

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

На правах рукописи

УДК 539.534.9, 620.18, 539.533

КОРНЕЕВА ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА
СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ
ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ В ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ
ОКСИДАМИ СТАЛЯХ

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук

В.А. СКУРАТОВ

Дубна – 2018

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Радиационное дефектообразование в ДУО-сплавах..... (литературный обзор)	10
1.2. Технология получения и основные свойства ДУО-сталей.....	13
1.2.1. Структурные особенности наночастиц оксидов в ДУО-сталях	14
1.3. Радиационные повреждения в ДУО-сталях: структурные изменения в оксидных частицах	19
1.4. Метод наноиндентирования в изучении механических свойств металлов	24
1.4.1. Метод непрерывного измерения жесткости в экспериментах по наноиндентированию	31
1.5. Постановка задачи диссертационной работы.....	33
Глава 2. Материалы и методы исследований	35
2.1. Характеристика объектов и методы подготовки образцов для структурных исследований	35
2.2. Методики облучения образцов тяжелыми ионами высоких энергий	50
2.3. Условия экспериментов по наноиндентированию облученных материалов	53
2.4. Выводы к Главе 2	54
Глава 3. Результаты и обсуждения. Структурные исследования... 55	
3.1. Латентные треки в наночастицах Y-Ti-O	55
3.2. Латентные треки в частицах Cr ₂₃ C ₆	64
3.3. Латентные треки в деформированных частицах Y ₂ Ti ₂ O ₇	67
3.4. Трековая повреждаемость нано-оксидов YAM в ферритной матрице.....	69
3.5. Выводы к Главе 3	72

Глава 4. Результаты и обсуждения. Механические свойства	84
4.1. Размерные эффекты при индентировании ДУО-сталей	84
4.2. Радиационное упрочнение вследствие облучения	
высокоэнергетическими тяжелыми ионами	88
4.3. Выводы к Главе 4	95
Выводы	96
Литература	99
Приложение А.....	118
Приложение Б	126

Введение

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию изменения микроструктуры и механических свойств дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей под действием облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами ($E \geq 1$ МэВ/нуклон).

Актуальность темы. ДУО-стали рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) реакторов нового поколения. Входящие в состав таких сталей дисперсные наночастицы оксидов, характеризующиеся высокой термостойкостью, являются барьерами для движения дислокаций и эффективными стоками для радиационных дефектов, что повышает радиационную стойкость сталей в целом. Кроме того, эффективный захват атомов гелия и вакансий границами раздела между наночастицами и ферритной матрицей снижает подвижность гелий-вакансионных комплексов, препятствует дальнейшему росту пор, что, в свою очередь, способствует подавлению радиационного распухания и гелиевой пористости ДУО-сталей.

На сегодняшний день большинство научных работ, посвященных радиационной стойкости ДУО-сталей, направлены на изучение изменения механических свойств и микроструктуры, вызванных воздействием нейтронов, легких и тяжелых ионов с энергиями от нескольких десятков кэВ до единиц МэВ. Однако, помимо нейтронов материал трубок ТВЭЛОВ, контактирующих с ядерным топливом, подвергается также облучению осколками деления – тяжелыми ионами с энергией около 100 МэВ. За счет эффектов высокой плотности ионизации осколки деления вызывают изменения в структуре и морфологии оксидных наночастиц, например, приводят к формированию латентных треков, аморфизации и диссоциации частиц,

что вместе с радиационными дефектами в ферритной матрице может повлиять на механические свойства ДУО-стали. В связи с этим, исследования влияния облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами на структуру оксидных частиц и ферритной матрицы актуальны и представляют значительный интерес для моделирования структурных изменений, вызываемых осколками деления, а также развития представлений о механизмах дефектообразования в условиях высоких удельных ионизационных потерь энергии. Так как при облучении тяжелыми ионами с энергией ~ 100 МэВ толщина поврежденного слоя достигает нескольких микрон, это значительно увеличивает (по сравнению с низкоэнергетическим ионным облучением) диапазон возможных методик исследования механических свойств материалов, в частности, применение методов наноиндентирования, широко востребованных в настоящее время в радиационном материаловедении. Целью работы является исследование радиационно- стимулированных изменений структуры и механических свойств ДУО- сталей, вызванных облучением тяжелым ионами с энергиями 1 - 3 МэВ/нуклон.

В соответствии с целью диссертации, поставлены и решены следующие задачи:

- методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены структурные изменения в наночастицах Y-Ti-O и Y-Al-O в ДУО-сталях ЭП450 и КР4 в зависимости от флюенса ионов, величины удельных ионизационных потерь энергии, температуры облучения и температуры пострadiационного отжига;
- проведены эксперименты по наноиндентированию ДУО-сталей, облученных ионами криптона и ксенона с энергиями осколков деления, и установлена зависимость уровня упрочнения от дозы радиационных повреждений.

Научная новизна.

В настоящей работе впервые:

- изучено формирование радиационных дефектов в наночастицах оксидов в металлической матрице по каналу электронного торможения и установлено пороговое значение удельных ионизационных потерь энергии для образования аморфных латентных треков в наночастицах пирохлора $Y_2Ti_2O_7$;
- представлены результаты по эволюции микроструктуры наночастиц Y-Ti-O и Y-Al-O в зависимости от флюенса высокоэнергетических тяжелых ионов;
- получены данные о морфологии латентных треков в наночастицах $Y_2Ti_2O_7$ при разных температурах облучения и разных температурах пострadiационной термической обработки;
- методом наноиндентирования исследованы механические свойства ДУО-сталей, облученных быстрыми тяжелыми ионами, установлена зависимость уровня радиационного упрочнения от дозы радиационных повреждений.

Практическая значимость работы. Результаты исследований эволюции структуры вместе с изменениями механических свойств ДУО-сталей на примере ДУО-сталей ЭП450, Cr16 (Fe-16Cr-3W), КР123 и КР4 могут быть использованы для оценки эксплуатационных характеристик материалов, используемых в качестве оболочек твэлов в ядерно-энергетических установках нового поколения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определение порогового значения удельных ионизационных потерь энергии быстрых тяжелых ионов для образования латентных треков в наночастицах пирохлора $Y_2Ti_2O_7$;
2. Результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры наночастиц Y-Ti-O и Y-Al-O в зависимости от

флюенса ионов криптона (107 МэВ), ксенона (167 МэВ) и висмута (700 МэВ);

3. Данные электронно-микроскопических исследований морфологии латентных треков при разных температурах облучения и в процессе пострadiационного отжига;
4. Результаты исследования механических свойств ДУО-сталей ЭП450, Cr16 (Fe-16Cr-3W) и КР4, облученных ионами ксенона и криптона с энергиями осколков деления и установленная зависимость уровня радиационного упрочнения от дозы повреждений;

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований докладывались на следующих российских и международных конференциях: 5-ая Международная Конференция «Радиационные взаимодействия с материалами: теория и применение – 2014» (12-15 мая 2014 г., Каунас, Литва); XLIV Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (27-29 мая 2014 г., Москва, Россия); Международная конференция по Быстрым тяжелым ионам в материалах (SHIM-2015), (18-21 мая 2015 г., Дармштадт, Германия); 4-ый симпозиум сотрудничества ОИЯИ и Южно-Африканской республики (4th JINR-South Africa symposium), (21-25 сентября 2015 г., Дубна, Россия); XXII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью 2015» (20-24 августа 2015 г., Москва, Россия); 15-ая Международная инженерная конференция «Наномеханические испытания материалов: научные исследования и разработки – V» (4-9 октября 2015 г., Албуфейра, Португалия); 43 совещание Программно-консультативного комитета ОИЯИ (РАС-2016), (Дубна, Россия, 28-29 января 2016 г.); 45 совещание Программно-консультативного комитета ОИЯИ (РАС-2017), (Дубна, Россия, 19-20 января 2017 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 6 печатных работах, опубликованных в научных журналах и сборниках

трудов конференций (5 из них статьи в журналах, рекомендованных ВАК).

Личный вклад автора является определяющим. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. Достоверность результатов исследования подтверждается детальным анализом имеющихся литературных данных, применением современных и апробированных методов исследования, представлением результатов исследований в высокорейтинговых российских и зарубежных научных журналах и докладах на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, двух приложений и списка цитируемой литературы, включающего 153 наименования. Работа содержит 117 страниц, 56 рисунков и 4 таблицы.

В Главе 1 представлен литературный обзор по структуре, свойствам и радиационной стойкости ДУО-сталей. Рассматриваются способы получения и результаты исследования структуры наночастиц оксидов и сталей в зависимости от состава легирующих элементов. Часть обзора посвящена структурным изменениям в ДУО-сталях при нейтронном и ионном облучении, а также механизмам радиационного упрочнения. Представлен обзор современных методов исследования механических свойств материалов наноиндентированием, обоснован выбор параметров и методов испытаний, используемых в настоящей работе. В конце главы сформулирована постановка задачи диссертационной работы. В Главе 2 представлены данные по исходной микроструктуре ДУО-сталей, описаны экспериментальные методики исследования микроструктуры и механических свойств ДУО-сплавов, методы подготовки образцов для проведения структурных исследований и механических испытаний, параметры и условия облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами. В Главе 3 представлены

результаты структурных исследований ДУО-сталей после облучения тяжелыми ионами методами ПЭМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской дифракции. Приведены и обсуждаются результаты исследования радиационной стойкости ДУО-сталей: стабильность оксидов в ДУО-сталях ЭП450, Cr16 и КР123 при высоких значениях энергии электронных потерь в диапазоне температур от комнатной до 700°С, влияние деформированной структуры оксида на способность латентного трека к рекристаллизации; результаты исследований радиационной стойкости ДУО-стали КР4. Представлены и обсуждаются результаты исследований изменения фазового состава поверхностных слоев ДУО-сталей в результате радиационно-термического окисления. В Главе 4 представлены результаты исследования механических свойств ДУО-сталей, облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами, методами наноиндентирования. Рассматривается дозовая зависимость радиационного упрочнения ДУО-сталей с учетом возможных размерных эффектов, обсуждается механизм радиационного упрочнения ДУО-сталей. В заключении даны основные результаты работы.

Глава 1. Радиационное дефектообразование в ДУО-сплавах (литературный обзор)

В настоящей главе рассматриваются литературные данные по радиационно-стимулированному изменению структуры и механических свойств ДУО-сплавов. Поскольку эти материалы представляют интерес для реакторов нового поколения, кратко рассмотрим основные типы таких ядерно-энергетических установок и требования, предъявляемые к радиационной стойкости конструкционных материалов активной зоны.

В настоящее время к реакторам нового или IV поколения относятся реакторы следующих типов:

-жидкосольевой реактор (англ., molten salt reactor (MSR)) – реактор на тепловых нейтронах, в качестве теплоносителя использующий смесь расплавленных солей, и работающий при высокой температуре и низком давлении [1];

-сверхкритический легководный реактор (англ., supercritical-water-cooled reactor (SCWR)) – реактор на тепловых нейтронах, в котором вода при сверхкритическом давлении является одновременно и замедлителем и теплоносителем, работает при большом давлении и высокой температуре, является более перспективным в связи с бóльшим тепловым КПД по сравнению со сходным легководным реактором [2];

-сверхвысокотемпературный реактор (англ., very-high-temperature reactor (VHTR)) [3] и графито-газовый ядерный реактор (ГГР) (англ., gas-cooled fast reactor (GFR)) [4] - реакторы на тепловых нейтронах, в которых графит является замедлителем, а газ (например, гелий) – теплоносителем. Одним из преимуществ таких реакторов является то, что гелий не становится радиоактивным по сравнению с другими возможными теплоносителями;

-свинцово-висмутовый быстрый реактор (англ., lead-cooled fast reactor (LFR)) – реактор на быстрых нейтронах, использующий в качестве теплоносителя эвтектический сплав свинца и висмута, благодаря

которому практически исключены аварии, связанные с химическими взрывами и кризисом теплообмена, кроме того данный реактор способен удерживать продукты деления [5];

-натрий-охлаждаемый реактор на быстрых нейтронах (англ., sodium-cooled fast reactor (SFR)) – реактор на быстрых нейтронах с натриевым охлаждением, благодаря закрытому топливному циклу отличается эффективным извлечением актинидов и переработкой делящегося изотопа урана [6];

Ввиду изменений условий эксплуатации, материалы, используемые в качестве ТВЭЛов и их оболочек в реакторах IV поколения, должны удовлетворять определенным требованиям:

-высокая радиационная стойкость к нейтронному облучению (доза радиационных повреждений ~250 смещений на атом (сна));

-высокая радиационная стойкость материала оболочки вместе с высокими показателями жаропрочности;

-низкие показатели высокотемпературной ползучести;

-высокие значения предела длительной прочности при повышенной температуре, достаточная пластичность (показатель относительного удлинения >1%);

-высокая коррозионная стойкость по отношению к теплоносителям при повышенных температурах, химическая совместимость с топливом и потоком натрия [7–9].

На Рисунке 1.1 показаны температурные пределы эксплуатации некоторых конструкционных сплавов с учетом их устойчивости к радиационному распуханию и температурной ползучести [10], светлые участки на графике соответствуют данным, требующих дальнейших исследований по возможному температурному пределу в связи с необходимостью учета коррозионной стойкости материала к материалу теплоносителя. Традиционно ферритные и ферритно-мартенситные стали являются более предпочтительными материалами для

конструкционных компонентов ядерных реакторов по сравнению с аустенитными сталями в связи с большей устойчивостью к радиационному набуханию при нейтронном облучении. Для высокохромистых ферритно-мартенситных сталей, таких как модифицированная 9Cr-1Mo и Sandvik HT9, а также низкоактивируемых сталей, таких как F82H, ORNL 9Cr-2WVTa, EUROFER, и JLF-1, традиционно используемых в ядерной промышленности, верхний предел рабочей температуры составляет 550-600°C, что не позволяет рассматривать их в качестве структурных материалов для использования в реакторах нового поколения.

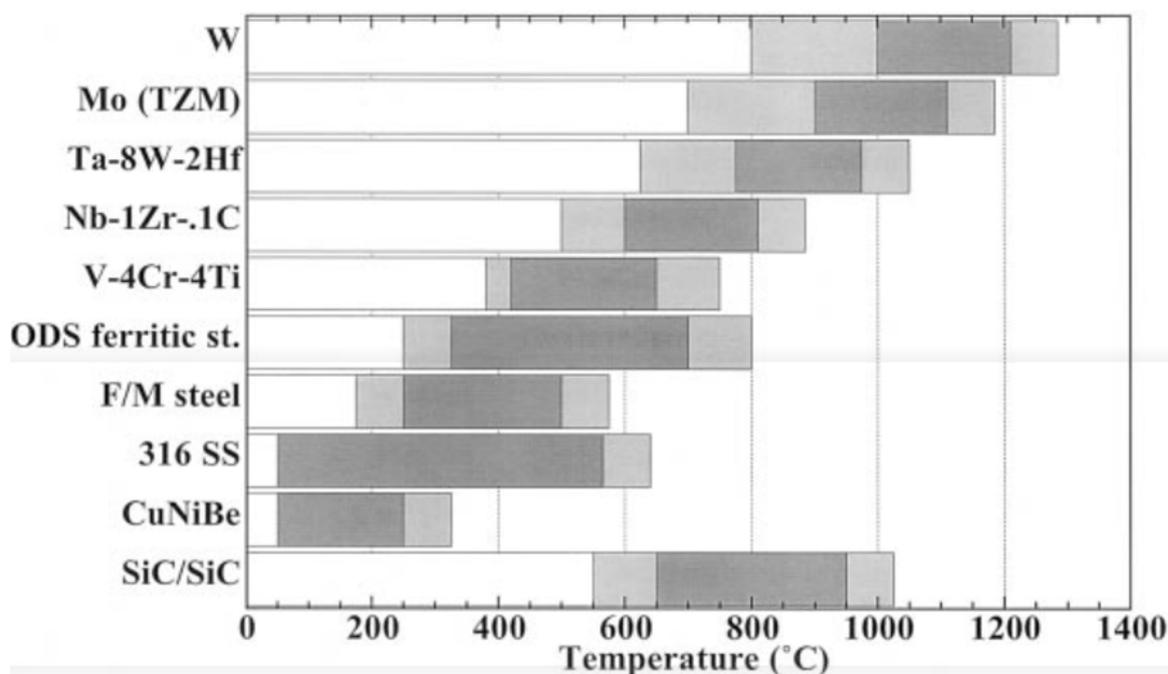


Рис. 1.1 Температурные пределы эксплуатации конструкционных сплавов с точки зрения радиационной повреждаемости и температурной ползучести в реакторах при дозах повреждения от 10 до 50 сна [10].

1.2. Технология получения и основные свойства ДУО-сталей

В последние годы для улучшения эксплуатационных характеристик традиционных реакторных сталей были разработаны

новые сплавы на основе ферритно-мартенситных сталей – ДУО-стали, сочетающие в себе высокую устойчивость к распуханию, характерную для ферритных сталей, вместе с высоким сопротивлением высокотемпературной ползучести, характерным для аустенитных сталей [11–14]. Согласно предварительным исследованиям температура эксплуатации ДУО-сталей может достигать 700°C и более [15], таким образом, ДУО-стали являются наиболее подходящими кандидатами для использования в качестве оболочки твэлов в натрий-охлаждаемых реакторах на быстрых нейтронах. В то же время в связи с необходимостью более полного исследования поведения при облучении в области высоких температур и коррозионной стойкости, данный класс сталей находится на стадии НИОКР.

Основной особенностью ДУО-сталей является наличие в структуре термостабильных наноразмерных частиц на основе оксида иттрия Y_2O_3 . Оксидные частицы являются барьерами для движения дислокаций и эффективными стоками для радиационных дефектов, что не только расширяет температурные пределы эксплуатации материала, но и повышает радиационную стойкость всего сплава в целом.

Стандартное получение ДУО-сталей основано на методах порошковой металлургии [16] и включает в себя следующие процессы:

- механическое легирование исходного дисперсного порошка с размерами частиц от единиц до нескольких сотен нанометров наноразмерными частицами оксида иттрия;
- дегазация полученного порошка;
- горячее прессование и прокатка/горячее изостатическое прессование (ГИП);
- финальная термообработка.

В настоящее время наиболее активно изучаются следующие ДУО-стали:

- японские F4, K1, K4, K3[12, 17, 18], 1DS, 1DK, M93, F94, F95 [19];

- китайские K2, K5, K7 [20];
- европейские Fe-18Cr-1W-0,3Ti [21, 22], Eurofer [23], DT2906 и DT2203Y05 [24];
- американские MA957 [25], 12YWT и 14YWT [26–28];
- русские ЭП450 [29, 30], Fe–16Cr–3W[31, 32].

1.2.1. Структурные особенности наночастиц оксидов в ДУО-сталях

Исследованию оксидных наночастиц, а именно, их элементного состава, структуры и размеров уделяется большое внимание, т.к. эти параметры во многом определяют эксплуатационные характеристики ДУО-сталей. Изучение оксидных частиц проводится с помощью современных методов, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), ПЭМ, томографическая атомно-зондовая микроскопия, нейтронная и рентгеновская дифракция.

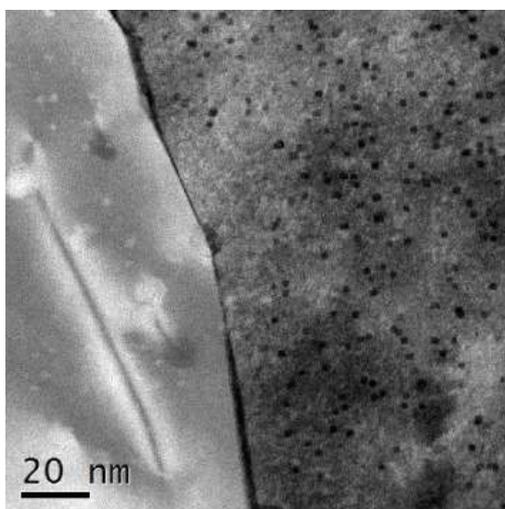


Рис. 1.2 ПЭМ изображение оксидных частиц в режиме СП.[33].

На Рисунке 1.2 представлено типичное светлопольное (СП) ПЭМ изображение оксидных наночастиц в ферритной матрице. Средний размер оксидных частиц может варьироваться от нескольких единиц до

десятков нанометров, при этом их концентрация может достигать 10^{18} см³ [33–35].

Традиционно используемыми для упрочнения оксидами являются оксиды иттрия Y_2O_3 , которые являются стабильными вплоть до температуры 2650°C [34]. Для контроля размера частиц, а также для получения определенных свойств сплава, в состав стали могут быть введены дополнительные легирующие элементы. К основным легирующим элементам ДУО-сталей относятся: Ti, W, Al, Zr, Hf. Остановимся более подробно на влиянии различного соотношения между элементами, входящими в состав исходного ферритного порошка, и дополнительными легирующими элементами на структуру и свойства получаемых ДУО-сталей.

Легирование титаном [28, 35–38] позволяет уменьшить размер частиц оксида иттрия от нескольких десятков нанометров до 2-3 нм и, таким образом, увеличить их концентрацию. При этом образующиеся частицы, содержащие комплекс Y–Ti–O, обеспечивают необходимый уровень сопротивления высокотемпературной ползучести и повышают прочность сплава. Это объясняется зависимостью доли остаточного α -феррита от концентрации титана [39]. В работе [35] исследовалась высокохромистая 12Cr-ДУО сталь с содержанием титана от 0,13 до 0,31 вес.%. После отжига при 1150°C в течение 30 минут образец стали с 0,31 вес.% титана характеризовался неравносной зеренной структурой и наибольшим сопротивлением ползучести по сравнению с другими образцами, что было связано как с большим сопротивлением дислокационному скольжению оксидных частиц с меньшим размером, так и с морфологией зерен. Сложные комплексы оксидов, содержащие титан, могут образовываться путем взаимодействия оксида иттрия с титаном при размоле на шаровой мельнице или консолидации. Согласно ПЭМ исследованиям получаемые оксидные частицы представляют собой соединения типа пирохлора $Y_2Ti_2O_7$ [18, 23, 40–42], Y_2TiO_5 с

ромбической кристаллической решеткой [41] и перовскита YTiO_3 [43, 44]. При легировании титаном необходим строгий контроль содержания азота и кислорода. Количество азота, превышающее 0,01 вес.%, может привести к формированию нежелательной фазы TiN , а избыточное содержание кислорода $0,07 \pm 0,01$ вес.% способствует формированию необходимого количества комплекса Y-Ti-O .

Для обеспечения высокой коррозионной стойкости содержание хрома в ДУО-стали должно быть больше 14 вес. %, но не более 16 вес.% для избежания охрупчивания при старении. ДУО-стали с меньшим содержанием хрома (9-12 вес.%) не предназначены для сверхкритических легководных реакторов и свинцовых быстрых реакторов в связи с неудовлетворительными показателями коррозионной стойкости [45].

