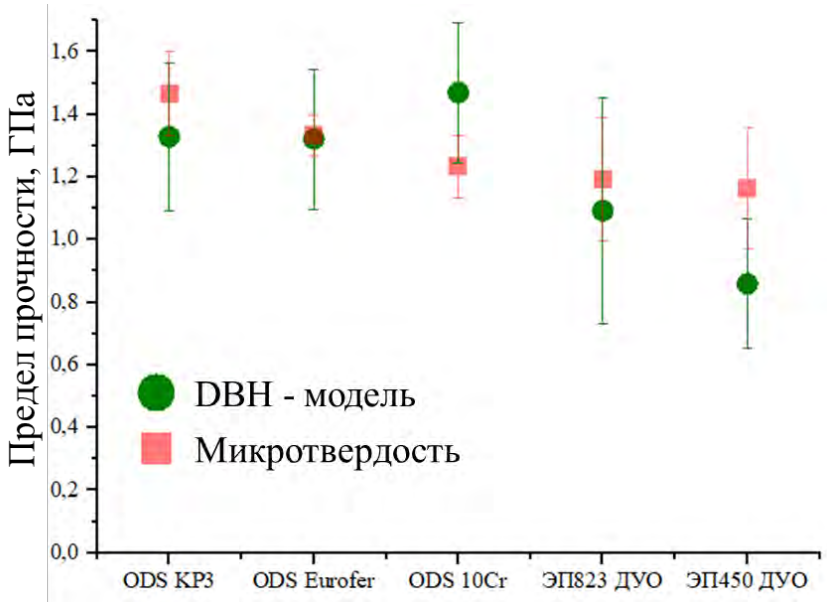


Рисунок 3.23 – Сравнение результатов измерения микротвердости и расчетов по DBH-модели

В среднем доля упрочняющих вкладов от зерен составляет 35-40% для всех ДУО сталей. Вклад от твердого раствора для среднедисперсных сталей ожидаемо выше и составляет 25-30%, в отличие от высокодиспесрных ~ 10%, так как среднедисперсные стали являются материалами промышленного

применения и обладают более богатым составом химических элементов, в отличие от высокодисперсных, которые скорее относятся к модельным сплавам.

Выводы к Главе 3

В главе представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии пяти ДУО сталей: ODS Eurofer, ODS KP-3, ODS 10Cr, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО. Полученные данные позволяют провести их классификацию по степени дисперсности включений. В высокодисперсных ДУО сталях ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 не менее на один-два порядка больше (~ 10^{22} - 10^{23} м$^{-3}$) меньших по размеру оксидных частиц 3-6 нм, чем в среднедисперсных ЭП450ДУО и ЭП823 ДУО, в которых средний размер оксидных частиц составляет 10-15 нм с объемной плотностью ~ 10^{21} м$^{-3}$. Кроме того, для высокодисперсных ДУО сталей характерно наличие большого числа ~10^{23} м$^{-3}$ наноразмерых кластеров ~ 3 нм, обогащенных согласно легирующим добавкам. В среднедисперсных ДУО сталях большое число кластеров (~10^{23} м$^{-3}$) обнаружено только в стали ЭП450 ДУО. Сталь ЭП823 ДУО является наименее дисперсной среди всех изучаемых в данной работе сталей. Кроме того показано, что в сталях, имеющих близкое заявленное содержание V и Ti (0.1-0.35 ат.%), кластеры в большей степени обогащены по Ti, чем по V.

Установлен ряд корреляций между исходным составом и микроструктурой ДУО сталей. На примере как высокодисперсных ДУО сталей, так и среднедисперсных показано, что наличие в материале Ti до 0.29 ат. % способствует как уменьшению среднего размера оксидных частиц, так и одновременному увеличению их плотности в материале.

Произведена оценка предела текучести, изучаемых ДУО сталей на основе полученных экспериментальных данных ультрамикроскопии и модели дисперсионных упрочняющих барьеров (DBH-модель). Полученные результаты оценки предела текучести ДУО сталей имеют хорошее согласие с

экспериментальными данными по микротвердости. Высокодисперсные стали ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 имеют более высокое значение предела текучести ~ 1.3 ГПа, чем среднедисперсные стали ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО 0.9 ГПа и 1.1 ГПа, соответственно, благодаря на порядок большему числу оксидных частиц меньшего размера. Доля вклада оксидов в предел текучести составляет ~50% для высокодисперсных ДУО сталей и ~20% для среднедисперсных ДУО сталей. При этом вклад от кластеров составляет до 5% в высокодисперсных сталях и около 10% в среднедисперсной стали ЭП450 ДУО, благодаря относительно большому числу кластеров (~10^{23} м$^{-3}$) и малому количеству оксидных частиц (~10^{21} м$^{-3}$).

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДУО СТАЛЕЙ ODS EUROFER, ODS 10Cr и ODS KP3

Перестройка наноструктуры ДУО сталей под воздействием облучения является важным фактором их деградации при эксплуатации в реакторных условиях. В настоящей главе исследовано влияние облучения на три высокодисперсные ДУО стали: ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 с различными системами легирования. В этих сталях содержание хрома варьируется от 9 до 14 ат. %, а также в различных соотношениях содержатся такие легирующие элементы, как V, Ti, Al, W и Mn. Исследовалось влияние облучения ионами железа до 3, 6 и 30 сна при температуре 350°C. Произведена оценка изменения механических свойств изучаемых ДУО сталей под облучением с помощью модели дисперсионных упрочняющих барьеров (DBH – модели).

4.1. Результаты ПЭМ исследований сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 30 сна при температуре 350°C

В исходном состоянии сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 методом просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено большое число ~ 10^{22} м$^{-3}$ - 10^{23} м$^{-3}$ мелких (до 6 нм) оксидных частиц. Однако данные оксиды значительно отличаются друг от друга в иследуемых сталях как по составу, из-за отличий режимов легирования, так по размеру и объемной плотности. Данные отличия в исходной структуре определили различное поведение данных сталей под облучением.

Результаты исследования перестройки оксидных включений при облучении трех высокодисперсныз ДУО сталей представлены на рисунках 4.1 - 4.3 и в таблице 4.1.

Как видно из распределений оксидов по размеру в стали ODS Eurofer (рисунок 4.1) происходит растворение крупных частиц (более 10 нм) и

образование мелких оксидных включений (менее 5 нм). Данный эффект приводит к незначительному увеличению объемной плотности оксидов (см. рисунок 4.3а) и уменьшению их среднего размера после облучения до 30 сна (см. рисунок 4.2а).

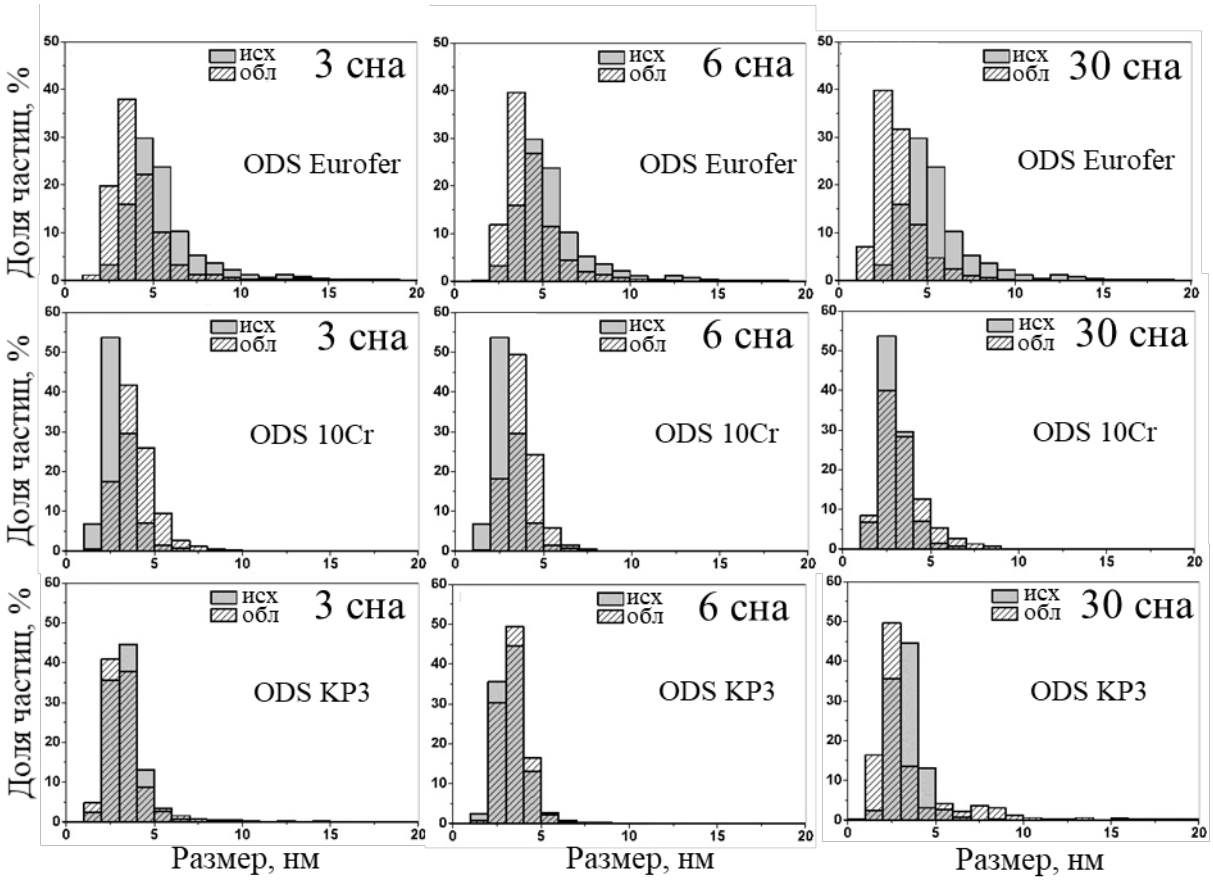


Рисунок. 4.1 – Распределение оксидов по размерам в облученных сталях ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3 в сравнении с распределениями по размерам в исходном состоянии

В стали ODS 10Cr при дозах облучения 3 и 6 сна незначительно возрастает доля оксидов большего размера по сравнению с исходным состоянием, но при 30 сна этот эффект исчезает (см. рисунок 4.1). Однако как видно из рисунка 4.3 средний размер оксидов практически не изменяется с увеличением дозы. При этом значительно падает объемная плотность оксидных частиц с 13×10^{22} м$^{-3}$ в исходном состоянии до 4×10^{22} м$^{-3}$ после облучения до 30 сна.

Таблица 4.1 – Характерные размеры и объемная плотность оксидных включений, обнаруженных с помощью ПЭМ в ДУО сталях после облучения ионами Fe^{2+} с энергией 5.6 МэВ при 350°С

ПЭМ		ODS Eurofer	ODS 10Cr	ODS KP3
Исходное	Размеры, нм	6 ± 2	3 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	4	13	9
Облученное до 3 сна	Размеры, нм	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	4	7	9
Облученное до 6 сна	Размеры, нм	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	5	9	8
Облученное до 30 сна	Размеры, нм	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 2
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	5	4	5

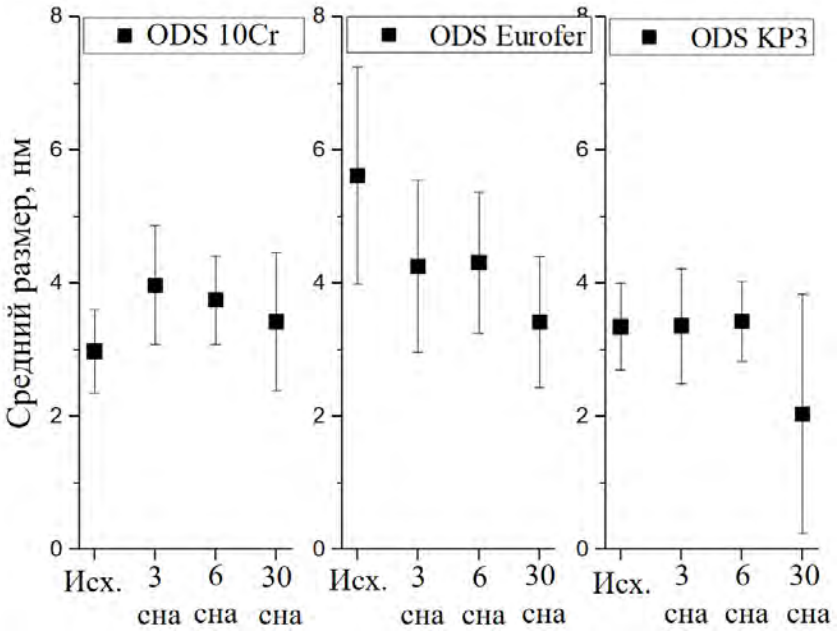


Рисунок 4.2 – Средний размер оксидных частиц в сталях ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после различных доз облучения

Сталь ODS KP3 демонстрирует стабильность распределения по размерам при небольших дозах облучения, но на 30 сна возрастает доля малых (< 2 нм) и больших (> 6 нм) оксидных включений (см. рисунок 4.1). Средний размер 2-3 нм остается стабильным после облучения. При этом число частиц

также стабильно при малых дозах (3 и 6 сна) ~ 9×10^{22} м$^{-3}$, но заметно снижается при более высокой дозе 30 сна до 5×10^{22} м$^{-3}$.

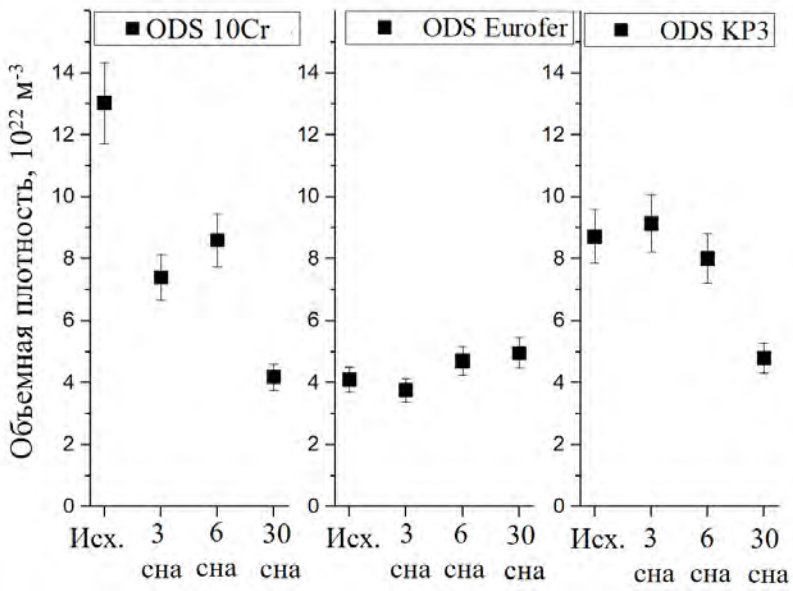


Рисунок 4.3 – Объемная плотность оксидных частиц в сталях ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после различных доз облучения

Таким образом, оксиды в высокодисперсных сталях сталей демонстрируют достаточно разное поведение под облучением. Наиболее стабильными к ионному облучению оказались оксиды стали ODS Eurofer. Они самые крупные из всех (~ 6 нм) и их меньше всего в исходном состоянии (~ 10^{22} м$^{-3}$), изменения средних размеров и плотностей происходят в узком диапазоне значений. Несколько другое поведение демонстрируют оксиды в сталях ODS 10Cr и ODS KP3. Хотя средние значения размеров оксидов остаются достаточно стабильными для этих сталей после облучения и практически не изменяются по сравнению с исходным состоянием, но для обеих сталей характерно уменьшение объемной плотности оксидов с ~10^{23} м$^{-3}$ в исходном состоянии до ~10^{22} м$^{-3}$ при дозе 30 сна. Для стали ODS 10Cr эти изменения происходят уже при малых дозах, а для стали KP3 ODS это значение плотности достигается только при 30 сна. Также, стоит отметить, что при дозе 30 сна оксиды всех высокодисперсных сталей обладают примерно одинаковыми

характеристиками: средний размер ~ 3 нм и объемная плотность ~ 5×10^{22} $м^{-3}$. В поведении данных сталей под облучением 30 сна прослеживается тенденция смещения распределений оксидных частиц в сторону меньших размеров в сравнении с дозой 6 сна, что говорит о преобладании процессов растворения нановключений в условиях относительно низкой температуры, когда диффузионные процессы могут быть подавлены.

После облучения до дозы 30 сна методом сканирующей просвечивающей микроскопии была произведена оценка дислокационной структуры для всех рассматриваемых ДУО сталей (рисунок 4.4).

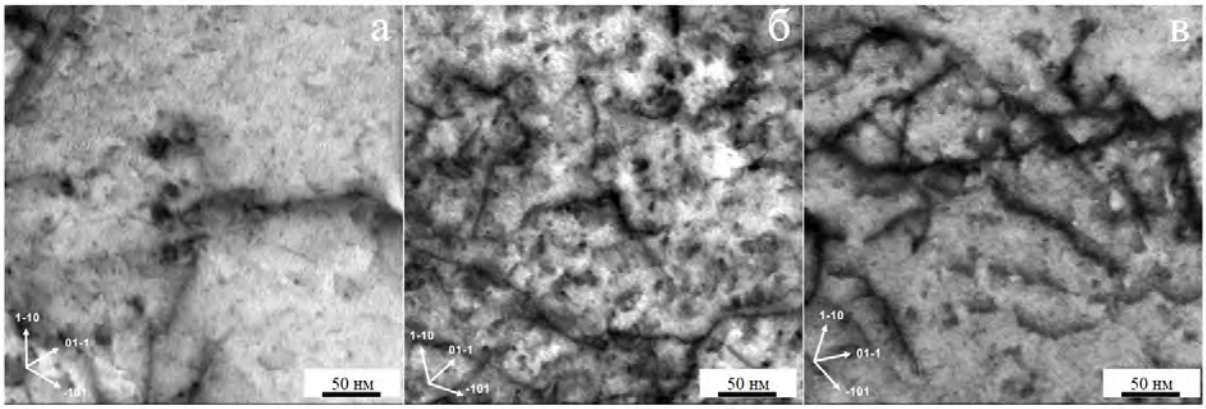


Рисунок 4.4 – Изображения дислокационных петель, полученные методом СПЭМ для сталей а) ODS Eurofer, б) ODS 10Cr в) ODS KP3 вблизи оси зоны [111]

Обнаруженные дислокационные петли имели достаточно крупный размер 30 - 50 нм и плотность ~ 10^{21} $м^{-3}$ (таблица 4.2), что на порядок меньше характерного значения плотности оксидных частиц для этих ДУО сталей ~10^{22} $м^{-3}$.

Таблица 4.2 – Средний размер и объемная плотность дислокационных петель в изучаемых высокодисперсных ДУО сталях после облучения

	ODS 10Cr	ODS Eurofer	ODS KP3
Размер, нм	34 ± 10	30 ± 11	49 ± 13
Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	0.31± 0.03	0.20 ± 0.04	0.10 ± 0.04

Для более глубокого понимания механизмов эволюции наноструктуры необходимо привлечение результатов атомно-зондовой томографии.

4.2. Результаты АЗТ исследований сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 30 сна при температуре 350°C

Результаты проведенных томографических атомно-зондовых исследований не только коррелируют с результатами просвечивающей электронной микроскопии, но и во многом расширяют их. Во всех изученных ДУО сталях после облучения наблюдается наличие наноразмерных кластеров, однако по мере роста дозы, они претерпевают различные изменения (см таблицу 4.3).

В стали ODS Eurofer по мере роста дозы облучения средний размер кластеров практически не изменяется. Как в исходном состоянии, так и при дозе 30 сна средний размер составляет ~ 3 нм (см рисунок 4.5). При этом объемная плотность после облучения составляет ~10^{23} м$^{-3}$ и демонстрирует тенденцию к увеличению с ростом дозы облучения. При малых дозах 3 и 6 сна сна объемная плотность составила ~ 30×10^{22} м$^{-3}$, что несколько больше, чем в исходном состоянии $(22 \pm 10) \times 10^{22}$ м$^{-3}$, а при 30 сна значение увеличивается до $(41 \pm 5) \times 10^{22}$ м$^{-3}$.

Таблица 4.3 - Характерные размеры и объемная плотность кластеров, обнаруженных с помощью АЗТ в высокодисперсных ДУО сталях после облучения

АЗТ		Eurofer ODS	ODS 10Cr	ODS КР-3
Исходное	Размеры, нм	2.7 ± 0.7	2.9 ± 0.5	2.7 ± 0.5
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	22 ± 10	21 ± 7	24 ± 6
Облученное до 3 сна	Размеры, нм	2.3 ± 0.6	2.9 ± 0.7	2.7 ± 0.7
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	26 ± 8	27 ± 7	10 ± 3
Облученное до 6 сна	Размеры, нм	2.3 ± 0.7	3.1 ± 0.8	2.8 ± 0.9
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	30 ± 7	12 ± 2	20 ± 8
Облученное до 30 сна	Размеры, нм	2.4 ± 0.7	2.9 ± 0.5	3.0 ± 0.8
	Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	41 ± 5	7 ± 4	16± 9

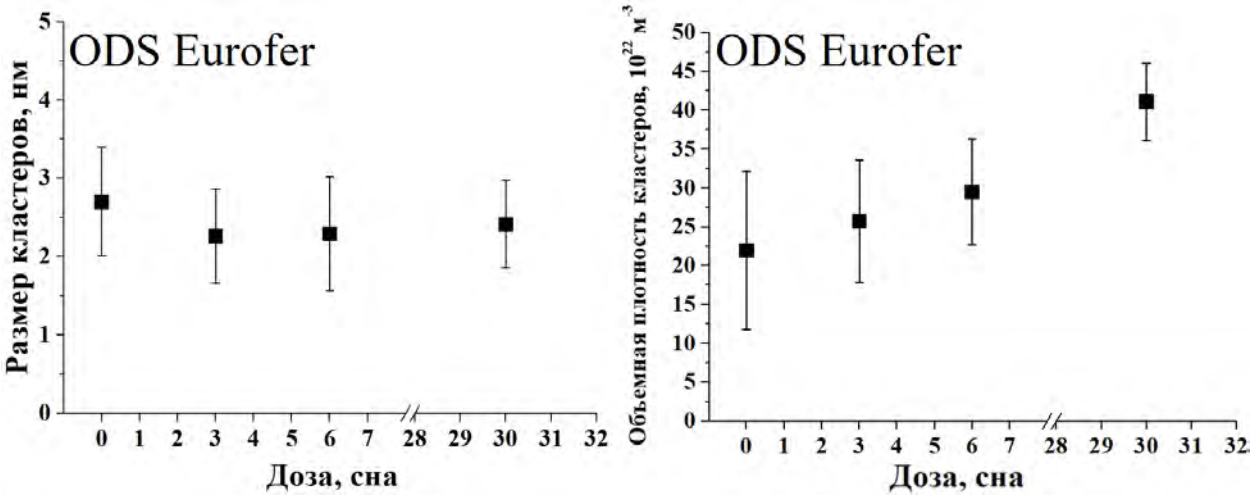


Рисунок 4.5 – Средний размер и объемная плотность кластеров в стали ODS Eurofer после различных доз облучения

В стали ODS 10Cr средний размер кластеров, также, как и в случае стали Eurofer ODS, изменяется незначительно с ростом дозы облучения и составляет ~ 3 нм (см. рисунок 4.6). При этом, в отличие от стали ODS Eurofer, после облучения объемная плотность кластеров демонстрирует тенденцию к снижению с ростом дозы. После облучения до дозы 3 сна наблюдается

незначительный рост объемной плотности кластеров, относительно исходного состояния с (21±7)×10^{22} м$^{-3}$) до (27±7)×10^{22} м$^{-3}$. Однако для доз 6 и 30 сна снижается в разы и составляет ~10×10^{22} м$^{-3}$.

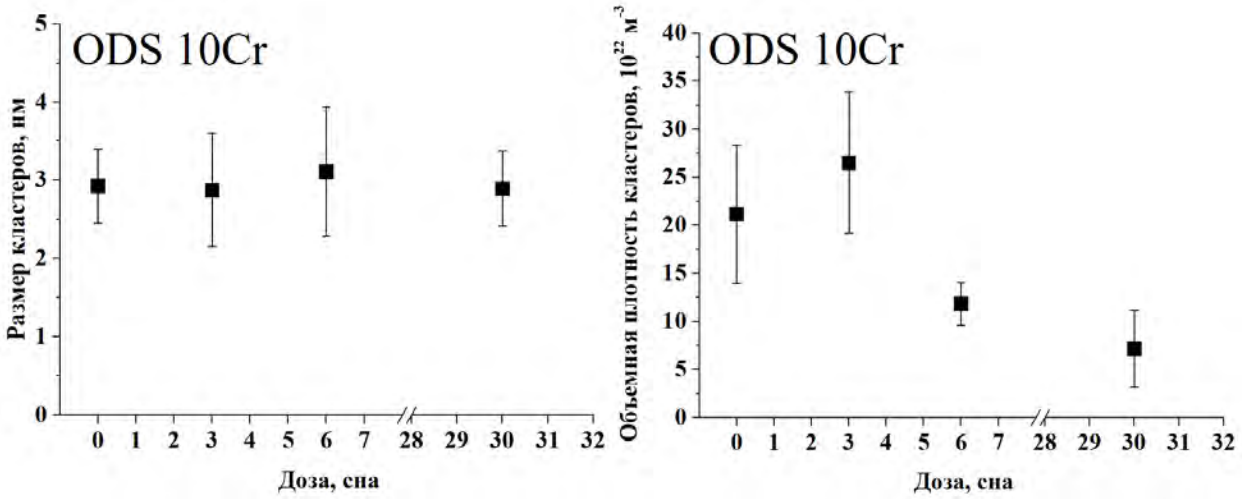


Рисунок 4.6 – Средний размер и объемная плотность кластеров в стали ODS 10Cr после различных доз облучения

Кластеры в стали ODS KP3, также, как и кластеры в других высокодисперсных ДУО сталях, имеют стабильный средний размер независимо от дозы облучения ~ 3 нм. При большой дозе 30 сна кластеры демонстрируют тенденцию к растворению, как и в случае стали ODS 10Cr. Объемная плотность снижается с ~ 25×10^{22} м$^{-3}$ в исходном состоянии до ~15×10^{22} м$^{-3}$ после облучения до 30 сна. Однако при малых дозах 3 и 6 сна перестройка кластеров в ODS KP3 происходит отличным образом от ODS 10Cr, в которой при дозе 3 сна число кластеров незначительно увеличилось, а в стали ODS KP3 их число существенно снизилось с ~ 20×10^{22} м$^{-3}$ в исходном состоянии до ~10×10^{22} м$^{-3}$. При дальнейшем увеличении дозы до 6 сна число кластеров практически полностью восстанавливается до исходных значений ~ 20×10^{22} м$^{-3}$.