Дополнительное легирование высокохромистых сталей алюминием (порядка 4 вес.%) позволяет предотвратить коррозию в жидкометаллическом теплоносителе. В работе [46] на примере 16-Cr ДУО-стали с различным содержанием алюминия показано, что с увеличением содержания алюминия коррозионная стойкость стали возрастает. Подавление коррозии в среде сверхкритической воды для 16-Cr стали при легировании алюминием происходит из-за образования тонкого слоя алюминиевой пленки на поверхности. Однако вместе с повышением коррозионной стойкости легирование алюминием ДУО-сталей приводит к существенному изменению оксидных частиц и понижению жаропрочности [47]. Согласно ПЭМ исследованиям при добавлении алюминия размеры оксидных частиц увеличиваются, плотность частиц уменьшается на порядок [48], также происходит изменение кристаллической структуры самих оксидных частиц [49, 50]. Наиболее часто встречающимися оксидами, содержащими алюминий, являются YAlO_3 (англ., YAP - yttrium aluminum perovskite), $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (англ., YAG - yttrium aluminium garnet) и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (англ., YAM - yttrium

aluminium monoclinic), при этом соотношение между оксидами можно контролировать термомеханической обработкой [51].

Присутствие алюминия в случае низкохромистой стали также снижает количество вытянутых зерен α -фазы феррита, что приводит к уменьшению прочностных характеристик [36]. Негативного эффекта от легирования алюминием можно избежать путем незначительного добавления Hf и Zr при механическом легировании, при этом происходит формирование комплексов частиц Y–Hf или Y–Zr вместо Y–Al [45]. Добавление Hf и Zr значительно повышает предел прочности 16Cr-4Al ДУО-стали при 700°C, при этом размер оксидных частиц уменьшается, а их плотность увеличивается. Кроме этого, возрастает плотность вторичных фаз (карбидов и оксидов), выделяющихся по границам зерен, что в свою очередь препятствуют зернограничному проскальзыванию (ЗГП). Стоит отметить, что добавление Zr более желательно по сравнению с Hf, учитывая сечение поглощения тепловых нейтронов.

При использовании аргона в качестве инертного газа при механическом легировании, часть аргона можно наблюдать в оксидных частицах с помощью ПЭМ с фильтрацией по энергетическому спектру [52]. Несмотря на то, что содержание аргона в кавернах невелико и практически не влияет на распухание, при облучении гелием даже небольшая концентрация аргона может привести к существенному уменьшению пластичности и динамической вязкости разрушения.

Прежде, чем перейти к рассмотрению механизмов упрочнения стали за счет дисперсных оксидных частиц, рассмотрим результаты исследований, посвященных структуре самих частиц и границе раздела частица-матрица. Подробные исследования структуры границы оксидных частиц показали, что структура частиц представлена типом ядро/оболочка, причем структура оболочки может быть как аморфной [17, 53, 54], так и кристаллической [55–57]. Аморфная

структура оболочки может быть результатом частичной кристаллизации аморфной частицы в процессе консолидации. Структура типа ядро/оболочка полностью исчезает при длительной термообработке для частиц с диаметром более 20 нм [53], что говорит о химической неустойчивости такой структуры. Состав обогащенной растворенным веществом оболочки зависит от исходного состава ДУО-стали.

Ядра структур, содержащих $Y_4Al_2O_9$ и $YAlO_3$, формируются при наличии алюминия в составе ферритной матрицы; ядра структур,

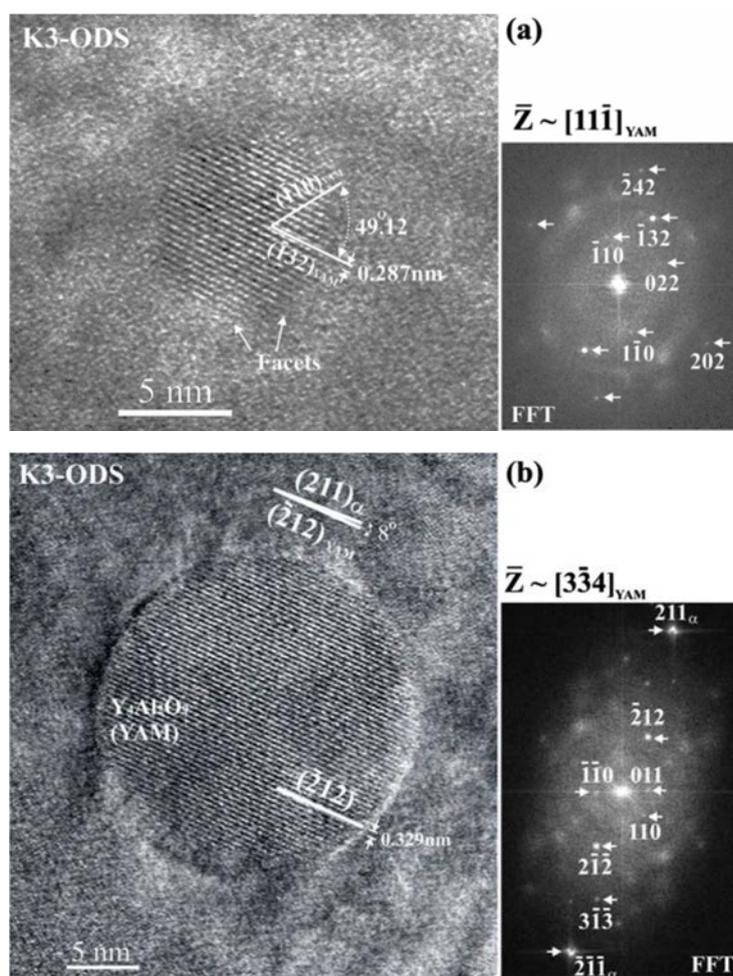


Рис. 1.3 ВРПЭМ от частицы $Y_4Al_2O_9$, размером 10 нм, с фасетированной границей (вверху), сферической частицы $Y_4Al_2O_9$, размером 20 нм, без структуры ядро/оболочка (внизу), в ДУО стали К3 после отжига при 900 °С в течении 168 ч [53].

содержащих сложные оксиды титана – при наличии титана, и, наконец, ядра структур, содержащих Y_2O_3 , образуются, если в составе ферритной матрицы нет ни алюминия, ни титана, как, например, в ДУО-стали Eurofer. При этом оболочка формируется в результате обеднения ядра растворенными веществами в процессе кристаллизации частиц при термической обработке. Стоит отметить, что форма частиц и их граница с матрицей сильно зависит от их размеров. Так, оксидные частицы с размером более 20 нм некогерентны ферритной матрице, наночастицы с размерами до 10 нм обычно когерентны или полукogerентны матрице, и на их границе с матрицей обычно можно видеть грани и полочки [53, 58, 59] (Рисунок 1.3). Когерентная межфазная граница оксидная частица - ферритная матрица может образовываться для уменьшения свободной энергии в системе от экстремально высокой энергии, вызванной процессом механического легирования.

1.3. Радиационные повреждения в ДУО-сталях: структурные изменения в оксидных частицах.

Процессам образования радиационных дефектов и эволюции дефектной структуры в металлах посвящена обширное количество работ, поэтому при рассмотрении структурных нарушений в ДУО-сплавах, основное внимание будет уделено радиационно-стимулированным измерениям в наночастицах оксидов. Как отмечалось ранее, высокая радиационная стойкость ДУО-сталей по сравнению с другими традиционными реакторными сталями обусловлена наличием в металлической матрице оксидных частиц, которые выступают в качестве стоков радиационных дефектов и препятствием для движения дислокаций. В связи с этим, структурная устойчивость оксидных частиц под воздействием облучения является одним из ключевых вопросов при оценке возможности эксплуатации ДУО-сталей в качестве компонентов ядерных реакторов нового поколения.

Несмотря на постоянно растущее число экспериментальных данных, на сегодняшний день в литературе нет определенного мнения относительно устойчивости оксидных частиц к облучению. При проведении исследований особое внимание уделяется экспериментам по облучению стали при температурах, близких к рабочей температуре реактора. Краткие результаты по облучению ДУО-сталей нейтронами и тяжелыми ионами приведены в табл. 1.

Табл.1 Результаты облучения ДУО-сталей

Материал	Режим облучения	Результат	Источник
облучение нейтронами			
ДУО F94	2,5 сна 400°C 7 сна 53 0°C 12,5 сна 515°C 14 сна 454°C	без изменений в оксидных частицах	[19, 60]
ODS Eurofer	1 сна при 325°C 5,5 сна при 325°C 3 сна при 600°C		[61–63]
MA957	200 сна при 420°C		[64]
F95	14 сна 454°C 12,5 сна 515°C	незначительное увеличение размеров оксидов с одновременным	[60]
1DK	10,5 сна 361°C 21 сна 542°C		[65]

ODS Eurofer	50 сна 412°C	уменьшением их плотности	[66]
MA957	101 сна 500°C 101 сна 709°C 75 сна 430°C	незначительное увеличение размеров оксидов с одновременным уменьшением их плотности, изменение формы оксидов	[67]
облучение ионами			
Fe-12Cr	24 МэВ Fe ⁸⁺ 4,4 сна с имплантацией H ⁺ и He ⁺	без изменений в оксидных частицах	[68]
14YWT	5 МэВ Ni ²⁺ 100 сна 600°C		[69]
K4	6,4 МэВ Fe ³⁺ 150 сна 670°C		[70]
K3	6,4 MeV Fe ³⁺ 60 сна 500°C с дополнительным облучением 1,0 МэВ He ⁺	без изменений в оксидных частицах, на границе раздела оксидная частица - матрица наблюдались гелиевые пузырьки	[71]
316-ODS F82H-ODS High Cr-ODS	10,5 МэВ Fe ³⁺ 20 сна 380°C	незначительное уменьшение размеров оксидов вместе с уменьшением плотности	[72]

9Cr-ODS	5 МэВ Ni 150 сна 500°С	уменьшение размеров оксидов и увеличение их плотности	[73]
SOC-1	6,4 МэВ Fe 60 сна 650°С	увеличение размеров оксидов	[74]
Fe-14Cr- 1W-0,3Ti- 0,3Y ₂ O ₃	500 кэВ Fe ⁺ 150 сна		[75]

Условия облучения (масса и энергия ионов), перечисленные в данной таблице, предполагают, что радиационные повреждения в наночастицах образуются только по каналу упругого рассеяния и вклад в дефектообразование потерь энергии ионов на ионизацию можно не учитывать. В то же время, уровень электронного торможения может быть определяющим фактором, влияющим на стабильность оксидных частиц при облучении тяжелыми ионами с энергиями ≥ 1 МэВ/нуклон, моделирующими воздействие осколков деления. Как известно, оксидные частицы, в отличие от металлов, чувствительны к уровню потерь энергии на электронное торможение, который для высокоэнергетических тяжелых ионов может достигать значительных величин, до нескольких десятков кэВ/нм. Так, например, как было показано в [76] пироклоры, к структурному типу которых относятся и оксидные частицы $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-сталях [40, 52], могут претерпевать аморфизацию при облучении тяжелыми ионами высоких энергий (1,5 ГэВ Хе или 2,6 ГэВ U) даже при небольших дозах облучения. Поскольку ДУО-стали рассматриваются в качестве материалов для оболочек твэлов, исследование устойчивости оксидных частиц к такому виду облучения представляет интерес ввиду большого числа осколков деления, выходящих из ядерного топлива. Оценки, сделанные в работе,

показывают, что плотность потока осколков деления, пересекающих границу топливо-оболочка и пробег которых в нержавеющей стали составляет 5-6 мкм, может достигать $10^9 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ для реакторов типа ВВЭР-1000 [77].

Как известно, потери энергии при облучении тяжелыми ионами высоких энергий происходят, в основном, в результате неупругих столкновений с атомными электронами. В результате этого, начиная с некоторого порогового значения, может формироваться так называемый латентный трек, представляющий собой разупорядоченную область вокруг ионной траектории, содержащую дефекты различного типа (точечные дефекты, кластеры дефектов, участки с фазовым превращением). Размер и длина латентного трека зависят от типа бомбардирующего иона, его энергии и физических свойств самого облучаемого материала. Например, в пирохлорах $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{ZrO}_7$ латентные треки образуются при $I = 6 \text{ кэВ/нм}$, в $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - при 10 кэВ/нм [78], прерывистые треки в $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ регистрируются при $I = 5 \text{ кэВ/нм}$ при облучении 120 МэВ U [79]. Наибольшую устойчивость показывают пирохлоры типа $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{O}_7$ (где $x=0, 1, 2$), в которых латентные треки наблюдаются при облучении 870 МэВ Xe и 780 МэВ Kr при $I = 13-14 \text{ кэВ/нм}$ [76]. В ДУО-сталях латентные треки диаметром $\sim 10 \text{ нм}$ были впервые обнаружены в наночастицах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ после облучения ионами Kr с энергией 74 МэВ до флюенса 10^{12} см^{-2} (Рисунок 4) [80].

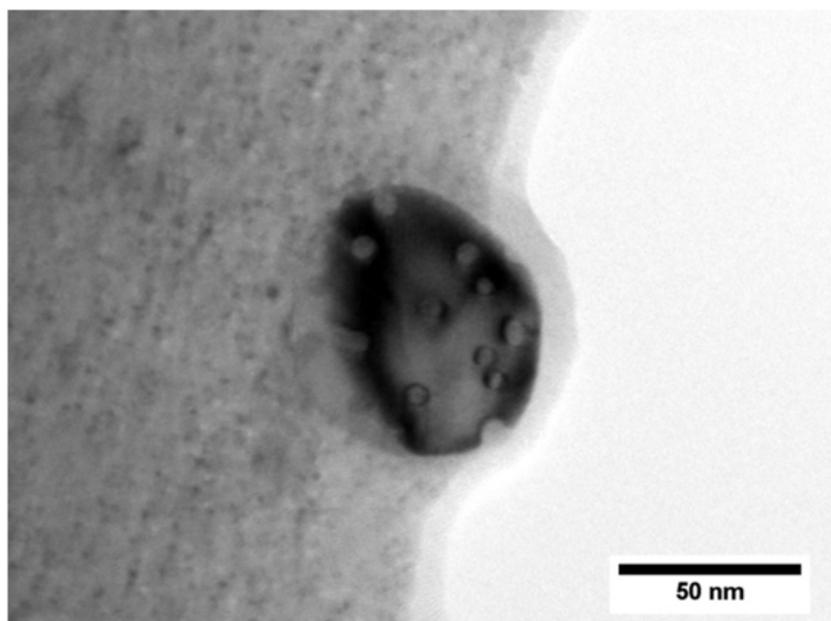


Рис. 1.4 Латентные треки в частице $Y_2Ti_2O_7$, вызванные облучением 74 МэВ ионами криптона [80].

В [81] авторы наблюдали потерю контраста на ПЭМ-изображении частиц $Y-Ti-O$ после облучения 92 МэВ Хе при температуре 300 К, что было связано с частичной аморфизацией оксидных частиц. Необходимо отметить, что к моменту начала настоящей диссертационной работы, результаты [81–83] являлись единственными известными из литературы данными по воздействию высокоэнергетического ионного облучения на свойства наночастиц оксидов в ДУО-сталях.

1.4. Метод наноиндентирования в исследовании механических свойств облученных металлов.

Исследование механических свойств реакторных материалов после облучения сопряжено со значительными трудностями. Так, например, при изучении влияния нейтронного облучения на механические свойства материала из-за высокого уровня остаточной радиоактивности образцов используют специальные горячие камеры. Наведенная радиоактивность при ионном облучении практически отсутствует, но в то же время размеры образцов настолько малы, что не

позволяют применить стандартные методы механических испытаний: растяжение, испытания на ползучесть и др. Выходом из сложившейся ситуации является использование методик индентирования.

Индентирование – это вид механического испытания материалов, при котором в поверхность образца происходит вдавливание жесткого индентора [84]. Различные методы индентирования отличаются друг от друга формой индентора (пирамиды Виккерса, Берковича, Кнуппа с различными углами заточки при вершине, конус Роквелла, шар Бринелля), алгоритмом определения механических характеристик, величиной прикладываемой нагрузки и др. Классический метод индентирования заключается в определении механических характеристик материала по величине остаточного отпечатка или по его глубине внедрения. Помимо величины твердости метод индентирования позволяет определять такие механические характеристики как модуль Юнга, предел текучести, пластичность, коэффициент вязкости разрушения K_{Ic} , остаточные напряжения и др. [85–92].

После ионного облучения размеры поврежденной области зачастую достигают всего нескольких микрометров [114], в то же время во избежание влияния на значение твердости необлученного материала, глубина отпечатка должна составлять не более 1/10 от толщины исследуемой области [94]. В таких случаях для определения механических свойств применяют метод наноиндентирования, при котором происходит непрерывная запись кривой «нагрузка – глубина внедрения индентора» [84, 95]. Основной особенностью данного метода является то, что твердость определяется в момент максимального внедрения наконечника, т.е. до начала упругого восстановления отпечатка. Характерный вид кривой «нагрузка – глубина внедрения индентора» или P-h диаграммы, полученной наноиндентированием, и схема взаимодействия материала с индентором представлены на Рисунке 1.5.

Анализ P - h диаграммы проводят согласно методике Оливера-Фарра [96], которая состоит в подборе степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины проникновения индентора от приложенной нагрузки $P \propto h^m$, и в расчете твердости и модуля Юнга по этим данным.

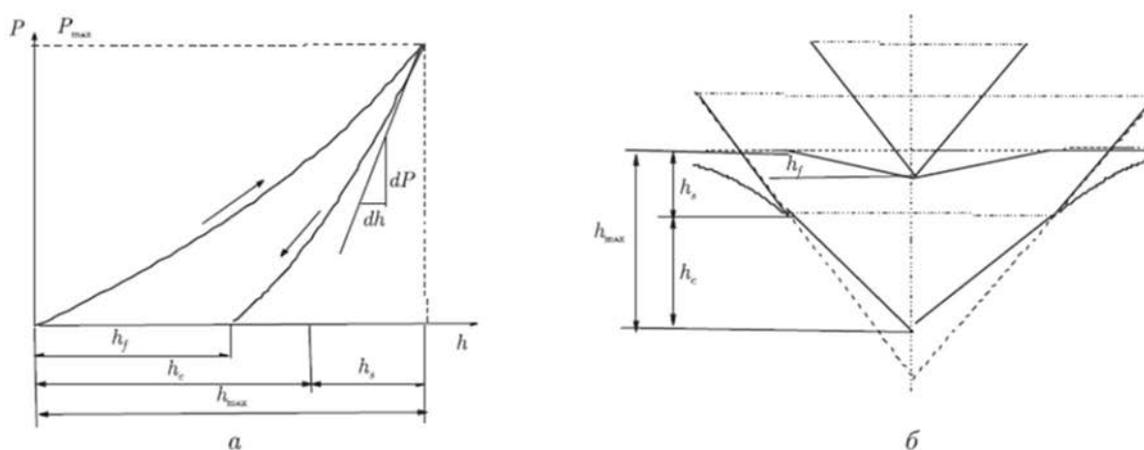


Рис. 1.5 Характерный вид кривой «нагрузка – глубина внедрения индентора», полученной наноиндентированием (а); и схема взаимодействия материала с индентором (б), где h_{\max} - максимальная глубина внедрения индентора, h_c – глубина внедрения, на протяжении которой осуществляется контакт между индентором и материалом после полного нагружения (до P_{\max}), h_s – часть глубины внедрения индентора, на протяжении которой контакт с материалом отсутствует в результате образовавшегося в материале углубления вокруг индентора (sink-in), h_f – остаточная глубина внедрения индентора [99].

Наиболее часто встречающийся индентор, используемый в наноиндентировании – индентор Берковича, представляет собой алмазную пирамидку с основанием в виде равностороннего треугольника, грани пирамидки образуют с осью угол $65^{\circ}03'$. Индентор Берковича обладает некоторыми преимуществами относительно других инденторов, поскольку при его изготовлении нет проблемы сведения

четырёх граней в одну точку, что свойственно четырехгранным пирамидальным наконечникам. Радиус закругления нового индентора Берковича составляет порядка 50 - 100 нм, в процессе эксплуатации он может увеличиться до 200 нм. По сравнению с другими видами инденторов, индентор Берковича показывает лучшие характеристики при исследовании облученных материалов [97], в частности, он демонстрирует незначительный pile-up эффект, заключающийся в наличии «навалов» вокруг отпечатка, затрудняющих расчет истинной площади проекции отпечатка, а также довольно малые размеры пластической зоны под индентором.

Рассмотрим основные методы изучения механических свойств материалов, и, в частности, радиационного упрочнения, с использованием наноиндентирования. Твердость при наноиндентировании, равная среднему контактному давлению, определяется по следующей формуле [98]:

$$H \approx \frac{P_{\max}}{ah_c^2}, \quad (1.1)$$

Где $h_I = h_{n11} - \frac{II}{\frac{In}{II}}$ - контактная глубина проникновения индентора, h_{\max} - глубина проникновения индентора в образец при максимальной нагрузке, и - величины, зависящие от формы индентора (для индентора Берковича 0,75 и 24,5 соответственно), n_{11} - нагрузка.

В [99] было показано, что значения макро- и нанотвердости хорошо согласуются друг с другом. Используя выражение для связи твердости по Виккерсу H_n с твердостью по Мейеру [100]

$$H_n = 0,094495 H_m \quad (1.2)$$

можно однозначно определить радиационное упрочнение в облученных материалах методом индентирования. Как известно, между пределом

текучности и твердостью, определенной методом Виккерса для аустенитных и ферритных сталей, существует однозначная связь [101]:

$$\Delta_{\text{I}} = 3,06\Delta_{\text{n}} \quad (1.3)$$

где Δ_{I} – разница в пределах текучности (в МПа), Δ_{n} – разница в значениях твердости (в кг/мм²), измеренной методом Виккерса.

Одними из возможных проблем при наноиндентировании являются, как уже было сказано выше, пластические навалы вокруг отпечатка, и размерный эффект, возникающий при переходе к микронагрузкам. Отсутствие учета пластических навалов вокруг отпечатка ведет к неправильному расчету контактной площади отпечатка и, соответственно, неправильному определению твердости. Для корреляции значений твердости, полученной наноиндентированием и, например, стандартным методом Виккерса, используют специальные меры твердости из плавленого кварца, поскольку он практически не образует навалов при индентировании. В большинстве работ по наноиндентированию сталей после облучения пластическими навалами пренебрегают в виду их практически полного отсутствия [93, 102].

Размерный эффект (англ., indentation size effect (ISE)) связан с отклонением от закона подобия при исследовании поверхностных слоев материала в силу особого состояния этих слоев, влияния трения и некоторых других причин. В работе [102] размерный эффект для необлученного сплава Fe-5%Cr можно видеть на Рисунке 1.6, где с увеличением глубины внедрения индентора значение твердости уменьшается, что связано с необходимостью применять большее напряжение для достижения пластической деформации в малых объемах.

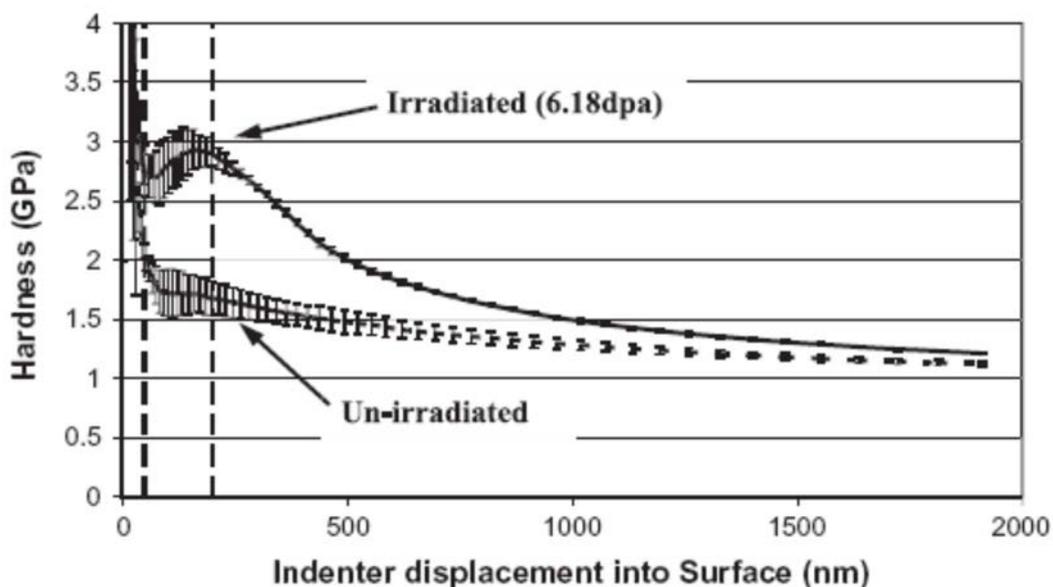


Рис. 1.6 Зависимость величины твердости от глубины внедрения индентора для облученного до ~6 сна и необлученного сплава Fe-5%Cr [102].

Еще одна разновидность размерного эффекта связана непосредственно с наличием облученного слоя в материале. Поскольку размер пластической зоны под индентором может превышать глубину внедрения индентора в несколько раз в зависимости от материала [103], при достижении индентором некоторой критической глубины внедрения h_I на величину радиационного упрочнения может оказать влияние твердость необлученной области. Так, в работе [102] при ПЭМ анализе поперечных шлифов облученного образца после индентирования (Рисунок 1.7) видно, что до глубины внедрения индентора ~100 нм пластическая деформация под индентором сильно ограничена (при глубине облученного слоя в 550 нм). Согласно [104], где было подробно рассмотрено влияние соотношения твердости покрытие-подложка H_f/H_s на соотношение между h_c и толщиной покрытия t в широком интервале значений, в случае облученных материалов имеет место так называемый эффект мягкой подложки (англ., soft substrate effect (SSE)).

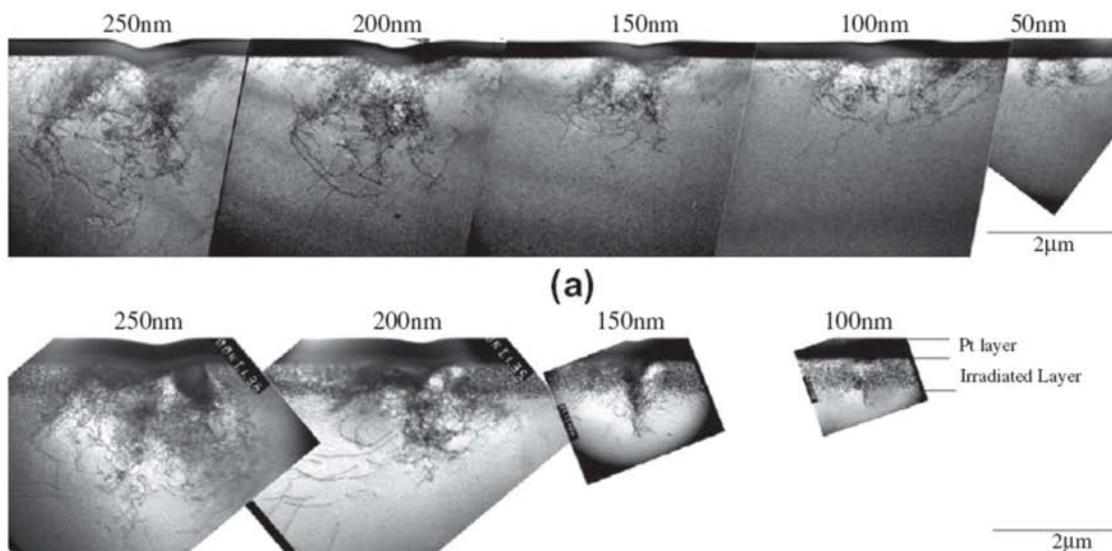


Рис. 1.7 Поперечные шлифы исходного (вверху) и облученного Fe-5%Cr (внизу) сплава после индентирования на различной глубине [102].

Этот эффект следует учитывать при выборе параметров индентирования, а именно выбора контроля измерений по глубине внедрения индентора или по приложенной на индентор нагрузке.

При определении размерных эффектов при исследовании радиационного упрочнения материалов широко используется модель Nix и Gao [105], базирующаяся на концепции «геометрически необходимых дислокациях». Согласно модели Nix и Gao связь микротвердости H и глубины внедрения h индентора можно представить следующим образом:

$$\frac{H}{H_0} = 1 + \frac{h^*}{h}, \quad (1.4)$$

где h - глубина внедрения индентора при наноиндентировании, h^* - характерная величина, зависящая от индентируемого материала и угла при вершине индентора, H_0 - значение микротвердости при большой глубине внедрения индентора ($h \gg h^*$). Таким образом, приведенное

соотношение можно использовать для перевода значений нанотвердости в микротвердость.

Для использования данной модели необходимо получить профиль нанотвердости в зависимости от глубины внедрения индентора, что может быть реализовано двумя методами индентирования: многократного частичного снятия нагрузки при нагружении (англ., load-partial unload) и методом непрерывного измерения жесткости (англ., continuous stiffness measurement (CSM)). Первый метод заключается в частичном снятии нагрузки при нагружении, таким образом, вся информация об изменении твердости в зависимости от глубины внедрения индентора собирается из одного и того же места укола. При использовании данного метода необходимо учитывать возможную деградацию структуры исследуемого материала под действием повторяющейся нагрузки, что схоже с механическими испытаниями на усталость. При исследовании эффекта облучения 6,4 МэВ Fe³⁺ стали F82H было показано соответствие между результатами, полученными методом load-partial unload и методом непрерывного измерения жесткости [106, 107]. Поскольку последний метод был использован в настоящем исследовании и в виду его широкого применения в радиационном материаловедении рассмотрим его более подробно.

1.4.1 Метод непрерывного измерения жесткости в экспериментах по наноиндентированию.

Метод непрерывного измерения жесткости заключается в наложении на медленно меняющуюся испытательную нагрузку гармонического возмущения $F = F_0 \sin(\omega t)$ малой амплитуды и измерении с помощью синхродетектора амплитуды и фазы смещения индентора на частоте ω [84, 108].

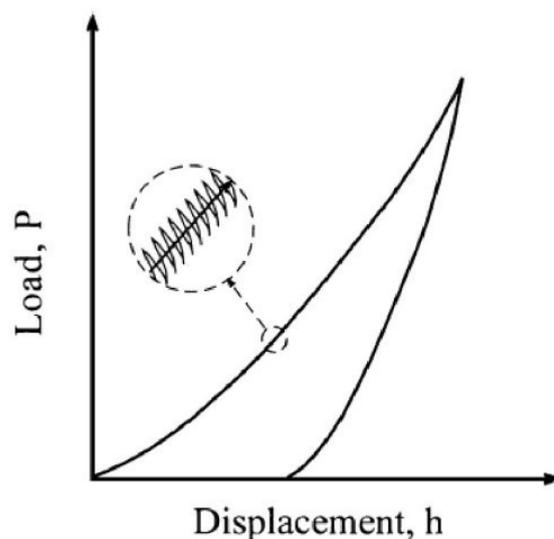


Рис. 1.8 Схема проведения испытаний методом CSM [108].

Схематически метод CSM представлен на Рисунке 1.8. При данном методе прямое измерение контактной жесткости при нагружении и низкая восприимчивость к температурному дрейфу, позволяет получить истинную картину деформации в малых объемах.

Метод CSM в настоящее время широко используется в радиационном материаловедении. В работе [99] проводили облучение по STIP программе (облучение потоком высокоэнергетических протонов и потоком нейтронов деления) ДУО-сталей Fe–8Cr и Fe–8Cr–2W и стали F82H и исследовали корреляцию между квазистатическим режимом индентирования и режимом CSM. Как показали результаты, для ДУО-сталей, также как и для стали F82H, между данными, полученными двумя различными способами, существует простая связь. Эти результаты показывают, что при известном размерном эффекте для конкретного материала с определенной микроструктурой, можно определить микротвердость, используя данные CSM при глубинах внедрения индентора 50-100 нм.

В работе [107] исследовались механические свойства стали F82H, облученной как только 6,4 МэВ Fe³⁺, так и совместным 6,4 МэВ Fe³⁺ и 1 МэВ He⁺ облучением и в работе [109] облученных 6,4 МэВ Fe³⁺ при

температуре 290 °С модельных сплавов Fe–1Cu и Fe–1,4Mn. Полученные данные по профилю твердости были перестроены в координатах $I - 1/h$ согласно модели Nix и Gao. Наличие перегибов на полученных кривых обусловлено достижением индентора критических значений глубин внедрения с учетом ISE и SSE эффектов. Авторы обращают внимание на необходимость учета возможного артефакта при индентировании методом CSM материалов с высоким модулем упругости [110, 111]. При индентировании на малых глубинах внедрения этот эффект может проявляться в наличии перелома на кривых $I - 1/h$, что особенно важно при исследовании облученных материалов. CSM метод также был использован в работе [112] для моделирования радиационного упрочнения в облученном ионами гелия и водорода сплаве Fe-10%Cr: предложенная авторами модель позволяет учитывать все возможные размерные эффекты вместе с эффектом градиентной повреждаемости (DGE – damage gradient effect), возможным только при ионном облучении ввиду неоднородности профиля повреждений.

1.5. Постановка задачи диссертационной работы

Как следует из литературных данных, вопросам радиационной стойкости ДУО-сталей вообще и оксидных наночастиц, в частности, уделяется все возрастающее внимание. В то же время, на сегодняшний день практически нет информации о структурных изменениях в диэлектрических наночастицах в металлических матрицах, вызываемых тяжелыми ионами высоких энергий. Результаты таких работ представляют интерес как для развития общих фундаментальных представлений о радиационном дефектообразовании в наночастицах и наноструктурированных материалах по каналу электронного торможения, так и для моделирования воздействия осколков деления.

Целью настоящей работы является исследование структуры и механических свойств ряда ДУО-сталей при воздействии тяжелых ионов с энергиями осколков деления.

Глава 2. Материалы и методы исследований.

В данной главе представлены экспериментальные методики исследования микроструктуры и механических свойств ДУО-сплавов, методики дорадиационной подготовки образцов и характеристики их исходной структуры, параметры и условия облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами.

2.1. Характеристика объектов и методы подготовки образцов для структурных исследований.

В качестве объектов исследований были использованы три вида экспериментальных ДУО-сталей: ферритно-мартенситные ЭП450, Cr16 (ВНИИМ им. А.А. Бочвара, Россия) и ферритная КР4 (Университет Киото, Япония). Технологии изготовления данных сплавов описаны в [113]. Элементный состав сталей приведен в Таблице 2.

Табл. 2 Элементный состав ДУО-сталей (вес.%), Fe-основа

сталь	Cr	Al	Y	Ti	W	Zr	Si	V	O	Ni	Mo
ЭП450	13,6	0,37	0,35	0,2	-	-	0,18	0,25	0,32	0,52	1,54
Cr16	15,19	-	0,15	-	3,28	-	-	-	3,22	-	-
КР4	15,07	2,78	0,19	0,11	1,95	0,59	-	-	0,17	0,37	-

Данные ДУО-сплавы были предоставлены в рамках реализации координационного исследовательского проекта МАГАТЭ “Benchmarking of advanced materials preselected for innovative nuclear reactors”.

Отдельные эксперименты проводились на ДУО-стали Fe-15Cr-2W-0,2Ti-0,35Y₂O₃ (Университет Киото), также для проведения дополнительных экспериментов по исследованию влияния оксидных частиц на радиационную стойкость были использованы модельные образцы меди и никеля высокой чистоты (Advent Research Materials Ltd, MTI Corporation).

Прежде чем переходить к описанию структуры, приведем характеристики просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ), краткое описание методов пробоподготовки образцов для ПЭМ, а также других методов структурных исследований, использованных в настоящей работе.

ПЭМ исследования проводились на базе Центра высокоразрешающей электронной микроскопии университета им. Нельсона Манделы (Порт Элизабет, ЮАР) [114]. В работе использовались просвечивающие электронные микроскопы JEOL JEM 2100LaB6 и JEOL JEM-ARM200F. JEOL JEM 2100LaB6 представляет собой аналитический высокоразрешающий ПЭМ (разрешение ~ 230 пм) с возможностью работы в режиме растрового ПЭМ. JEOL JEM-ARM200F представляет собой оснащенный двойным корректором сферической абберации ПЭМ атомарного разрешения с холодным полевым катодом. Работа возможна как в стандартном ПЭМ режиме с разрешением ~ 110 пм, так и в режиме растрового ПЭМ с разрешением ~ 78 пм. Оба микроскопа оснащены приставками для энергодисперсионного (ЭДС) анализа (англ., energy dispersive spectrometer (EDS)) и спектроскопии характеристических потерь.

Для структурных исследований с помощью ПЭМ образцы были приготовлены в виде планарных образцов и в геометрии поперечного сечения (англ., cross section). Планарные образцы были изготовлены электрохимическим утонением на установке TenuPol-5 (Struers) и установке «Микрон» [115] в электролите 10% HClO₄ + 90% C₂H₄O₂ при

напряжении 50 В, а также методом ионного травления с помощью установки Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS, model 691) [116]. Образцы в геометрии cross section были приготовлены методом сфокусированного ионного пучка (СИП) ионов Ga [117] на установке FEI Helios Nanolab 650. На начальном этапе энергия пучка ионов Ga составляла 30 кэВ, на конечной стадии (так называемый режим полировки) она снижалась до 500 эВ, что исключало возможные структурные артефакты [118].

Анализ структуры ДУО-сталей также проводился методом РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) на спектрометре K-Alpha (Thermo Fisher Scientific) и методом рентгеновской дифракции на дифрактометре SmartLab (Rigaku, США) с использованием излучения CuK_α ($\lambda=0,154056$ нм).

Подготовка образцов ДУО-сталей перед проведением структурных исследований и механических испытаний состояла в механической разрезке, шлифовке, химической полировке и электрохимической полировке. Образцы разрезались на квадратные пластинки со стороной от 5 до 10 мм с использованием MS3 Microsaw (Technoorg Linda Ltd. Co). Механическая шлифовка проводилась на установке DP-U2 (Struers, Denmark) с использованием шлифовальных кругов с зернистостью от P800 до P2000. Для обеспечения плоскопараллельности образцов для механических испытаний при шлифовании использовался специальный держатель с регулируемой высотой. После шлифования образцы промывались в ультразвуковой ванне в течение 2 минут. Для полировки использовались алмазные пасты, зернистостью 6, 3 и 1 мкм, и суспензия OP-S (Struers) с размерами частиц оксида кремния ~ 0,04 мкм. Электрохимическая полировка ДУО-сталей проводилась в электролите 10% HClO_4 + 90% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ при напряжении 30 В в течение 2 минут при температуре 10°C.

Перед механической шлифовкой образцы меди и никеля были отожжены в вакууме при температуре 400°C и 700°C соответственно в течение 30 минут. Механическая шлифовка и химическая полировка меди и никеля была проведена по вышеуказанной схеме для ДУО-сталей. Для электрополировки медных образцов был использован электролит 50% H₂O, 25% H₃PO₄ и 25% C₂H₅OH, процесс проводился при напряжении 10 В и комнатной температуре. Электролит для никелевых образцов состоял из 70% H₂SO₄, электрополировка проводилась при плотности анодного тока 40 А/дм².

Микроструктура ДУО-стали КР4 представлена вытянутыми вдоль направления прокатки зернами с размерами до нескольких сотен микрон в продольном направлении и до 100 микрон в поперечном направлении деформации соответственно. ДУО-сталь Cr16 характеризуется практически равноосной зеренной структурой, размеры зерен не превышают 100 микрон. Микроструктура ДУО-стали ЭП450 также представлена равноосной зеренной структурой с размером зерен порядка нескольких микрон.

Структура исследуемых ДУО-сталей представлена ферритом, что подтверждается измерениями рентгеновской дифракции (РД). На Рисунке 2.1 (а) показана картина РД, полученная от образца КР4, на которой две имеющиеся дифракционные линии с высокой точностью соответствуют отражениям 110 и 220 феррита. Слабая линия 211 и отсутствие линии 200, в то время как для поликристалла железа интенсивность дифракции 200 должна быть выше интенсивности 220 в 1,5 раза, а интенсивность 211 должна быть больше 220 в 3 раза, свидетельствует о наличии у зерен исследуемого образца текстуры, которая, вероятно, имеет место в результате направленной деформации при экструзии и прокатке. На Рисунке 2.1 (б) показана детализированная дифрактограмма образца ЭП450 с большим временем набора, где

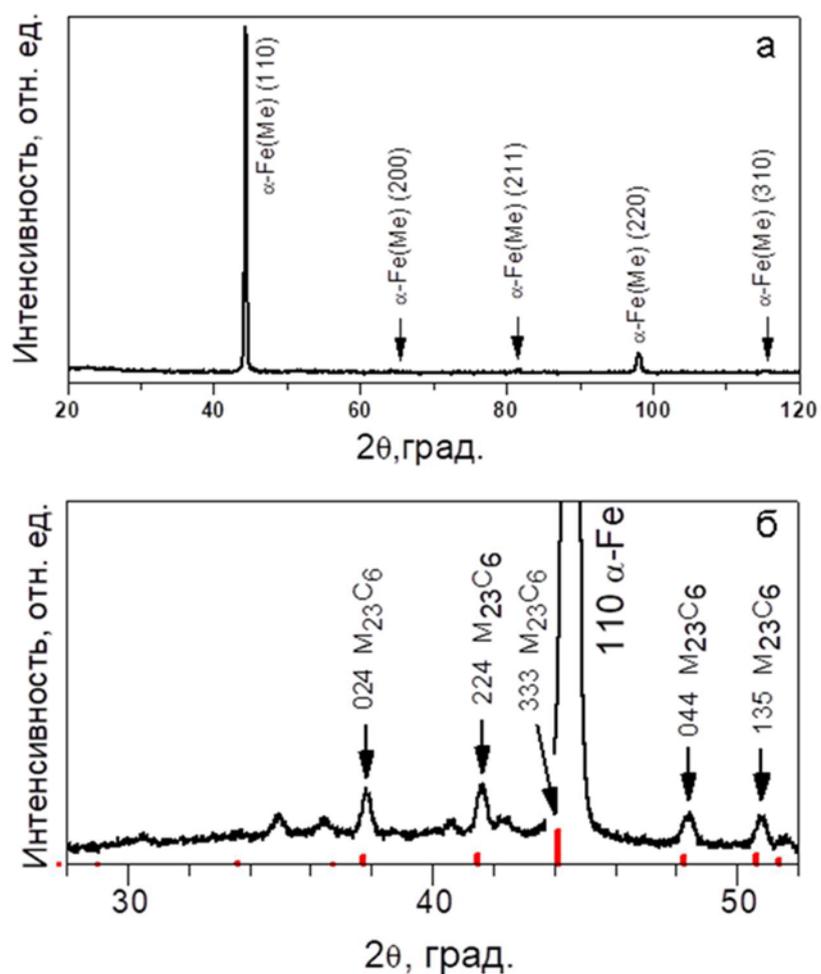


Рис. 2.1 Рентгеновские дифракционные картины от образцов КР4 (а) и ЭП450 (б).

помимо интенсивной линии основной фазы феррита присутствуют также дифракционные линии от других фаз. Наиболее интенсивные линии соответствуют линиям карбида хрома $\text{Cr(Me)}_{23}\text{C}_6$. Остальные фазы надежно идентифицировать с помощью РД не удалось.

ПЭМ исследования структуры образцов в поперечном сечении показали, что морфология зерен в образцах, изготовленных из тонкой ленты, неоднородна по глубине от поверхности. Так, на ПЭМ изображении образца ЭП450 в поперечном сечении на Рисунке 2.2 в режимах темного (ТП) и светлого (СП) поля хорошо заметно существование приповерхностной зоны (обозначена I), толщиной

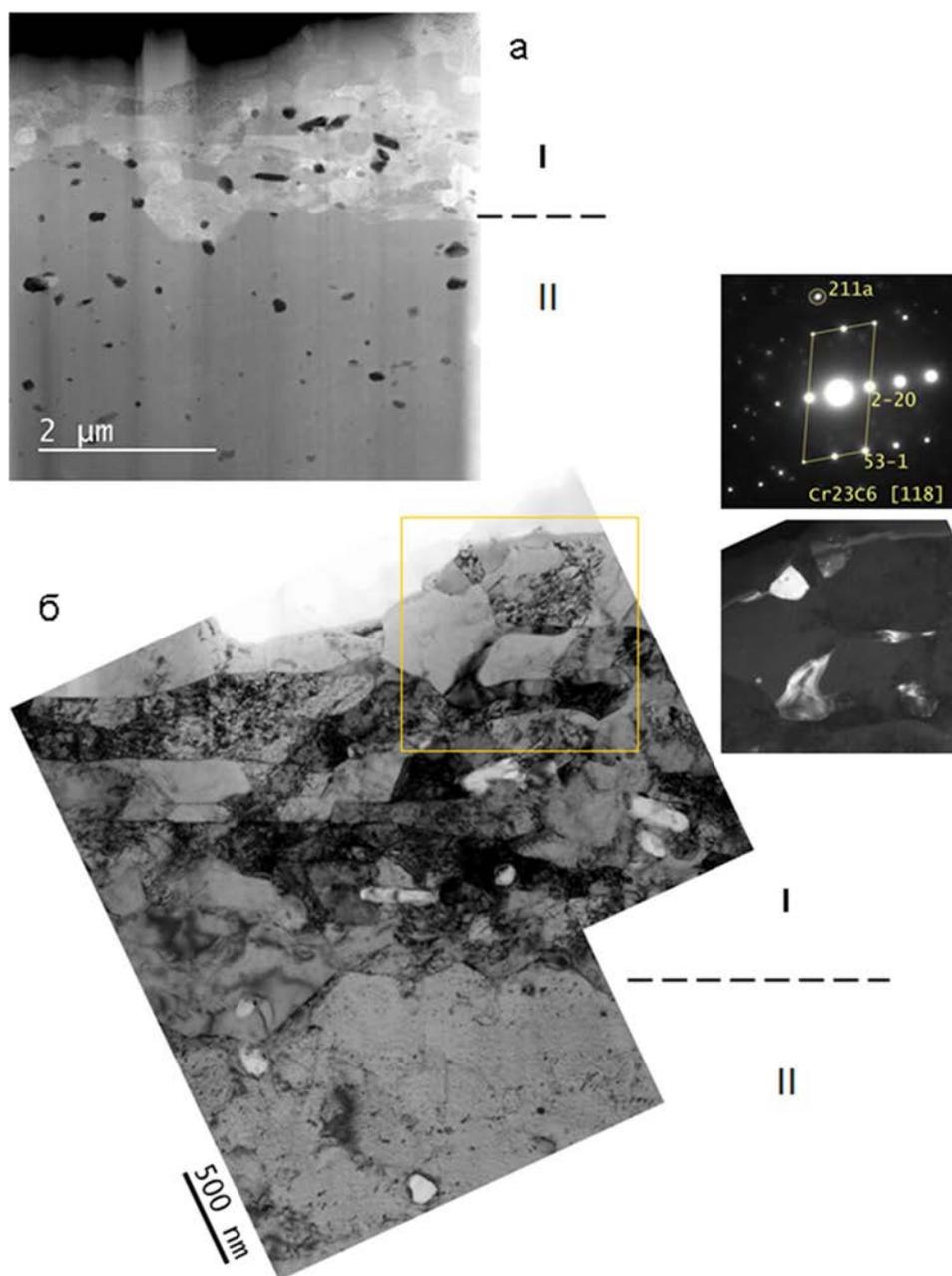


Рис. 2.2 Структура участка образца ЭП450 вблизи поверхности в поперечном сечении на изображениях: а) ТП РПЭМ; б) СП ПЭМ. На вставках: ТП ПЭМ изображение зерен карбида хрома $\text{Cr}(\text{Me})_{23}\text{C}_6$ в области, отмеченной квадратом, и картина дифракции электронов выделенной области (SAED) из зерна карбида.