Полученные методом АЗТ тенденции изменения средних размеров и объемных плотностей хорошо согласуются с результатами ПЭМ. Для сталей ODS KP3 и ODS 10Cr оба метода исследования показывают тенденции к

снижению объемных плотностей как кластеров, так и оксидных частиц при больших дозах облучения (см. рисунок 4.3 и рисунки 4.6 и 4.7), а для стали ODS Eurofer – стабильность характеристик наблюдаемых объектов после облучения (см. рисунки 4.3 и 4.5).

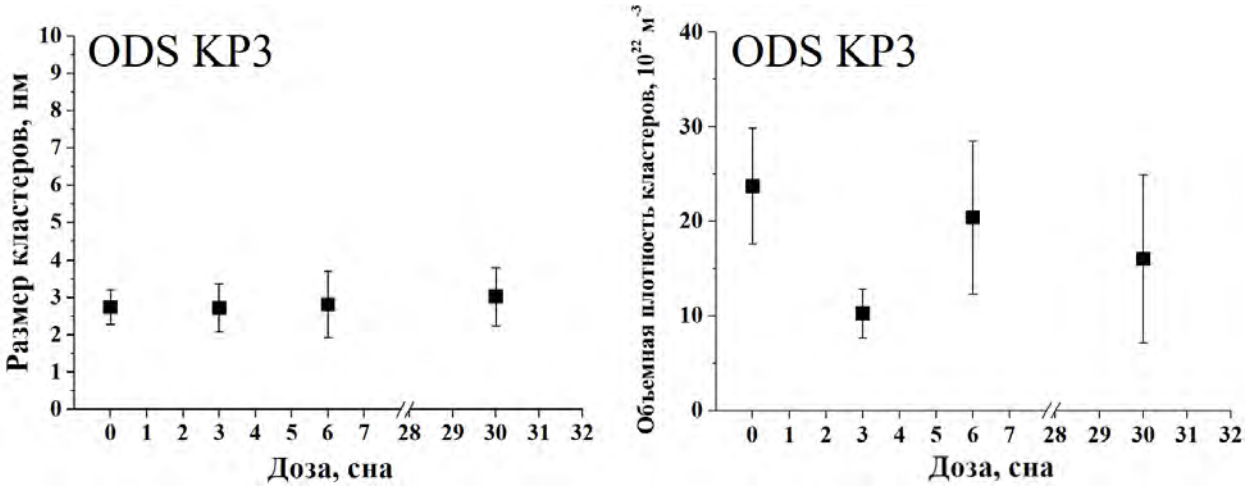


Рисунок 4.7 – Средний размер и объемная плотность кластеров в стали ODS KP3 после различных доз облучения

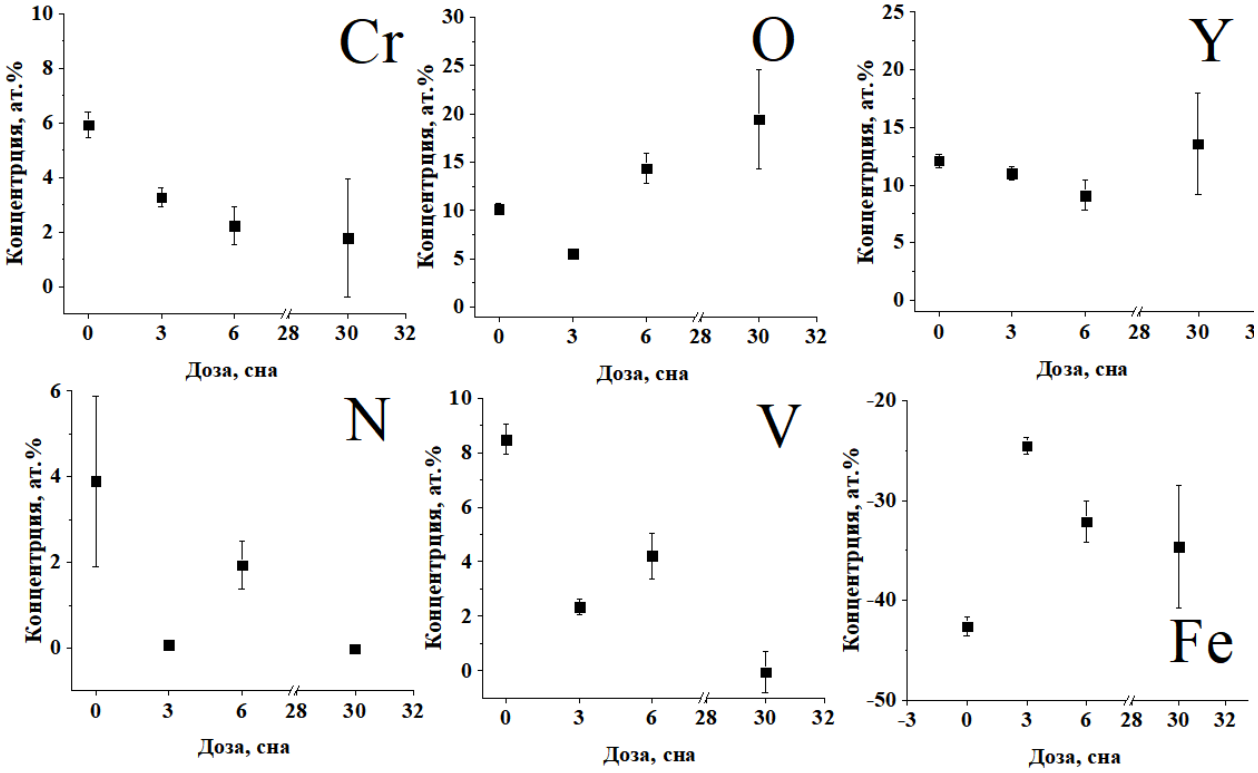


Рисунок 4.8 – Обогащение кластеров в стали Eurofer ODS после различных доз облучения

После облучения происходит изменение состава кластеров. На рисунках 4.8 – 4.10 представлены зависимости обогащения кластеров некоторыми химическими элементами от дозы облучения для сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3.

В исходном состоянии стали ODS Eurofer изначально присутствуют кластеры, обогащенные по Y (до 13 ат. %), O (до 11 ат. %), Cr (до 6 ат. %), V (до 9 ат. %) и N (до 2 ат. %). После облучения до 3 сна наблюдается двукратное снижение концентраций атомов Cr, O и N и 4-х кратное снижение по V, при этом обогащение по Y остается на уровне значений исходного состояния. При более высокой дозе 6 сна кластеры продолжают обедняться по Cr. Однако содержание N, O и V увеличивается в несколько раз, при этом обогащение по Y стабильно. При дальнейшем увеличении дозы до 30 сна состав кластеров снова изменяется. Они преимущественно обогащаются по Y (до 19 ат. %) и O (до 13 ат. %) и в меньшей степени по Cr (до 2 ат. %). Содержание N и V снижается до уровня средней концентрации матрицы материала.

Анализ исходного состояния стали 10Cr ODS методом атомно-зондовой томографии показал, что в исходном материале присутствуют кластеры, обогащенные по Y (до 5 ат. %), O (до 13 ат. %), Cr (до 3 ат. %), Ti (до 9 ат. %) и V (до 1 ат. %). С ростом дозы облучения V практически полностью выходит из состава кластеров уже при 3 сна. После облучения обогащение кластеров по Cr снижается с 3 ат. % в исходном состоянии до 1 ат. %. При малых дозах содержание Y и Ti в кластерах остается стабильным относительно исходного состояния ~ 10 ат. %, при этом заметно растет обогащение по O (с ~ 13 ат. % в исходном состоянии до ~ 20 ат. %) при малых дозах. При увеличении дозы до 30 сна состав кластеров заметно изменяется. Обогащение по O падает до уровня исходного состояния (~ 13 ат. %), заметно снижается обогащение по Ti с ~ 10 ат. % при 6 сна до ~ 5 ат. %. при 30 сна. При этом обогащение по Y увеличивается в 2 раза с ~ 7 ат. % до 13 ат. %. Таким образом, после 30 сна кластеры преимущественно состоят из Y, O и Ti.

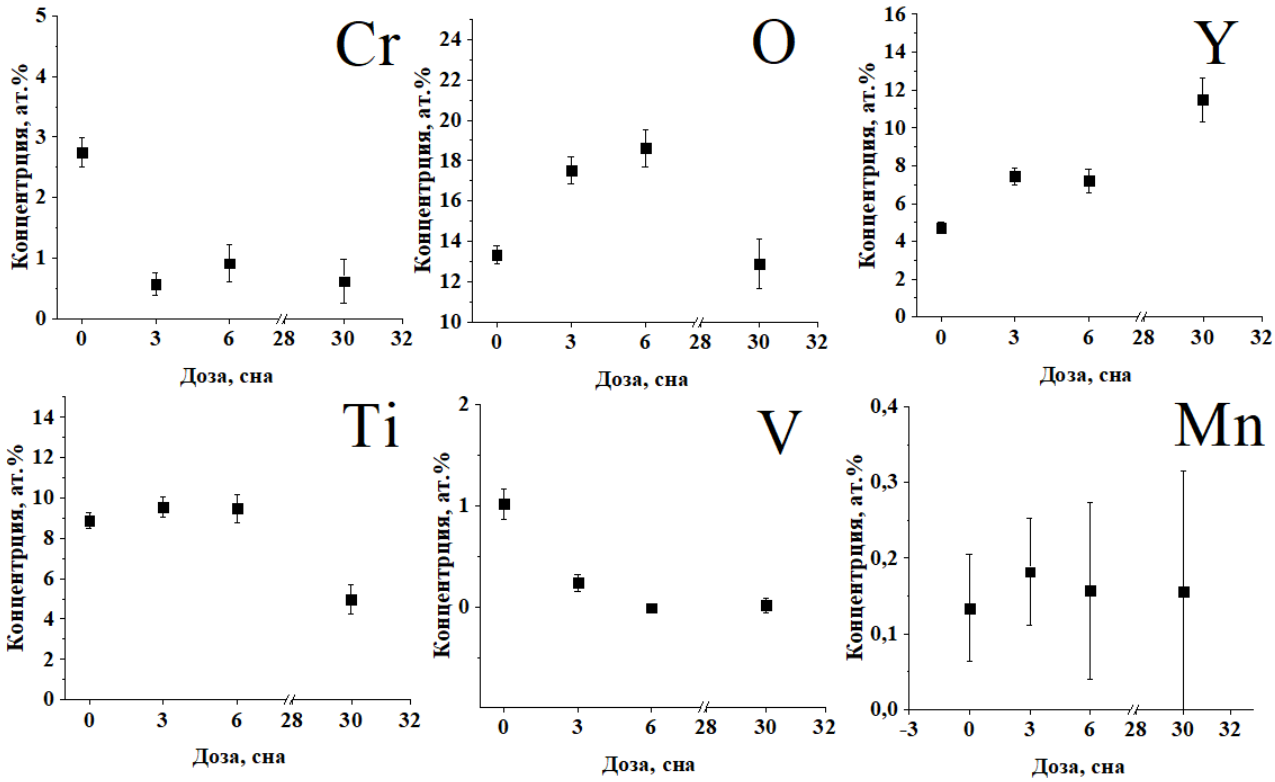


Рисунок 4.9 – Обогащение кластеров в стали ODS 10Cr после различных доз облучения

В исходном состоянии стали ODS КР3 содержались кластеры, обогащенные по Y (до 4 ат. %), O (до 13 ат. %), Cr (до 3 ат. %) и Ti (до 13 ат. %). При малых дозах облучения концентрации Cr, Ti и O снижаются до 2 раз по сравнению с исходным состоянием. При этом более чем в 2 раза увеличивается обогащение по Y с 5 до 10 ат. %. После облучения до дозы 30 сна кластеры преимущественно состоят из Y (~15 ат.%) и O (~ 20 ат.%).

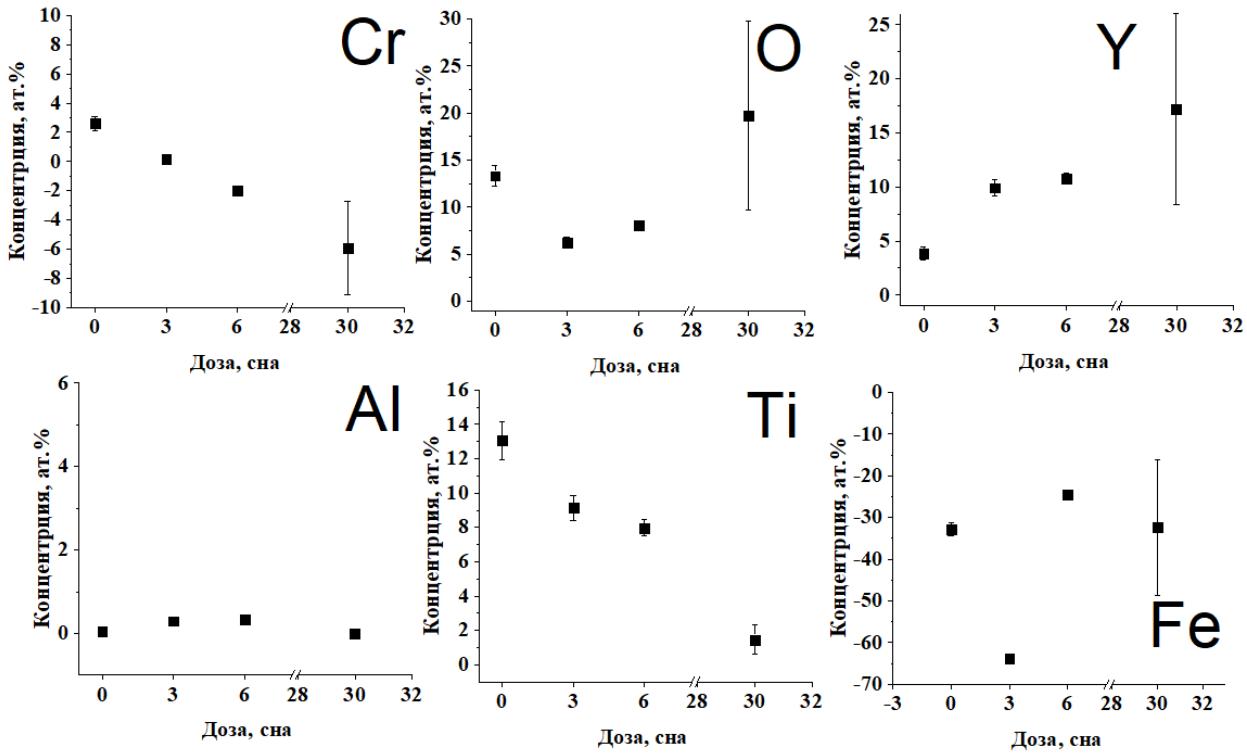


Рисунок 4.10 – Обогащение кластеров в стали ODS KP3 после различных доз облучения

Таким образом, есть существенные отличия в поведении наноструктуры изучаемых сталей после облучения. Кластеры и оксиды стали ODS Eurofer наиболее стабильны к ионному облучению, в сталях ODS 10Cr и ODS KP3 их перестройка происходит более заметным образом. Подобные различия очевидно обусловлены отличиями в исходных состояниях. В стали ODS Eurofer в исходном состоянии самые крупные оксидные частицы ~ 6 нм и их меньше всего среди всех сталей (~ 4×10^{22} м$^{-3}$), в сталях 10Cr ODS и KP3 ODS оксидные частицы меньше в 2 раза (~ 3 нм), но их значительно больше (13×10^{22} м$^{-3}$ и 9×10^{22} м$^{-3}$, соответственно). Кроме того, в исходном состоянии стали ODS Eurofer содержатся оксиды типа Y-O, а в сталях ODS 10Cr и ODS KP3 – типа Y-Ti-O. При этом во всех сталях присутствуют кластеры с примерно равными количественными характеристиками (средний размер 3 нм и объемная плотность ~ 2×10^{23} м$^{-3}$), отличающиеся друг от друга лишь по составу: кластеры в стали ODS Eurofer обогащены по Y-O-Cr-V, в ODS 10Cr

по Y-O-Cr-Ti-V и в стали ODS KP3 по Y-O-Cr-Ti. В процессе облучения в результате облучения выбитые из оксидных частиц в матрицу атомы, взаимодействуют как с оксидными включениями, так и с кластерами, поэтому при анализе механизмов перестройки наноструктуры ДУО сталей необходимо учитывать изменение обеих подсистем нановключений.

Стабильность оксидных частиц и кластеров стали ODS Eurofer может быть обусловлена несколькими факторами. Во-первых, оксидные частицы в стали ODS Eurofer наиболее крупные среди высокодисперсных сталей в исходном состоянии, что дает им больший запас радиационной стойкости, по сравнению с другими сталями. Во-вторых, оксиды Y-O имеют более прочную химическую связь, чем оксиды Y-Ti-O [177], и вероятно такой оксид будет более стойким к радиационному воздействию, при прочих равных. В-третьих, процессы обмена атомов между кластерами и оксидами, могут приводить к коагуляции или коалесценции, когда одни объекты служат источниками атомов для формирования других. В стали ODS Eurofer наблюдается тенденция смещения распределений оксидных частиц в сторону меньших размеров (< 5 нм) после облучения и увеличение числа кластеров с ростом дозы. Выбитые из оксидных частиц атомы Y и O, могут формировать либо новые кластеры, либо захватываться уже существующими кластерами, которых на порядок больше чем оксидов, и приводить к росту числа кластеров, и к преобразованию наиболее крупных из них в оксиды. Так, при 30 сна кластеров больше чем при 6 сна, и в них полностью отсутствует обогащение по N и V, при этом они представляют собой комплексы Y-O, что говорит об их полной перестройке.

Анализ перестройки нановключений в сталях ODS 10Cr и ODS KP3 затруднен тем, что они кластеры и оксиды имеют очень близкие размеры и плотности. Тем самым, в силу возможности метода СПЭМ контрастировать кластеры, а также возможности попадания мелких оксидов в зону исследования АЗТ, возможны неточности в определении количественных характеристик этих объектов. Однако можно утверждать, что оксиды в сталях

ODS 10Cr и ODS KP3 гораздо менее стабильны к ионному облучению, чем в стали ODS Eurofer в силу своего малого размера, и это хорошо заметно при облучении до дозы 30 сна. В этом случае для обеих сталей наблюдается значительное снижение (в несколько раз) числа как оксидных частиц, так и кластеров по сравнению с исходным состоянием, что говорит о растворении данных объектов в условиях низкой температуры облучения (350 °C).

Однако при малых дозах 3 и 6 сна микроструктура стали ODS KP3 более стабильна, чем стали ODS 10Cr. Изменение количества оксидных частиц и смещение распределений оксидов по размеру незначительны относительно исходного состояния. Вероятно, это связано с тем, что количество частиц в стали ODS KP3 является более оптимальным с точки зрения их стабильности под облучением, в отличии от переупрочненной, в этом смысле, стали ODS 10Cr, в которой наблюдается максимальное число наноксидов среди всех ДУО сталей. При облучении стали ODS 10Cr до 3 сна происходит их растворение. Атомно-зондовая томография регистрирет увеличение количества кластеров при данной дозе. Это может быть связано с тем, что выбитые из включений атомы формируют новые кластеры. Однако нельзя не допустить, что наблюдаемое снижение плотности оксидов может быть связано и с ограничениями самого метода СПЭМ, так как потерявшие атомы мелкие оксиды становятся менее контрастными, что затрудняет их регистрацию.

При дальнейшем увеличении повреждающей дозы до 6 сна, количество кластеров уменьшается в разы, а число оксидов практически не изменяется. Распределение оксидов по размеру также стабильно. Вероятно, процесс перестройки отличался от того, что был при меньшей дозе, так как сильно поменялась наностуктура. По сравнению с исходным состоянием после 3 сна число оксидов уменьшилось в 2 раза до ~7×10^{22} м$^{-3}$, а число кластеров увеличилось до ~30×10^{22} м$^{-3}$. Таким образом, при 3 сна кластеров больше в 4 раза чем оксидов, из-за чего выбитые атомы при дальнейшем облучении до 6 сна будут с большей вероятностью взаимодействовать с кластерами, а не с

оксидами, что может привести к росту их размера и появлению новых оксидов, что приведет к стабилизации объемной плотности оксидных частиц.

Сталь ODS KP3 в исходном состоянии имеет объемную плотность кластеров в 2 раза больше ~ 20×10^{22} м$^{-3}$, чем оксидных частиц ~ 10×10^{22} м$^{-3}$. Выбитые из оксидов атомы с большей вероятностью взаимодействуют с кластерами, и таким образом формируются новые оксидные частицы. Что приводит к уменьшению числа кластеров до ~10×10^{22} м$^{-3}$, и стабильности числа оксидов так же ~10×10^{22} м$^{-3}$ при облучении до 3х сна.

Равная объемная плотность кластеров и оксидов после облучения ODS KP3 до 3-х сна (~10×10^{22} м$^{-3}$), означает что при дальнейшем облучении до 6 сна, выбитые из наименьших оксидов атомы, в равной степени могут попасть как в более крупные и стабильные оксиды, так и в кластеры. Мелкие оксиды, потерявшие атомы, по своим свойствам будут ближе к кластерам. Данный процесс сопровождается ростом числа кластеров, с повышением обогащения по Y и O, и снижением числа оксидов с незначительным смещением их распределений в сторону больших размеров.

4.3. Результаты расчета упрочнения облученных высокодисперсных ДУО сталей

Результаты расчетов упрочнения от обнаруженных оксидных включений и кластеров для сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после различных доз облучения в рамках DBH-модели представлены в таблице 4.4 и для наглядности на рисунке 4.11.

Оценки вкладов оксидных включений и кластеров на основе DBH модели демонстрируют, что упрочняющий вклад от основных барьеров ДУО сталей не возрастает под облучением, обнаруживается тенденция к разупрочнению сталей ODS 10Cr и ODS KP3. В целом это указывает на то, что исследованные ДУО стали достаточно стабильны при температуре 350°C до доз ~ 30 сна.

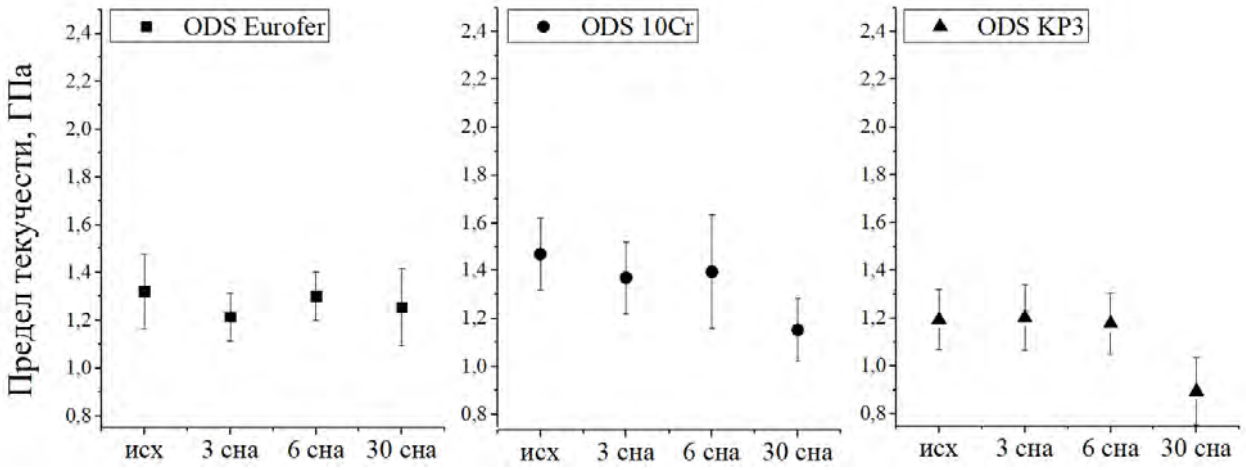


Рисунок 4.11 – Зависимость расчитанного предела текучести от дозы облучения для сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3

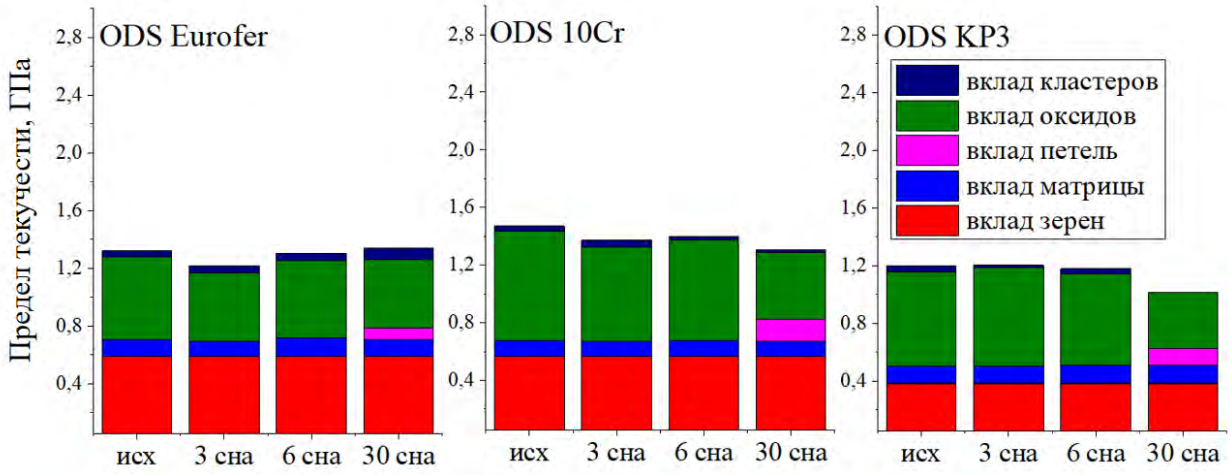


Рисунок 4.12 – Результаты оценки предела текучести для сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения до различных доз

На рисунке 4.12 представлены оценки долей вкладов каждого типа упрочняющих барьеров в предел текучести для изучаемых сталей после облучения. Вклад в упрочнение от вторичных фаз (кластеров и оксидов) для всех ДУО сталей при малых дозах облучения (3 и 6 сна) остается таким же, как и в исходном состоянии и составляет ~ 50%. После облучения до дозы 30 сна вклад от кластеров оксидов снижается на 10%, и это связано с тем, что при данной дозе появился вклад от дислокационных петель, который как раз и составил ~10% для всех ДУО сталей. При этом, стоит отметить, что, не смотря

на дополнительную добавку к пределу текучести в 10% при 30 сна от петель, стали ODS 10Cr и ODS KP3 демонстрируют тенденцию к разупрочнению, и это связано в первую очередь с уменьшение вкладов от оксидных частиц. Так же стоит отметить, что среди вкладов вторичных фаз определяющим является вклад от оксидов, который колеблется в диапазоне от 30 до 50% для изученных состояний, при этом вклад от кластеров составляет ~ 5 %.

Выводы к Главе 4

Проведено исследование радиационной стойкости высокодисперсных ДУО сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 с различными системами легирования, с использованием ускоренного набора дозы радиационных повреждений при облучении на ускорителе тяжелых ионов. Материалы были облучены при температуре 350°C ионами Fe^{2+} до доз 3, 6 и 30 сна.