несколько микрон, состоящей из мелких зерен, которые слоями располагаются параллельно поверхности. Серединная область (II)

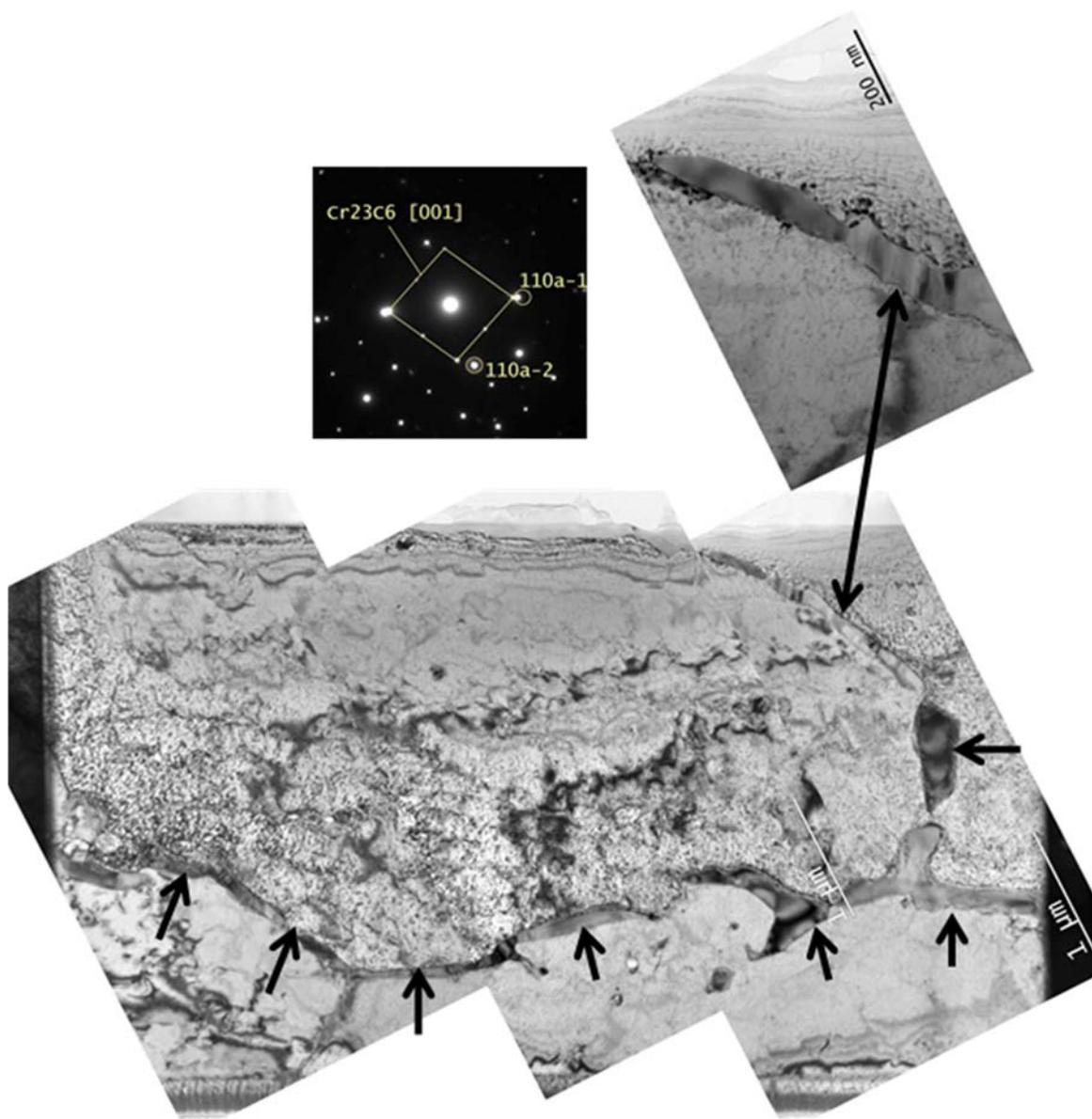


Рис. 2.3 Структура области II образца ЭП450 в поперечном сечении на СП ПЭМ изображении. Стрелками показаны зерна карбида хрома $\text{Cr}(\text{Me})_{23}\text{C}_6$, декорирующие границы между зернами феррита. На вставках: увеличенное изображение участка с зерном карбида хрома и соответствующая картина SAED.

образца образована зернами значительно большего размера без определенных особенностей формы. На Рисунке 2.2 (б) область II представляется единичным зерном, размер которого больше просмотрового участка образца. С помощью дифракции электронов из

выделенной области (SAED) установлено, что почти все зерна обеих областей I и II являются ферритом. Исключением являются зерна карбида $\text{Cr}(\text{Me})_{23}\text{C}_6$, вклиненные между зернами феррита. Их можно наблюдать как в области I (см. отмеченные зерна на Рисунке 2.2(б)), так и в области II, где они могут декорировать границы между крупными зернами (Рисунок 2.3). Внутри ферритных зерен частицы карбида $\text{Cr}(\text{Me})_{23}\text{C}_6$ не наблюдаются.

На растровом ПЭМ изображении в режиме ТП, показанном на Рисунке 2.2 (а), и на аналогичном изображении поперечного сечения

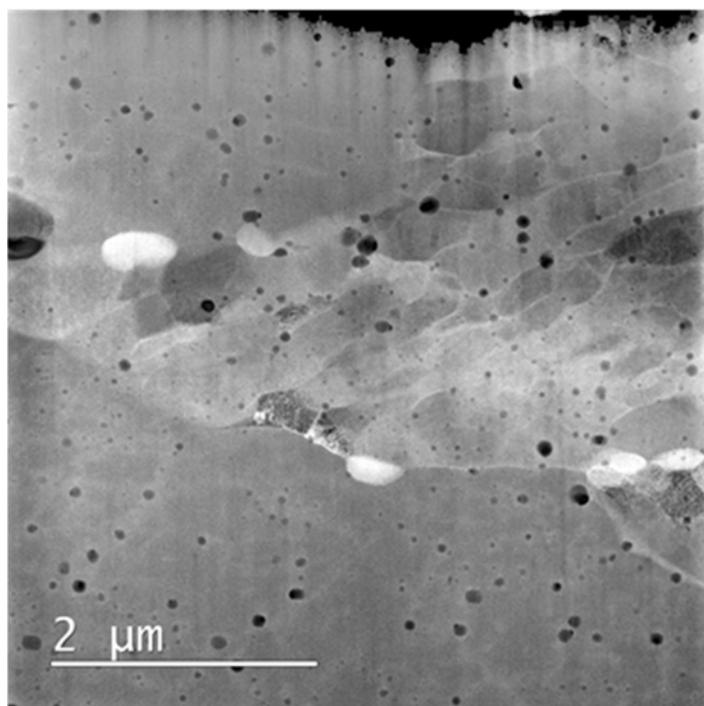


Рис. 2.4. Структура образца Cr16 в поперечном сечении на ТП РПЭМ изображении.

образца Cr16, представленном на Рисунке 2.4, контраст отдельных фаз зависит от атомного номера составляющих их элементов (т.н. Z-контраст). Благодаря этому на таких изображениях все достаточно крупные включения в ферритных зернах хорошо заметны. Так, фазы из элементов легче железа выглядят темнее ферритной

матрицы, в то время как зерна карбида хрома должны быть светлее. С помощью измерения спектров ЭДС было подтверждено, что светлые на ТП РПЭМ изображениях частицы, действительно имеют состав Cr-C.

Измерение спектров ЭДС для крупных частиц в ЭП450 и Cr16 показало, что в их составе присутствуют элементы Y, Al, Ti и O.

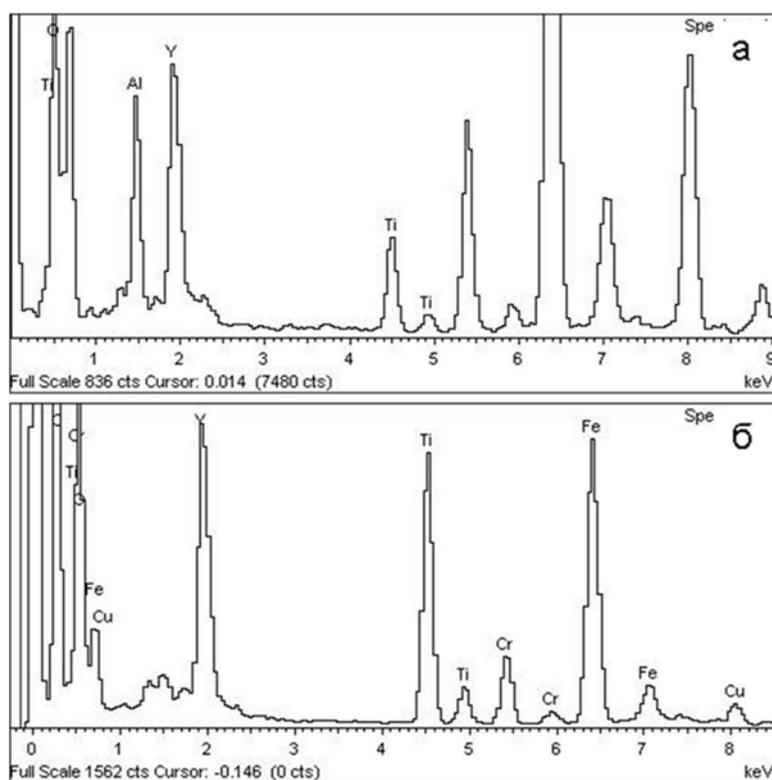


Рис. 2.5. Спектры ЭДС оксидных частиц в сплаве ЭП450: для крупной частицы (а), для маленькой частицы (б), расположенной на краю отверстия в фольге. Присутствие меди в спектрах обусловлено неконтролируемым загрязнением образца материалом поддерживающей сетки в процессе изготовления мишени.

Типичный спектр ЭДС такой частицы в ферритном зерне показан на Рисунке 2.5 (а). Стоит отметить, что измерение корректных ЭДС спектров дисперсных наночастиц ДУО-сплава возможно только вблизи отверстия ПЭМ образца. Типичный спектр ЭДС оксидной частицы размером порядка 50 нм показан на Рисунке 2.5 (б). Все подобные

спектры для маленьких частиц в образцах ЭП450 и Cr16 показывают наличие только Y и Ti. В более крупных частицах, размером 100 и более нм, кроме Y и Ti часто содержится также и Al.

На Рисунке 2.6 (а) представлено СП ПЭМ изображение дисперсных частиц в ферритном зерне стали Cr16. Размеры осидных частиц в Cr16 варьируются от 5 до 200 нм, их средний размер равен 10 нм; концентрация частиц составляет 10^{15} см^{-3} . Все частицы диаметром более 20 нм имеют округлую форму, при этом почти все крупные частицы состоят из двух эпитаксиально соединенных частей. Измерением дифракционных картин от дисперсных частиц (для этого применялись картины т.н. «быстрого» преобразования Фурье (FFT) соответствующих высокоразрешающих ПЭМ изображений (ВР ПЭМ)), было установлено, что отдельные части крупные частицы представляют собой две различные фазы – ГЦК (к) и орторомбическую (о), а маленькие, не разделенные частицы - какую либо одну из этих фаз, чаще ГЦК. Путем сопоставления кристаллографических параметров предполагаемых кандидатов из базы данных соединений PDF-2 с полученными данными выяснилось, что кубическая фаза представляет собой сложный оксид $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, относящийся к структурному типу пирохлора, а орторомбической фазой является соединение Y_2TiO_5 . В частном случае эпитаксиального соединения этих фаз в частице, показанной на Рисунке 2.6 (б), между ними реализуется ориентационное соотношение:



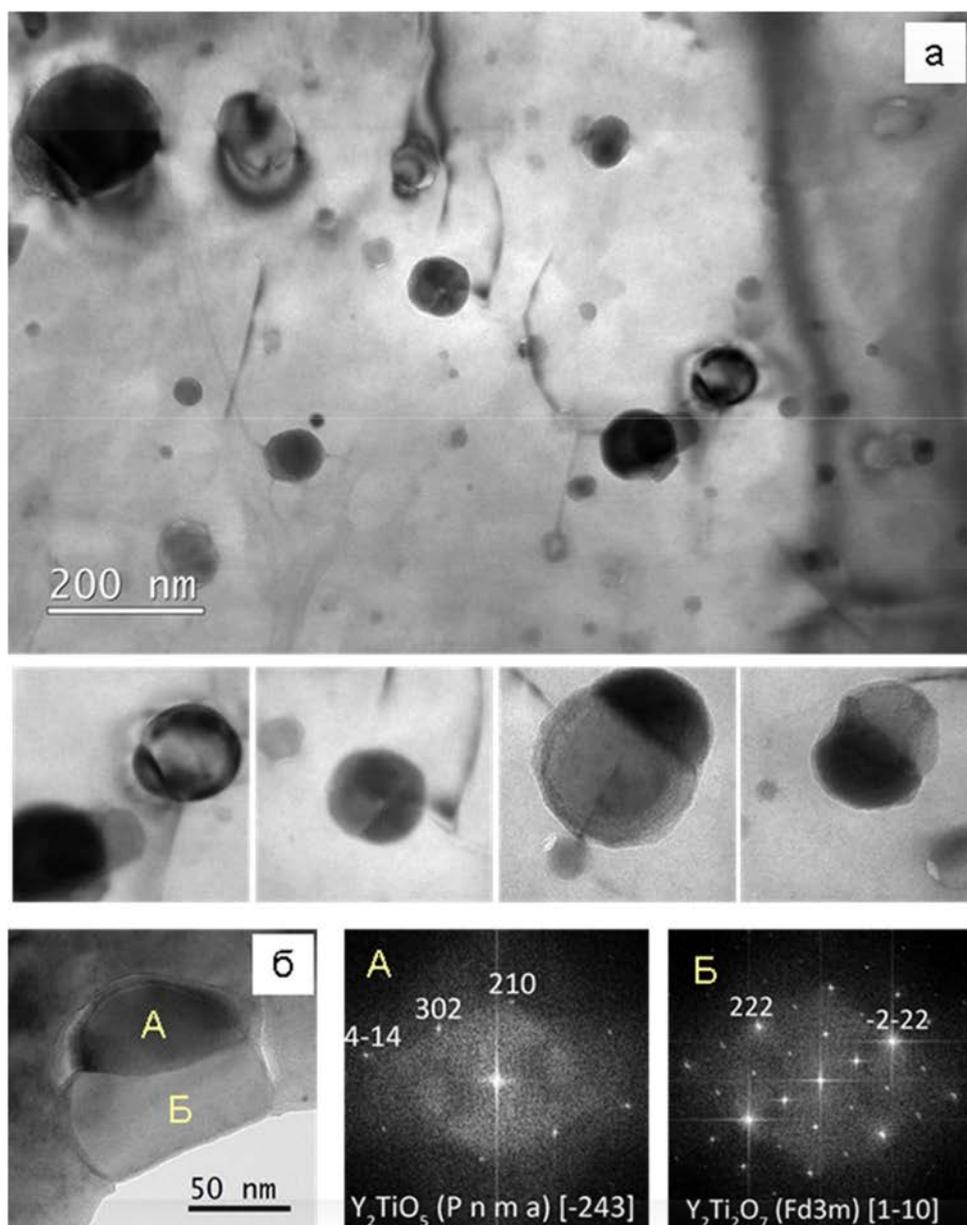


Рис.2.6 Дисперсные частицы оксидов Y-Ti-O в сплаве Cr16: СП ПЭМ изображение (а), на вставках - увеличенные изображения двухфазных частиц; ВР ПЭМ изображение двухфазной оксидной частицы и картины FFT, полученные из участков А и Б (б).

которое возникло, скорее всего, благодаря близким значениям межплоскостных расстояний для плотноупакованных плоскостей $d_{(k)} = 2,94\text{\AA}$ и $d_{(o)} = 2,97\text{\AA}$. На Рисунке 2.7 показано скопление дисперсных оксидных частиц в планарном образце сплава ЭП450.

Картины SAED от крупных частиц показывают структуру пирохлора $Y_2Ti_2O_7$, что подтверждается следующими признаками:

- 1) зоны на картинах для оксидов соответствуют ГЦК решетке;
- 2) последовательности узлов hhh имеют характерное чередование интенсивностей: $I_{222} \ll I_{222}, I_{222} > I_{333}$ (согласно расчету для $Y_2Ti_2O_7$, $I_{222} = 136I_{111} = 30I_{333}$);
- 3) запрещенные узлы 200, 600 могут быть видны из-за динамических условий наблюдения (т.н. двойная дифракция), но исчезают при наклоне образца;

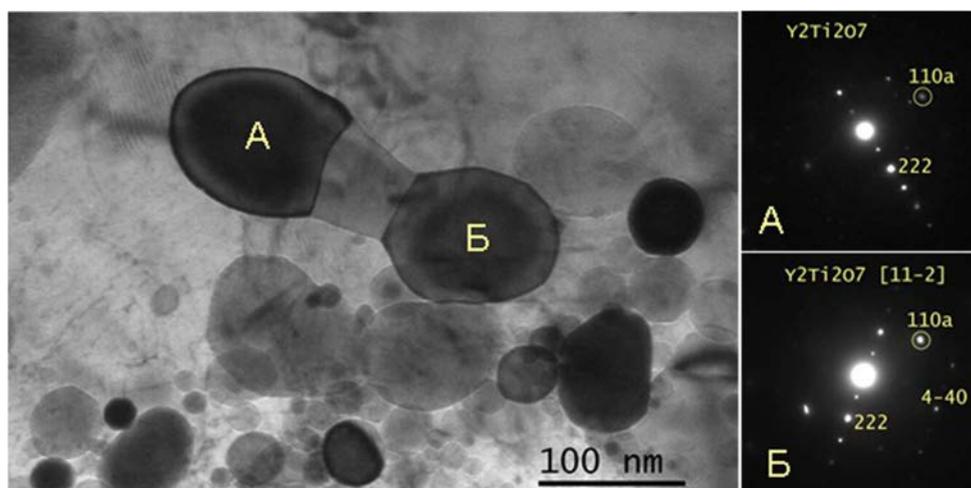


Рис. 2.7 СП ПЭМ изображение дисперсных частиц Y-Ti-O в сплаве ЭП450. На вставках картины SAED из частиц А и Б.

4) прямые измерения векторов g для наиболее интенсивных отражений 222, 400 и 440 дают: $g_{222} = 0,34 \text{ 1/\AA}$, $g_{400} = 0,39 \text{ 1/\AA}$ и $g_{440} = 0,56 \text{ 1/\AA}$, что с хорошей точностью соответствует известному значению параметра элементарной ячейки $Y_2Ti_2O_7$ $a = 10,1 \text{ \AA}$ из [119]. Большинство крупных частиц Y-Ti-O в ЭП450 имеют структуру пирохлора, но среди них имеется некоторое количество частиц с орторомбической структурой Y_2TiO_5 [120], легко отличимой от кубической структуры $Y_2Ti_2O_7$.

В отличие от больших частиц, у которых отсутствуют грани и они выглядят сфероидами, у маленьких частиц Y-Ti-O имеется огранка. На Рисунке 2.8 (а) показан ансамбль из самых маленьких наночастиц Y-Ti-O в сплаве ЭП450. На изображении ферритная матрица ориентирована с осью зоны [010]. При этом проекции всех частиц на изображении имеют квадратные или восьмиугольные формы, которые ориентированы одинаково. Из предположения о форме частиц в виде октаэдров и усеченных октаэдров следует, что их ориентационное соотношение в ферритной матрице:

$$[010]Y-Ti-O // [010]\alpha \text{ и } [001]Y-Ti-O // [101]\alpha ,$$

которое известно как ориентационное соотношение Бейна (Bain OR или Baker and Nutting OR).

На изображении частиц имеются полосы Муара, возникающие из-за несовпадения межплоскостных расстояний для параллельных плоскостей оксида с плоскостями (101) феррита. Измерение периода муаровых полос дает значение межплоскостного расстояния для наночастиц = 2,5Å, что с хорошей точностью соответствует плоскостям (004) пироклора Y₂Ti₂O₇ ($d_{111} = 2,54\text{Å}$) и подтверждает правильность предположения о форме наночастиц в виде октаэдров. В отличие от данных из [121] в ЭП450 не наблюдались наночастицы кубоидной формы с OR cube on cube.

На Рисунке 2.9 показаны дисперсные оксидные наночастицы в сплаве КР4. Размеры частиц варьируются от 2 до 30 нм, средний размер и концентрация составляют 5 нм и $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Согласно литературным данным [122], данные частицы представляют собой кристаллы алюмоиттриевого оксида Y₄Al₂O₉ (YAM) с моноклинной структурой. Для наиболее крупных частиц удастся наблюдать структуру YAM с помощью дифракционных картин.