Проведено комплексное исследование микроструктуры и локального химического состава материалов методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии после проведенных облучений. Показано, что при облучении во всех сталях происходит перестройка как мелких оксидов, так и кластеров. Во всех сталях после облучения до 30 сна обнаружены признаки растворения оксидных включений (уменьшение размеров оксидов), что вероятно связано с баллистическим воздействием налетающих ионов при относительно низкой температуре облучения. Для сталей, легированных Ti, этот эффект наиболее ярко выражен. Небольшое смещение распределений оксидов в сторону меньших размеров сопровождается уменьшением плотности оксидов и кластеров на порядок с $\sim 10^{23}$ м$^{-3}$ до $\sim 10^{22}$ м$^{-3}$ по сравнению с исходным состоянием.

Показано, что наноструктура стали ODS Eurofer, легированной только V, из всех сталей наиболее радиационно-стойкая к проведенному ионному облучению. Стабильность оксидных частиц стали ODS Eurofer, меняющихся незначительно после облучения с ростом дозы, обеспечена их крупным

размером относительно других сталей (~ 6 нм) в исходном состоянии и химически более прочным типом оксидов Y-O.

Показано, что независимо от исходной дисперсности наноструктуры, при максимальной исследованной дозе 30 сна, характеристики оксидов и кластеров для всех ДУО сталей имеют близкие значения: ~ 4 нм с плотностью ~ 10^{22} $м^{-3}$ и 3 нм с плотностью ~ 10^{23} $м^{-3}$, соответственно. Достижение таких динамически равновесных параметров, обусловлено обменом атомами между оксидами и кластерами при облучении. Показано, что наноструктура стали ODS Eurofer, которая по своим исходным характеристикиам наиболее приближена к этим значениям, более стабильна в области исследованных доз, чем наноструктура сталей ODS 10Cr и ODS KP3, имеющих на порядок более высокую дисперсность оксидов (~ 10^{23} $м^{-3}$) в исходном состоянии.

Оценки вкладов оксидных включений и кластеров на основе DBH модели демонстрируют, что упрочняющий вклад от основных барьеров (оксидных частиц и кластеров) ДУО сталей не возрастает под облучением. Полученные результаты указывают на то, что исследованные ДУО стали достаточно стабильны при температуре 350°C в диапазоне доз до 30 сна.

Полученные результаты указывают, что высокодсперсные ДУО стали обладают не только высокой жаропрочностью, но низкой склонностью к низкотемпературному радиационному упрочнению и охрупчиванию.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРУ СТАЛЕЙ ЭП450 ДУО И ЭП823 ДУО

В данной главе исследованы наномасштабные механизмы перестройки наноструктуры среднедисперсных ДУО сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после ускоренных испытаний в широком интервале доз (30 – 100 сна) и температур (350 – 500°C). Произведено сравнение перестройки наноструктур ДУО сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО с высокодисперсными сталями ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения до дозы 30 сна при 350°C с целью выявления различий в перестройки микро и наноструктурных особенностей, обуславливающих низкотемпературное радиационное охрупчивание.

5.1 Результаты ПЭМ исследования сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 100 сна при температурах 350 – 500°C

Исследования исходного состояния микроструктуры сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО методом ПЭМ показали, что ключевым отличием этих сталей является достаточная низкая плотность оксидных включений по сравнению с высокодисперсными сталями. Отличие между сталями ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО обусловлено деталями пространственного распределения мелких оксидов: сталь ЭП450 ДУО упрочнена оксидными частицами меньшего размера и с более высокой объемной плотностью, чем оксиды в стали ЭП823 ДУО.

Отметим, что в микроструктуре стали ЭП450 ДУО, облученной до доз 30, 60 и 100 сна при 450 и 500°C, помимо оксидных частиц наблюдается формирование наноразмерных предвыделений - кластеров (Рисунок 5.1в) с размерами менее 5 нм и низким контрастом, что делает их количественный анализ методом ПЭМ невозможным. Плотность данных объектов увеличивается с ростом температуры облучения. Вероятно, данные объекты

являются результатом распада твердого раствора по Cr. Их детальный анализ будет выполнен далее методами АЗТ.

На рисунке 5.2 представлены изображения оксидных частиц в стали ЭП823 ДУО после облучения до дозы 60 сна при температурах 350 и 500°С. После облучения у больших оксидов (> 10 нм) наблюдаются признаки аморфизации (контрастные светлые области в виде отдельных точек внутри оксидных частиц), см. рисунки 5.2б и 5.2в. Помимо этого, вокруг крупных оксидов формируется большое число наноразмерых (< 3 нм) объектов с высокой плотностью. Количественное описание данных объектов методами ПЭМ затруднительно в силу их слабого контраста и мелкого размера, однако он более выражен при дозе 60 сна, чем при 30 сна. Данный эффект обусловлен перераспределением химических элементов между оксидами и матрицей материала в результате облучения, и этот эффект не имеет корреляции с температурой.

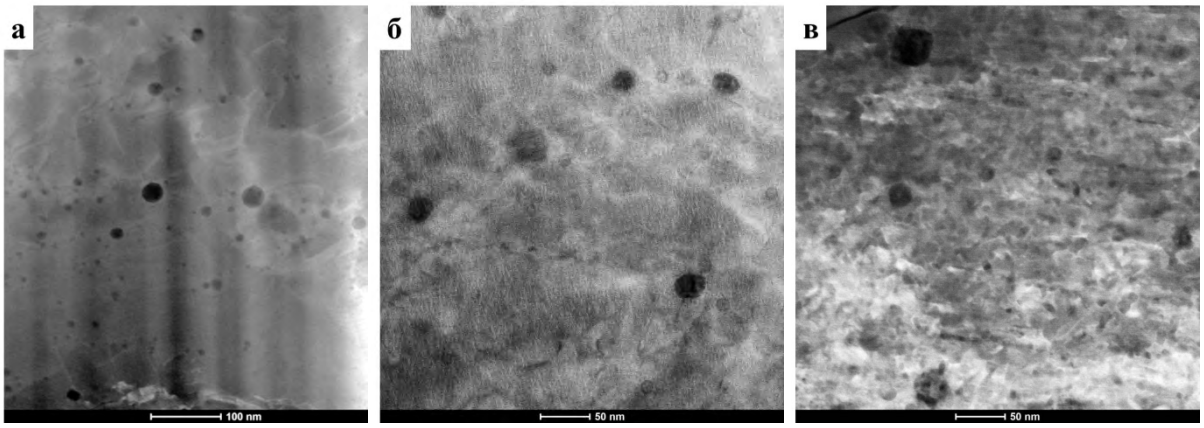


Рисунок 5.1 – Характерное HAADF изображение оксидных частиц в стали ЭП450 ДУО: в исходном состоянии (а), после облучения до дозы 60 сна при 350 °С (б) и 500 °С (в)

В стали ЭП450 ДУО при температуре 500°С с ростом дозы до 60 и 100 сна увеличивается доля мелких оксидов (менее 10 нм) на ~ 5 % и ~ 15 % (Рисунок 5.3а), соответственно. При этом при меньших температурах 350 °С и

400 °C наоборот увеличивается доля оксидов более крупных размеров (>10 нм). После облучения до 60 сна при 450°C это увеличение незначительно.

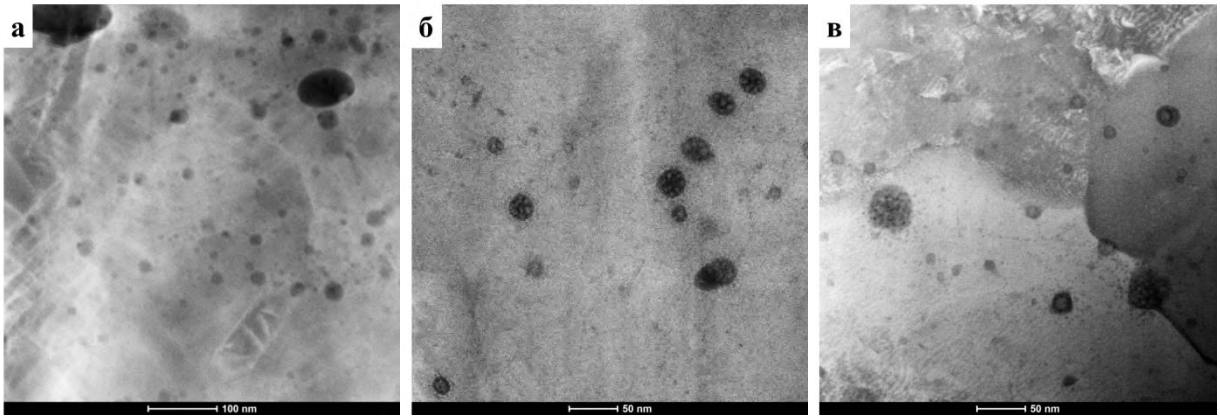


Рисунок 5.2 – Характерное HAADF изображение оксидных частиц в стали ЭП823 ДУО: в исходном состоянии (а), после облучения до дозы 60 сна при 350 °C (б) и 500 °C (в)

В стали ЭП823 ДУО после облучения до доз 60 и 100 сна крупные оксидные частицы (с размером более 10 нм) растворяются, и происходит формирование новой фракции мелких оксидов (менее 10 нм). При этом высокие температуры усиливают данный эффект. Так, при 500°C доля оксидов с размером менее 10 нм увеличивается на ~ 55 % по сравнению с исходным состоянием (Рисунок 5.3б).

На рисунках 5.4 и 5.5 изображены зависимости объемной плотности и среднего размера оксидов от температуры облучения в исследуемых ДУО сталях, облученных до доз 30, 60 и 100 сна.

Прослеживается зависимость уменьшения среднего размера оксидных частиц с увеличением дозы облучения как для ЭП450 ДУО, так и для ЭП823 ДУО. Однако для стали ЭП450 ДУО этот эффект проявлен только при высоких температурах облучения 450 и 500 °C, а для ЭП823 ДУО эта тенденция наблюдается для всех температур, и эффект усиливается при высоких температурах. При этом каких-либо либо явных температурных

зависимостей среднего размера оксидов при разных дозах облучения не обнаружено ни для одной из сталей (Рисунок 5.4).

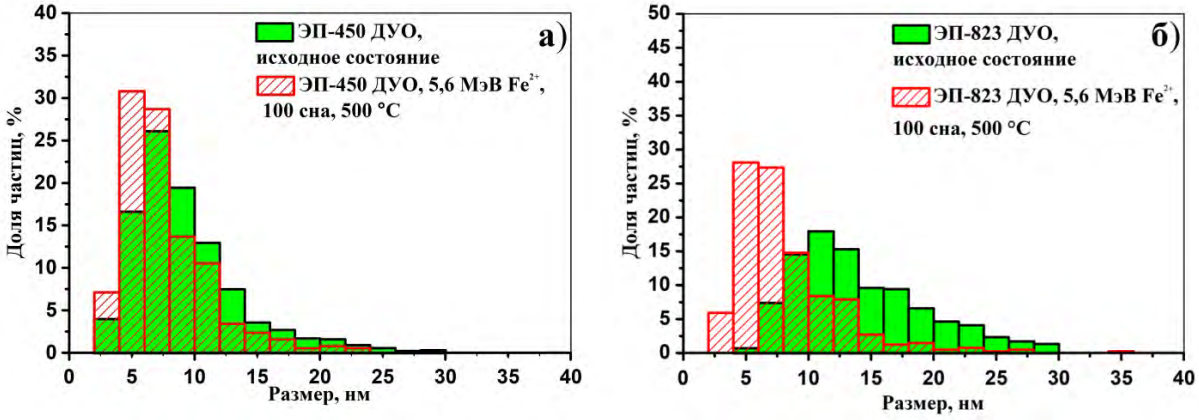


Рисунок 5.3 – Гистограммы распределения оксидных частиц по размерам в стали ЭП450 ДУО (а) и ЭП823 ДУО (б) в исходном состоянии и после облучения до дозы 100 сна при 500 °C

Разница в перестройке оксидов в этих сталях прослеживается при анализе их объемных плотностей после облучения. Для оксидов стали ЭП450 ДУО не обнаружено явной дозовой зависимости их количества при разных температурах облучения. Существенного влияния температуры облучения на объемную плотность также не обнаружено, за исключением температуры 400°C, при которой для всех доз (30, 60 и 100 сна) наблюдается снижение объемной плотности в 1.5 раза по сравнению с исходным состоянием (с ~ 3×10^{21} м$^{-3}$ до ~ 2×10^{21} м$^{-3}$). При этом для остальных температур (350, 450 и 500 °C) объемная плотность сохраняется на уровне исходного состояния (~ 4×10^{21} м$^{-3}$) (Рисунок 5.5).

Объемная плотность оксидов в ЭП823 ДУО изменяется в значительно большей степени, чем в ЭП450 ДУО. Во-первых, при дозе 30 сна наблюдается снижение количества оксидов по сравнению с исходным состоянием (~ 2×10^{21} м$^{-3}$). Наименьшая плотность оксидов после облучения до 30 сна наблюдается при температурах 350 и 400 °C (~ 1×10^{21} м$^{-3}$). При дозе 60 сна количество оксидных частиц резко возрастает по сравнению с дозой 30 сна в

широких пределах ~2-6×10^{21} м$^{-3}$, при этом каких-либо температурных корреляций не прослеживается. Увеличение объемной плотности оксидов до ~6×10^{21} м$^{-3}$ при дальнейшем облучении до 100 сна наблюдается только при температуре 350°С. При увеличении температуры до 500 °С объемная плотность постепенно снижается до ~3×10^{21} м$^{-3}$ (см. рисунок 5.5).

Таким образом, меньшие по размеру оксиды (~10 нм) в стали ЭП-450 ДУО более стабильны, чем более крупные в стали ЭП823 ДУО.

Помимо перестройки оксидных частиц в процессе облучения в обеих сталях наблюдается достаточно интенсивное образование дислокационных петель – радиационного дефекта, характерного для обычных ферритно-мартенситных сталей. На рисунках 5.6 и 5.7 представлены характерные СПЭМ изображения дислокационных петель для обеих сталей после облучения до 60 сна при температурах 350 и 500 °С.

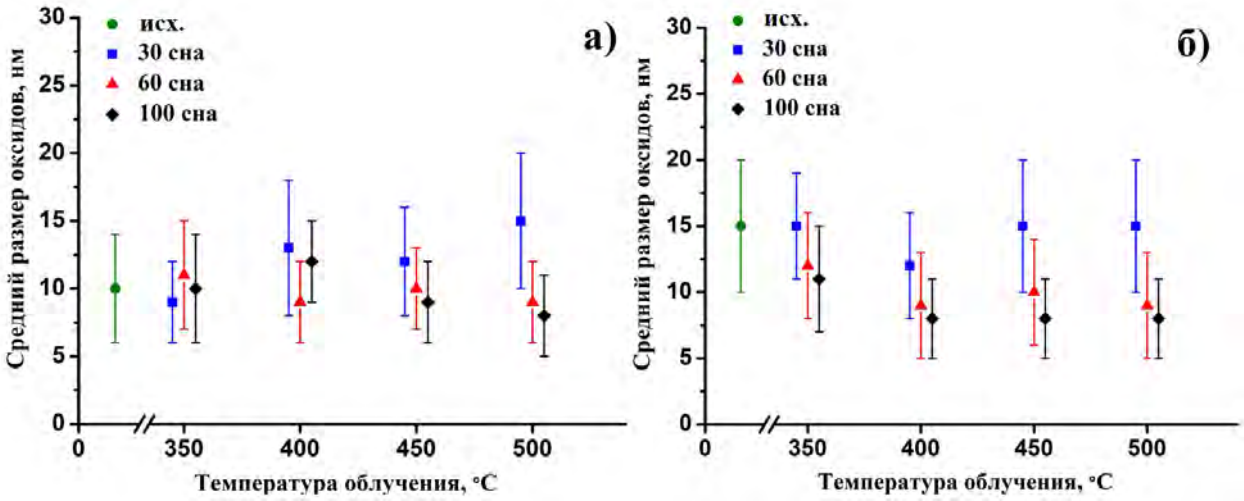


Рисунок 5.4 – Средний размер оксидных частиц для различных температур облучения до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна в среднедисперсных сталях ЭП-450 ДУО (а) и ЭП-823 ДУО (б)

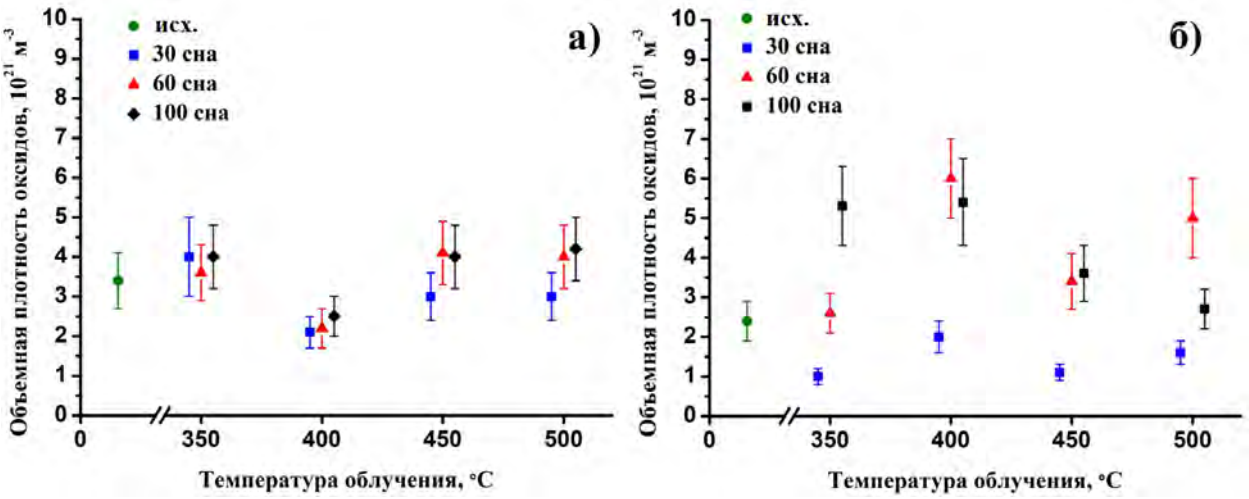


Рисунок 5.5 – Объемная плотность оксидных частиц для различных температур облучения до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна в среднедисперсных сталях ЭП-450 ДУО (а) и ЭП-823 ДУО (б)

Большинство петель лежит в плоскостях (100) и (111), основная часть – в плоскостях (100). Число петель в плоскости (112) пренебрежимо мало. Зависимость среднего размера и объемной плотности дислокационных петель от температуры облучения при разных дозах представлена на рисунках 5.8 – 5.9.

Для обеих сталей прослеживается тенденция увеличения среднего размера петель с ростом температуры облучения. Наиболее ярко этот эффект выражен при дозах 30 и 60 сна для обеих сталей. Средний размер петель не превышает 10 нм при разных дозах при 350°С, и возрастает до 2-х раз до ~ 20 нм при 500°С (Рисунок 5.8) для обеих сталей. Общие тенденции обнаруживаются и при анализе объемных плотностей дислокационных петель под облучением. При температурах 350, 400 и 500°С объемные плотности петель для обеих сталей составляют ~2×10^{22} м$^{-3}$ и снижаются до ~1×10^{22} м$^{-3}$ при температуре 500°С. Дозовые зависимости не выявлены.

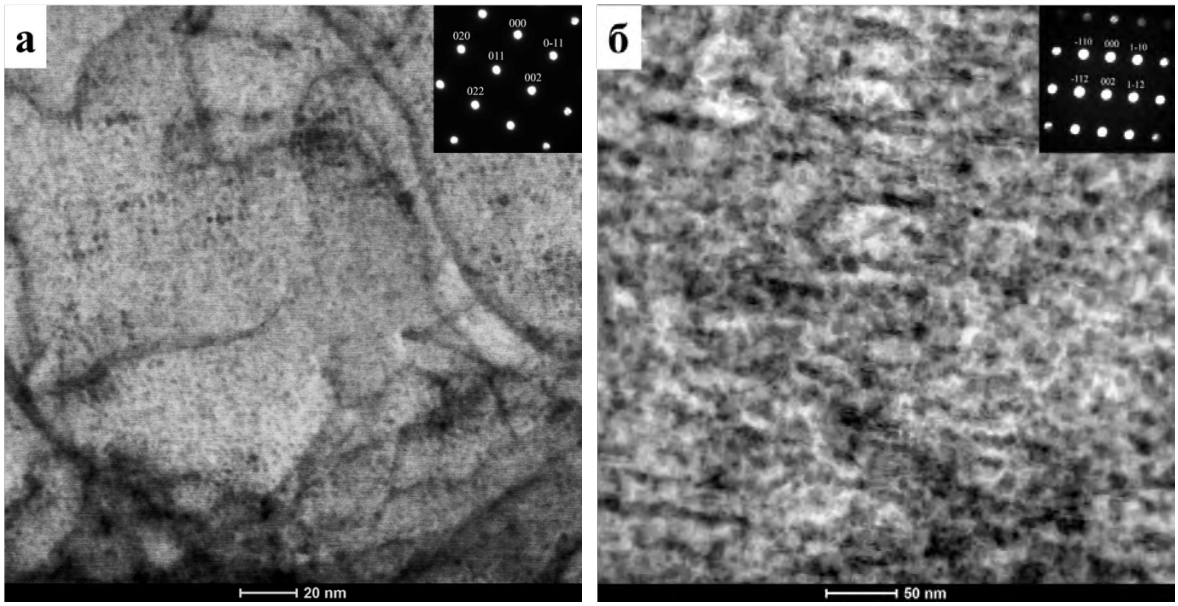


Рисунок 5.6 – СПЭМ изображения дислокационных петель в стали ЭП450 ДУО после облучения до дозы 60 сна при температурах 350 °С (а) и 500 °С (б). Представлены дифракционные картины от исследуемых зерен с ориентацией к падающему пучку: а) [100] и б) [110]

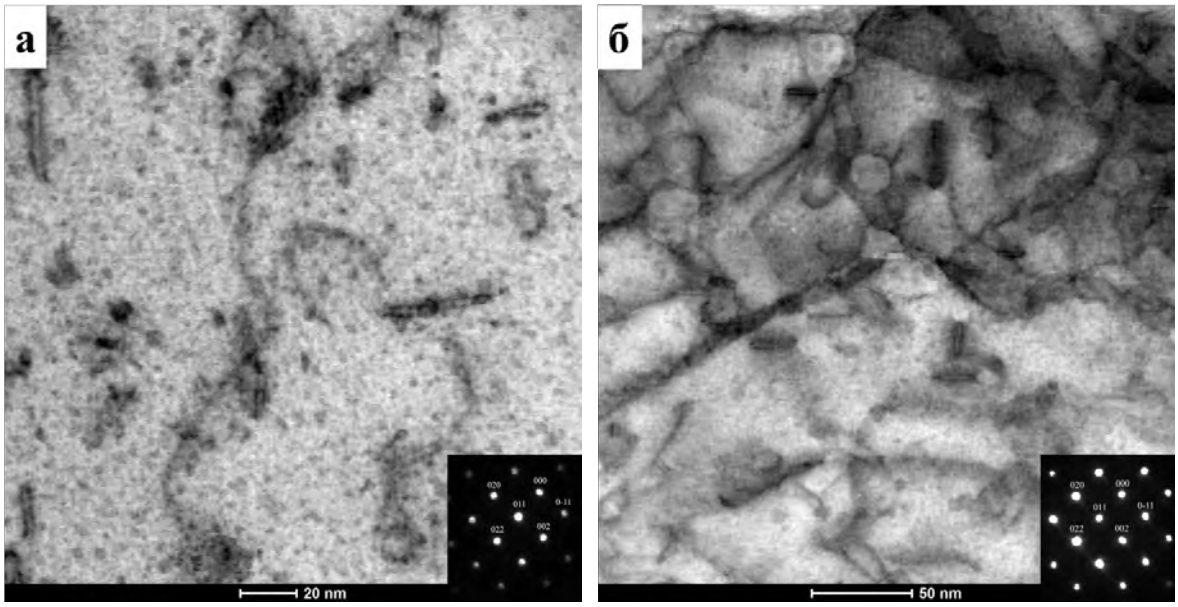


Рисунок 5.7 – СПЭМ изображения дислокационных петель в стали ЭП823 ДУО после облучения до дозы 60 сна при температурах 350 °С (а) и 500 °С (б). Представлены дифракционные картины от исследуемых зерен с ориентацией к падающему пучку [100]

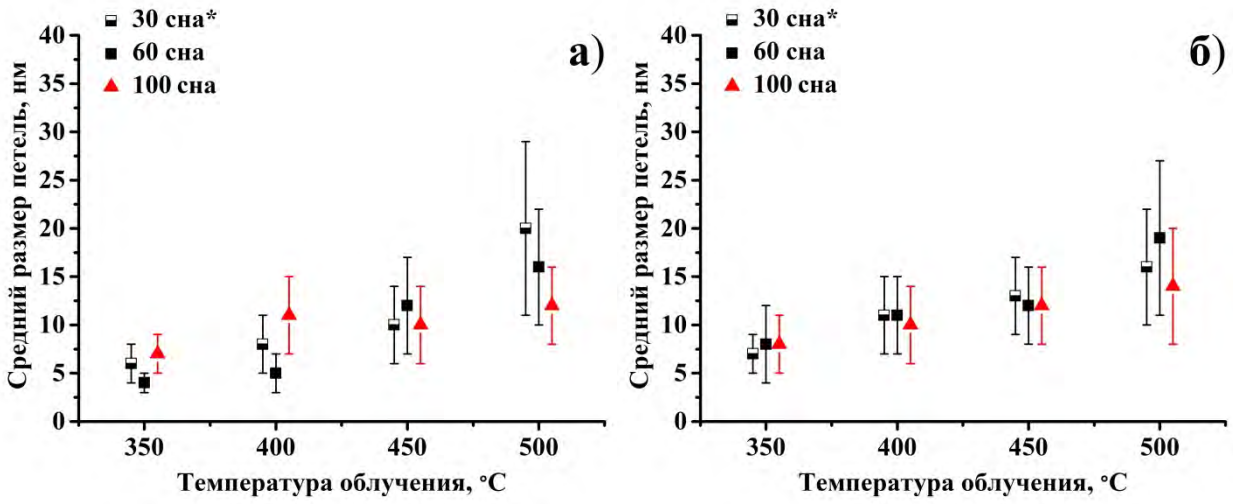


Рисунок 5.8 – Средний размер дислокационных петель для различных температур облучения до доз 30*, 60 и 100 сна в среднедисперсных сталях ЭП450 ДУО (а) и ЭП823 ДУО (б). *Доза 30 сна достигнута на глубине 0.5 мкм в образцах сталей, облученных до 60 сна

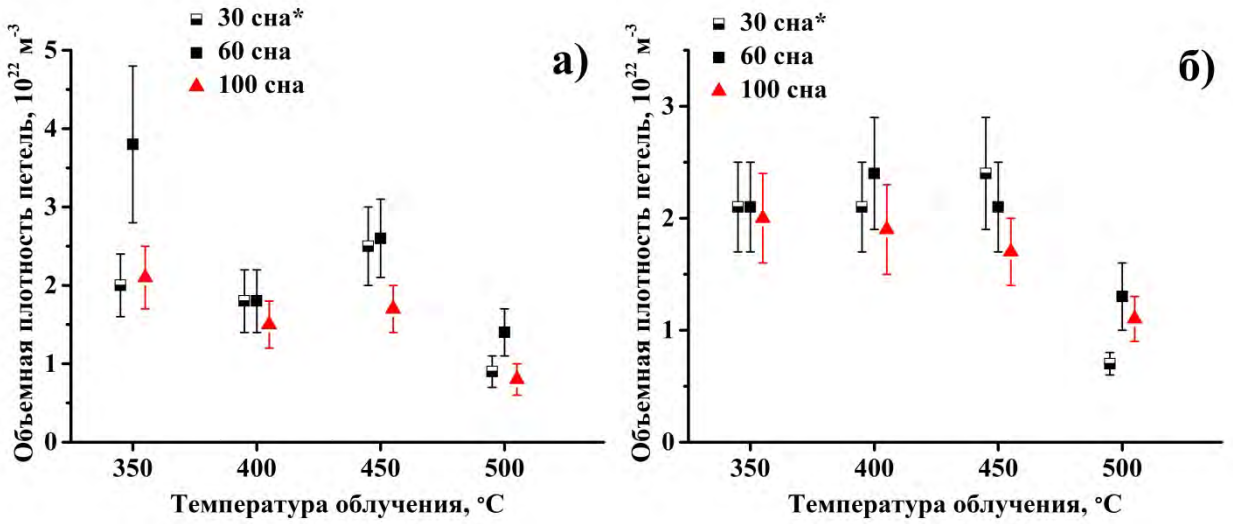


Рисунок 5.9 – Объемная плотность дислокационных петель для различных температур облучения до повреждающих доз 30*, 60 и 100 сна в среднедисперсных сталях ЭП450 ДУО (а) и ЭП823 ДУО (б). *Доза 30 сна достигнута на глубине 0.5 мкм в образцах сталей, облученных до 60 сна

Для исследования локального химического состава образцов сталей для дозы 60 сна была применена энергодисперсионная рентгеновская

спектроскопия (EDX). На рисунках 5.10 и 5.11 представлены ПРЭМ изображения сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО и соответствующие выбранным областям карты химических элементов. В обеих сталях при температурах 400, 450 и 500 °C образуются предвыделения, обогащенные по Cr. Наиболее интенсивное образование предвыделений Cr происходит при высоких температурах 450 и 500°C.