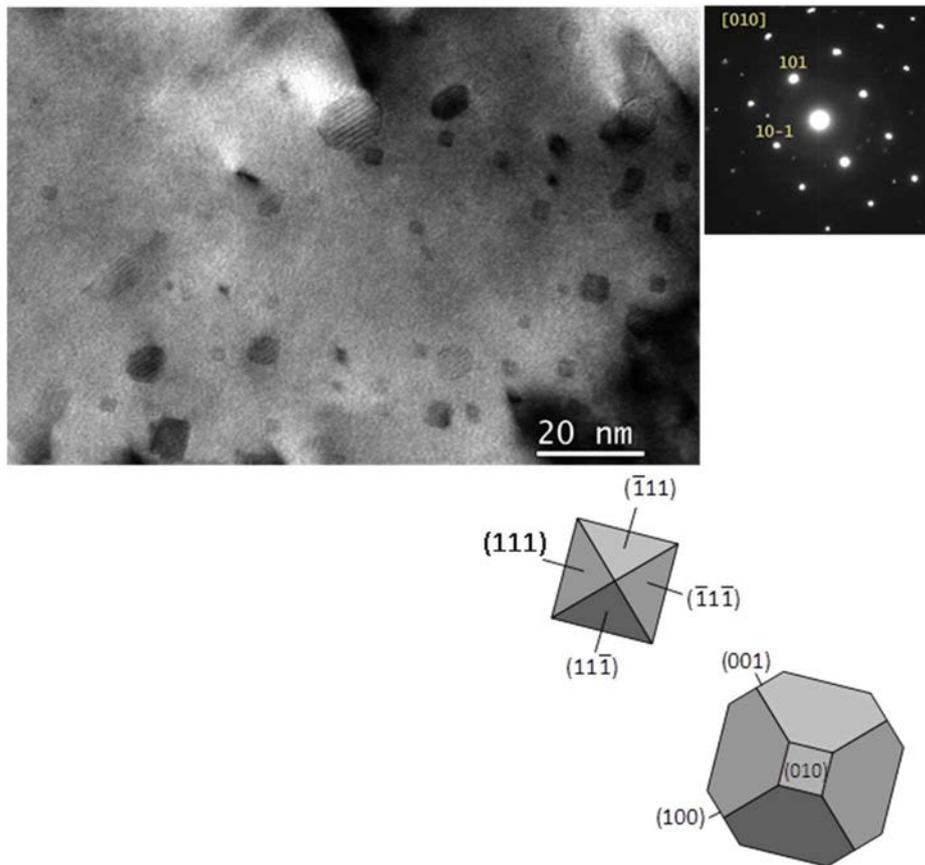


Рис. 2.8 Ансамбль октаэдрических дисперсных наночастиц Y-Ti-O в ЭП450. На вставках - картина SAED ферритной матрицы и графическое представление наночастиц - октаэдров, ориентированных также как на снимке.

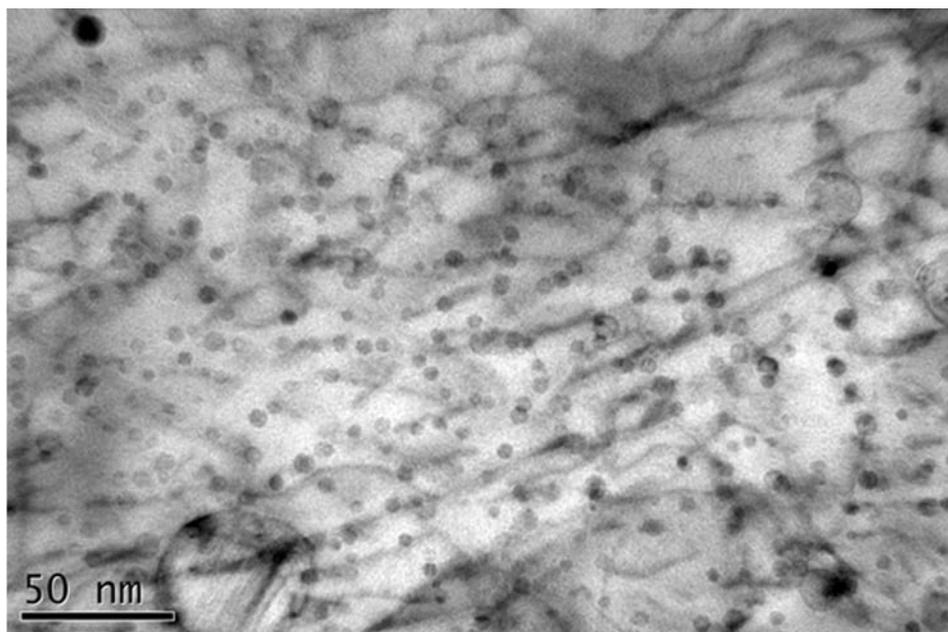


Рис. 2.9 СП ПЭМ изображение дисперсных частиц в сплаве КР4.

На Рисунке 2.10 показаны крупные оксиды YAM, ориентированные так, что на дифракционных картинах самыми интенсивными отражениями являются 22-1 ($1/d = 0,331 \text{ 1/\AA}$, $I_{\max} = 100$) и 023 ($1/d = 0,343 \text{ 1/\AA}$, $I_{\max} = 63$). ПЭМ изображение в ТП на Рисунке 2.11, полученное в узком диапазоне векторов рассеяния, в который попадают дифракции 22-1 и 023, показывает множество наноксидов всех размеров, что подтверждает структуру YAM мелких частиц. На ПЭМ изображении

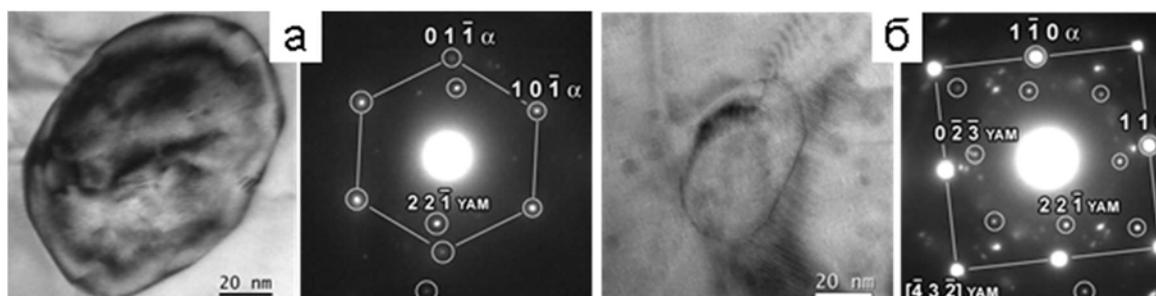


Рис. 2.10 Крупные частицы алюмоиттриевого оксида $Y_4Al_2O_9$ (YAM) в сплаве KP4 и соответствующие картины SAED.

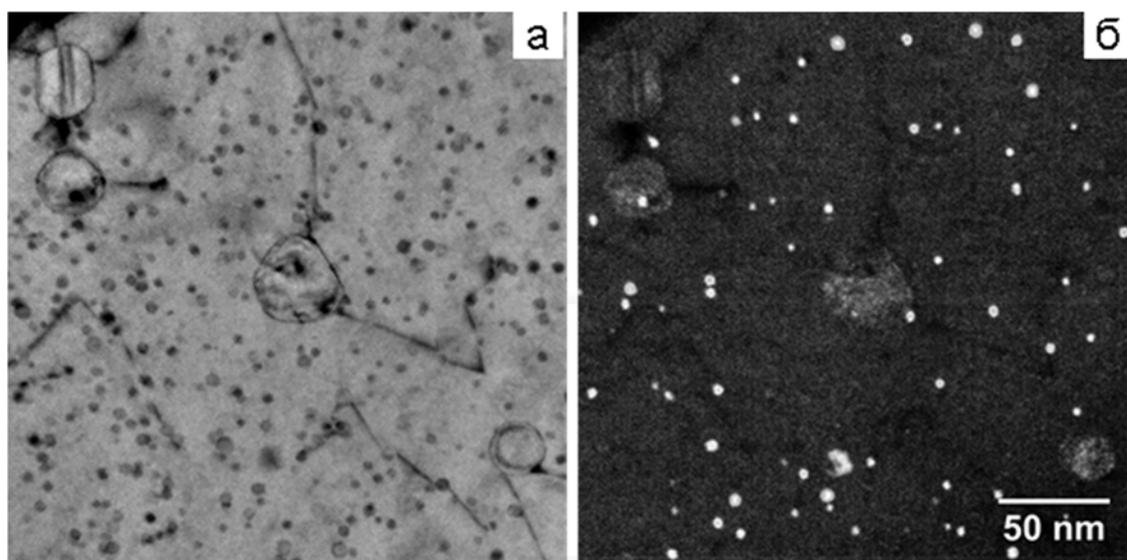


Рис. 2.11 ПЭМ изображения участка образца KP4 с дисперсными частицами в СП (а) и в ТП (б). ТП изображение нано-оксидов YAM сформировано электронами, испытавшими дифракцию на плоскостях (22-1) и (023).

(Рисунок 2.12) образца КР4, ориентированного с сильной дифракцией электронов от ферритной матрицы, большинство дисперсных частиц УАМ видны с параллельными полосами Муара с одинаковым периодом. Единая ориентация этих частиц указывает на возможность существования определенного ориентационного соотношения между оксидами УАМ и ферритом.

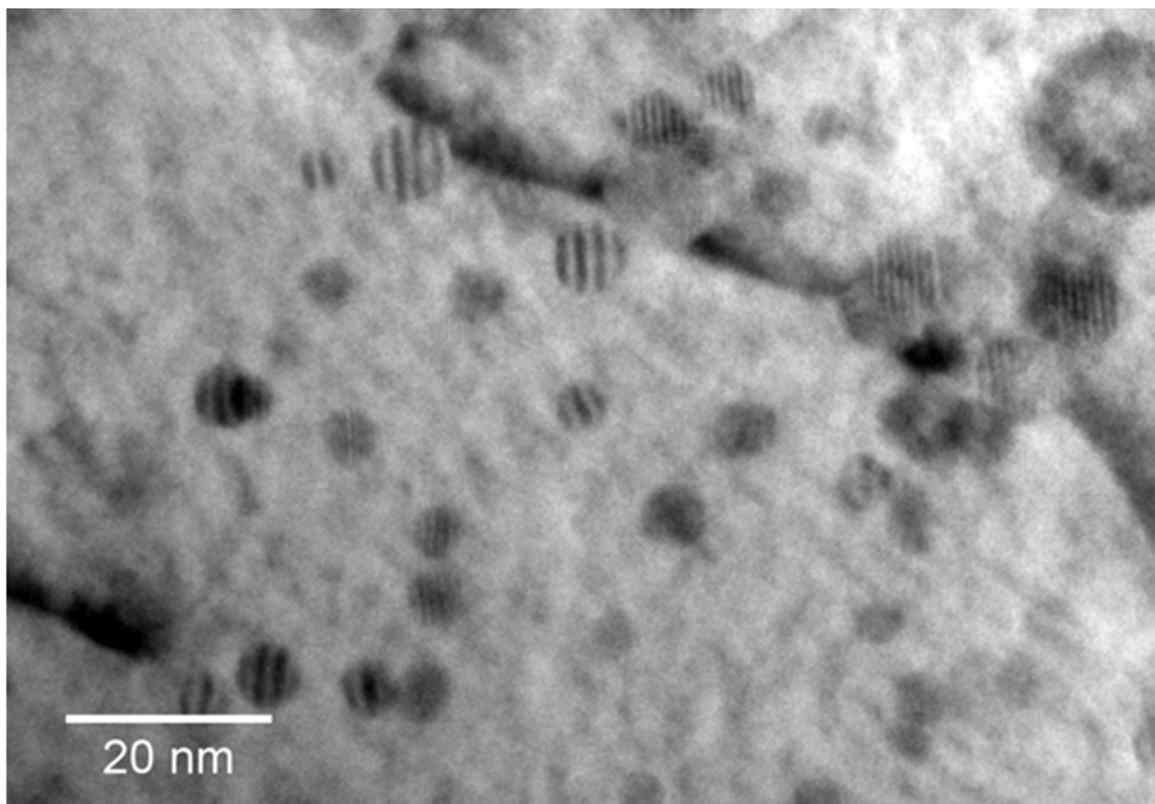


Рис. 2.12 Полосы Муара на изображениях дисперсных частиц УАМ в ферритной матрице КР4.

2.2. Методики облучения образцов тяжелыми ионами высоких энергий.

ДУО-стали и модельные образцы меди и никеля были облучены ионами Ar, Xe, Kr и Bi с энергией от 1 до 3 МэВ/нуклон на циклотронах ИЦ-100 и У-400 (ЛЯР ОИЯИ) и ионами Xe с энергией 1,67 МэВ/нуклон на циклотроне DC-60 (ИЯФ НЯЦ РК) при различных флюенсах от $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ до $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и температурах от комнатной до 700°C.

Однородное распределение пучка ионов по площади мишеней достигалось за счет сканирования в вертикальном и горизонтальном направлениях (отклонение не превышало 5%). Контроль флюенса облучения с точностью 15% проводился при помощи цилиндра Фарадея, на нижнюю часть которого с помощью двустороннего углеродного скотча были прикреплены образцы. Средняя плотность потока ионов составляла $\sim 2 \cdot 10^{10}$ см⁻²с⁻¹. Изменение температуры образцов при облучении контролировалось с помощью образцов-свидетелей, к которым были подсоединены термодпары. Благодаря специальным медным держателям образцов с водным охлаждением температура образцов в процессе облучения не превышала 80°C. Для облучения образцов при температурах $\geq 300^\circ\text{C}$ применялось мишенное устройство на основе малоинерционного бораэлектрического нагревательного элемента PBN/PG HTR1001 (Advanced Ceramics Corporation). Точность поддержания температуры была не хуже ± 5 градусов.

Кроме стандартной методики облучения образцов также была проведена серия экспериментов с использованием специальных фильтров, позволяющих провести «развертку» профиля повреждений вблизи поверхности облученного материала. По конструкции они могут представлять собой как плоские фольги различной толщины, так и более сложные конструкции, например, в виде проволоки [123, 124]. В настоящей работе были использованы плоские фольги с толщинами 6, 9 и 12 мкм, а также специальный U-фильтр, представляющий собой алюминиевую фольгу толщиной 6 мкм, распложенную на параболическом стальном профиле. Подробное описание методики использования поглощающих фильтров приведено на примере монокристаллической меди (MTI Corporation), как наиболее изученном материале в радиационном материаловедении, в Приложении А.

Профили удельных ионизационных потерь энергии и первичных радиационных дефектов, образуемых по каналу упругого рассеяния в

модельной ДУО-стали Fe-16Cr-12Ni для ионов 167 МэВ Хе, 107 МэВ Кг, 700 МэВ Вi и 48 МэВ Аг были рассчитаны с помощью программы SRIM-2013 [125] с использованием модели Кинчина-Пиза.

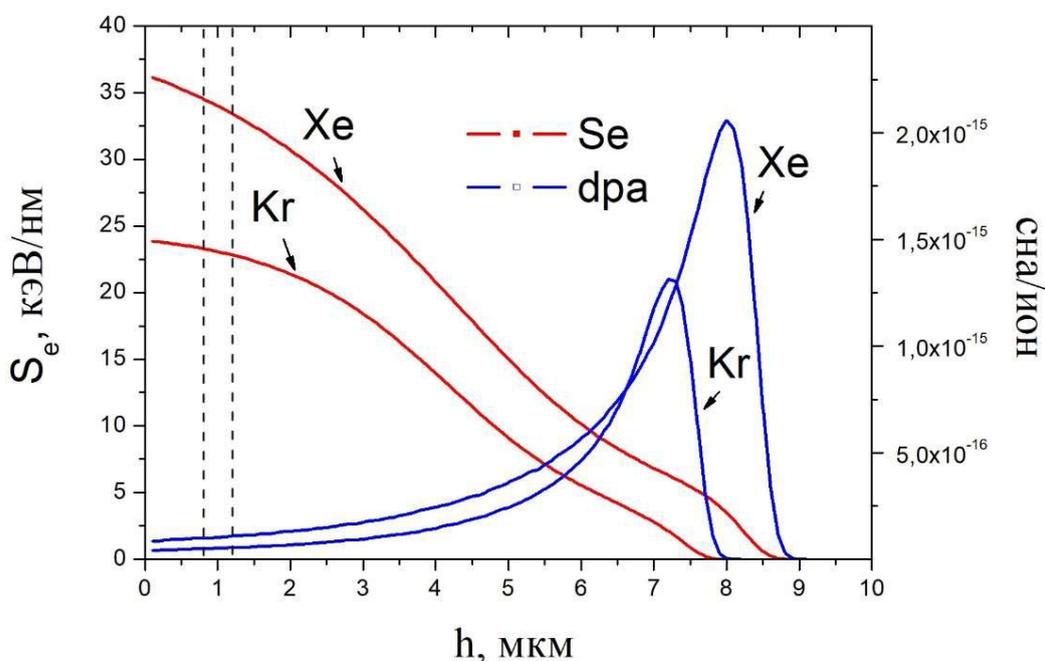


Рис. 2.13 Профили повреждений и ионизационных потерь в ДУО-стали для Хе и Кг с энергией 1,2 МэВ/нуклон.

Результаты моделирования для ионов Хе и Кг приведены на Рисунке 2.13. Величина пороговой энергии смещения атомов железа и хрома принималось равной 40 эВ [126], согласно ASTM (American Society for Testing and Materials)[127]. Встречающиеся в литературе значения 24 эВ [128, 129] были получены в расчетах, где учитывалась пороговая энергия смещения в решетках только вдоль направлений с низкими индексами [130].

Расчет дозы радиационных повреждений в единицах сна (dpa) на единицу площади производился по следующей формуле:

$$\text{---} = n/ \quad (2.1)$$

где n – общее количество образовавшихся вакансий, ion – флюенс ионов, на единицу площади облучаемой мишени, ρ – плотность атомов вещества.

Как следует из Рисунка 2.13, уровень электронного торможения на входе в образец составляет 36 кэВ/нм для Хе и 24 кэВ/нм для Кг, соответственно. Пик повреждений находится на глубине ~ 7 мкм для ионов Кг и ~ 8 мкм – для ионов Хе, при этом область повреждений до глубины порядка 3 мкм достаточно однородна.

2.3. Условия экспериментов по наноиндентированию облученных материалов

Исследования механических свойств ДУО-сталей проводились методами квазистатического и динамического наноиндентирования с помощью NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments, США), Hysitron TI 750 Premier (Hysitron, США) и CSM NHT (CSM instruments). Квазистатическое наноиндентирование было проведено со скоростью относительной деформации $0,01 \text{ с}^{-1}$, контролируемой глубиной внедрения индентора и выдержкой при максимальной нагрузке в течение 10 с для ДУО-сталей и меди и 14 с для никеля. Глубина внедрения индентора составляла от 0,3 до 1 мкм с учетом данных моделирования профиля повреждений программой SRIM-2013. В квазистатическом режиме наноиндентирования было сделано не менее 20 измерений, на основании которых определялась величина твердости и стандартное отклонение.

Динамическое наноиндентирование (CSM) было проведено со следующими параметрами: частота гармонической составляющей нагрузки 45 Гц, амплитуда колебаний индентора под действием гармонической нагрузки 2 нм, максимальная глубина внедрения индентора – 2 мкм, основной режим нагружения – с постоянной скоростью относительной деформации $0,01 \text{ с}^{-1}$ для исключения влияния

скоростного фактора на величину твердости. Анализ данных для определения размерных эффектов проводился с использованием модели Nix и Gao, для обработки использовались данные по глубине внедрения индентора через каждые 20 нм.

Метод CSM также был использован при анализе радиационного упрочнения при облучении через фильтры. Подробное описание методики и полученные результаты на модельном образце меди представлены в Приложении А.

Выводы к Главе 2

В Главе 2 дано описание материалов, исследуемых в настоящей работе, а именно элементный состав, исходная микроструктура ферритной матрицы и оксидных наночастиц с помощью методов сканирующей и просвечивающей микроскопии. Приведены методики пробоподготовки, расчета профилей радиационных повреждений и удельных ионизационных потерь энергии, параметры структурных исследований, параметры наноиндентирования, условия экспериментов по облучению тяжелыми ионами высоких энергий.

Глава 3. Результаты и обсуждения. Структурные исследования.

В данной главе обсуждаются результаты структурных исследований облученных тяжелыми ионами ДУО-сталей методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и фотоэлектронной спектроскопии. В начале главы представлены результаты анализа стабильности оксидов Y-Ti-O в зависимости от уровня электронного торможения и температуры облучения, обсуждается влияние структуры оксидов на процесс рекристаллизации латентных треков при пострадиационном отжиге. Далее приведены данные экспериментов по радиационной стойкости оксидных частиц на основе Y-Al-O в ДУО-стали КР4. В конце главы обсуждается изменение фазового состава поверхностных слоев ДУО-сталей в результате радиационно-термического окисления. Основные результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работах [131–133].

3.1. Латентные треки в наночастицах Y-Ti-O

На рисунке 3.1 представлено ПЭМ изображение структуры ДУО-стали ЭП450, облученной ионами Хе с энергией 167 МэВ при комнатной температуре до флюенса $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [126, 128, 131]. Как следует из рисунка, при отсутствии каких-либо заметных радиационных дефектов в ферритной матрице, в частицах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ наблюдаются контрастные зоны диаметром несколько нанометров. То, что эти зоны являются латентными треками, подтверждается прежде всего совпадением их плотности (с точностью не хуже 10%) с известным из эксперимента флюенсом ионов ксенона $\Phi = 1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. При таком флюенсе, соответствующем режиму облучения, при котором в частицах пироклора регистрируется достаточное количество (для определения размера треков) не перекрывающихся трековых областей, в дальнейшем проводились эксперименты по определению порога образования треков

и изучению их параметров в зависимости от температуры облучения и условий послерадиационного отжига.

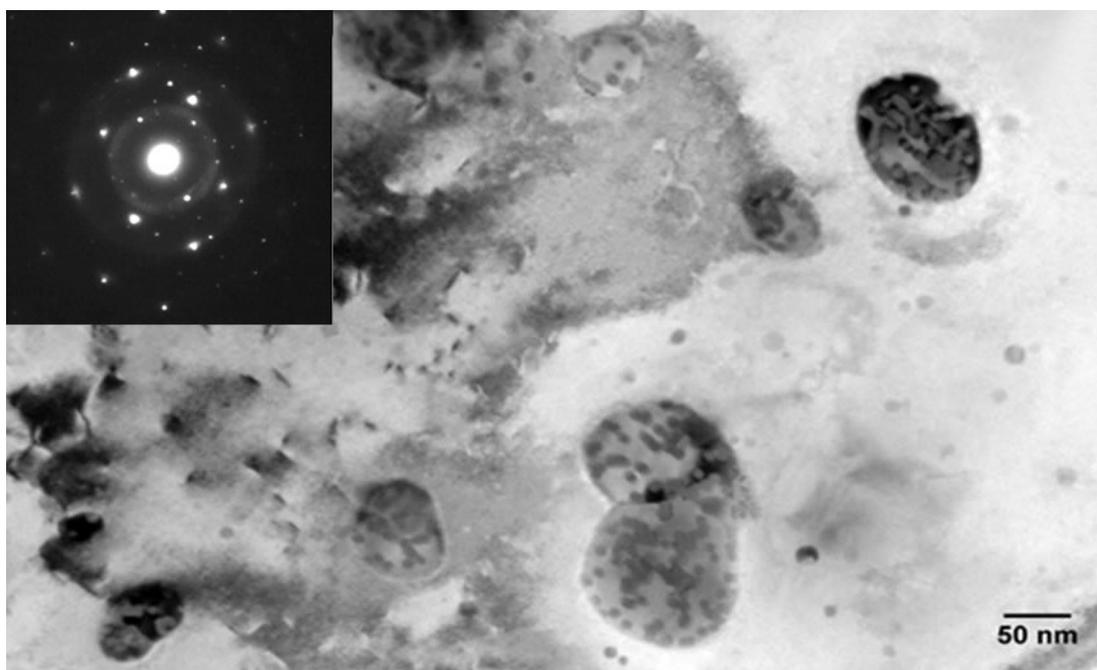


Рис. 3.1 ПЭМ изображение ДУО-стали ЭП450, облученной ионами Хе до флюенса $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в режиме СП, в левом верхнем углу - соответствующая дифрактограмма.