Помимо неоднородностей по Cr в сталях обнаружены неоднородности твердого раствора по Ni. Данный эффект наиболее выражен для стали ЭП823 ДУО при высоких температурах (Рисунок 5.10).

Во всех исследуемых образцах обнаружены частицы, обогащённые по Y, Ti, и O, также частицы, обогащенные по Al (предположительно Al_2O_3). В стали ЭП450 ДУО присутствуют частицы, обогащенные по Nb и Ti (Рисунок 5.13).

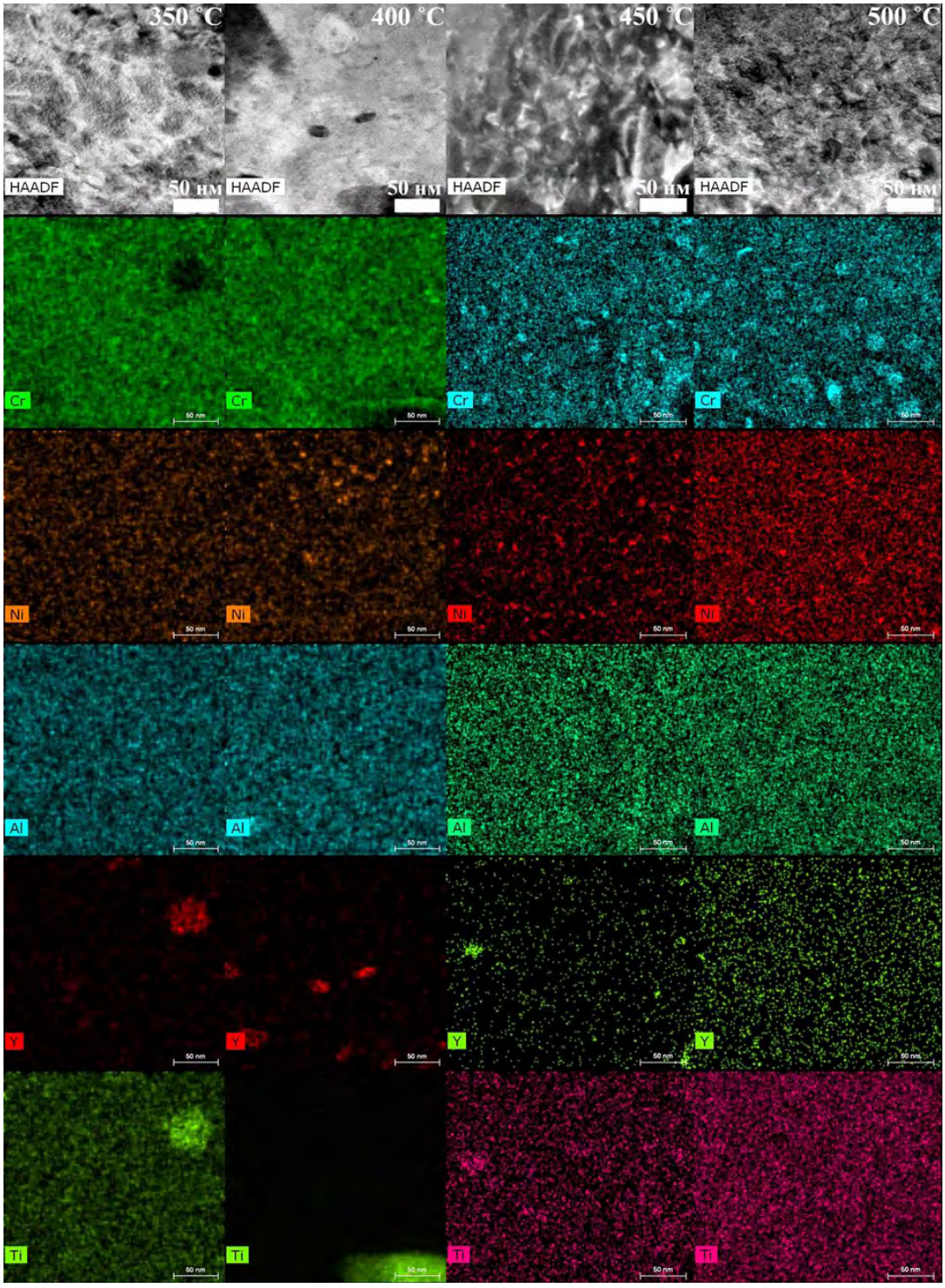


Рисунок 5.10 – Светлопольные ПРЭМ изображения и соответствующие им EDX-карты химических элементов стали ЭП-823 ДУО, облученной до 60 сна при 350, 400, 450 и 500 °C

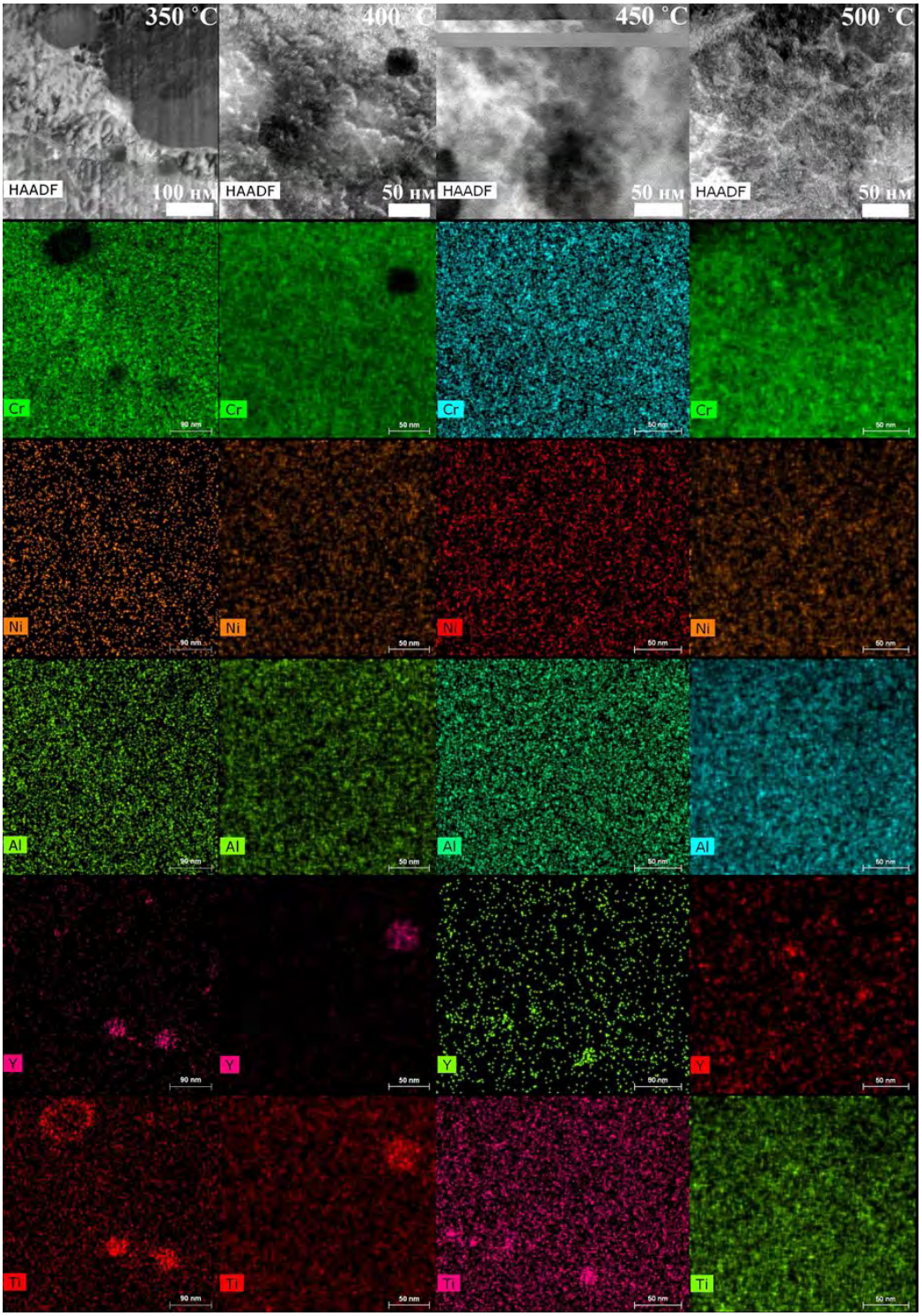


Рисунок 5.11 – Светлопольные ПРЭМ изображения и соответствующие EDX-карты химических элементов стали ЭП450 ДУО, облученной до 60 сна при 350, 400, 450 и 500 °C

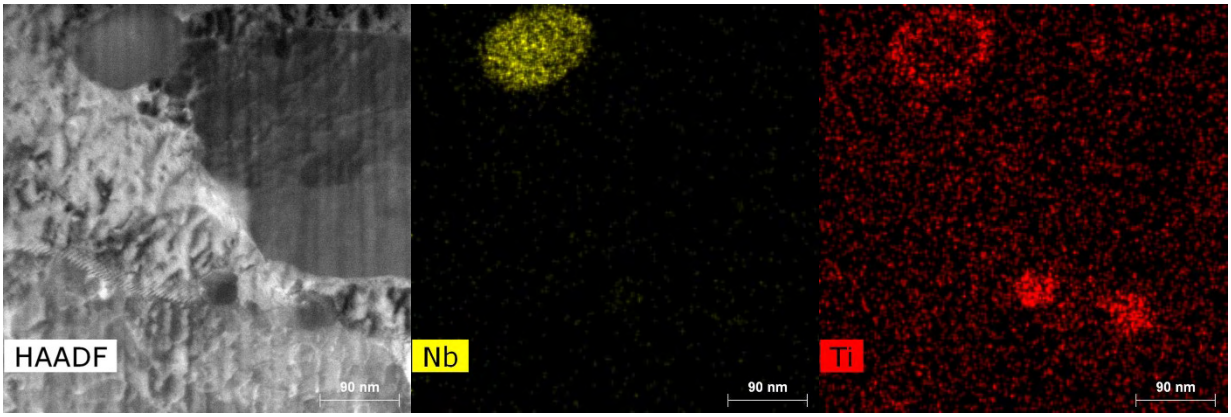


Рисунок 5.12 – Светлопольное ПРЭМ изображение и EDX-карты Nb и Ti стали ЭП-823 ДУО, облученной до 60 сна при 350 °C

5.2 Результаты АЗТ исследования сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe в диапазоне доз до 100 сна при температурах 350 – 500°C

В исходном состоянии стали ЭП450 ДУО было обнаружено на 2 порядка больше кластеров типа Y-Ti-Cr-O (~ 10^{23} м$^{-3}$), чем в стали ЭП823 ДУО. После облучения наблюдается их перестройка, и некоторые другие эффекты. На рисунке 5.13 представлен пример атомной карты стали ЭП450 ДУО после облучения. Кластеры с размером от 2 до 5 нм обнаружены в большом количестве ~ 10^{23} м$^{-3}$ практически во всех облученных состояниях (Рисунки 5.14 и 5.15).

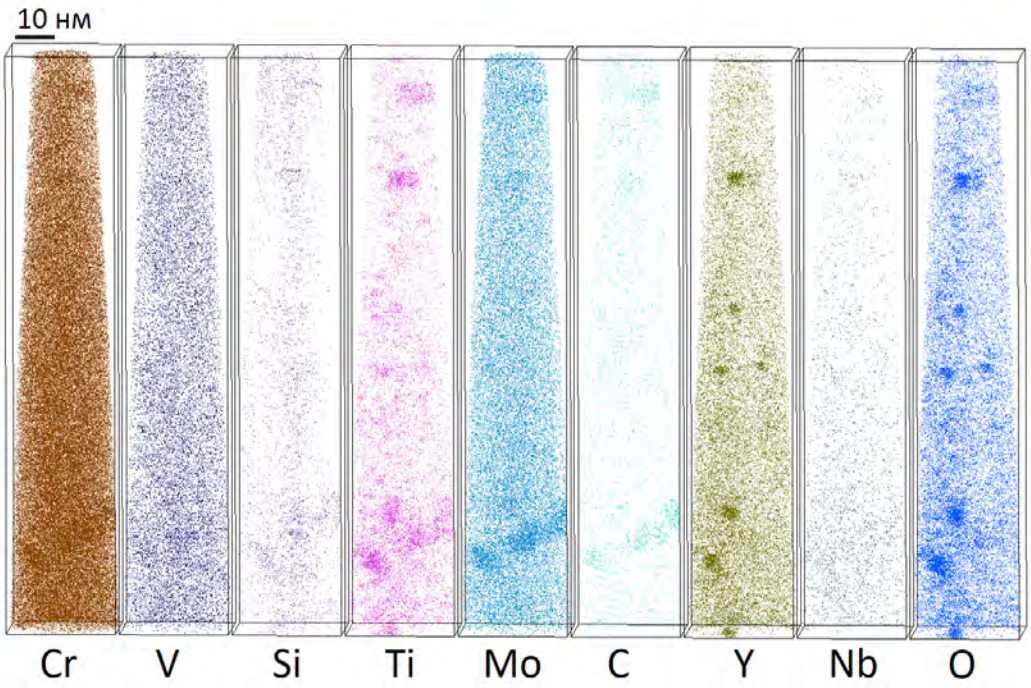


Рисунок 5.13 – Атомные карты одного из объемов стали ЭП450 ДУО, облученной до 60 сна при 400 °С.

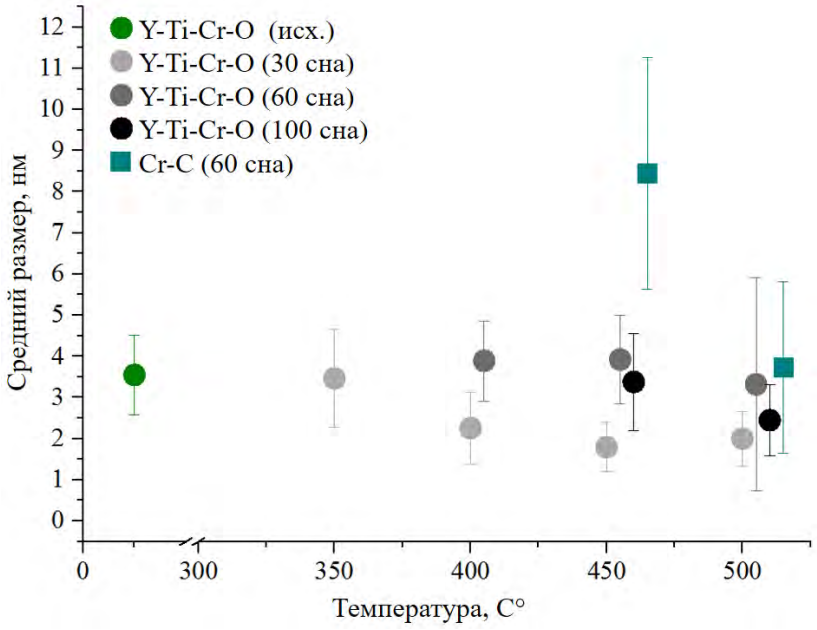


Рисунок 5.14 – Средний размер кластеров типа Y-Ti-Cr-O и Cr-C в стали ЭП450 ДУО для различных температур облучения до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна

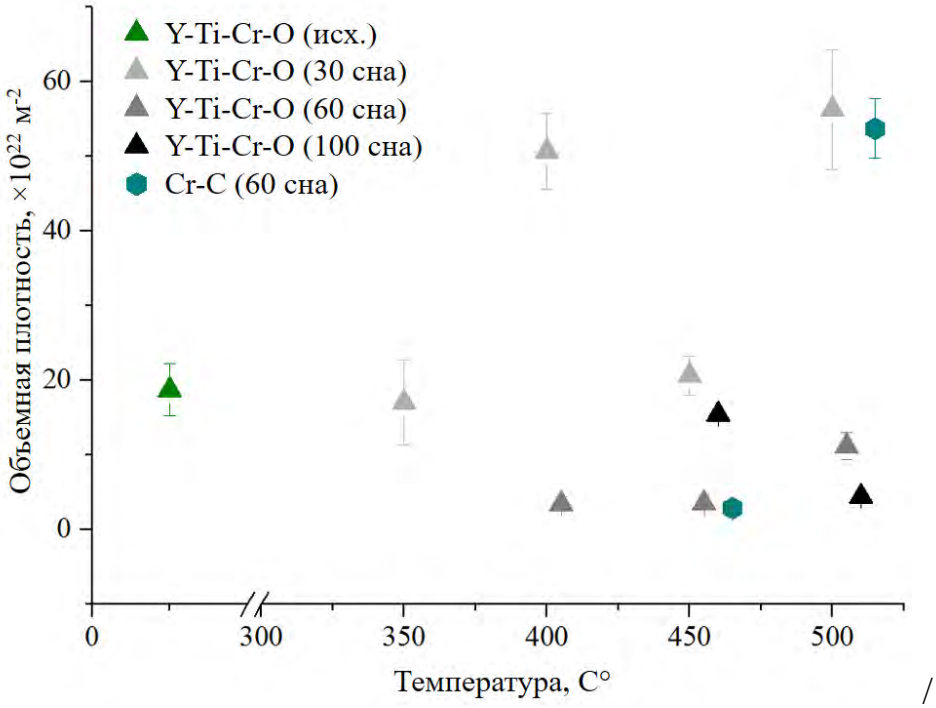


Рисунок 5.15 – Объёмная плотность кластеров типа Y-Ti-Cr-O и Cr-C в стали ЭП450 ДУО для различных температур облучения до доз 30, 60 и 100 сна

Из рисунка 5.14 видно, что кластеры Y-Ti-Cr-O имеют достаточно стабильный средний размер, который не имеет явных корреляций как с дозой, так и с температурой облучения. Во всех состояниях ЭП450 ДУО они находятся в пределах от 2 до 4 нм. Однако их число от состояния к состоянию меняется в широких пределах от 10^{22} - 10^{23} м$^{-3}$, что может быть связано с неоднородностью самого материала и локальностью метода. Однако в среднем при 30 сна значения объемной плотности выше, чем для других доз облучения для соответствующих температур.

При высоких дозах облучения (100 сна) в стали ЭП450 ДУО кластеры детектируются методом АЗТ только при повышенных температурах 450 и 500°С, что вероятно связано с тем, что при более низких температурах, когда диффузионные процессы подавлены, они растворяются вследствие баллистического характера облучения. Также в пользу этого предположения указывает тот факт, что при 60 и 100 сна количество кластеров ниже, чем при 30 сна. Стоит отметить, что максимальное число кластеров ~ 6×10^{23} м$^{-3}$

обнаружено именно при 30 сна при 500°С, когда диффузионные процессы, которые могут способствовать образованию новых включений, преобладают над эффектом растворения вследствие облучения.

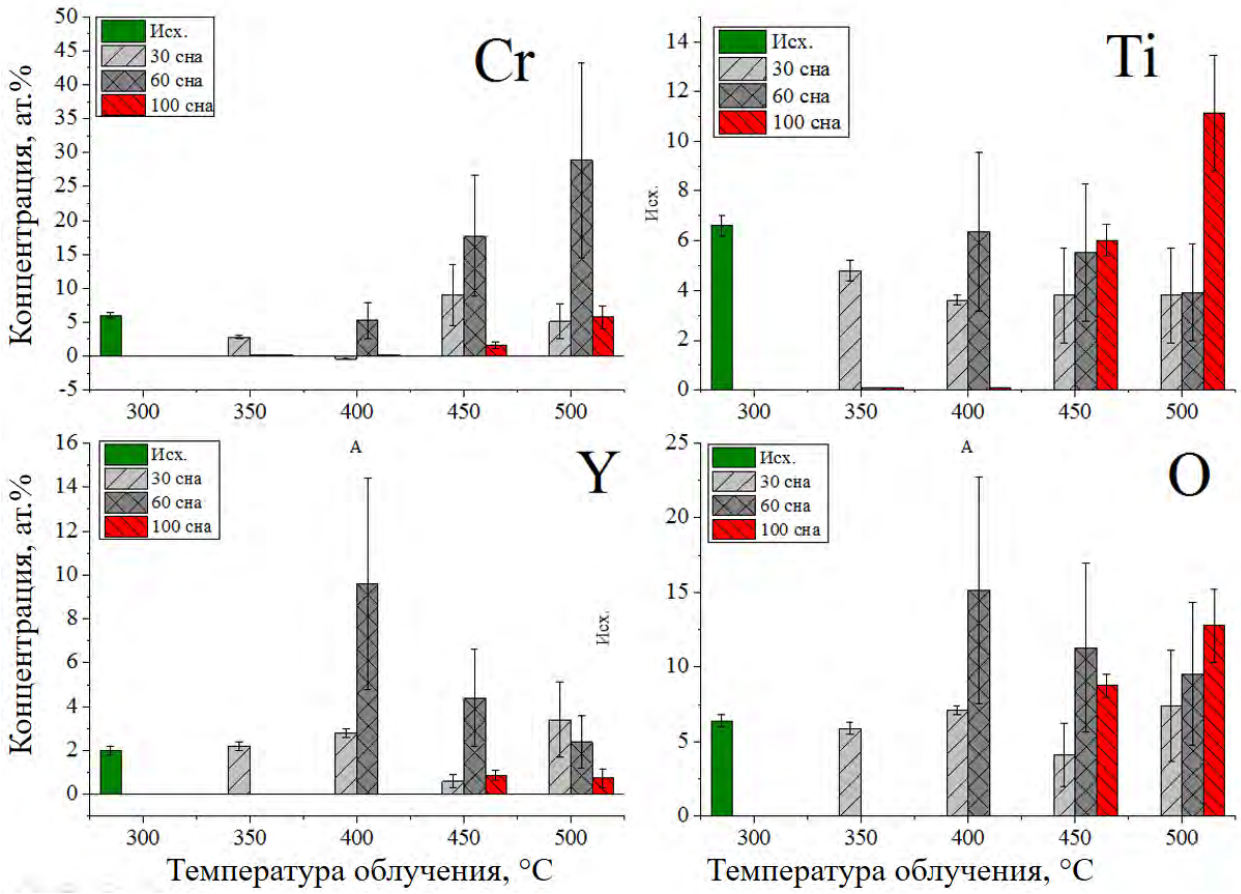


Рисунок 5.16 – Обогащение кластеров типа Y-Ti-Cr-O относительно матрицы в стали ЭП450 ДУО при разных температурах облучения до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна

На рисунке 5.16 представлена гистограмма обогащения кластеров относительно матрицы по основным химическим элементам в стали ЭП450 ДУО. Наиболее заметные изменения состава кластеров происходят при высоких дозах облучения 60 и 100 сна. Возрастает обогащение по Cr при дозе 60 сна, и оно увеличивается в разы с ростом температуры до 25% по сравнению с обогащением в исходном состоянии и после облучения до 30 сна, при котором оно составляло 5-10 ат.%. Данный результат соответствует

результатам энергодисперсионной спектроскопии, которая обнаружила признаки распада твердого раствора по Cr для этой дозы при высоких температурах. При этом рост обогащения кластеров по Cr сопровождается снижением содержания Y, Ti и O в них.

После облучения до дозы 100 сна кластеры были обнаружены при температурах 450 и 500 °C. Они преимущественно состоят из Ti и O, обогащение по Y в разы ниже (~1 ат. %), чем для доз 30 и 60 сна – 3 - 4 ат. % при 500 °C. При этом обогащение кластеров в большей степени, чем при других дозах, близко к значениям в исходном состоянии.

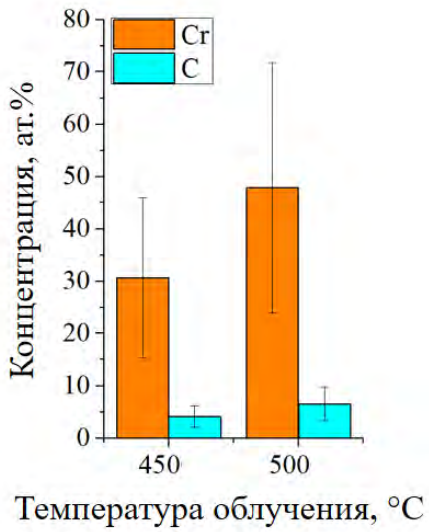


Рисунок 5.17 – Обогащение кластеров типа Cr-C относительно матрицы в стали ЭП450 ДУО после облучения до повреждающей дозы 60 сна при различных температурах

После облучения стали ЭП450 ДУО до дозы 60 сна при температурах 450 и 500 °C была обнаружена отдельная фракция кластеров, имеющих преимущественное обогащение по Cr и C. Вероятно, именно этот тип частиц наблюдался методом EDX при высоких температурах облучения. Обогащение по Cr составляет 30-50 ат.%, по углероду ~5 ат.%, и степень обогащения возрастает с температурой (см. рисунок 5.17). Кластеры имеют средний размер

до 8 нм, при этом их число возрастает на порядок с 10^{22} м$^{-3}$ до 10^{23} м$^{-3}$ с ростом температуры облучения (см. рисунок 5.14 и 5.15).

Совершенно иным образом происходит перестройка наноструктуры стали ЭП823 ДУО. В процессе облучение происходит интенсивное образование радиационно-индуцированных Ni-Mn-Si кластеров (предвыделения G – фазы). Они обнаружены практически во всех исследованных состояниях, и имеют средний размер 2 - 6 нм и высокую объемную плотность от 10^{22} м$^{-3}$ до 10^{23} м$^{-3}$ (Рисунки 5.18 и 5.20).

На рисунке 5.19 представлена зависимость среднего размера и объемной плотности кластеров Ni-Mn-Si от температуры при разных дозах облучения.

При низких температурах облучения 350 и 400 °С наибольшее число кластеров (~ 4×10^{23} м$^{-3}$) обнаружено при низкой дозе облучения в 30 сна. Для более высокой дозы 60 сна кластеров меньше (~ 2×10^{23} м$^{-3}$), и при 100 сна радиационно-индуцированные кластеры не были задетектированы. Максимальная объемная плотность (~ 5×10^{23} м$^{-3}$) предвыделений G-фазы наблюдается при температуре 450 °С для доз 60 сна и 100 сна. При температурах 350 и 400 °С это значение в несколько раз ниже (~ 1×10^{23} м$^{-3}$). При этом для всех доз облучения при температуре 500 °С объемные плотности Ni-Mn-Si кластеров имеют минимальные значения ~10^{22} м$^{-3}$, что указывает на их нестабильность при высоких температурах. Наиболее отчетливо данный эффект наблюдается для дозы 30 сна, когда влияние баллистического растворения ниже, чем при более высоких дозах облучения. При 350 и 400 °С объемная плотность кластеров достаточно стабильна и составляет (~ 4×10^{23} м^{3}), а при повышении температуры начинает снижаться до ~ 3×10^{23} м$^{-3}$ при 450 °С, и до минимальных значений ~10^{22} м$^{-3}$ при 500 °С.

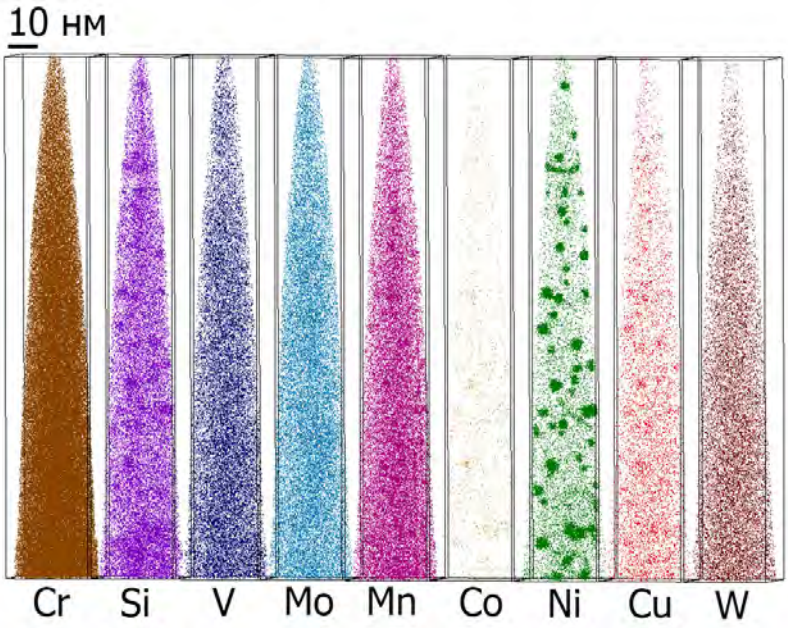


Рисунок 5.18 – Атомные карты стали ЭП823 ДУО после облучения до дозы 60 сна при температуре 350 °С

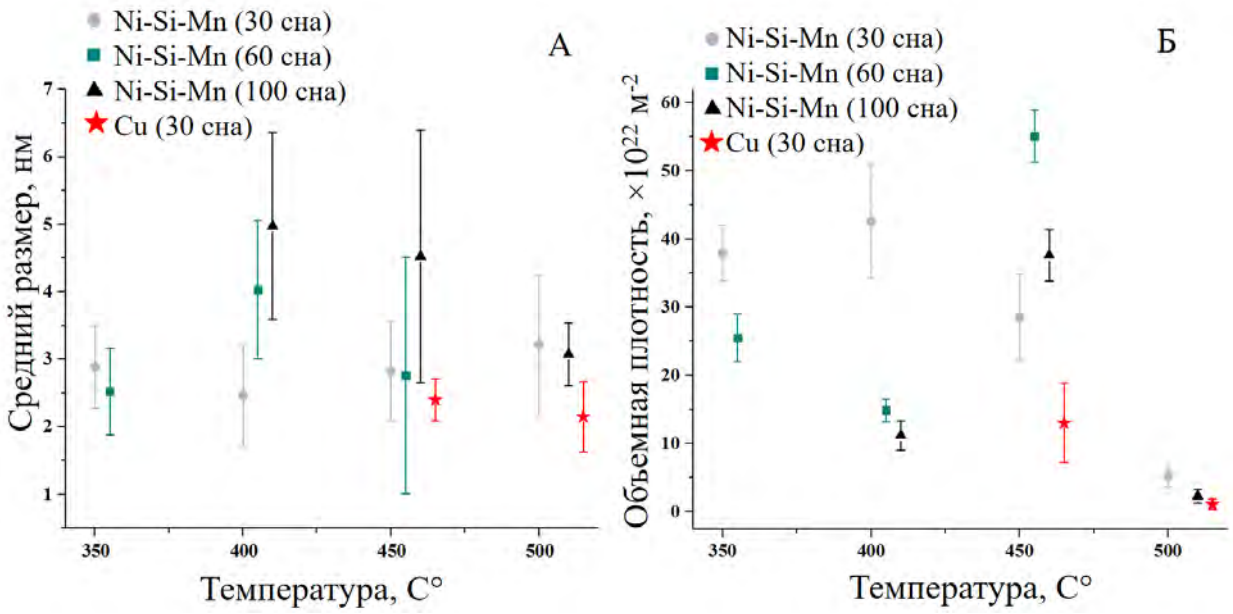


Рисунок 5.19 – Средний размер и объемная плотность кластеров Ni-Mn-Si и кластеров Cu в стали ЭП823 ДУО при различных температурах облучения до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна

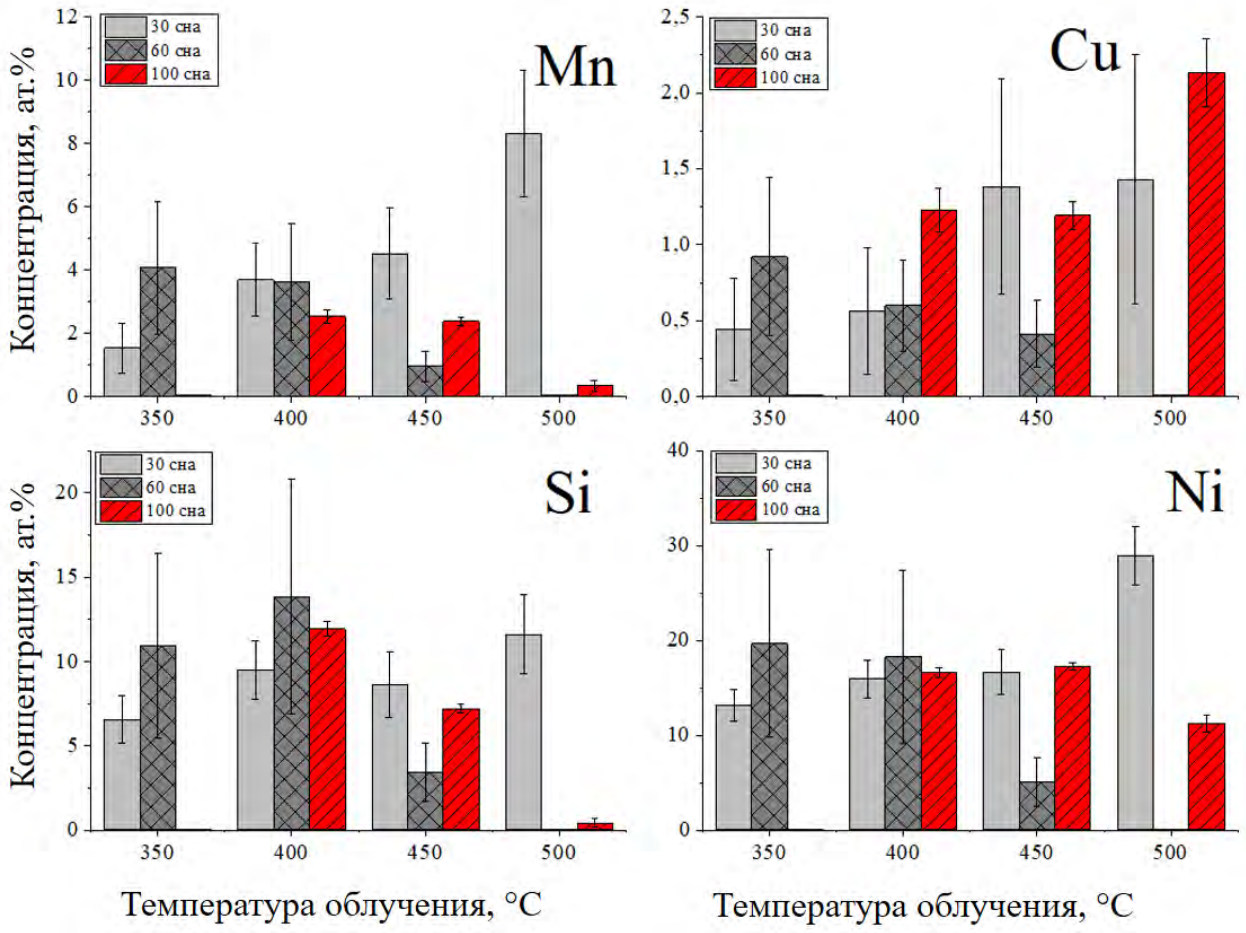


Рисунок 5.20 – Обогащение Ni-Mn-Si кластеров относительно матрицы в стали ЭП823 ДУО при различных температурах облучения до доз 30, 60 и 100 сна

На рисунке 5.20 представлены гистограммы обогащения радиационно-индуцированных кластеров в стали ЭП823 ДУО в зависимости от температуры при разных дозах облучения. В среднем Ni-Mn-Si кластеры имеют обогащение по Ni ~ 20%, по Si ~ 10% и по Mn ~5 %, и эти значения несколько меняются от дозы к дозе, однако в большинстве случаев данное обогащение стабильно. Каких-либо явных корреляций с дозой и температурой облучения не выявлено. Обнаруженные радиационно-индуцированные кластеры обогащены не только по Ni, Mn и Si, но и по Cu до 2 ат. %.

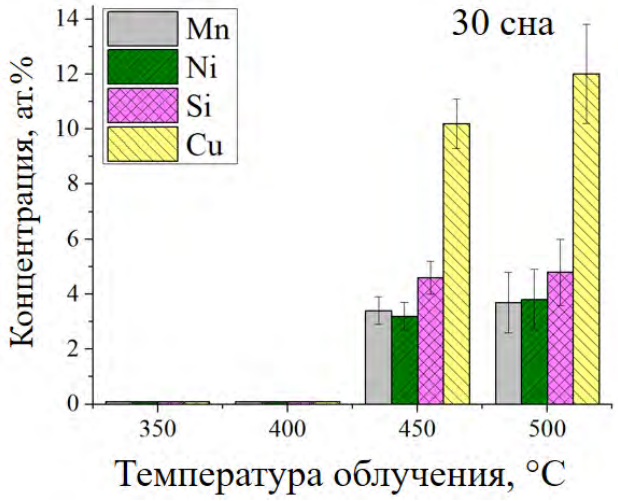


Рисунок 5.21 – Обогащение кластеров Cu относительно матрицы в стали ЭП823 ДУО при различных температурах облучения до дозы 30

В наноструктуре стали ЭП823 ДУО наряду с образованием Ni-Si-Mn кластеров (предвыделений G-фазы) образуются радиационно-индуцированные кластеры других типов. После облучения до дозы 30 сна при температурах 450 и 500 °C встречаются кластеры, обогащенные по Cu (см. рисунок 5.21) со средним размером ~ 2 нм. Обогащение по Cu составляло ~ 10 нм, при этом они также обогащены до ~ 5 ат. % по Ni, Si и Mn. Эти кластеры, также как и кластеры типа Ni-Mn-Si, неустойчивы к повышению температуры облучения: при 450°C их объемная плотность составляет ~ 10^{22} м$^{-3}$, а при 500°C на порядок ниже. Стоит отметить, что охрупчивание корпусных материалов реакторов ВВЭР-440 связывают с медью, поскольку даже небольшое ее содержание может приводить к формированию меднообогащенных радиационно-индуцированных кластеров [235, 236].

Также при дозе 100 сна, подтверждая данные EDX-анализа о распаде твердого раствора по Cr, обнаружены кластеры типа Cr-C (см. рисунок 5.22). Их средний размер растет с ростом температуры с 5 нм при 400°C до 10 нм при 500 °C при одновременном снижении объемной плотности с ~ 10^{23} м$^{-3}$ до ~ 10^{22} м$^{-3}$. На рисунке 5.23 представлен состав Cr-C кластеров и они имеют

обогащение по Cr от 15 ат. % до 30 ат. % и по C ~ 10 ат. %. Как и медные кластеры, они имеют незначительно обогащение (1 - 3 ат. %) по Ni, Si и Mn.

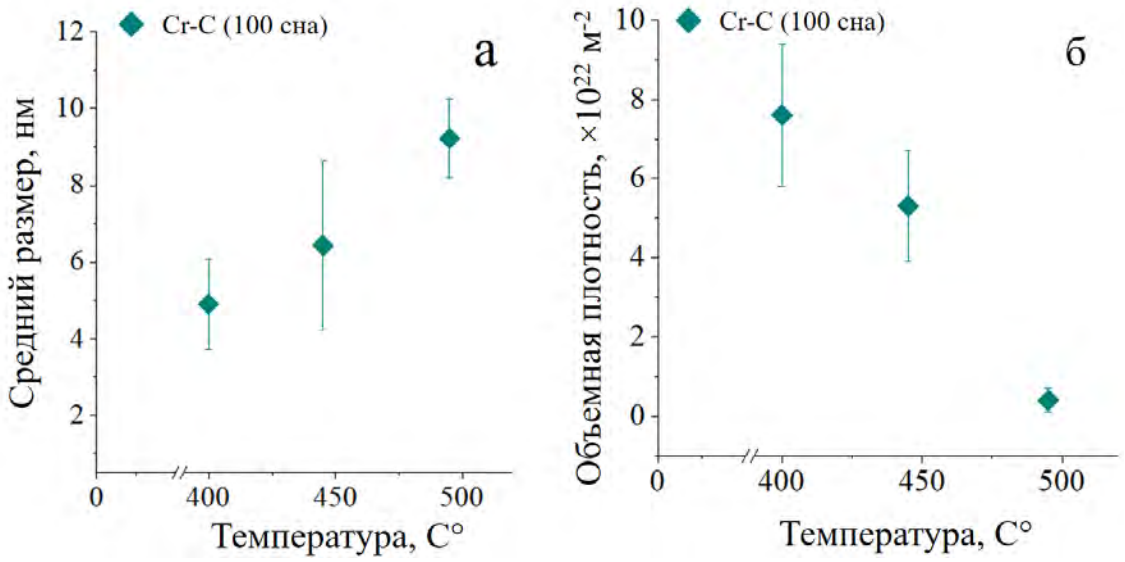


Рисунок 5.22 – Средний размер и объемная плотность кластеров Y-Ti-Cr-O и Cr-C в стали ЭП823 ДУО для различных температур облучения до дозы 100 сна

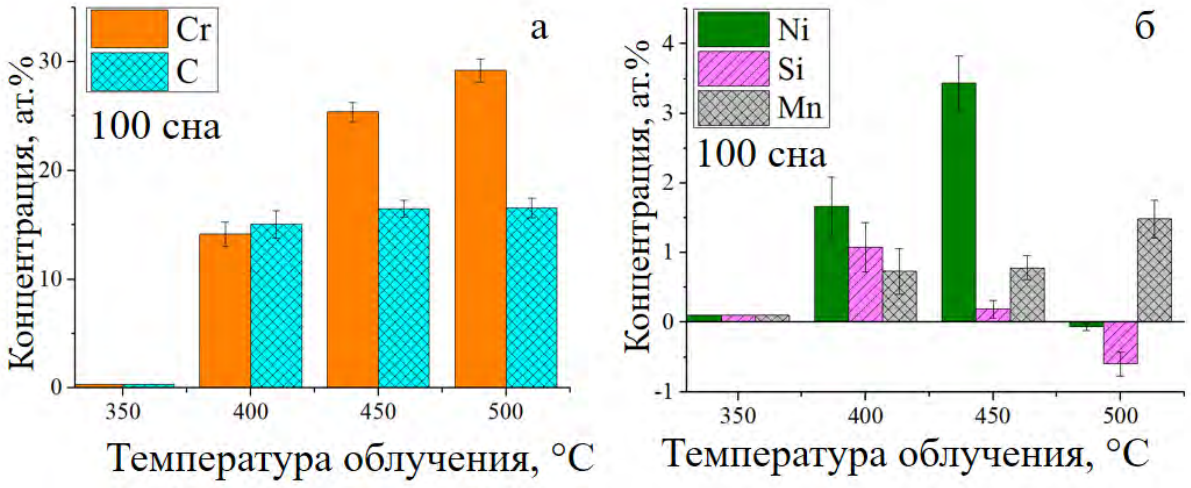


Рисунок 5.23 – Обогащение кластеров Cr-C относительно матрицы в стали ЭП823 ДУО для различных температур облучения до дозы 100 сна

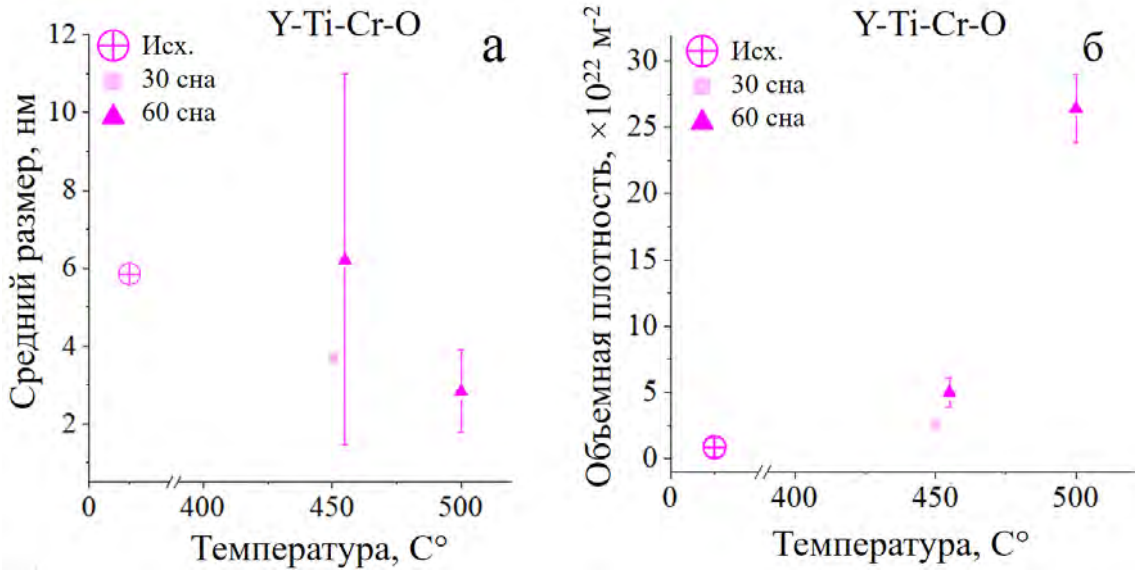


Рисунок 5.24 – Средний размер и объемная плотность кластеров Y-Ti-Cr-O и Cr-C в стали ЭП823 ДУО для различных температур облучения до доз 30, 60 и 100 сна

В некоторых облученных состояниях стали ЭП823 ДУО были обнаружены кластеры Y-Ti-Cr-O, похожие на те, что были задетектированы в исходном состоянии (Рисунок 5.24). Однако они имеют существенные отличия от кластеров в исходном состоянии, в том числе существенно большую плотность, что указывает на радиационно-индуцированный характер их формирования. Они имеют большее обогащение по Cr до 10-15 ат. %, в отличии от ~5% в исходном состоянии, в некоторых состояниях обогащение по Y, Ti и O приближается к 20%, тогда как в исходном состоянии их обогащение составляло 2 - 5 ат. % (Рисунок 5.25).

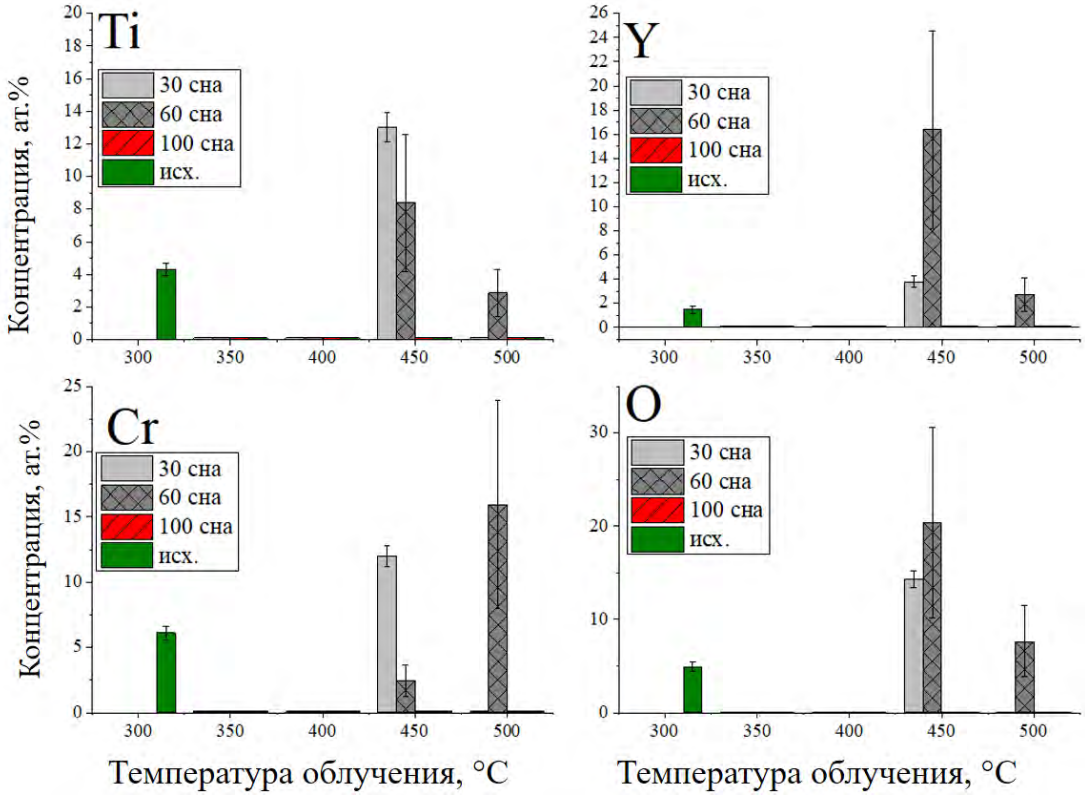


Рисунок 5.25 – Обогащение кластеров типа Y-Ti-Cr-O относительно матрицы в стали ЭП823 ДУО для различных температур облучения до доз 30, 60 и 100 сна

5.3 Результаты расчета упрочнения для сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe до доз 30, 60 и 100 сна в диапазоне температур 350 – 500 °C

На основе результатов микро и наноструктурных исследований облученных сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО методами ПЭМ и АЗТ выполнена оценка изменения их прочностных свойств с помощью модели дисперсионных упрочняющих барьеров (DBH - модель). На рисунках 5.26 - 5.29 показаны рассчитанные пределы текучести для изучаемых сталей для различных дозы и температур облучения.