Кольца на дифрактограмме выделенной области (рис. 3.1) свидетельствуют о наличии аморфного состояния в структуре оксида.

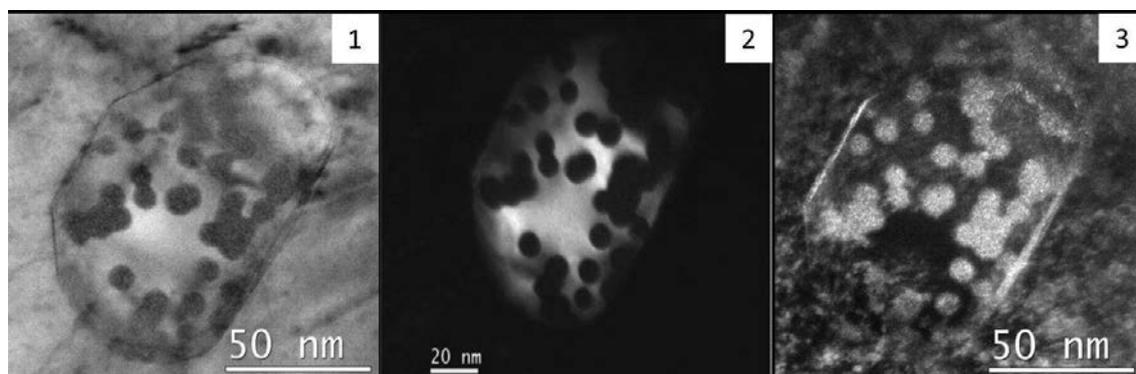


Рис. 3.2 ПЭМ-изображение частицы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в ДУО-стали КР123, облученной 167 МэВ Хе в режиме СП (1), в рефлексе оксида в режиме ТП (2), в рефлексе трека в режиме ТП (3).

Более детальный анализ ПЭМ изображений частиц $Y_2Ti_2O_7$, снятых в режимах СП и ТП в рефлексах оксида и латентного трека (Рисунок 3.2), показал, что структура трека является ренгеноаморфной, т.е. сохраняется ближний порядок.

Пороговое значение удельных ионизационных потерь энергии S_e , при котором происходит образование латентных треков в наночастицах $Y_2Ti_2O_7$, было определено по результатам серии измерений на образцах ДУО-стали ЭП450, облученной ионами Хе, Кг и Аг с использованием поглощающих фильтров из алюминиевых фольг различной толщины. Условия проведения экспериментов, такие как тип и энергия иона, толщина алюминиевого дегрейдера и уровень электронного торможения в $Y_2Ti_2O_7$, приведены в таблице 3.1. Плотность наночастиц $Y_2Ti_2O_7$, при расчете уровня ионизационных потерь энергии составляла $4,86 \text{ г/см}^3$.

Таблица 3.1. Основные параметры экспериментов по определению порога образования треков. В скобках во втором столбце указана толщина дегрейдера в микронах.

Тип иона	Энергия, МэВ	S_e , кэВ/нм
Хе	167	24,3
-	$77 \pm 0,7$ (6)	18,8
-	$46 \pm 2,2$ (9,5)	14,3
-	$41 \pm 1,9$ (10)	13,6
	$26 \pm 1,6$ (12)	9,5
Кг	107	14,8
-	$23 \pm 1,3$ (9,5)	9,5
-	$7 \pm 0,4$ (13)	3,6
Аг	48	7,6
	$5,3 \pm 0,2$ (9,5)	3,7

Латентные треки регистрировались в частицах пирохлора с размером от 5 нм, однако, для удобства определения диаметра трека в расчет брались частицы диаметром более 10 нм. На Рисунке 3.3 представлены ВР ПЭМ изображения оксидных частиц $Y_2Ti_2O_7$ в образцах ДУО-стали ЭП450, облученных ионами Хе (167 МэВ), Кг (107 МэВ) и Аг (48 МэВ), демонстрирующие уменьшение размера треков со снижением потерь энергии на ионизацию. В случае ионов аргона латентные треки не наблюдаются.

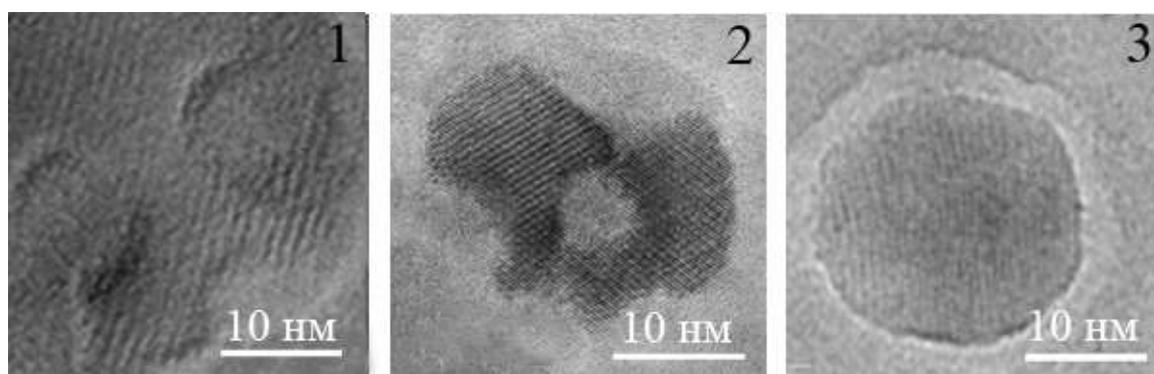


Рис. 3.3 ВР ПЭМ изображения оксидных частиц $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450, облученных 167 МэВ Хе через фильтр толщиной 6 мкм (1, 18,8 кэВ/нм), 107 МэВ Кг (2, 9,5 кэВ/нм) и 48 МэВ Аг (3, 7,6 кэВ/нм).

Исходя из полученных данных, по результатам не менее 10 измерений был построен график зависимости диаметра трека от уровня электронного торможения (Рисунок 3.4). На графике представлены также результаты работы [80], в которой ДУО-сталь DT2203Y05 была облучена 74 МэВ ионами Кг, и результаты настоящей работы по облучению ДУО-стали 15CRA-3 ($Fe-15Cr-2W-0,2Ti-0,35Y_2O_3$), содержащей частицы $Y_2Ti_2O_7$.

Как можно видеть, пороговая величина уровня электронного торможения, необходимая для образования латентного трека в частице $Y_2Ti_2O_7$, находится в диапазоне значений от 7,6 кэВ/нм до 9,5 кэВ/нм.

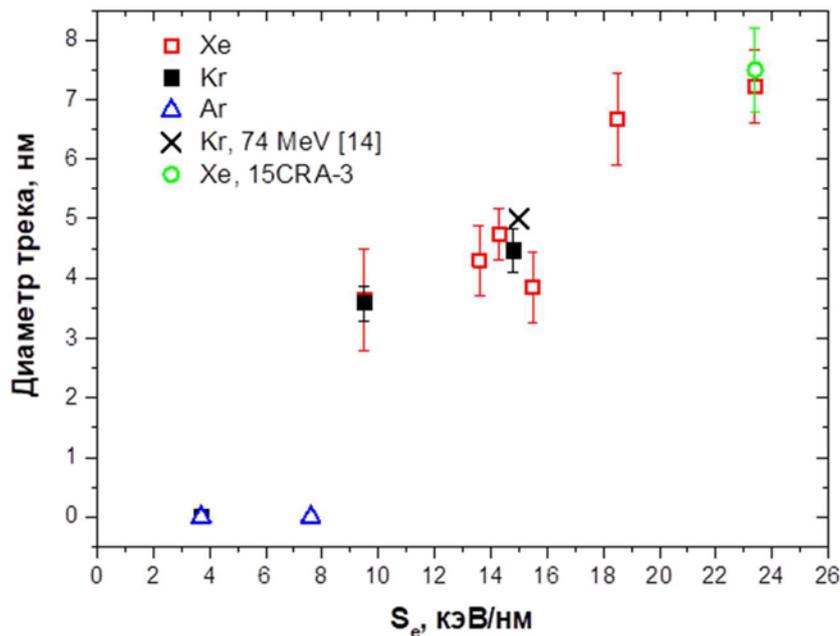


Рис. 3.4 Зависимость диаметра трека от величины удельных ионизационных потерь энергии ионов в $Y_2Ti_2O_7$. \circ - диаметр трека в $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали 15CRA-3, облученной ионами Хе (167 МэВ), \times - результаты работы [80].

Этот диапазон должен быть расширен до 7,4 – 9,7 кэВ/нм с учетом дисперсии ионов по энергии при прохождении пучка через фильтр. Поскольку значения диаметров треков для различных ДУО-сталей при одинаковых условиях облучения являются близкими, можно предположить, что ферритная матрица, окружающая оксидные частицы, не оказывает какого-либо существенного влияния на процессы формирования треков.

В настоящее время в литературе нет ПЭМ данных о параметрах латентных треков в объемных образцах $Y_2Ti_2O_7$. В работах [82, 83] размер аморфных латентных треков в поликристаллическом пирохлоре, облученном ионами ксенона с энергией 92 МэВ, был получен с использованием метода рентгеновской дифракции. Значение диаметра составило 7,5 нм при $S_e = 20,8$ кэВ/нм, что находится в достаточно

хорошем соответствии с результатами, представленными на Рисунке 3.4. Данный факт позволяет говорить об одинаковом структурном отклике наноразмерных и объемных пироксидов $Y_2Ti_2O_7$ на воздействие ионизации высокой плотности.

Рассмотрим, как полученные экспериментальные данные соотносятся с расчетными параметрами треков, полученными в модели неупругого термического пика i-TS[134]. Как известно, в данной модели радиус трека определяется как размер области вокруг ионной траектории, в которой температура решетки превысила температуру плавления. Из-за высокой скорости охлаждения расплавленная область не успевает эпитаксиально рекристаллизоваться и застывает в аморфном, либо мелкокристаллическом состоянии, образуя латентный трек. Не останавливаясь подробно на описании модели, отметим, что единственным свободным параметром в ней является средняя длина свободного пробега электрона электрон-решеточного взаимодействия $\lambda = \sqrt{D_e \tau_a}$, где D_e – коэффициент тепловой диффузии для горячих электронов, а τ_a – время электрон-фононной релаксации. Параметр λ можно определить путем фитирования известных экспериментальных данных – размера трека и порога его образования.

Теплофизические свойства $Y_2Ti_2O_7$, использовавшиеся при расчетах по программе TSPIKE02[134], приведены в таблице 1 в приложении Б. На Рисунке 3.5, в качестве примера представлены результаты расчетов эволюции температуры в $Y_2Ti_2O_7$ в области траектории ионов Кг с энергией 107 МэВ.

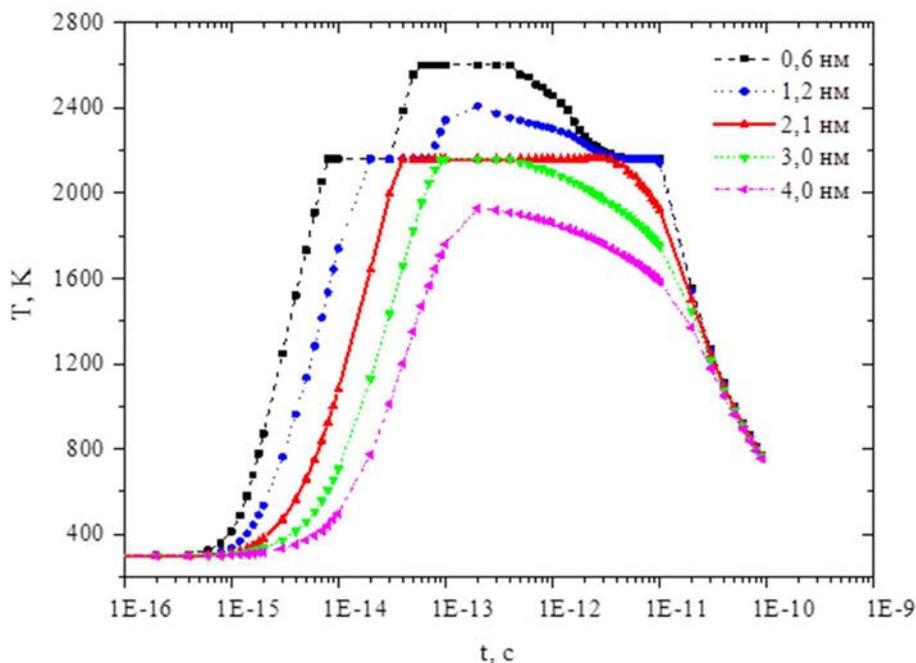


Рис. 3.5. Зависимость температуры от времени на различном расстоянии от оси траектории иона Кг (107 МэВ, $S_e=14,8$ кэВ/нм) для $\lambda=5,47$ нм.

Как видно из рисунка, при данном значении λ температура превышает температуру плавления в области, ограниченной радиусом 2,1 нм, что близко к экспериментально определенному значению радиуса аморфного трека – 2,2 нм. Экспериментальные (R_{exp}) и расчетные (R_{i-TS}) значения радиусов треков для всех комбинаций ион + мишень даны в таблице 3.2. Зависимость $R_{i-TS}(S_e)$ была получена на стали, облученной при 300 К. Пороговое значение Set , полученное фитированием расчетной зависимости $R_{i-TS}(S_e)$ дает величину 7,7 кэВ/нм. Это дает основание утверждать, что неупругая модель термического пика удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

Таблица 3.2. Экспериментальные и расчетные значения радиусов треков для различных комбинаций ионов и мишеней.

Тип иона	Xe	-	-	-	-	Kr	-	-	Ar	-
S_e , кэВ/нм	24,3	18,8	14,3	13,6	9,5	14,8	9,5	3,6	7,6	3,7
R_{exp} , нм	3,6	3,3	2,4	2,2	1,8	2,2	1,8	0	0	0
R_{i-TS} , нм	3,8	3,3	2,7	2,4	1,7	2,1	1,3	0	0	0

ПЭМ исследования структуры образцов, облученных ионами ксенона при 650, 800 и 1000 К, показал, что аморфные латентные треки в наночастицах $Y_2Ti_2O_7$ регистрируются во всем диапазоне температур.

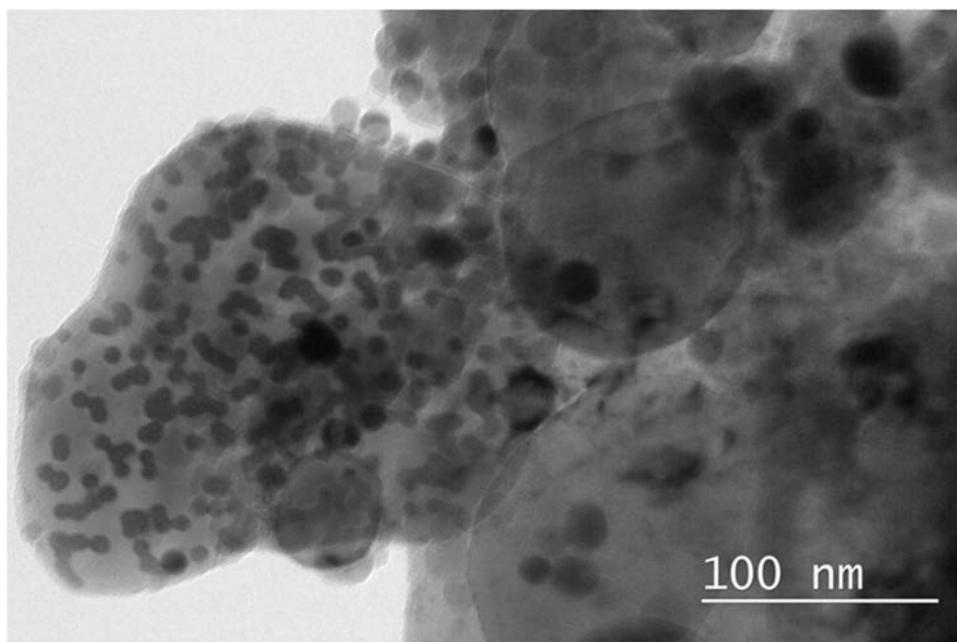


Рис. 3.6 Наночастица $Y_2Ti_2O_7$ в образце облученном при 800К. Флюенс ионов $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [32, 126, 134].

На Рисунке 3.6 представлен снимок структуры стали ЭП450, облученной при 800 К, демонстрирующий латентные треки в частицах титаната иттрия. Анализ распределения трековых областей по размерам, позволил установить, незначительную тенденцию к увеличению диаметра трека с увеличением температуры: при комнатной температуре

облучения средний диаметр трека составляет $7,64 \pm 1,05$ нм, при 1000°K – $9,25 \pm 1,47$ нм (Рисунок 3.7). Отметим, что такая тенденция согласуется

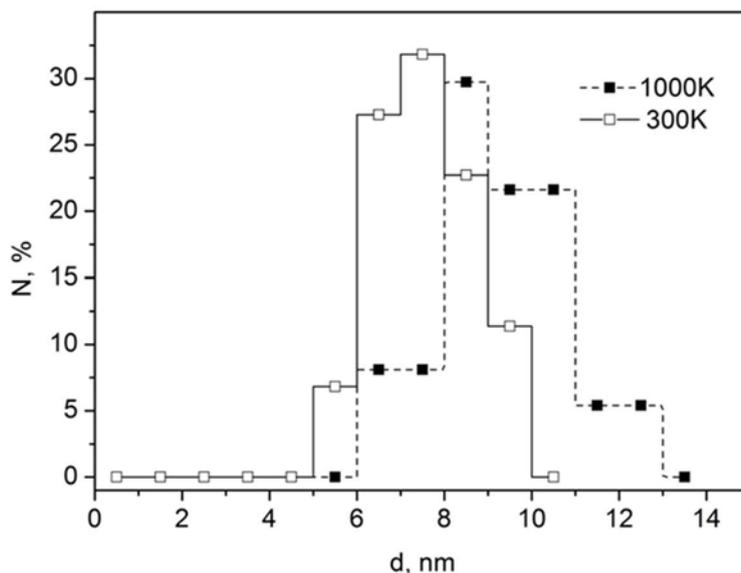


Рис. 3.7 Гистограммы распределения диаметров латентных треков в частицах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при облучении при 300К и 1000К.

с представлениями модели термического пика, поскольку при одинаковой энергии, передаваемой в электронную подсистему, размер расплавленной области должен зависеть от разницы между температурой плавления материала и температурой облучения – чем меньше это значение, тем больше должен быть размер трека[132].

Латентные треки в поперечном сечении представлены на Рисунке 3.8 на примере частицы Y_2TiO_5 в ДУО-стали Cr16 после облучения 700 МэВ Vi флюенсом $1,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$: они представляют собой контрастные полосы, параллельные направлению пучка ионов Vi .

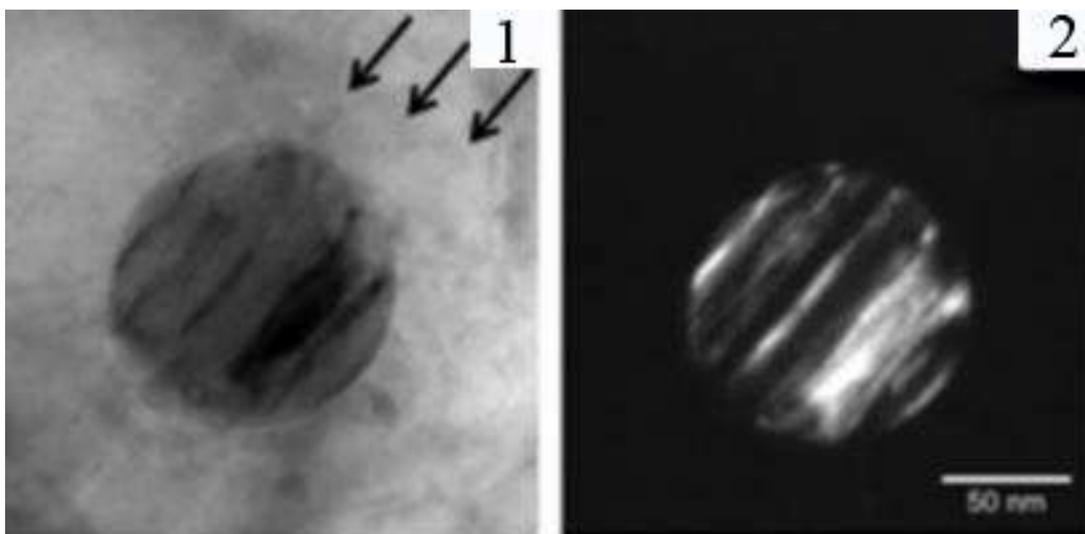


Рис. 3.8 Латентные треки в частице Y_2TiO_5 , регистрируемые в стали Cr16 после облучения 700 МэВ Bi флюенсом $1,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$: СП (1) и ТП (2) изображения. Стрелками обозначено направление пучка ионов.

3.2. Латентные треки в частицах $Cr_{23}C_6$

В результате воздействия высокоэнергетических тяжелых ионов в зернах карбида $Cr_{23}C_6$ также образуются протяженные дефектные области - треки. При флюенсах менее $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ большинство треков не перекрыто, благодаря чему их можно наблюдать в ПЭМ. Индивидуальные треки от ионов He в зерне $Cr_{23}C_6$ в планарном образце показаны на Рисунке 3.9. Стоит отметить, что контраст треков на ТП изображении $Cr_{23}C_6$ только уменьшен, но не исчезает полностью, что означает, что в треках нет полной аморфизации. На частичную аморфизацию указывает наличие на дифракционной картине (Рисунок 3.9 (в)) слабого диффузного кольца. СП изображение зерна $Cr_{23}C_6$ в геометрии cross section показано на Рисунке 3.10. Видно, что дефектные области, содержащие аморфный карбид, имеют протяженную форму, при этом их диаметры заметно изменяются вдоль треков. Наибольшие диаметры треки имеют вблизи входов ионов в зерно $Cr_{23}C_6$.

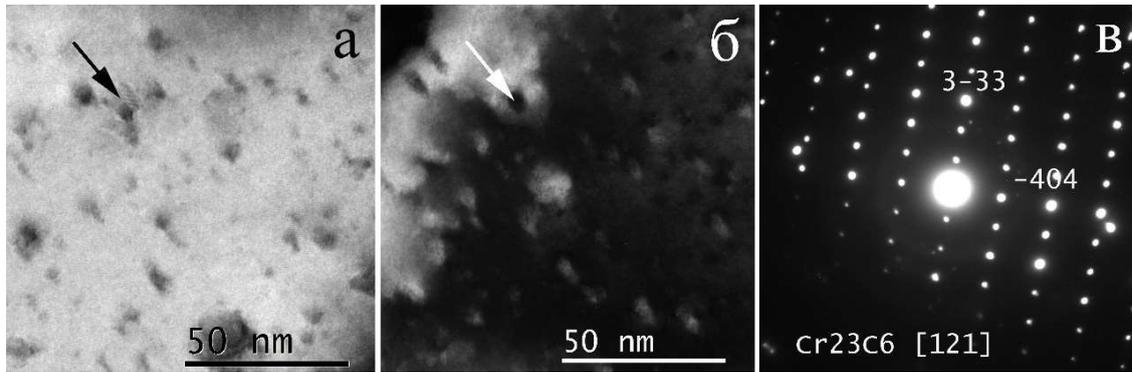


Рис. 3.9. Треки ионов Хе (167 МэВ) в Cr_{23}C_6 в наклоненном планарном образце ДУО-стали ЭП450 после облучения до $1,2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Проекция направления ионов Хе обозначены стрелками. ТП изображения а) и б) одного участка Cr_{23}C_6 получены с $\theta = 33^\circ$ в разных дифракционных условиях: а) при сильной дифракции с $\Delta = 0$; б) при слабой дифракции, соответствующей дифракционной картине (в).