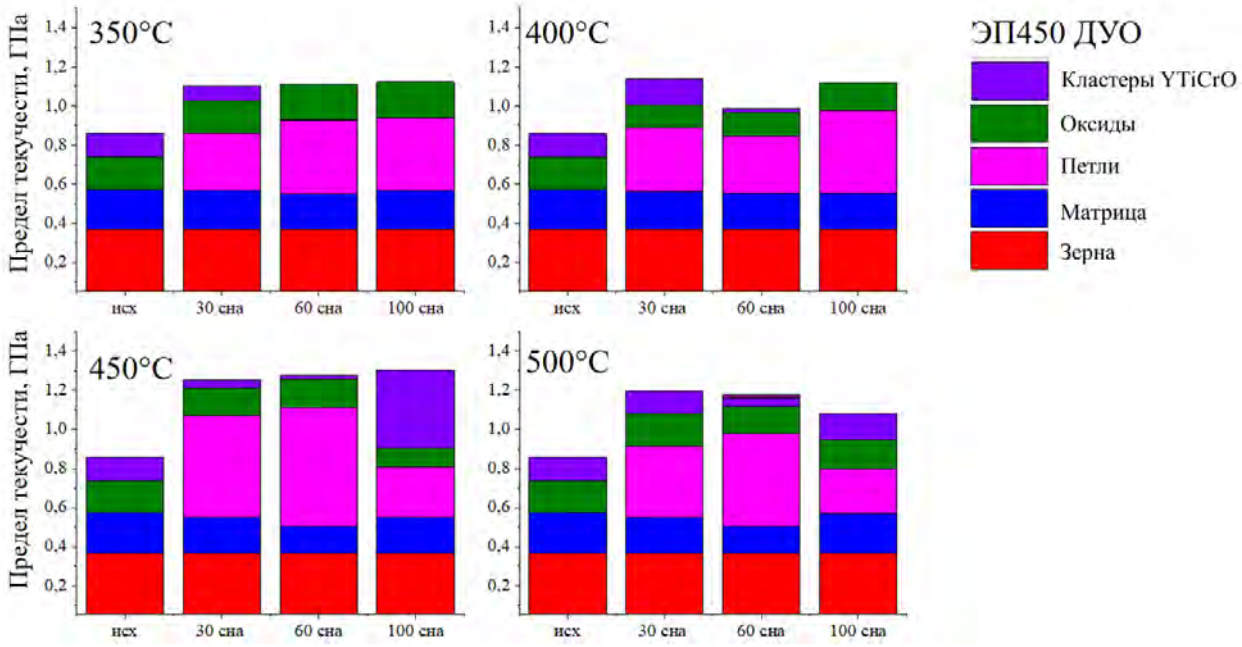


Рисунок 5.26 – Результаты расчета предела текучести стали ЭП450 ДУО для различных доз облучения при температурах 350 – 500 °C

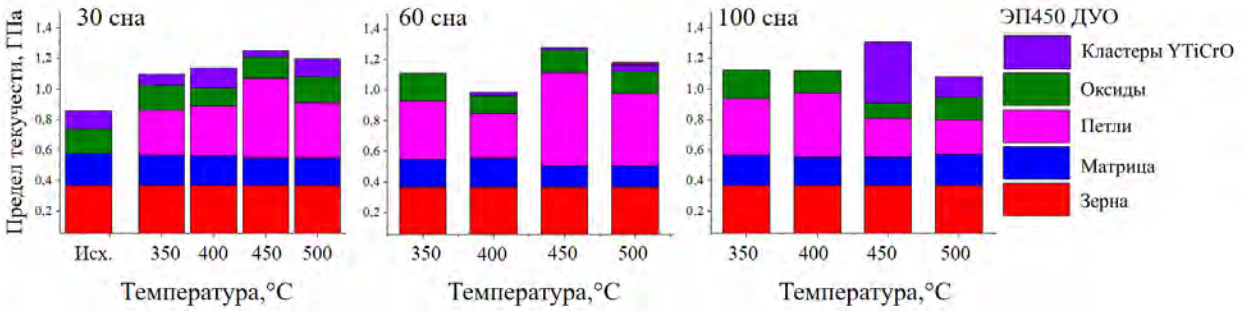


Рисунок 5.27 – Результаты расчета предела текучести стали ЭП450 ДУО для различных температур облучения до доз 30, 60 и 100 сна

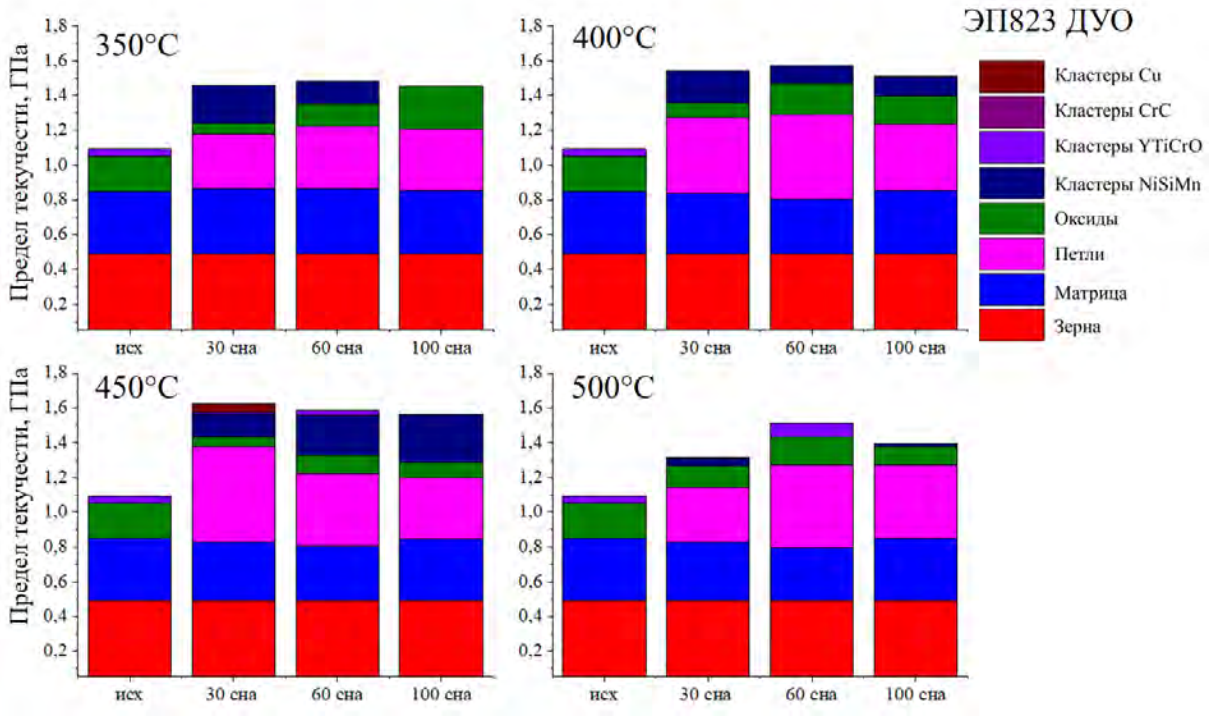


Рисунок 5.28 – Результаты расчета предела текучести стали ЭП823 ДУО для различных доз облучения при температурах 350 – 500 °C

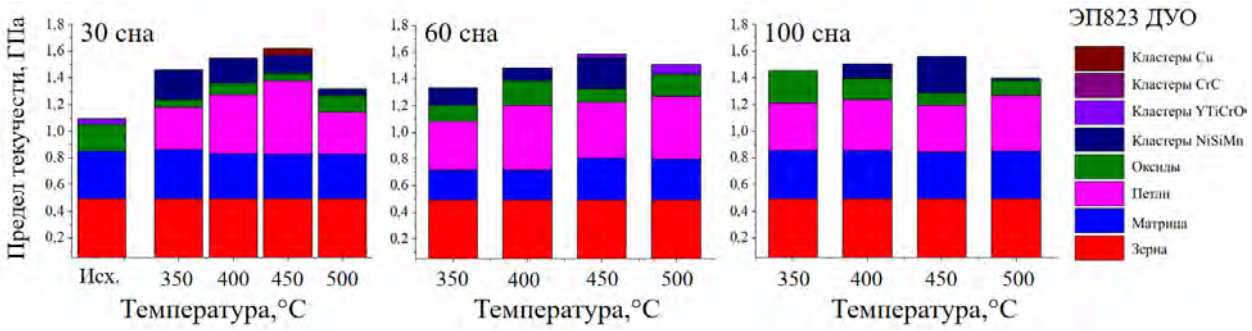


Рисунок 5.29 – Результаты расчета предела текучести стали ЭП823 ДУО для различных температур облучения до доз 30, 60 и 100 сна

Как видно из рисунков 5.26 – 5.29 обе среднедисперсные стали упрочняются после облучения. Величина упрочнения в среднем по всем состояниям составила приблизительно 35% в сравнении с исходным состоянием. Рассчитанный предел текучести для сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения до дозы 30 сна при температуре 350 °C составил ~ 1200 МПа и 1500 МПа, а в исходном состоянии - 900 МПа и 1100 МПа,

соответственно. Данные значения остаются справедливыми и для других условий облучения с незначительными отклонениями. Каких-либо дозовых и температурных зависимостей рассчитанного предела текучести не обнаружено. Таким образом, прочностные свойства обеих ДУО сталей заметно меняются при малых дозах (30 сна) и остаются относительно стабильными в диапазоне более высоких доз (60 и 100 сна).

На основе полученных оценок упрочняющих вкладов от каждого типа барьера, получена усредненная структура предела текучести для изучаемых среднедисперсных сталей после облучения: вклад от зерен составил ~ 30%, вклад от твердорастворного упрочнения (матрицы) ~ 20%, вклад от дислокационных петель ~ 30% и вклады от кластеров и оксидов ~ 10%.

Рисунок 5.30 – Схематичное представление величины упрочняющих вкладов для сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения

Как видно из рисунков 5.26 - 5.29 упрочняющие вклады от зерен, матрицы, кластеров и оксидов изменяются незначительно после облучения. Определяющим фактором упрочнения среднедисперсных сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО является образование дислокационных петель.

Также стоит отметить, что роль вкладов от кластеров и оксидов может заметно меняться в зависимости от их размеров и плотностей. Оксидные частицы изучаемых среднедисперсных сталей, наблюдаемые в облученных состояниях, лежат в диапазоне размеров от 8 до 15 нм с объемной плотностью

~ 10^{21} м$^{-3}$. При таких параметрах вклад в предел текучести составляет от 150 до 250 МПа. В тоже время объемные плотности кластеров (с размерами 2-5 нм) меняются в достаточно широком диапазоне ~10^{22} м$^{-3}$ – 10^{24} м$^{-3}$. Вклады кластеров в таком случае могут составлять 100 – 500 МПа. Таким образом, одинаковый вклад в предел текучести ~ 10%, как от оксидов, так и от кластеров, будет при объемной плотности оксидов ~ 10^{21} м$^{-3}$, а кластеров ~ 10^{23} м$^{-3}$. Такое наблюдается в стали ЭП823 ДУО после облучения до дозы 60 сна при температуре 350°С (см. рисунок 5.29). При приближении объемной плотности кластеров к значениям ~ 10^{24} м$^{-3}$ их вклад в предел текучести может доходить до 15%, и превышать вклад от оксидных частиц в несколько раз. Подобная ситуация наблюдалась в стали ЭП450 ДУО при 100 сна и температуре 500 °С, и стали ЭП823 ДУО для доз 60 и 100 сна при температуре 450°С.

5.4 Сравнение перестройки среднедисперсных сталей ЭП450ДУО и ЭП823 ДУО и высокодисперсных сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 после облучения до дозы 30 сна при температуре 350 °С

В главе 3 было показано, что ДУО стали ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 являются в значительно большей степени дисперсными, чем ДУО стали ЭП823 ДУО и ЭП450 ДУО. В них на порядок больше как оксидных частиц ≥ 10^{22} м$^{-3}$ (см. таблицу 3.1), так и кластеров ~10^{23} м$^{-3}$ (см. таблицу 3.2). Подобные различия в дисперсности исходной структуры между сталями определили отличия в их поведении под облучением. В ДУО сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО в большей степени проявились механизмы радиационной деградации, характерные для матричных ферритно-мартенситных сталей: образование дислокационных петель и радиационно-индуцированных кластеров [76, 77].

На рисунках 5.31 и 5.32 представлены изображения дислокационной структуры изучаемых ДУО сталей. В высокодисперсных ДУО сталях

обнаружено на порядок меньше ~ 10^{21} $м^{-3}$ дислокационных петель, чем в среднедисперсных сталях с плотностью петель ~ 10^{22} $м^{-3}$ (см. рисунок 5.31). При этом средний размер петель в высокодисперсных ДУО сталях составил 30-50 нм, а в среднедисперсных – до 10 нм (см. таблицу 5.1).

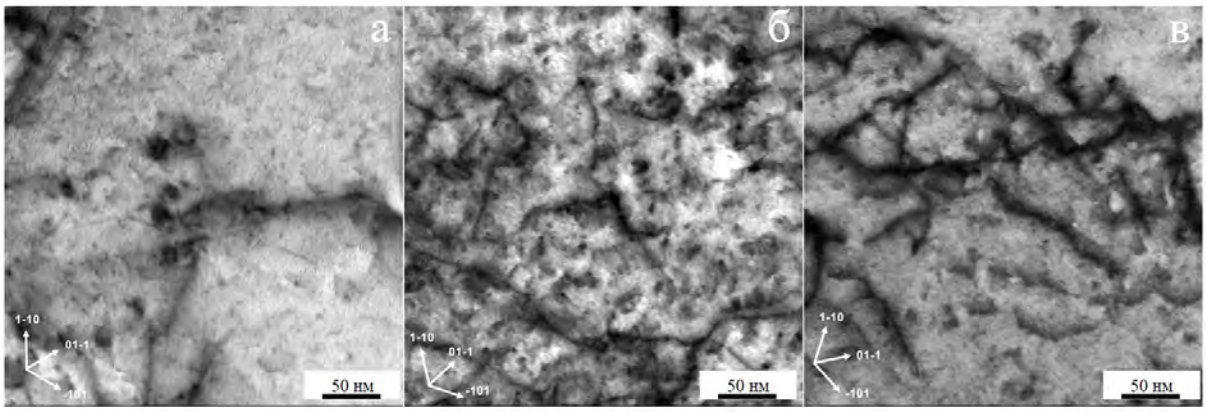


Рисунок 5.31 - Изображения дислокационной структуры, полученные методом СПЭМ вблизи оси зоны [111], для сталей ODS Eurofer (а), ODS 10Cr (б) и ODS KP3 (в), облученных до дозы 30 сна при температуре 350 °C

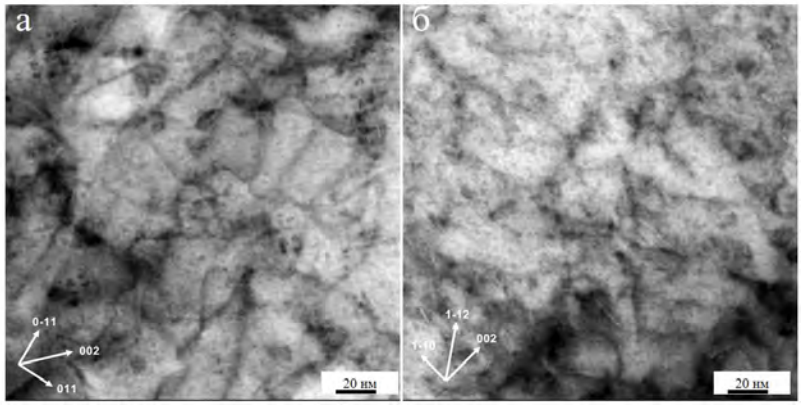


Рисунок 5.32 – СПЭМ изображения дислокационной структуры для стали ЭП 450 вблизи оси зоны [100] (а) и для стали ЭП 823 вблизи оси зоны [110] (б), облученных до дозы 30 сна при температуре 350 °C

Таблица 5.1 - Средний размер и объемная плотность оксидов, кластеров и дислокационных петель в изучаемых ДУО сталях, облученных до дозы 30 сна при температуре 350 °C

		Оксиды	Кластеры	Петли
ODS Eurofer	Размер, нм Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	3 ± 1 5 ± 1	2 ± 1 40 ± 5	30 ± 11 0.20 ±
ODS KP3	Размер, нм Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	2 ± 1 5 ± 1	3 ± 1 16 ± 9	49 ± 13 0.10 ±
ODS 10Cr	Размер, нм Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	3 ± 1 4 ± 1	3 ± 1 8 ± 4	34 ± 10 0.31 ±
ЭП450 ДУО	Размер, нм Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	9 ± 3 0.4 ± 0.1	4 ± 1 17 ± 6	6 ± 2 2.0 ± 0.4
ЭП823 ДУО	Размер, нм Плотность, 10^{22} м$^{-3}$	15 ± 4 0.1 ± 0.2	3 ± 1* 38 ± 4*	7 ± 2 2.1 ± 0.4

* данные для радиационно-индуцированных NiSiMn кластеров

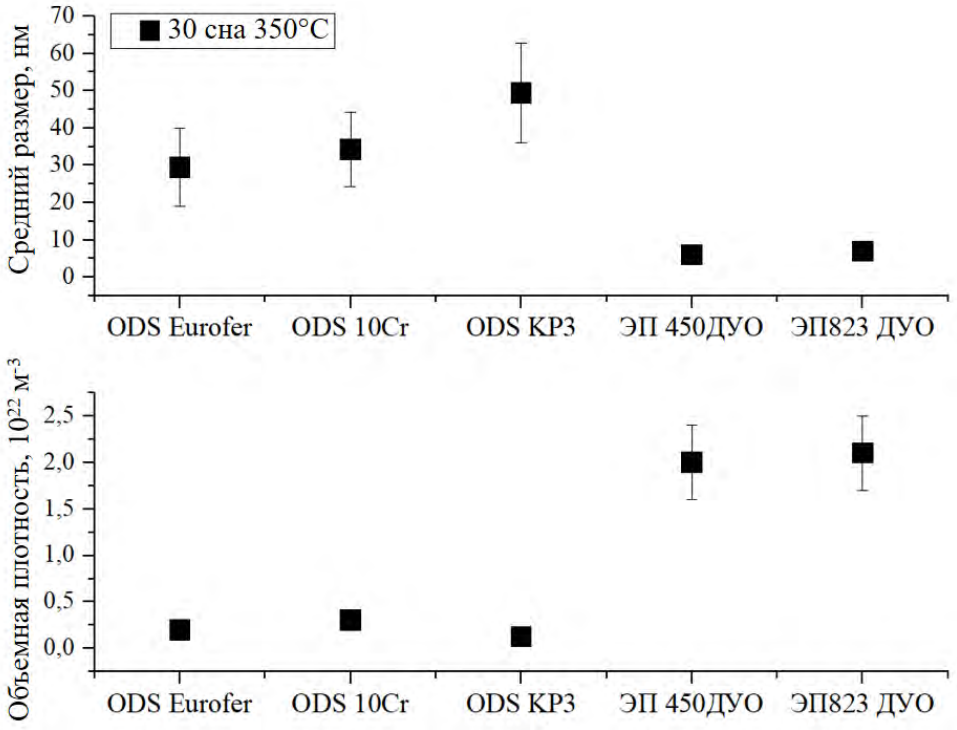


Рисунок 5.33 – Средний размер и объемная плотность дислокационных петель в изучаемых ДУО сталях, облученных до дозы 30 сна при температуре 350 °C

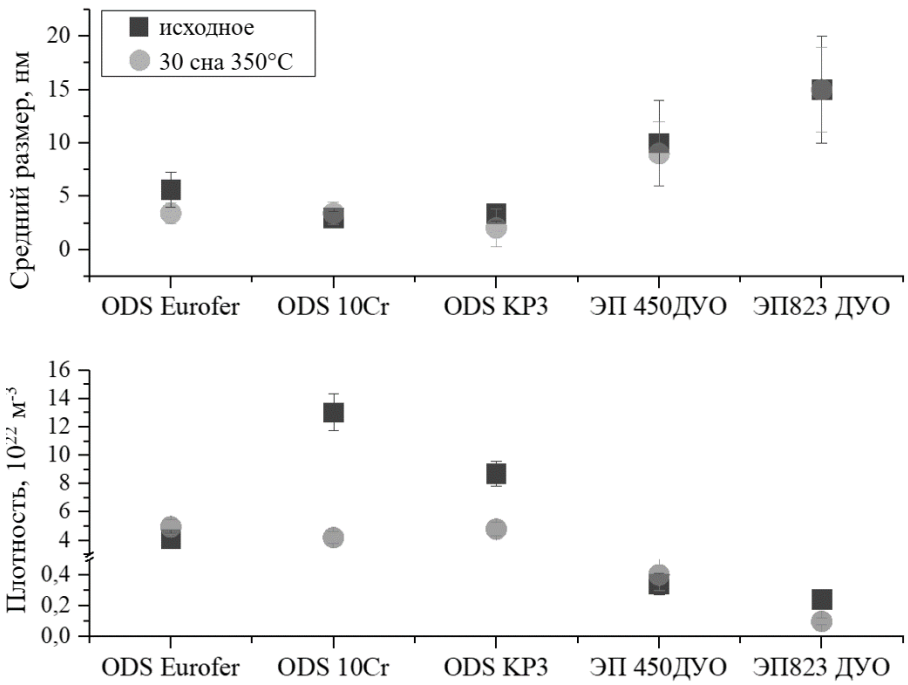


Рисунок 5.34 – Средний размер и объемная плотность оксидных частиц в ДУО сталях в исходном состоянии и после облучения до дозы 30 сна при температуре 350°C

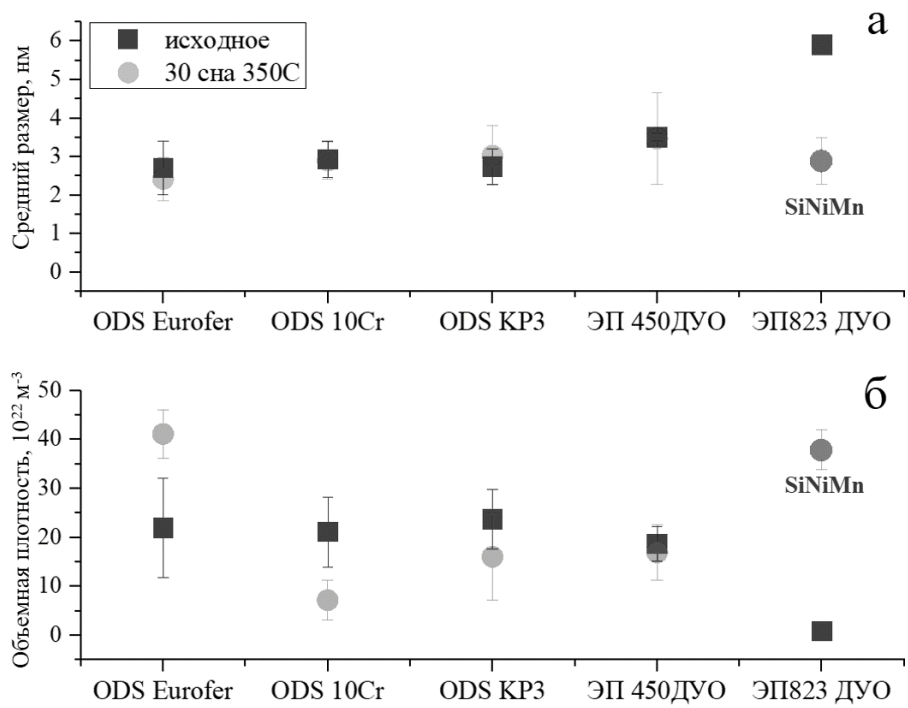


Рисунок 5.35 – Средний размера и объемная плотность кластеров в ДУО сталях в исходном состоянии и после облучения до дозы 30 сна при температуре 350 °C

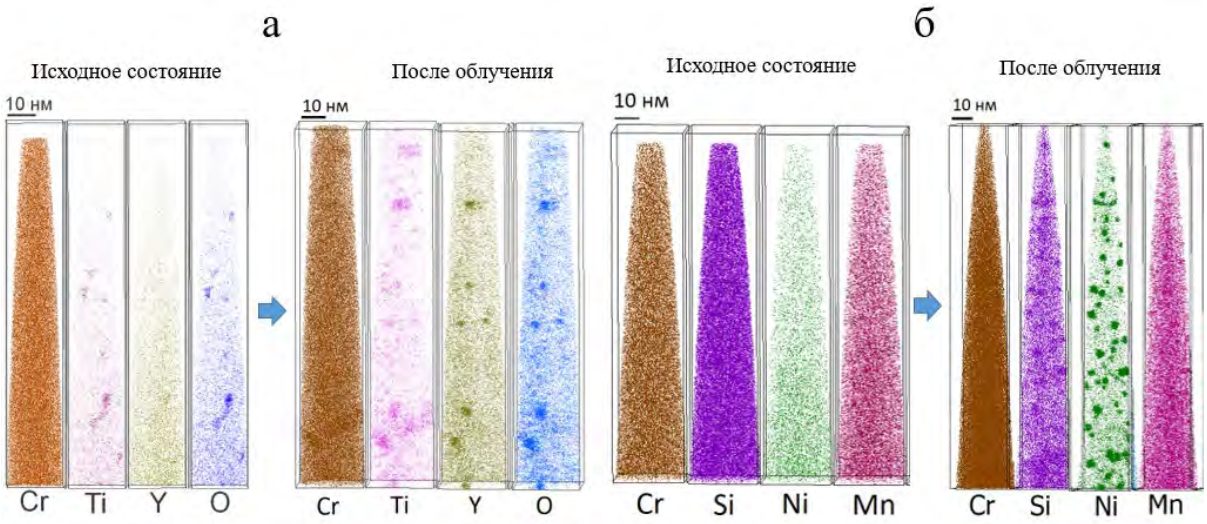


Рисунок 5.36 – Атомные карты сталей ЭП450 ДУО (а) и ЭП823 ДУО (б) в исходном состоянии и после облучения до дозы 30 сна при температуре 350 °C

Сталь ЭП823 ДУО обладает наиболее низкой дисперсностью среди всех изученных сталей, поскольку в ней обнаружено меньше всего оксидов 2.4×10^{21} м$^{-3}$ и кластеров ~ 10^{21} м$^{-3}$. После облучения, помимо образования дислокационных петель, уже при дозе 30 сна в ней образуется большое число радиационно-индуцированных кластеров типа Ni-Mn-Si (Рисунок 5.36а), которые сохраняются и при более высоких дозах. Тогда как в других сталях с высокой плотностью (~ 10^{23} м$^{-3}$) кластеров типа Y-Ti-Cr-O в исходном состоянии, наблюдается лишь их перестройка (изменение составов, размеров и плотностей) при данной дозе 30 сна –(см. рисунок 5.36б). Радиационно индуцированные изменения в стали ЭП450 ДУО происходят при более высокой дозе 60 сна и при высоких температурах (450 и 500°C).

Наблюдаемые методами ПЭМ и АЗТ отличия в поведении высоко- и среднедисперсных ДУО сталей после облучения, находят свое отражение и в механических свойствах. На рисунке 5.37 представлены рассчитанные пределы текучести с помощью DBH-модели для изучаемых ДУО сталей до и после облучения. Высокодисперсные ДУО стали либо не демонстрируют изменений механических свойств, как в случае стали ODS Eurofer, либо

разупрочняются (ODS 10Cr и ODS KP3) на ~ 20%, что связано растворением оксидных частиц, которые дают основной вклад в упрочнение (~ 50%) в этих сталях. В свою очередь, среднедисперсные стали ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО упрочняются на ~ 25%, благодаря образованию большого числа дислокационных петель, которые дают основной вклад (~ 25 %) в упрочнение. При этом вклад в упрочнение от оксидов для сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО составляет 15% и 7%, соответственно. Вклад от кластеров для всех среднедисперсных сталей составил ~5%, кроме стали ЭП450 ДУО, упрочнение от кластеров составило ~15%, из-за их большой плотности относительно плотности для оксидов.

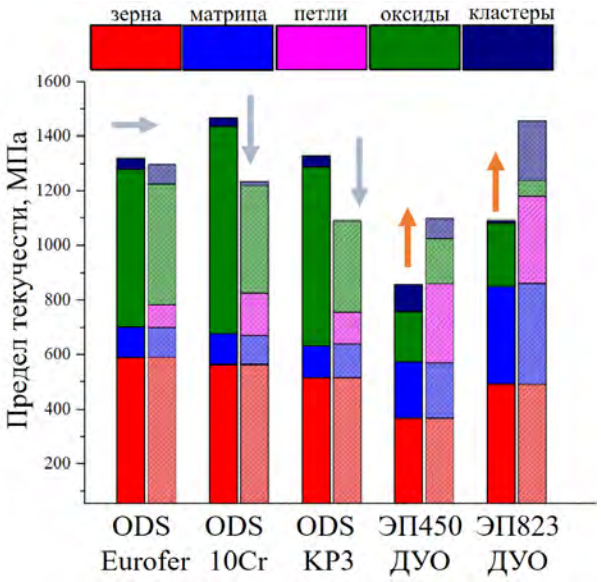


Рисунок 5.37 – Предел текучести изучаемых ДУО сталей до и после облучения до дозы 30 сна при температуре 350°C, рассчитанный с помощью модели дисперсионных упрочняющих барьеров

Выводы к Главе 5

В данной главе методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии были изучены особенности перестройки микро и наноструктуры среднедисперсных сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО после облучения ионами Fe до повреждающих доз 30, 60 и 100 сна в диапазоне температур от 350 до 500 °C. Показано, что оксиды стали ЭП450 ДУО более стойкие к радиационным нагрузкам при облучении до доз 100 сна в диапазоне температур от 350 до 500°C, чем в стали ЭП823 ДУО, так как средние значения размеров и плотностей оксидных частиц изменяются незначительно.

В среднедисперсных сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО существенно проявляется механизм радиационной деградации матричных ферритно-мартенситных сталей в виде образования большого числа дислокационных петель ~ 10^{22} м$^{-3}$, по сравнению с высокодисперсными сталями ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3, в которых данный эффект подавлен (~ 10^{21} м$^{-3}$).

Помимо образования дислокационных петель в наименее дисперсной стали ЭП823 ДУО происходит формирование большого числа нестабильных при высоких температурах облучения радиационно-индуцированных кластеров, обогащенных по Ni, Mn, Si и Cu (~ 10^{23} м$^{-3}$) после облучения до дозы 30 сна.

При высоких дозах облучения 60 и 100 сна в обеих сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО наблюдаются признаки распада твердого раствора по Cr.

ДУО стали ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО упрочняются после облучения уже при дозе 30 сна на ~25% и сохраняют данный уровень упрочнения при более высоких дозах 60 и 100 сна.

Для среднедисперсных сталей ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО наибольший вклад в упрочнение дает образование дислокационных петель ~ 25% - 30%, и в меньшей степени от оксидов и кластеров ~ 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено сравнение эволюции наноструктуры различных ДУО сталей после ускоренных испытаний на пучках ионов. Ультрамикроскопические исследования методами ПЭМ и АЗТ были выполнены для ДУО сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr, ODS KP3, ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО до и после воздействия облучения ионами Fe в широком диапазоне доз (3 - 100 сна) и температур (350 – 500 °C) с последующей оценкой изменения предела текучести в рамках расширенной модели дисперсионных упрочняющих барьеров.

Анализ исходного состояния показал, что исследуемые стали можно классифицировать по степени дисперсности наноструктуры (оксидов и кластеров). ДУО стали ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3 являются высокодисперсными с размером оксидных частиц 3-6 нм с плотностью ~ 10^{22} - 10^{23} $м^{-3}$ и наноразмерными (~3 нм) кластерами с плотностью ~10^{23} $м^{-3}$. Промышленные ДУО стали ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО являются среднедисперсными с оксидами 10-15 нм, плотность которых ~10^{21} $м^{-3}$. При этом сталь ЭП450 ДУО обладает большей дисперсностью, чем ЭП823 ДУО, так как в ней, как и в высокодисперсных ДУО сталях, содержится большое число ~ 10^{23} $м^{-3}$ наноразмерных (2-4 нм) кластеров.

Анализ влияния различных систем легирования на наноструктуру изученных ДУО сталей показал, что Ti является эффективной добавкой для увеличения дисперсности наноструктуры и этот эффект проявляен для обеих групп сталей. Стали ЭП450 ДУО и ODS 10Cr содержат больше всего Ti (0.29 масс. %) среди всех сталей, и обладают наибольшей дисперсностью среди среднедисперсных и высокодиперсных ДУО сталей, соответственно. Также показано, что среди добавок Ti и V, во многом определяюших состав оксидов и кластеров в легированных ими сталях, при одновременном их использовании в близких концентрациях (0.1-0.35 ат.%), Ti оказывает большее влияние на состав кластеров, так как они непропорционально больше обогащены по Ti, чем по V.

Расчеты предела текучести на основе полученных данных показали, что высокодисперсные сплавы обладают большей прочностью за счет большего числа оксидов. Доля вкладов в упрочнение от вторичных фаз для этих сплавов составляет 50%, а для среднедисперсных до 30%, причем наибольший вклад дает упрочнение от оксидных частиц.

Анализ перестройки наноструктуры высокодисперсных ДУО сталей и поледующая оценка предела текучести при низкотемпературном облучении (350°C) в диапазоне доз до 30 сна показали, что эти стали не склонны к радиационному упрочнению и охрупчиванию. Показано, что стабильность наноструктуры в изученных высокодисперсных сталях обусловлена балансом обменных процессов между кластерами и оксидами в процессе облучения, который зависит как от состава включений, так и от их дисперсности. Показано, что оптимальной наноструктурой обладает ДУО сталь ODS Eurofer, она демонстрирует наибольшую стабильность механических свойств, при этом обладая наименьшей дисперсностью оксидов (~ 6 нм, ~10^{22}м$^{-3}$) среди группы высокодисперсных сталей. Таким образом, излишняя дисперсность оксидов (~3 нм, ~10^{23} м$^{-3}$), как в случае переупрочненных сталей ODS 10Cr и ODS KP3, не обязательна с точки зрения стабильности механических свойств при облучении в области низких температур.

Анализ перестройки наноструктуры среднедисперсных сталей ЭП450 и ЭП823 ДУО в широком диапазоне доз (30 - 100 сна) и температур (350 до 500°C) показал, что сталь ЭП450 ДУО, обладающая изначально большей дисперсностью, более стабильна к радиационным нагрузкам на всем диапазоне доз и температур, чем сталь ЭП823 ДУО, так как средние значения размеров и плотностей оксидных частиц изменяются незначительно. Данный эффект может быть также обусловлен наличием высокой плотности нанокластеров (~10^{23} м$^{-3}$) в стали ЭП450 ДУО, выступающих дополнительным стабилизирующим фактором при облучении.

При этом при высоких дозах облучения 60 и 100 сна в обеих сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО наблюдаются признаки распада твердого раствора по Cr.

Также показано, что в среднедисперсных сталях существенно проявлен механизм деградации матричной стали - образование большого числа (~ 10^{22} $м^{-3}$) дислокационных петель, который подавлен в высокодисперсных сталях (~ 10^{21} $м^{-3}$). Помимо образования дислокационных петель в наименее дисперсной стали ЭП823 ДУО происходит формирование большого числа нестабильных при высоких температурах облучения радиационно-индуцированных кластеров, обогащенных по Ni, Mn, Si и Cu (~ 10^{23} $м^{-3}$) после облучения до дозы 30 сна. Данные эффекты приводят к тому, что ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО упрочняются после облучения уже при дозе 30 сна на ~25% и сохраняют данный уровень упрочнения при более высоких дозах 60 и 100 сна.

Таким образом, интенсивное проявление матричных механизмов деградации в средендисперсных сталях ЭП450 ДУО и ЭП823 ДУО, в отличие от высокоддисперсных сталей ODS Eurofer, ODS 10Cr и ODS KP3, может являться основной микроскопической причиной низкотемпературного радиационного охрупчивания для этих сталей.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Рогожкину Сергею Васильевичу за помощь в выполнении работы. Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории атомно-масштабных конденсированных сред отдела атомно-масштабных и ядерно-физических методов исследования материалов ядерной техники ускорительного отделения Курчатовского комплекса теоретической и экспериментальной физики НИЦ «Курчатовский институт». Автор благодарит своих родных и близких за поддержку.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DOE U.A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems / U. DOE – Energy Res. Advis. Comm./Generation IV Int. Forum GIF. France: OECD Nucl. Energy Agency, 2002.

2. Balbaud F. A NEA review on innovative structural materials solutions, including advanced manufacturing processes for nuclear applications based on technology readiness assessment / Balbaud F., Cabet C., Cornet S. // Nuclear Materials and Energy – 2021. – V. 27 – № 101006.

3. Ukai S. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments / Ukai S., Fujiwara M. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.749–757.

4. Klueh R.L. Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel / Klueh R.L., Maziasz P.J., Kim I.S. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.773–777.

5. Lindau R. Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel / Lindau R., Möslang A., Schirra M. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.769–772.

6. Carlan Y. de CEA developments of new ferritic ODS alloys for nuclear applications / Carlan Y. de, Bechade J.-L., Dubuisson P. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 386–388 – P.430–432.

7. Ukai S. Oxide dispersion-strengthened/ferrite-martensite steels as core materials for Generation IV nuclear reactors Elsevier, 2017. – P.357–414.

8. Hoelzer D. Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys / Hoelzer D., Bentley J., Sokolov M.A. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367 – P.166–172.

9. Certain A. Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels / Certain A., Kuchibhatla S., Shutthanandan V. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 434 – № 1–3 – P.311–321.

10. Frolov A.S. Stability of the Y–Ti–O oxides in reactor materials under neutron irradiation at high temperatures / Frolov A.S., Kuleshova E.A., Gurovich B.A. // Voprosy Materialovedeniya – 2022. – № 3(111) – C.109–130.

11. Toloczko M.B. Ion-induced swelling of ODS ferritic alloy MA957 tubing to 500 dpa / Toloczko M.B., Garner F.A., Voyevodin V.N. // Journal of Nuclear Materials – 2014. – V. 453 – № 1–3 – P.323–333.

12. Lescoat M.-L. Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose / Lescoat M.-L., Ribis J., Chen Y. // Acta Materialia – 2014. – V. 78 – P.328–340.

13. Ribis J. Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material / Ribis J., Lozano-Perez S. // Journal of Nuclear Materials – 2014. – V. 444 – № 1–3 – P.314–322.

14. Ukai S. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials / Ukai S., Harada M., Okada H. // Journal of Nuclear Materials – 1993. – V. 204 – P.65–73.

15. Агеев В.С. Использование методов металлургии распыленных и быстрозакаленных порошков для изготовления оболочек твэлов из дисперно-упрочненных оксидами (ДУО) жаропрочных ферритно-мартенситных сталей (часть I) / Агеев В.С., Никитина А.А., Сагарадзе В.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы – 2007. – Т. 2 – № 90 – С.134–141.

16. Cheon J.S. Sodium fast reactor evaluation: Core materials / Cheon J.S., Lee C.B., Lee B.O. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 392 – № 2 – P.324–330.

17. Сагарадзе В.В. Структура и ползучесть российских реакторных сталей с ОЦК-решеткой / Сагарадзе В.В., Кочеткова Т.Н., Катаева Н.В. // Физика металлов и металловедение – 2017. – № 5 – С.522–534.

18. Sakamoto K. Development of accident tolerant FeCrAl-ODS fuel cladding for BWRs in Japan / Sakamoto K., Miura Y., Ukai S. // Journal of Nuclear Materials – 2021. – V. 557 – P.153276.

19. Mukhopadhyay D.K. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for fusion / Mukhopadhyay D.K., Froes F.H., Gelles D.S. // Journal of Nuclear Materials – 1998. – V. 258–263 – P.1209–1215.

20. Victoria M. Structural Materials for Fusion Reactors / Victoria M., Baluc N., Spätig P. // Fusion Technology Materials. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments – 2001. – V. 41 – № 1047.

21. Lindau R. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts / Lindau R., Möslang A., Rieth M. // Fusion Engineering and Design – 2005. – V. 75–79 – P.989–996.

22. Wharry J.P. A review of the irradiation evolution of dispersed oxide nanoparticles in the b.c.c. Fe-Cr system: Current understanding and future directions / Wharry J.P., Swenson M.J., Yano K.H. // Journal of Nuclear Materials – 2017. – V. 486 – P.11–20.

23. Sakasegawa H. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy / Sakasegawa H., Chaffron L., Legendre F. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 384 – № 2 – P.115–118.

24. Hoffmann J. Investigation on different oxides as candidates for nano-sized ODS particles in reduced-activation ferritic (RAF) steels / Hoffmann J., Rieth M., Lindau R. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 442 – № 1–3 – P.444–448.

25. Oksiuta Z. Influence of Y2O3 and Fe2Y additions on the formation of nano-scale oxide particles and the mechanical properties of an ODS RAF steel / Oksiuta Z., Lewandowska M., Unifantowicz P. // Fusion Engineering and Design – 2011. – V. 86 – № 9–11 – P.2417–2420.

26. Staltsov M.S. Optimization of mechanical alloying and spark-plasma sintering regimes to obtain ferrite–martensitic ODS steel / Staltsov M.S., Chernov I.I., Bogachev I.A. // Nuclear Materials and Energy – 2016. – V. 9 – P.360–366.

27. Jia H. A new strategy for additive manufacturing ODS steel using Y-containing gas atomized powder / Jia H., Zhou Z., Li S. // Materials Characterization – 2022. – V. 187 – P.111876.

28. Takaya S. Al-containing ODS steels with improved corrosion resistance to liquid lead–bismuth / Takaya S., Furukawa T., Müller G. // Journal of Nuclear Materials – 2012. – V. 428 – № 1–3 – P.125–130.

29. Cho H.S. Corrosion properties of oxide dispersion strengthened steels in super-critical water environment / Cho H.S., Kimura A., Ukai S. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.387–391.

30. Williams C.A. Nanoscale characterisation of ODS–Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study / Williams C.A., Marquis E.A., Cerezo A. // Journal of Nuclear Materials – 2010. – V. 400 – № 1 – P.37–45.

31. Miller M.K. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys / Miller M.K., Kenik E.A., Russell K.F. // Materials Science and Engineering: A – 2003. – V. 353 – № 1–2 – P.140–145.

32. Aleev A.A. Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe / Aleev A.A., Iskandarov N.A., Klimenkov M. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 409 – № 2 – P.65–71.

33. Rogozhkin S.V. Comprehensive Analysis of Nanostructure of Oxide Dispersion Strengthened Steels as Prospective Materials for Nuclear Reactors / Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Bogachev A.A. // Physics of Atomic Nuclei – 2020. – V. 83 – № 10 – P.1425–1433.

34. Sergey Rogozhkin Study of Precipitates in Oxide Dispersion-Strengthened Steels by SANS, TEM, and APT / Sergey Rogozhkin, Klauz A., Ke Y. // Nanomaterials – 2024. – V. 14 – P.194.

35. Rogozhkin S.V. Effect of alloying with titanium on the microstructure of an oxide dispersion strengthened 13.5% Cr steel / Rogozhkin S.V., Bogachev A.A.,

Kirillov D.I. // The Physics of Metals and Metallography – 2014. – V. 115 – № 12 – P.1259–1266.

36. Brimbal D. Microstructural characterization of Eurofer-97 and Eurofer-ODS steels before and after multi-beam ion irradiations at JANNUS Saclay facility / Brimbal D., Beck L., Troeber O. // Journal of Nuclear Materials – 2015. – V. 465 – P.236–244.

37. Taller S. Emulation of fast reactor irradiated T91 using dual ion beam irradiation / Taller S., Jiao Z., Field K. // Journal of Nuclear Materials – 2019. – V. 527 – P.151831.

38. Zinkle S.J. Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies. Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations / Zinkle S.J., Snead L.L. // Scripta Materialia – 2018. – V. 143 – P.154–160.

39. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science / Was G.S. // Journal of Chemica l Information and Modeling – 2019. – V. 53 – № 9 – P.1689–1699.

40. Azevedo C.R.F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors / Azevedo C.R.F. // Engineering Failure Analysis – 2011. – V. 18 – № 8 – P.1943–1962.

41. Hill D.J. Global Nuclear Energy Partnership Technology Development Plan / D. J. F. Hill – Idaho National Laboratory, USA: U.S. Department of Energy Office of Nuclear Energy, 2007.

42. Burkart A.R. International Framework for Nuclear Energy Cooperation (IFNEC): Activities Related to the Deployment of Small Modular Reactors Ulsan, Republic of Korea, 2019.

43. Pioro I.L. Handbook of Generation IV Nuclear Reactors / I. L. Pioro, R. B. Duffey, P. L. Kirillov, G. V. Tikhomirov, A. D. Smirnov – Woodhead Publishing, 2023.

44. Zinkle S.J. Materials challenges in nuclear energy / Zinkle S.J., Was G.S. // Acta Materialia – 2013. – V. 61 – № 3 – P.735–758.

45. Abram T. Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science / Abram T., Ion S. // Energy Policy – 2008. – V. 36 – № 12 – P.4323–4330.

46. Najmabadi F. The ARIES-AT advanced tokamak, Advanced technology fusion power plant / Najmabadi F., Abdou A., Bromberg L. // Fusion Engineering and Design – 2006. – V. 80 – № 1–4 – P.3–23.

47. Zinkle S.J. Structural materials for fission & fusion energy / Zinkle S.J., Busby J.T. // Materials Today – 2009. – V. 12 – № 11 – P.12–19.

48. Smith D.L. Materials integration issues for high performance fusion power systems / Smith D.L., Billone M.C., Majumdar S. // Journal of Nuclear Materials – 1998. – V. 258–263 – P.65–73.

49. Bolt H. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors / Bolt H., Barabash V., Krauss W. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.66–73.

50. Allen T.R. Cladding and duct materials for advanced nuclear recycle reactors / Allen T.R., Busby J.T., Klueh R.L. // JOM – 2008. – V. 60 – № 1 – P.15–23.

51. Was G.S. Materials degradation in fission reactors: Lessons learned of relevance to fusion reactor systems / Was G.S. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367–370 – P.11–20.

52. Odette G.R. Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels / Odette G.R., Alinger M.J., Wirth B.D. // Annual Review of Materials Research – 2008. – V. 38 – № 1 – P.471–503.

53. Yvon P. Structural materials for next generation nuclear systems: Challenges and the path forward / Yvon P., Le Flem M., Cabet C. // Nuclear Engineering and Design – 2015. – V. 294 – P.161–169.

54. Ehrlich K. Materials research towards a fusion reactor / Ehrlich K. // Fusion Engineering and Design – 2001. – V. 56–57 – P.71–82.

55. Jitsukawa S. Development of an extensive database of mechanical and physical properties for reduced-activation martensitic steel F82H / Jitsukawa S., Tamura M., Van Der Schaaf B. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.179–186.

56. De Bremaecker A. Past research and fabrication conducted at SCK•CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins / De Bremaecker A. // Journal of Nuclear Materials – 2012. – V. 428 – № 1–3 – P.13–30.

57. Fischer J.J. US Patent Number 4,075,010, Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors, USA / Fischer J.J. – 1978.

58. Hamilton M.L. Fabrication technological development of the oxide dispersion strengthened alloy MA957 for fast reactor applications / M. L. Hamilton, D. S. Gelles, R. B. Lobsinger, G. D. Johnson – Richland: Pacific Northwest National Laboratory Report PNNL-13168, 2000.

59. Huet J.J. Possible fast-reactor canning material strengthened and stabilized by dispersion / Huet J.J. // Powder Metallurgy – 1967. – V. 10 – № 20 – P.208–215.

60. Miller M.K. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys / Miller M.K., Russell K.F., Hoelzer D.T. // Journal of Nuclear Materials – 2006. – V. 351 – № 1 – P.261–268.

61. Sandim H.R.Z. Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel / Sandim H.R.Z., Renzetti R.A., Padilha A.F. // Materials Science and Engineering: A – 2010. – V. 527 – № 15 – P.3602–3608.

62. Dadé M. Influence of microstructural parameters on the mechanical properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr steels / Dadé M., Malaplate J., Garnier J. // Acta Materialia – 2017. – V. 127 – P.165–177.

63. Enayati M.H. Application of mechanical alloying/milling for synthesis of nanocrystalline and amorphous materials / Enayati M.H., Mohamed F.A. // International Materials Reviews – 2014. – V. 59 – № 7 – P.394–416.

64. Loh N.L. An overview of hot isostatic pressing / Loh N.L., Sia K.Y. // Journal of Materials Processing Technology – 1992. – V. 30 – № 1 – P.45–65.

65. Mashl S.J. Powder Metallurgy Processing by Hot Isostatic Pressing / Mashl S.J. – 2015. – V. 7 – P.260–270.

66. Ramesh C.S. A review on hot extrusion of Metal Matrix Composites (MMC's) / Ramesh C.S., Hirianiah A. – V. 1 – № 10 – P.30–35.

67. De Castro V. Mechanical dispersion of Y2O3 nanoparticles in steel EUROFER 97: process and optimisation / De Castro V., Leguey T., Monge M.A. // Journal of Nuclear Materials – 2003. – V. 322 – № 2–3 – P.228–234.

68. Oksiuta Z. Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and Charpy impact properties of an ODS ferritic steel / Oksiuta Z., Baluc N. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 386–388 – P.426–429.

69. Ukai S. Tube manufacturing trials by different routes in 9CrW-ODS martensitic steels / Ukai S., Narita T., Alamo A. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.356–361.

70. Olier P. Effects of the forming processes and Y2O3 content on ODS-Eurofer mechanical properties / Olier P., Bougault A., Alamo A. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 386–388 – P.561–563.

71. Zhou X. Microstructure characteristic and mechanical property of transformable 9Cr-ODS steel fabricated by spark plasma sintering / Zhou X., Liu Y., Yu L. // Materials & Design – 2017. – V. 132 – P.158–169.

72. Hilger I. Fabrication and characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) 14Cr steels consolidated by means of hot isostatic pressing, hot extrusion and spark plasma sintering / Hilger I., Boulnat X., Hoffmann J. // Journal of Nuclear Materials – 2016. – V. 472 – P.206–214.

73. Walker J.C. Fabrication of Fe–Cr–Al Oxide Dispersion Strengthened PM2000 Alloy Using Selective Laser Melting / Walker J.C., Berggreen K.M., Jones A.R. // Advanced Engineering Materials – 2009. – V. 11 – № 7 – P.541–546.

74. Streubel R. Depositing laser-generated nanoparticles on powders for additive manufacturing of oxide dispersed strengthened alloy parts via laser metal deposition / Streubel R., Wilms M.B., Doñate-Buendía C. // Japanese Journal of Applied Physics – 2018. – V. 57 – № 4 – P.040310.

75. Chang H.J. Stability of Y–Ti–O nanoparticles during laser melting of advanced oxide dispersion-strengthened steel powder / Chang H.J., Cho H.Y., Kim J.H. // Journal of Alloys and Compounds – 2015. – V. 653 – P.528–533.

76. Wilms M.B. Laser additive manufacturing of oxide dispersion strengthened steels using laser-generated nanoparticle-metal composite powders / Wilms M.B., Streubel R., Frömel F. // Procedia CIRP – 2018. – V. 74 – P.196–200.

77. Fu J. On the powder metallurgy, additive manufacturing and welding of oxide dispersion strengthened Eurofer steel / Fu J. – 2021.

78. Wilms M.B. Manufacturing oxide-dispersion-strengthened steels using the advanced directed energy deposition process of high-speed laser cladding / Wilms M.B., Pirch N., Gökce B. // Progress in Additive Manufacturing – 2023. – V. 8 – № 2 – P.159–167.

79. Zhang D. No ball milling needed: Alternative ODS steel manufacturing with gas atomization reaction synthesis (GARS) and friction-based processing / Zhang D., Darsell J.T., Wang J. // Journal of Nuclear Materials – 2022. – V. 566 – P.153768.

80. Xie R. Microstructures and mechanical properties of 9Cr oxide dispersion strengthened steel produced by spark plasma sintering / Xie R., Lu Z., Lu C. // Fusion Engineering and Design – 2017. – V. 115 – P.67–73.

81. Zhang C.H. Characterization of the oxide particles in Al-added high-Cr ODS ferritic steels / Zhang C.H., Kimura A., Kasada R. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 417 – № 1 – P.221–224.

82. Ohtsuka S. Effects of aluminum on high-temperature strength of 9Cr–ODS steel / Ohtsuka S., Kaito T., Inoue M. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 386–388 – P.479–482.

83. Miyata R. Strength correlation with residual ferrite fraction in 9CrODS ferritic steel / Miyata R., Ukai S., Wu X. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 442 – № 1, Supplement 1 – P.138–141.

84. Tanno T. Evaluation of mechanical properties and nano-meso structures of 9–11%Cr ODS steels / Tanno T., Ohtsuka S., Yano Y. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 440 – № 1 – P.568–574.

85. Ohtsuka S. Nano-mesoscopic structural characterization of 9Cr-ODS martensitic steel for improving creep strength / Ohtsuka S., Ukai S., Sakasegawa H. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367–370 – P.160–165.

86. Ohtsuka S. Effect of nano-size oxide particle dispersion and delta-ferrite proportion on creep strength of 9cr-ods steel / Ohtsuka S., Kaito T., Kim S. // Materials Transactions – 2009. – V. 50 – № 7 – P.1778–1784.

87. Ohtsuka S. Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents / Ohtsuka S., Ukai S., Fujiwara M. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.372–376.

88. Oka H. Effects of milling process and alloying additions on oxide particle dispersion in austenitic stainless steel / Oka H., Watanabe M., Ohnuki S. // Journal of Nuclear Materials – 2014. – V. 447 – № 1–3 – P.248–253.

89. Ohtsuka S. Improvement of creep strength of 9Cr ODS martensitic steel by controlling excess oxygen and titanium concentrations / Ohtsuka S., Ukai S., Fujiwara M. // Materials Transactions – 2005. – V. 46 – № 3 – P.487–492.

90. Ohtsuka S. Nano-structure control in ODS martensitic steels by means of selecting titanium and oxygen contents / Ohtsuka S., Ukai S., Fujiwara M. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2005. – V. 66 – № 2–4 – P.571–575.

91. Kimura A. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems / Kimura A., Kasada R., Iwata N. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 417 – № 1–3 – P.176–179.

92. Alinger M.J. On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostuctured ferritic alloys / Alinger M.J., Odette G.R., Hoelzer D.T. // Acta Materialia – 2009. – V. 57 – № 2 – P.392–406.

93. Zhou S. Microstructure characteristic and mechanical property of pulsed laser lap-welded nickel-based superalloy and stainless steel / Zhou S., Chai D., Yu J. // Journal of Manufacturing Processes – 2017. – V. 25 – P.220–226.

94. Oka H. Effect of thermo-mechanical treatments on nano-structure of 9Cr-ODS steel / Oka H., Tanno T., Ohtsuka S. // Nuclear Materials and Energy – 2016. – V. 9 – P.346–352.

95. Noh S. Effects of heat treatments on microstructures and mechanical properties of dual phase ods steels for high temperature strength / Noh S., Choi B.-K., Han C.-H. // Nuclear Engineering and Technology – 2013. – V. 45 – № 6 – P.821–826.

96. Zener C. Grains, Phases and Interfaces: Interpretation of Microstructures. / Zener C., Smith C. // Transaction metallurgy Society of AIME – 1948. – V. 175 – P.15–51.

97. Yamashita S. Phase stability of oxide dispersion-strengthened ferritic steels in neutron irradiation / Yamashita S., Oka K., Ohnuki S. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.283–288.

98. Kim I.S. Effect of Ti and W on the Mechanical Properties and Microstructure of 12% Cr Base Mechanical-alloyed Nano-sized ODS Ferritic Alloys / Kim I.S., Choi B.Y., Kang C.Y. // ISIJ International – 2003. – V. 43 – № 10 – P.1640–1646.

99. Larson D.J. Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti + Y2O3 ferritic alloy / Larson D.J., Maziasz P.J., Kim I.-S. // Scripta Materialia – 2001. – V. 44 – № 2 – P.359–364.

100. Miller M.K. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957 / Miller M.K., Hoelzer D.T., Kenik E.A. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.338–341.

101. Yamashita S. Nano-oxide particle stability of 9–12Cr grain morphology modified ODS steels under neutron irradiation / Yamashita S., Akasaka N., Ohnuki S. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.377–381.

102. Yamamoto T. The transport and fate of helium in nanostructured ferritic alloys at fusion relevant He/dpa ratios and dpa rates / Yamamoto T., Odette G.R., Miao P. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367–370 – P.399–410.

103. Williams C.A. The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing / Williams C.A., Unifantowicz P., Baluc N. // Acta Materialia – 2013. – V. 61 – № 6 – P.2219–2235.

104. Laurent-Brocq M. Influence of ball-milling and annealing conditions on nanocluster characteristics in oxide dispersion strengthened steels / Laurent-Brocq M., Legendre F., Mathon M.-H. // Acta Materialia – 2012. – V. 60 – № 20 – P.7150–7159.