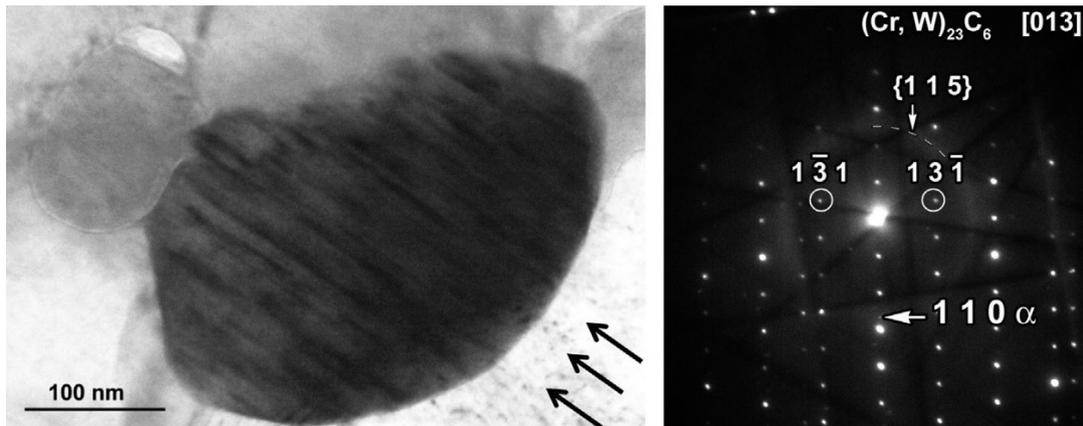


Рис. 3.10. СП ПЭМ изображение и соответствующая дифракционная картина ($Z=[0\ 1\ 3]$) частицы Cr_{23}C_6 в ДУО-стали Cr16, облученной Vi (700 МэВ) до $1,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Стрелками обозначено направление пучка ионов.

Поскольку карбидные частицы занимают достаточно большой объем в ДУО-сталях, их структуру также можно исследовать методами рентгеновской дифракции.

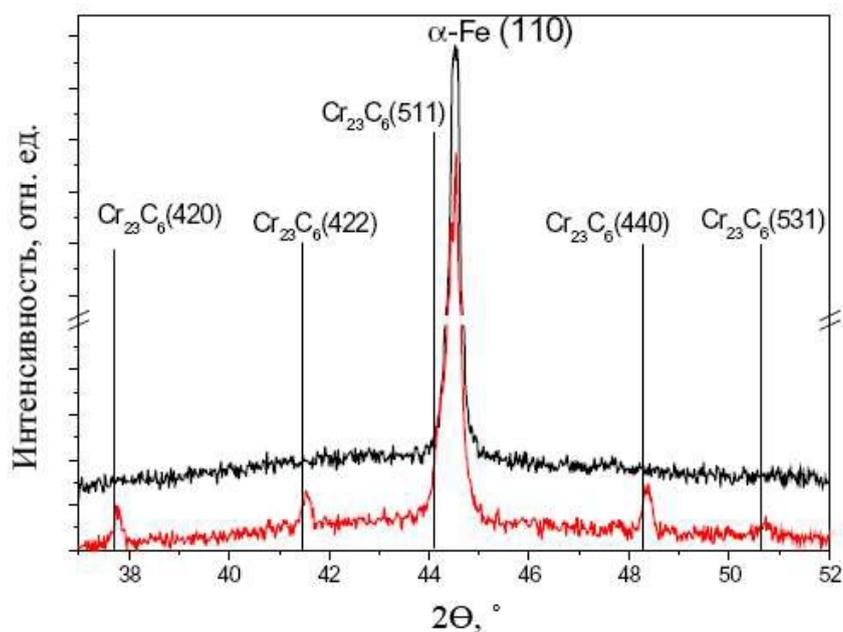


Рис. 3.11 Рентгенограмма от исходной (красный) и облученной 700 МэВ Вi до $1,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (черный) ДУО-стали Cr16.

На Рисунке 3.11 представлена рентгенограмма ДУО-стали Cr16 в исходном состоянии и после облучения 700 МэВ Вi в режиме многократного перекрытия треков. Можно видеть, что после облучения пики, соответствующие кристаллической фазе Cr₂₃C₆, полностью исчезают, что свидетельствует о переходе в аморфное состояние.

В результате многократного наложения ионных треков при большом флюенсе облучения происходит полная аморфизация зерен карбида Cr₂₃C₆. ТП изображения полностью аморфизованного Cr₂₃C₆ представлены на Рисунке 3.12.

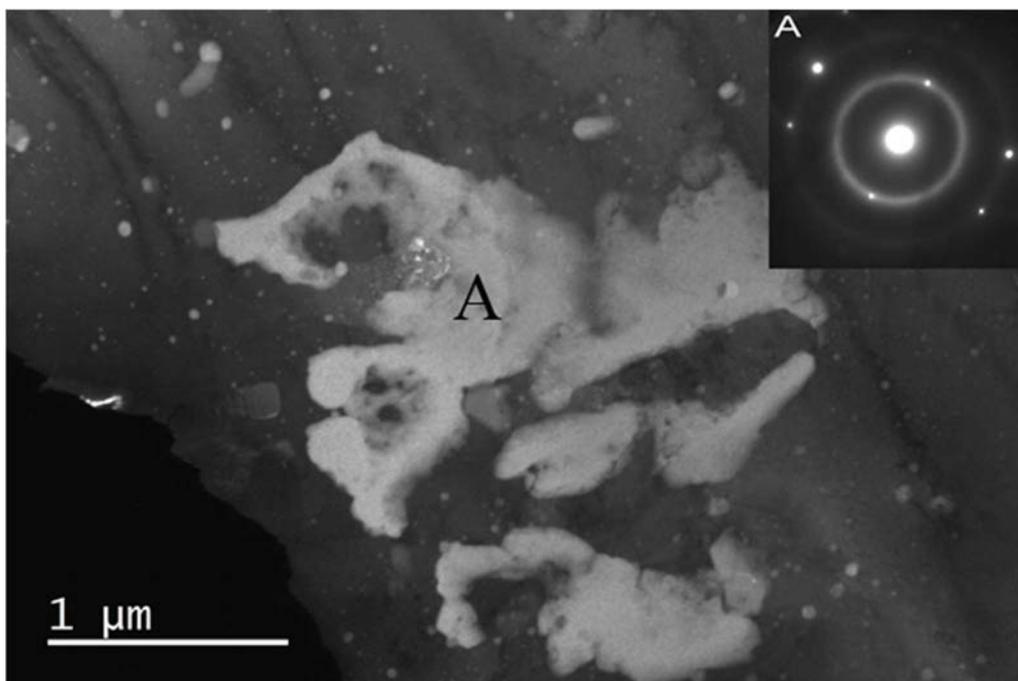


Рис. 3.12 ТП ПЭМ изображение аморфного Cr_{23}C_6 в ЭП450, облученной ионами Хе 167 МэВ флюенсом $7,5 \times 10^{13} \text{см}^{-2}$. На вставке – соответствующая дифрактограмма области А.

3.3. Латентные треки в деформированных частицах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Детальный анализ картин SAED оксидных частиц $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показал, что часть оксидов находится в деформированном состоянии. Деформация кристаллической структуры оксидов обусловлена формированием латентных треков, причем в некоторых случаях деформация может достигать 10%. Наблюдаемые искаженные оксидные частицы являются частично когерентными ферритной матрице. При этом релаксация напряжений в результате деформаций, обусловленных несовпадением соответствующих межплоскостных расстояний, происходит путем перестройки структуры частицы. В качестве примера деформированной кристаллической структуры рассмотрим оксидную частицу с двумя треками, подвергшуюся деформации сжатием (Рисунок 3.13).

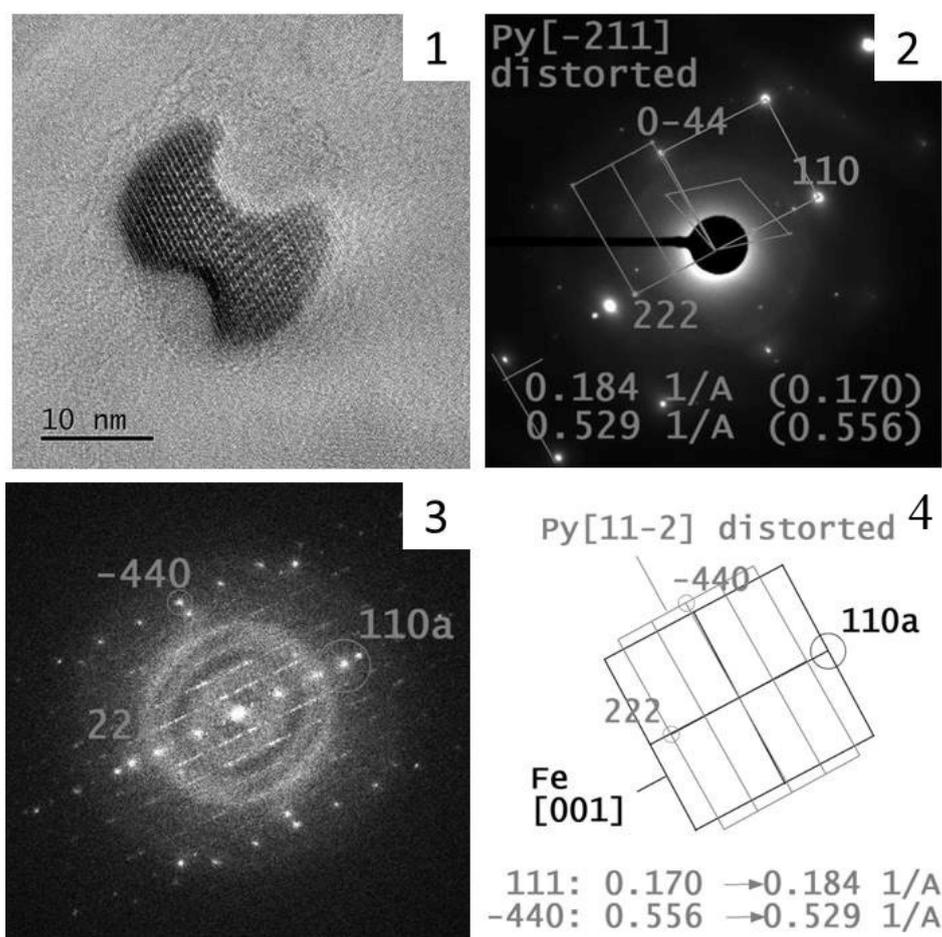


Рис. 3.13 ВРПЭМ для $Y_2Ti_2O_7$, облученной 167 МэВ Хе флюенсом 1×10^{12} см $^{-2}$ через 10 мкм фильтр (1), дифрактограмма (2), ФП (3), расшифровка (4).

В данном случае искажение структуры пирохлора вызвано сжатием плоскостей (222), состоящих из атомов Y и Ti, в направлении нормали [111]. Анализ дифракционных картин показывает изменения в структуре: уменьшение расстояния между соседними плоскостями (222), увеличение среднего межатомного расстояния в этих плоскостях и появление в них новых структурных позиций атомов, вероятно связанное с периодически изменяющейся дефектностью структуры. Ранее подобные результаты наблюдали в [135], однако, авторы говорили не об искажениях решетки пирохлора, а о деформации исходной кубической решетки. При этом остаточные напряжения сжатия отличались размерной зависимостью: так, например, для 1,8-3,3 нм

частиц деформация составляла -6,5%, для 8-10 нм частиц — -0,3% соответственно. Такие большие значения деформаций могут быть объяснены переходом к наноразмерным объектам, в которых предел текучести может быть приближен к значению $1/10$ от модуля упругости, а упругие деформации достигать нескольких процентов [136]. В то же время, авторы не приводят ПЭМ изображений, на которых при больших значениях остаточных напряжений должен наблюдаться деформационный контраст вокруг оксидной частицы.

Еще одним возможным объяснением наличия таких больших деформаций, может выступать предположение о том, что рассматриваемая частица не является пироклором. Однако, ввиду практически полного отсутствия литературных данных, посвященных настоящей проблеме, вопрос природы несоответствия наблюдаемых решеток оксидных частиц с пироклором остается дискуссионным.

3.4. Микроструктура наночастиц оксидов в процессе послерадиационного отжига.

Ввиду предполагаемых эксплуатационных условий ДУО-сталей в качестве оболочек твэлов, одним из актуальных вопросов является устойчивость структуры оксидных частиц при воздействии облучения и температуры. Чтобы исключить фактор пробоподготовки, все структурные исследования были проведены как на предварительно утоненных перед облучением ПЭМ-фольгах из ДУО-сталей, так и приготовленных фольгах из массивных образцов (толщиной 0,4 мм) уже после облучения, при этом воздействие температуры было как одновременно с облучением, так и после него [131, 133].

Анализ структуры образцов, подвергшихся пострадиационному отжигу, показал что вероятность рекристаллизации латентных треков в процессе отжига облученных образцов зависит от размеров оксидных частиц и их исходной структуры. При размере частицы менее 20 нм

структура может полностью восстановиться, при большем значении – наблюдается уменьшение диаметра треков. Такая же размерная зависимость должна быть характерна и при одновременном воздействии облучения и температуры, однако, т.к. для набора флюенса в 10^{12} см^{-2} при ионном потоке $\sim 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ требуется не более 5 минут, отжиг при облучении не может существенно отразиться на структуре оксидов. Вероятно, на способность к рекристаллизации латентных треков влияет наличие внутренних напряжений определенной величины в структуре частицы.

Так, на Рисунке 3.14 представлены ПЭМ-изображения в режиме ТП частиц пирохлора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с различным уровнем напряжений в ДУО-стали ЭП450, облученной 167 МэВ Хе до флюенса 10^{12} см^{-2} , после отжига при 650°C в течении 30 минут. Можно видеть, что структура частицы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, испытывающая деформацию 2,7% вследствие напряжения сжатия, была полностью восстановлена после отжига (Рисунок 3.14 (1)), в то же время в структуре частицы, в которой деформация составила 8,9%, после отжига латентные треки все еще наблюдаются (Рисунок 3.14 (2)).

Однако для получения корреляции между рекристаллизацией треков при отжиге и величиной напряжений в структуре частицы, полученных на сегодняшний день данных не достаточно и этот вопрос требует проведения дальнейших исследований.

Необходимо отметить, что вне зависимости от температуры облучения никакого восстановления структуры оксидов в режиме перекрытия треков не происходит – все частицы находятся в рентгеноаморфном состоянии. Так, на Рисунке 3.15 представлено ПЭМ-изображение в режиме ТП ДУО-стали ЭП450 после облучения 220 МэВ Хе при температуре 500°C до флюенса $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$: отсутствие соответствующих рефлексов на дифрактограмме вместе с одинаковым

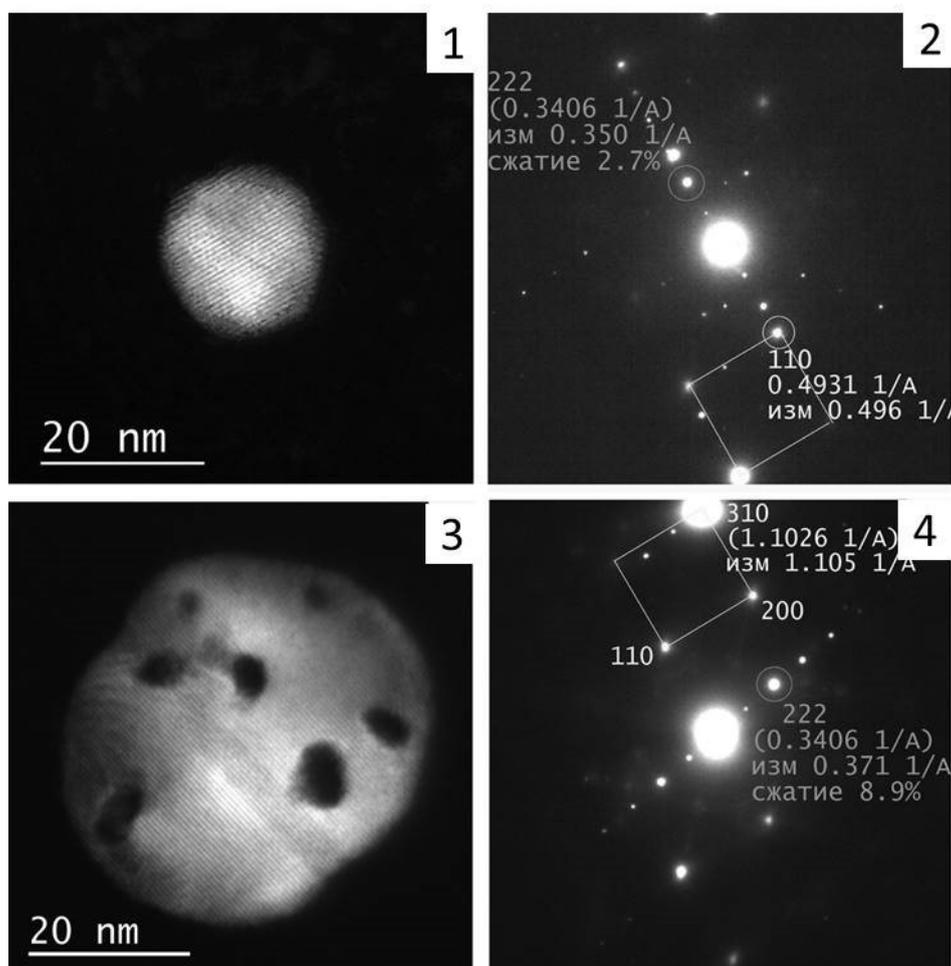


Рис. 3.14 ПЭМ-изображения частиц $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450, облученной 167 МэВ Хе до флюенса $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и отожжённой при 650°C (1,3), соответствующие дифрактограммы – (2,4).

дифракционным контрастом частиц свидетельствует об аморфной структуре Y-Ti-O частиц. Латентные треки перекрываются при условии $\Phi \times l = 1$, где Φ – флюенс, l – радиус трека. Для 167 МэВ Хе типичный радиус латентного трека составляет 3 нм, что дает начальное значение флюенса для режима перекрытия треков – $3,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, при флюенсе $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ перекрытие треков происходит примерно 20 раз, что означает, что оксидная частица полностью аморфна и в ней не возможна эпитаксиальная рекристаллизация ввиду отсутствия кристаллических зародышей.

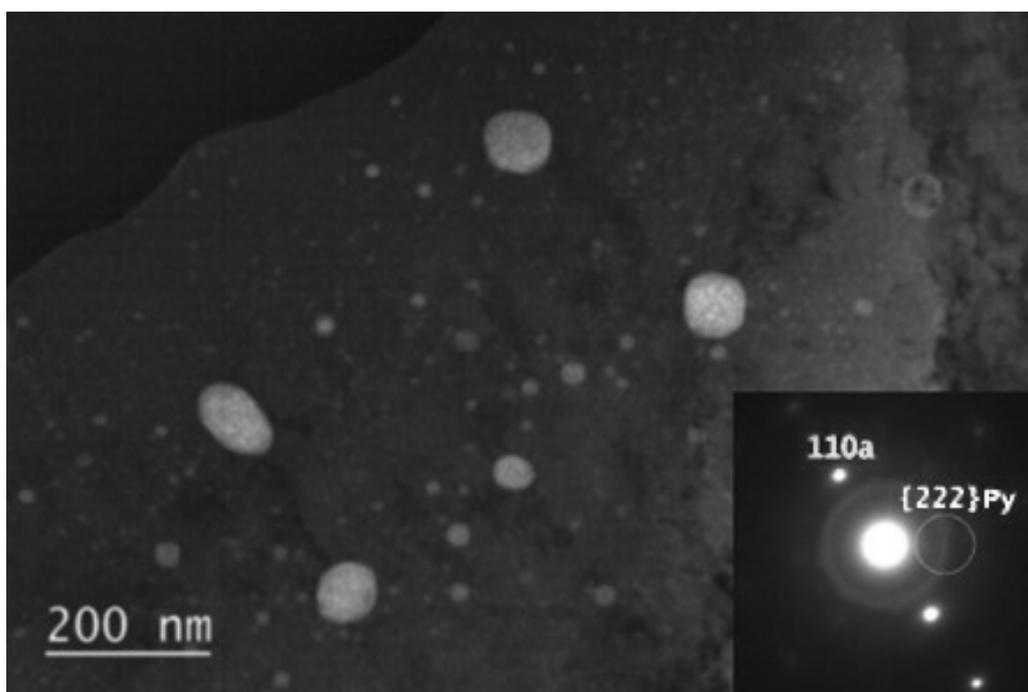


Рис. 3.15 ПЭМ-изображение в режиме ТП ДУО-стали ЭП450 после облучения 220 МэВ Хе при температуре 500°С до флюенса $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Справа внизу – соответствующая дифрактограмма.

3.5. Анализ влияния процессов радиационно-термического окисления на состояние поверхности облученной высокоэнергетическими ионами ДУО-стали.

Ранее было показано, что никакого различия в структуре латентных треков в тонких ПЭМ фольгах и массивных образцах не наблюдается. В то же время значительный интерес представляет изучение структуры оксидных частиц в одних и тех же образцах. Как известно, качество исследования ПЭМ образцов во многом определяется методами пробоподготовки. При структурных исследованиях образцов после ионного облучения необходимо учитывать возможное окисление поверхности в процессе пробоподготовки, поэтому рассмотрим данные поверхностные процессы подробнее.

Рассмотрим структурные изменения в предварительно утоненных образцах ЭП450, вызванные процессами радиационно-термического

окисления. На Рисунке 3.16 представлены ВРПЭМ-изображения частицы $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450, облученной ионами Хе с энергией 167 МэВ до флюенса $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, после отжига при различной температуре в атмосфере аргона в течение 1 часа.

Можно видеть, что вплоть до температуры отжига 350°C латентные треки в частице $Y_2Ti_2O_7$ остаются аморфными и не изменяют своих параметров. Вместе с тем, на поверхности образца (Рисунок 3.17) происходит формирование сплошных и прерывистых соединений типа Fe_xO (вюстита) и наноразмерных преципитатов Me_3O_4 (магнетита/хромита). Все наблюдаемые преципитаты эпитаксиальны ферритной матрице.