105. Dutta B. Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels / Dutta B., Palmiere E.J., Sellars C.M. // Acta Materialia – 2001. – V. 49 – № 5 – P.785–794.

106. Ribis J. Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials / Ribis J., Carlan Y. de // Acta Materialia – 2012. – V. 60 – № 1 – P.238–252.

107. Kishimoto H. TEM examination of microstructural evolution during processing of 14CrYWTi nanostructured ferritic alloys / Kishimoto H., Alinger M.J., Odette G.R. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.369–371.

108. Alinger M.J. On the formation and stability of nanometer scale precipitates in ferritic alloys during processing and high temperature service / Alinger M.J. // Ph.D. Thesis – 2004.

109. Klueh R.L. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors / Klueh R.L. // International Materials Reviews – 2005. – V. 50 – № 5 – P.287–310.

110. Ukai S. Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for FBR Core Application, (I): Improvement of Mechanical Properties by Recrystallization Processing / Ukai S., Nishida T., Okada H. // Journal of Nuclear Science and Technology – 1997. – V. 34 – № 3 – P.256–263.

111. Kohyama A. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application / Kohyama A., Hishinuma A., Gelles D.S. // Journal of Nuclear Materials – 1996. – V. 233–237 – P.138–147.

112. Ageev V.S. Development of work on ODS ferritic-martensitic steels for innovative fast neutron nuclear reactors / Ageev V.S., Nikitina A.A., Leontyeva-Smirnova M.V. // Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials – 2018. – T. 95 – № 4 – C.47–52.

113. Агеев В.С. Развитие работ по ДУО ферритно-мартенситным сталям для инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах / Агеев В.С., Никитина А.А., Леонтьева-Смирнова М.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы – 2018. – Т. 95 – № 4 – С.47–52.

114. Bale C.W. FactSage thermochemical software and databases / Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P. // Calphad – 2016. – V. 54 – P.35–53.

115. Ohtsuka S. Microstructure and high-temperature strength of high Cr ODS tempered martensitic steels / Ohtsuka S., Kaito T., Tanno T. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 442 – № 1 – P.89–94.

116. Kimura A. Oxide Dispersion Strengthened Steels for Advanced Blanket Systems / Kimura A., Han W., Je H. // Plasma and Fusion Research – 2016. – V. 11 – № 2505090.

117. Benamati G. Mechanical and corrosion behaviour of EUROFER 97 steel exposed to Pb–17Li / Benamati G., Fazio C., Ricapito I. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.1391–1395.

118. Zhang J. Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion / Zhang J., Li N. // Journal of Nuclear Materials – 2008. – V. 373 – № 1–3 – P.351–377.

119. James M.R. The mechanical properties of an Alloy 718 window after irradiation in a spallation environment / James M.R., Maloy S.A., Gac F.D. // Journal of Nuclear Materials – 2001. – V. 296 – № 1 – P.139–144.

120. Kasada R. Effects of neutron irradiation and thermal aging on mechanical properties of ODS ferritic steels for advanced nuclear systems / Kasada R., Cho H.S., Okuda N. // Materials Science Forum – 2007. – V. 561–565 – P.1773–1776.

121. Allen T.R. The effects of low dose rate irradiation and thermal aging on reactor structural alloys / Allen T.R., Trybus C.L., Cole J.I. // Journal of Nuclear Materials – 1999. – V. 270 – № 3 – P.290–300.

122. Dou P. Effects of extrusion temperature on the nano-mesoscopic structure and mechanical properties of an Al-alloyed high attorno -Cr ODS ferritic steel / Dou P., Kimura A., Okuda T. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 417 – № 1 – P.166–170.

123. Oksiuta Z. Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application / Oksiuta Z., Olier P., Carlan Y. de // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 393 – № 1 – P.114–119.

124. Kinchin G.H. The displacement of atoms in solids by irradiation / Kinchin G.H., Pease R.S. – 1955. – V. 18 – P.1–51.

125. Зеленский В.Ф. Радиационные дефекты и распухание металлов / В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, Т. П. Черняева – Киев: Наукова думка, 1988.– 296с.

126. Девятко Ю.Н. Эффективность генерации дефектов при каскадообразующем облучении / Девятко Ю.Н., Плясов А.А., Рогожкин С.В. // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая – 2006. – Т. 70 – № 8 – С.1231–1234.

127. Stoller R.E. Non-steady-state conditions and incascade clustering in radiation damage modeling t / Stoller R.E. // Journal of Nuclear Materials – 1997. – V. 244 – P.195–204.

128. A.M. Stoneham Dr. Kinetics of Nonhomogeneous Processes: Ed. G.R. Freeman (John Wiley and Sons, New York, Chichester, 1987); Price: –P95.50 / A.M. Stoneham Dr. // Journal of Nuclear Materials – 1987. – V. 150 – № 2 – P.248.

129. Stoller R.E. Composite model of microstructural evolution in austenitic stainless steel under fast neutron irradiation / R. E. Stoller – United States, 1985.

130. Was G.S. Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys / G. S. Was – New York: Springer, 2007.– 827c.

131. Zinkle S.J. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials / Zinkle S.J., Ghoniem N.M. // Fusion Engineering and Design – 2000. – V. 51–52 – P.55–71.

132. Ioltukhovsky A.G. Infuence of operation conditions on structure and properties of 12% Cr steels as candidate structural materials for fusion reactor /

Ioltukhovsky A.G., Leontyeva-Smirnova M.V., Kazennov Y.I. // Journal of Nuclear Materials – 1998. – V. 258–263 – P.1312–1318.

133. Tanigawa H. Status and key issues of reduced activation ferritic/martensitic steels as the structural material for a DEMO blanket / Tanigawa H., Shiba K., Möslang A. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 417 – № 1 – P.9–15.

134. Bhattacharya A. Irradiation damage concurrent challenges with RAFM and ODS steels for fusion reactor first-wall/blanket: a review / Bhattacharya A., Zinkle S.J., Henry J. // Journal of Physics: Energy – 2022. – V. 4 – № 3 – P.034003.

135. Rieth M. Technological aspects in blanket design: Effects of micro-alloying and thermo-mechanical treatments of EUROFER97 type steels after neutron irradiation / Rieth M., Simondon E., Pintsuk G. // Fusion Engineering and Design – 2021. – V. 168 – P.112645.

136. Zinkle S.J. Development of next generation tempered and ODS reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications / Zinkle S.J., Boutard J.L., Hoelzer D.T. // Nuclear Fusion – 2017. – V. 57 – № 9 – P.092005.

137. 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 / Henry J., Averty X., Alamo A. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 417 – № 1 – P.99–103.

138. Gaganidze E. High-dose neutron irradiation embrittlement of RAFM steels / Gaganidze E., Schneider H.-C., Dafferner B. // Journal of Nuclear Materials – 2006. – V. 355 – № 1 – P.83–88.

139. Henry J. Tensile behaviour of 9Cr–1Mo tempered martensitic steels irradiated up to 20 dpa in a spallation environment / Henry J., Averty X., Dai Y. // Journal of Nuclear Materials – 2008. – V. 377 – № 1 – P.80–93.

140. McClintock D.A. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT / McClintock D.A., Sokolov M.A., Hoelzer D.T. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 392 – № 2 – P.353–359.

141. Cho H.S. Effects of neutron irradiation on the tensile properties of high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels / Cho H.S., Kasada R., Kimura A. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367–370 – P.239–243.

142. Yamashita S. Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature / Yamashita S., Akasaka N., Ukai S. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367–370 – P.202–207.

143. Gaganidze E. Irradiation programme HFR phase IIb - SPICE. Impact testing on up to 16.3 dpa irradiated RAFM steels. Final report for task TW2-TTMS 001b-D05 / E. Gaganidze, B. Dafferner, H. Ries, R. Rolli, H. C. Schneider, J. Aktaa – , 2008.

144. Hoelzer D.T. Influence of processing on the microstructure and mechanical properties of 14YWT / Hoelzer D.T., Unocic K.A., Sokolov M.A. // Journal of Nuclear Materials – 2016. – V. 471 – P.251–265.

145. Weiß O.J. Quantitative characterization of microstructural defects in up to 32 dpa neutron irradiated EUROFER97 / Weiß O.J., Gaganidze E., Aktaa J. // Journal of Nuclear Materials – 2012. – V. 426 – № 1 – P.52–58.

146. Yao B. TEM characterization of dislocation loops in irradiated bcc Fe-based steels / Yao B., Edwards D.J., Kurtz R.J. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 434 – № 1–3 – P.402–410.

147. Gómez-Ferrer B. Nano-hardening features in high-dose neutron irradiated Eurofer97 revealed by atom-probe tomography / Gómez-Ferrer B., Dethloff C., Gaganidze E. // Journal of Nuclear Materials – 2020. – V. 537 – P.152228.

148. Burke M.G. Irradiation induced phase separation in oxide dispersion strengthened alloys / M. G. Burke, Y. Katoh, S. Melton, F. W. Wiffen – Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Lab, 2020.

149. Davis T.P. Atom probe characterisation of segregation driven Cu and Mn–Ni–Si co-precipitation in neutron irradiated T91 tempered-martensitic steel / Davis T.P., Auger M.A., Almirall N. // Materialia – 2020. – V. 14 – P.100946.

150. Rogozhkin S.V. The influence of Fe-ion irradiation on the microstructure of reduced activation ferritic-martensitic steel Eurofer 97 / Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Khomich A.A. // Nuclear Fusion – 2019. – V. 59 – № 8 – P.086018.

151. Kuksenko V. Characterisation of Cr, Si and P distribution at dislocations and grain-boundaries in neutron irradiated Fe–Cr model alloys of low purity / Kuksenko V., Pareige C., Genevois C. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 434 – № 1 – P.49–55.

152. Bergner F. Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys / Bergner F., Pareige C., Hernández-Mayoral M. // Journal of Nuclear Materials – 2014. – V. 448 – № 1–3 – P.96–102.

153. Pareige C. Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation / Pareige C., Kuksenko V., Pareige P. // Journal of Nuclear Materials – 2015. – V. 456 – P.471–476.

154. Monnet I. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels / Monnet I., Dubuisson P., Serruys Y. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 335 – № 3 – P.311–321.

155. Rogozhkin S.V. Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel / Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 409 – № 2 – P.94–99.

156. He J. Stability of nanoclusters in 14YWT oxide dispersion strengthened steel under heavy ion-irradiation by atom probe tomography / He J., Wan F., Sridharan K. // Journal of Nuclear Materials – 2014. – V. 455 – № 1 – P.41–45.

157. Miller M.K. Effect of neutron irradiation on nanoclusters in MA957 ferritic alloys / Miller M.K., Hoelzer D.T. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 418 – № 1 – P.307–310.

158. Рогожкин С.В. Перестройка наноструктуры 12 %-й хромистой стали ЧС-139 при низкотемпературном облучении ионами / Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Никитин А.А. // Перспективные материалы – 2019. – Т. 5 – С.15–27.

159. Рогожкин С.В. Атомно-зондовые исследования радиационно-индуцированных сегрегаций в ферритно-мартенситной стали Eurofer97, облученной в реакторе БОР-60 / Рогожкин С.В., Никитин А.А., Алеев А.А. // Перспективные материалы – 2012. – Т. 5 – С.45–52.

160. Edmondson P.D. Small-scale characterisation of irradiated nuclear materials: Part I – Microstructure / Edmondson P.D., London A., Xu A. // Journal of Nuclear Materials – 2015. – V. 462 – P.369–373.

161. Рогожкин С.В. Исследование микроскопических причин радиационного упрочнения сталей ЭК-181 и ЧС-139 с помощью имитационного облучения ионами / Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Никитин А.А. // Перспективные материалы – 2019. – № 12 – С.39–51.

162. Rogozhkin S.V. Nanostructure evolution in ODS steels under ion irradiation / Rogozhkin S.V., Bogachev A., Korchuganova O. // Nuclear Materials and Energy – 2016. – V. 9 – P.66–74.

163. Bailey N.A. Atom probe tomography analysis of high dose MA957 at selected irradiation temperatures / Bailey N.A., Stergar E., Toloczko M. // Journal of Nuclear Materials – 2015. – V. 459 – P.225–234.

164. Hoelzer D.T. Modern nanostructured ferritic alloys: A compelling and viable choice for sodium fast reactor fuel cladding applications / Hoelzer D.T., Massey C.P., Zinkle S.J. // Journal of Nuclear Materials – 2020. – V. 529 – P.151928.

165. Senninger O. Modeling radiation induced segregation in iron–chromium alloys / Senninger O., Soisson F., Martínez E. // Acta Materialia – 2016. – V. 103 – P.1–11.

166. Sang W. Early-stage thermal ageing behavior of 12Cr, 12Cr–7Al and 18Cr–9Al ODS steels / Sang W., Dou P., Kimura A. // Journal of Nuclear Materials – 2020. – V. 535 – P.152164.

167. Hoelzer, D.T. Development of ODS Fe-10Cr alloys / D. T. Hoelzer,, C. P. Massey – Oak Ridge: U.S. Department of Energy, 2020.

168. Kocks U.F. Superposition of Alloy Hardening, Strain Hardening, and Dynamic Recovery* / под ред. P. Haasen, V. Gerold, G. Kostorz. Pergamon, 1979. – P.1661–1680.

169. Akasaka N. Microstructural changes of neutron irradiated ODS ferritic and martensitic steels / Akasaka N., Yamashita S., Yoshitake T. // Journal of Nuclear Materials – 2004. – V. 329–333 – P.1053–1056.

170. Klimenkov M. Effect of irradiation temperature on microstructure of ferritic-martensitic ODS steel / Klimenkov M., Lindau R., Jäntsch U. // Journal of Nuclear Materials – 2017. – V. 493 – P.426–435.

171. Liu X. Stability of nanoclusters in an oxide dispersion strengthened alloy under neutron irradiation / Liu X., Miao Y., Wu Y. // Scripta Materialia – 2017. – V. 138 – P.57–61.

172. Robertson C. Particle stability in model ODS steel irradiated up to 100 dpa at 600 °C: TEM and nano-indentation investigation / Robertson C., Panigrahi B.K., Balaji S. // Journal of Nuclear Materials – 2012. – V. 426 – № 1 – P.240–246.

173. Lazauskas T. Simulating radiation damage in a bcc Fe system with embedded yttria nanoparticles / Lazauskas T., Kenny S.D., Smith R. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – V. 437 – № 1 – P.317–325.

174. Ludy J.E. Amorphous intergranular films act as ultra-efficient point defect sinks during collision cascades / Ludy J.E., Rupert T.J. // Scripta Materialia – 2016. – V. 110 – P.37–40.

175. Nelson R.S. The stability of precipitates in an irradiation environment / Nelson R.S., Hudson J.A., Mazey D.J. // Journal of Nuclear Materials – 1972. – V. 44 – № 3 – P.318–330.

176. Ribis J. Radiation-sustained nanocluster metastability in oxide dispersion strengthened materials / Ribis J., Bordas E., Trocellier P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2015. – V. 365 – P.22–25.

177. Swenson M.J. The comparison of microstructure and nanocluster evolution in proton and neutron irradiated Fe–9%Cr ODS steel to 3 dpa at 500 °C / Swenson M.J., Wharry J.P. // Journal of Nuclear Materials – 2015. – V. 467 – P.97–112.

178. Hin C. Formation of Y2O3 nanoclusters in nano-structured ferritic alloys: Modeling of precipitation kinetics and yield strength / Hin C., Wirth B.D. // Journal of Nuclear Materials – 2010. – V. 402 – № 1 – P.30–37.

179. Dubuisson P. Behavior of an oxide dispersion strengthened ferritic steel irradiated in Phenix / Dubuisson P., Schill R., Hugon M.-P. – 1999.

180. Ribis J. Comparison of the neutron and ion irradiation response of nano-oxides in oxide dispersion strengthened materials / Ribis J., Bordas E., Trocellier P. // Journal of Materials Research – 2015. – V. 30 – № 14 – P.2210–2221.

181. Chen T. Temperature dependent dispersoid stability in ion-irradiated ferritic-martensitic dual-phase oxide-dispersion-strengthened alloy: Coherent interfaces vs. incoherent interfaces / Chen T., Gigax J.G., Price L. // Acta Materialia – 2016. – V. 116 – P.29–42.

182. Swenson M.J. Nanocluster irradiation evolution in Fe-9%Cr ODS and ferritic-martensitic alloys / Swenson M.J., Wharry J.P. // Journal of Nuclear Materials – 2017. – V. 496 – P.24–40.

183. Swenson M.J. The effects of oxide evolution on mechanical properties in proton- and neutron-irradiated Fe-9%Cr ODS steel / Swenson M.J., Dolph C.K., Wharry J.P. // Journal of Nuclear Materials – 2016. – V. 479 – P.426–435.

184. Allen T.R. Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation / Allen T.R., Gan J., Cole J.I. // Journal of Nuclear Materials – 2008. – V. 375 – № 1 – P.26–37.

185. Ribis J. Stability of nano-oxides upon heavy ion irradiation of an ODS material / Ribis J., Lescoat M.-L., Carlan Y. de // Journal of Nuclear Materials – 2011. – V. 417 – № 1 – P.262–.265.

186. Monnet I. Amorphization of oxides in ODS steels/materials by electronic stopping power / Monnet I., Grygiel C., Lescoat M.L. // Journal of Nuclear Materials – 2012. – V. 424 – № 1 – P.12–16.

187. Ramar A. Effect of irradiation on the microstructure and the mechanical properties of oxide dispersion strengthened low activation ferritic/martensitic steel / Ramar A., Baluc N., Schäublin R. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 367–370 – P.217–221.

188. Norris D.I.R. The use of the high voltage electron microscope to simulate fast neutron-induced void swelling in metals / Norris D.I.R. // Journal of Nuclear Materials – 1971. – V. 40 – № 1 – P.66–76.

189. Nelson R.S. The use of ion accelerators to simulate fast neutron-induced voidage in metals / Nelson R.S., Mazey D.J., Hudson J.A. // Journal of Nuclear Materials – 1970. – V. 37 – № 1 – P.1–12.

190. Was G.S. Challenges to the use of ion irradiation for emulating reactor irradiation / Was G.S. // Journal of Materials Research – 2015. – V. 30 – № 9 – P.1158–1182.

191. Wakai E. Swelling behavior of F82H steel irradiated by triple/dual ion beams / Wakai E., Kikuchi K., Yamamoto S. // Journal of Nuclear Materials – 2003. – V. 318 – P.267–273.

192. Was G.S. Emulation of reactor irradiation damage using ion beams / Was G.S., Jiao Z., Getto E. // Scripta Materialia – 2014. – V. 88 – P.33–36.

193. Stoller R.E. Primary damage formation in bcc iron / Stoller R.E., Odette G.R., Wirth B.D. // Journal of Nuclear Materials – 1997. – V. 251 – P.49–60.

194. Rehn L.E. Relative efficiencies of different ions for producing freely migrating defects / Rehn L.E., Okamoto P.R., Averback R.S. // Physical Review B – 1984. – V. 30 – № 6 – P.3073–3080.

195. Datta D.P. Controlled shape modification of embedded Au nanoparticles by 3 MeV Au2+-ion irradiation / Datta D.P., Takeda Y., Amekura H. // Applied Surface Science – 2014. – V. 310 – P.164–168.

196. Mansur L.K. Theory of transitions in dose dependence of radiation effects in structural alloys / Mansur L.K. // Journal of Nuclear Materials – 1993. – V. 206 – № 2 – P.306–323.

197. Martin G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects / Martin G. // Physical Review B – 1984. – V. 30 – № 3 – P.1424–1436.

198. Рогожкин С.В. Имитационные эксперименты на пучках тяжелых ионов для моделирования радиационных повреждений конструкционных материалов активной зоны ядерных и термоядерных энергетических установок / Рогожкин С.В., Никитин А.А., Хомич А.А. // Ядерная физика и инжиниринг – 2018. – Т. 9 – № 3 – С.245–258.

199. Грудзевич О.Т. Исследования радиационной стойкости конструкционных материалов на ускорителях ионов / Грудзевич О.Т., Печенкин В.А., Кобец У.А. // Вопросы атомной науки и техники – 2022. – № 3 – С.127–145.

200. Агеев В.С. Структура и термическая ползучесть дисперсно-упрочненной оксидами реакторной стали ЭП-450 / Агеев В.С., Вильданова Н.Ф., Козлов К.А. // Физика металлов и металловедение – 2008. – Т. 106 – № 3 – С.329–336.

201. Никитина А.А. Коррозионная стойкость ДУО ферритно-мартенситных сталей в свинцовом теплоносителе / Никитина А.А., Цветкова Е.В., Иванов К.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы – 2018. – Т. 95 – № 4 – С.30–39.

202. Lindau R. Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel / Lindau R., Möslang A., Schirra M. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.769–772.

203. Jeong Y.H. Development of Advanced Structural Materials for Future Nuclear Systems in Korea / Jeong Y.H., Kim W.J., Kim D.J. // Procedia Engineering – 2014. – V. 86 – P.1–7.

204. Kropachev G. ITEPh heavy ion RFQ output line upgrade for experiments of reactor material investigation under irradiation, 11th Int. Conf. on Heavy Ion Accelerator Technology (HIAT'09), Venice, Italy, 2009.

205. Kuibeda R.P. The Advanced nanostructure steel modification by gas ions beams, Proceedings of RuPAC2014, XXIV Russian Particle Accelerator Conference RuPAC-2014 Obninck, 2014.

206. Ziegler J.F. SRIM – The stopping and range of ions in matter / Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2010. – V. 268 – № 11–12 – P.1818–1823.

207. Norgett M.J. A proposed method of calculating displacement dose rates / Norgett M.J., Robinson M.T., Torrens I.M. // Nuclear Engineering and Design – 1975. – V. 33 – № 1 – P.50–54.

208. ASTM E521 Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation. Annual Book of ASTM Standards / – West Conshohocken. PA.: ASTM International, 2009.

209. Stoller R.E. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure / Stoller R.E., Toloczko M.B., Was G.S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2013. – V. 310 – P.75–80.

210. Rogozhkin S.V. An atom probe tomography prototype with laser evaporation / Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Lukyanchuk A.A. // Instruments and Experimental Techniques – 2017. – V. 60 – № 3 – P.428–433.

211. Алеев А.А. Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных «КВАНТМ-3D» V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876 / Алеев А.А.

212. Bas P. A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data / Bas P., Bostel A., Deconihout B. // Applied Surface Science – 1995. – V. 87–88 – P.298–304.

213. Lukyanchuk A.A. Atom Probe Tomography Data Reconstruction with the Correction on Material Density / Lukyanchuk A.A., Aleev A.A., Shutov A.S. // Physics of Atomic Nuclei – 2021. – V. 84 – № 11 – P.1836–1842.

214. Shutov A.S. Optimization of Mass Reconstruction Algorithm for Atom Probe Tomography Analysis / Shutov A.S., Lukyanchuk A.A., Rogozhkin S.V. // Physics of Atomic Nuclei – 2019. – V. 82 – № 9 – P.1292–1301.

215. Hyde J.M. A sensitivity analysis of the maximum separation method for the characterisation of solute clusters / Hyde J.M., Marquis E.A., Wilford K.B. // Ultramicroscopy – 2011. – V. 111 – № 6 – P.440–447.

216. Lucas G.E. Effects of radiation on the mechanical properties of structural materials / Lucas G.E. // Journal of Nuclear Materials – 1994. – V. 216 – P.322–325.

217. Shen J. Microstructural characterization and strengthening mechanisms of a 12Cr-ODS steel / Shen J., Li Y., Li F. // Materials Science and Engineering: A – 2016. – V. 673 – P.624–632.

218. Pickering F.B. Physical Metallurgy and the Design of Steels / F. B. Pickering – Applied Science Pub., 1978.– 275c.

219. Kamikawa N. Stress–strain behavior of ferrite and bainite with nano-precipitation in low carbon steels / Kamikawa N., Sato K., Miyamoto G. // Acta Materialia – 2015. – V. 83 – P.383–396.

220. Fu J. Microstructure characterisation and mechanical properties of ODS Eurofer steel subject to designed heat treatments / Fu J., Brouwer J.C., Hendrikx R.W.A. // Materials Science and Engineering: A – 2020. – V. 770 – P.138568.

221. Schaeublin R. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels / Schaeublin R., Leguey T., Spätig P. // Journal of Nuclear Materials – 2002. – V. 307–311 – P.778–782.

222. Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results / Hall E.O. // Proceedings of the Physical Society. Section B – 1951. – V. 64 – № 9 – P.747–753.

223. Petch N.J. The Cleavage Strength of Polycrystals / Petch N.J. – 1953. – V. 174 – P.25–28.

224. Gladman T. Precipitation hardening in metals / Gladman T. // Materials Science and Technology – 1999. – V. 15 – № 1 – P.30–36.

225. Cooper T.D. Oxide Dispersion Strengthening: Second Bolton Landing Conference, Baltan Landing, New York, June 27-29, 1966 / T. D. Cooper, G. S. Ansell, F. V. Lenel – Gordon and Breach, 1968.

226. Stoller R.E. On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials / Stoller R.E., Zinkle S.J. // Journal of Nuclear Materials – 2000. – V. 283–287 – P.349–352.

227. Gil E. Microstructural characterization of ODS ferritic steels at different processing stages / Gil E., Ordás N., García-Rosales C. // Fusion Engineering and Design – 2015. – V. 98–99 – P.1973–1977.

228. Mott B.W. Micro-indentation Hardness Testing / B. W. Mott – London: Butterworths, 1956.

229. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78) Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников (с Изменениями N 1, 2) - docs.cntd.ru [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200012869.

230. Mouawad B. Tailoring the microstructure and the mechanical properties of ultrafine grained high strength ferritic steels by powder metallurgy / Mouawad B., Boulnat X., Fabrègue D. // Journal of Nuclear Materials – 2015. – V. 465 – P.54–62.

231. Klugkist P. Tracer diffusion of titanium in α-iron / Klugkist P., Herzig Chr. // Physica Status Solidi (a) – 1995. – V. 148 – № 2 – P.413–421.

232. Mock M. Diffusion of yttrium in bcc-iron studied by kinetic Monte Carlo simulations / Mock M., Albe K. // Journal of Nuclear Materials – 2017. – V. 494 – P.157–164.

233. Klimenkov M. New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy / Klimenkov M., Lindau R., Möslang A. // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 386–388 – P.553–556.

234. Rogozhkin S.V. Nano-scale Inclusions in ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti Steel and Its Stability under Fe Ion Irradiation / Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Nikitin A.A. // Physics of Atomic Nuclei – 2018. – V. 81 – № 11 – P.1563–1572.

235. Radiguet B. Understanding of copper precipitation under electron or ion irradiations in FeCu0.1 wt% ferritic alloy by combination of experiments and modelling / Radiguet B., Barbu A., Pareige P. // Journal of Nuclear Materials – 2007. – V. 360 – № 2 – P.104–117.

236. Miller M.K. Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe -Cu -Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data / Miller M.K., Wirth B.D., Odette G.R. // Materials Science and Engineering A – 2003. – V. 353 – P.133–139.