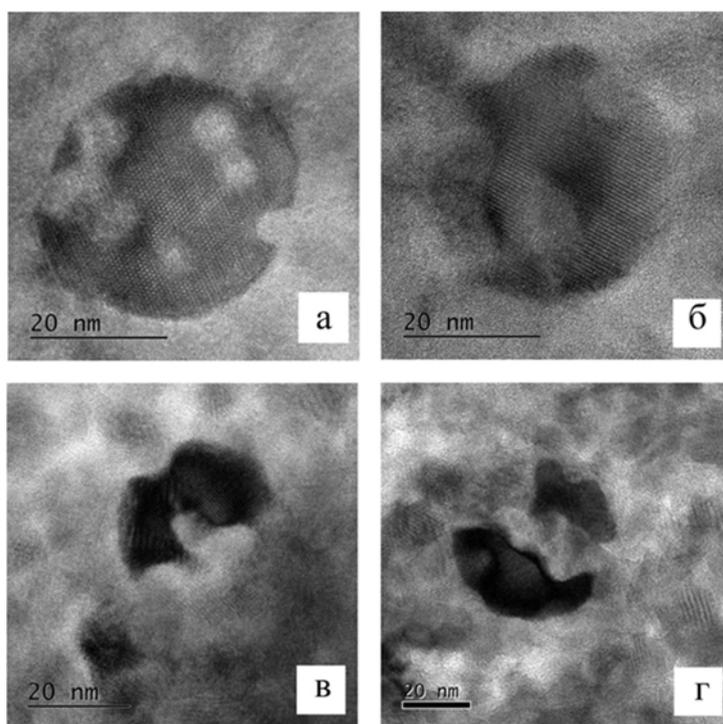


Рис. 3.16 ВРПЭМ-изображения частицы $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450, облученной ионами Хе (167 МэВ , флюенс $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$), после отжига при 350°C (а), 450°C (б), 600°C (в), 750°C (г).

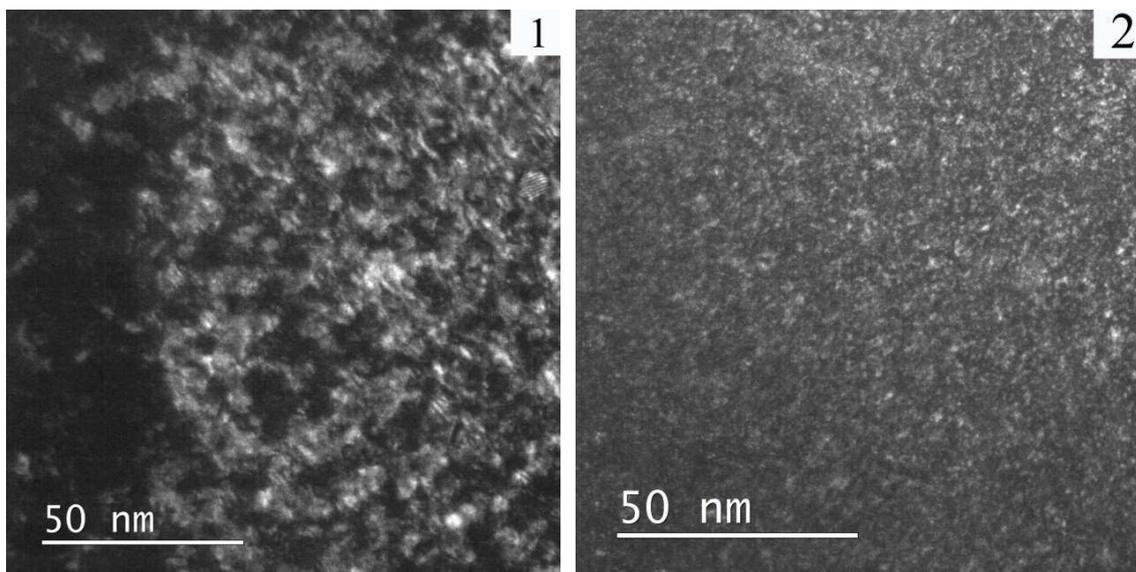


Рис. 3.17 ПЭМ-изображения ДУО-стали ЭП450 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 350°C в режиме ТП.

С повышением температуры отжига до 450°C латентные треки, находящиеся на краю частицы (вблизи ферритной матрицы)

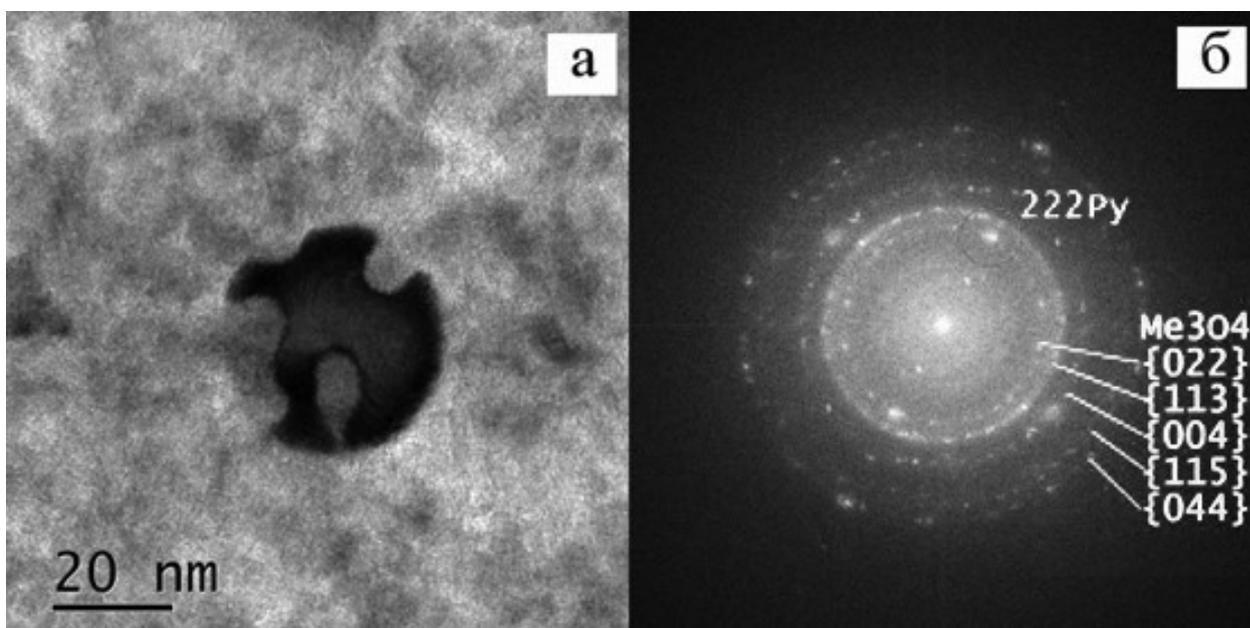


Рис. 3.18 ПЭМ-изображение в режиме СП ДУО-стали ЭП450 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса 10^{12} см^{-2} с последующим отжигом при температуре 450°C (а), соответствующая дифрактограмма (б).

претерпевают частичную рекристаллизацию и растворяются в ферритной матрице. На дифрактограмме ДУО-стали ЭП450, облученной 167 МэВ Хе до флюенса 10^{12} см⁻², после отжига при 450°C, кроме рефлексов от пирохлора, наблюдается фаза Me_3O_4 (Рисунок 3.18).

В диапазоне температур отжига 500-600°C происходит постепенное увеличение размеров и доли соединений Me_3O_4 , соединения FeO преобразуются из объемных в пластинчатые при 650°C. При этом области вокруг латентных треков на краю частицы и внутри нее растворяются в ферритной матрице, изменяя при этом размер и форму частицы (Рисунок 3.16 в, г). Наличие оксидов в структуре фиксируется и на обзорных спектрах РФЭС ДУО-сталей, при этом дополнительная чистка ионами Ag в камере спектрометра не приносит каких-либо изменений для образца отожженного при 750°C, что свидетельствует о достаточно массивном оксидном слое (Рисунок 3.19). Подобные результаты дает и высокотемпературное облучение. На Рисунке 3.20 представлены ПЭМ-изображения частицы $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450, облученной при 350, 500 и 650°C. Латентные треки в $Y_2Ti_2O_7$, облученной при 350°C, имеют обычный вид и аморфную структуру, что характерно и для облучения при комнатной температуре. С повышением температуры облучения на краях частицы можно видеть протяженные области неправильной формы с аморфной структурой, размеры этих областей растут с повышением температуры облучения.

Образованию оксидных соединений Me_xO_y на поверхности ДУО-сталей также может способствовать применение некоторых методов пробоподготовки, в которых используются методы, основанные на методах ионного распыления, в частности, метод СИП. Однако в этом случае оксидные преципитаты наблюдаются только в приповерхностных слоях ДУО-сталей, поскольку после чистки ионами Ag в течении 1 минуты содержание кислорода на РФЭС-спектрах резко уменьшается (Рисунок 3.19).

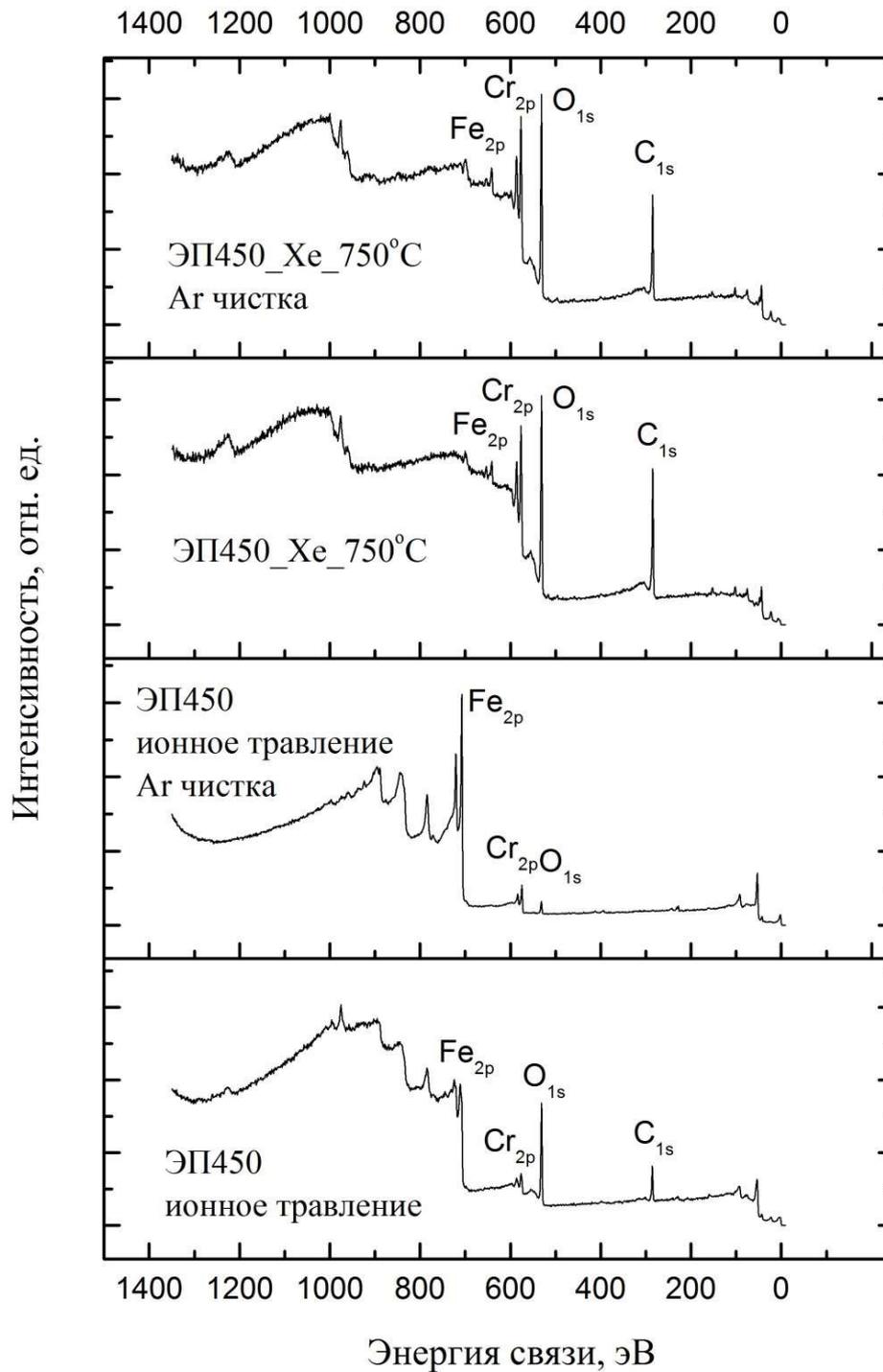


Рис. 3.19 РФЭС обзорные спектры ДУО-стали ЭП450.

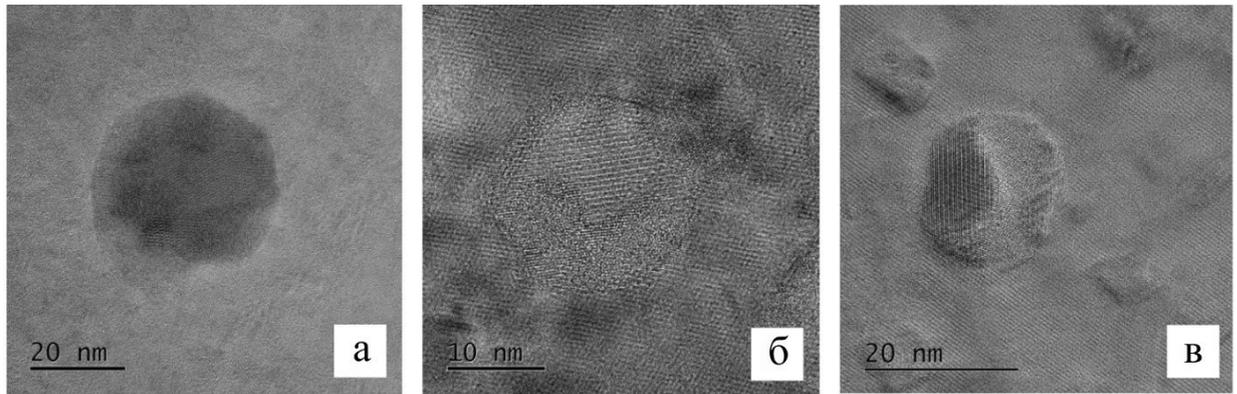


Рис. 3.20 ПЭМ-изображения частицы $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450, облученной при 350°C (а), 500°C (б), 650°C (в).

Таким образом, в предварительно утоненных перед облучением образцах при воздействии температуры могут образовываться дополнительные фазы. Это обстоятельство не позволяет использовать предварительно утоненные фольги для исследований радиационной стойкости ДУО-сталей при высоких температурах в виду возможного взаимодействия между этими фазами и оксидными частицами Y-Ti-O.

3.6. Трековая повреждаемость нано-оксидов YAM в ферритной матрице.

В отличие от частиц на основе Y-Ti-O в ДУО-сталях ЭП450 и Cr16, YAM-частицы в стали КР4 демонстрирует бóльшую радиационную стойкость при облучении быстрыми тяжелыми ионами (Рисунок 3.21): ни в оксидных частицах, ни в ферритной матрице никакие радиационные повреждения не регистрируется.

В режиме облучения в стадии перекрытия индивидуальных треков (диапазон флюенсов от 2×10^{12} до 10^{13} см⁻²) YAM-частицы диаметром до 20 нм сохраняют кристаллическую структуру при облучении ионами 700 МэВ Вi до флюенса $1,5 \times 10^{13}$ см⁻², что подтверждается хорошо разделяющимися атомными плоскостями на ВРПЭМ-изображении (Рисунок 3.22 (а)) и муаровым контрастом (Рисунок 3.22 (б)).

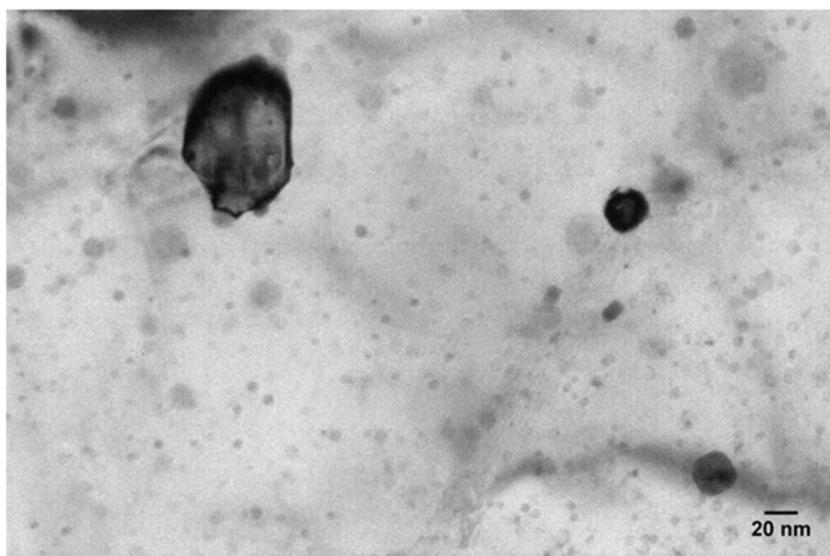


Рис. 3.21 ПЭМ-изображение ДУО-стали КР4, облученной ионами Хе до флюенса $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в режиме СП.

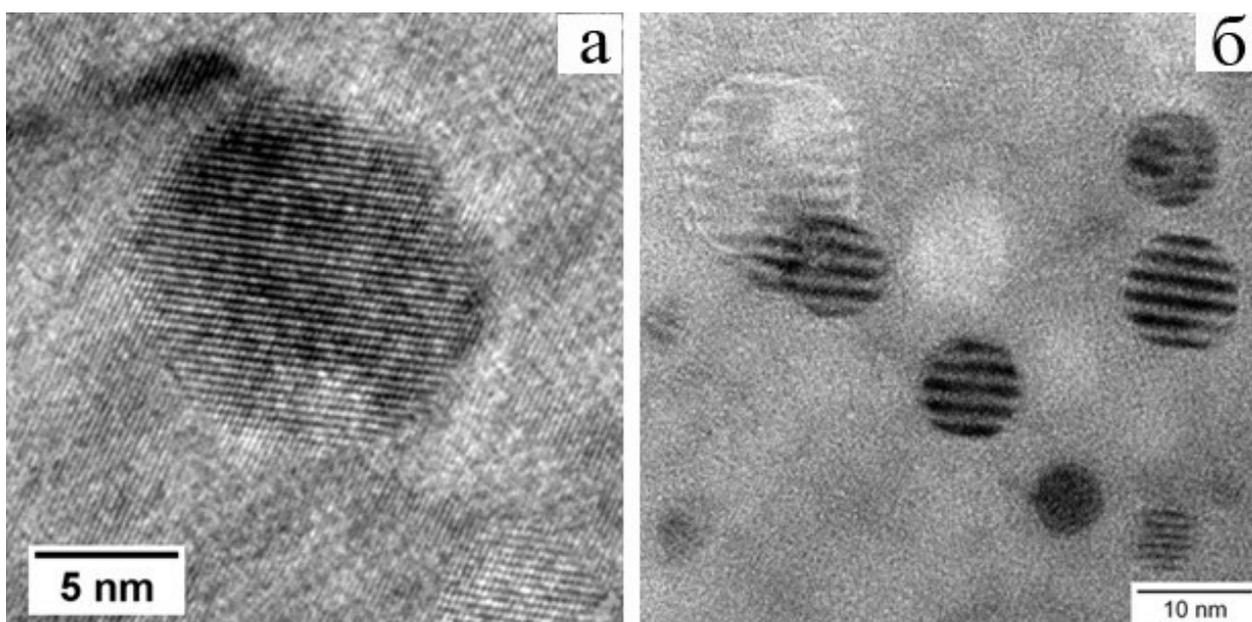


Рис. 3.22 ВРПЭМ-изображения оксидных частиц $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ в ДУО-стали КР4, облученной ионами 700 МэВ Вi до флюенса $1,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

В то же время в YAM-частицах с бóльшим диаметром ($>20 \text{ нм}$) регистрируются участки с частичной «эрозией» (Рисунок 3.23), о чем свидетельствует различный контраст в частице со стороны воздействия пучка ионов и на противоположной стороне.

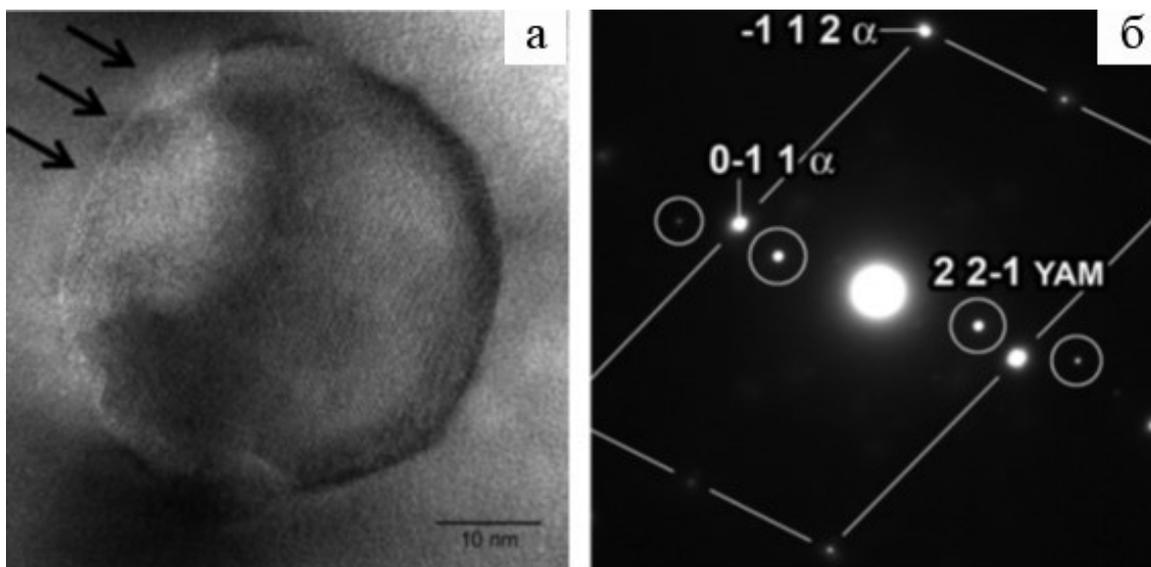


Рис. 3.23 ВРПЭМ-изображение (а) YAM-частицы в ДУО-стали КР4, облученной флюенсом $1,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ Вi и соответствующая дифрактограмма (б). Стрелками обозначено направление пучка.

С дальнейшим увеличением флюенса облучение переходит в стадию «ионного перемешивания» (флюенс составляет более 10^{14} см^{-2}). На Рисунке 3.24 представлены СП (а) и ТП (б) изображения микроструктуры ДУО-стали КР4 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса 10^{14} см^{-2} . Можно видеть потерю контраста на ПЭМ-изображениях, что свидетельствует об аморфизации YAM-частиц. Более детальный анализ при помощи ВРПЭМ и дифракции (Рисунок 3.25) ДУО-стали КР4 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ показал отсутствие хорошо разделяющихся атомных плоскостей. На соответствующей ВРПЭМ-изображению дифрактограмме можно видеть широкое диффузное гало, радиус которого не совпадает с исходной YAM-структурой. Кроме рефлексов от α -феррита на дифрактограмме присутствуют также слабые дополнительные рефлексы от соединений типа $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

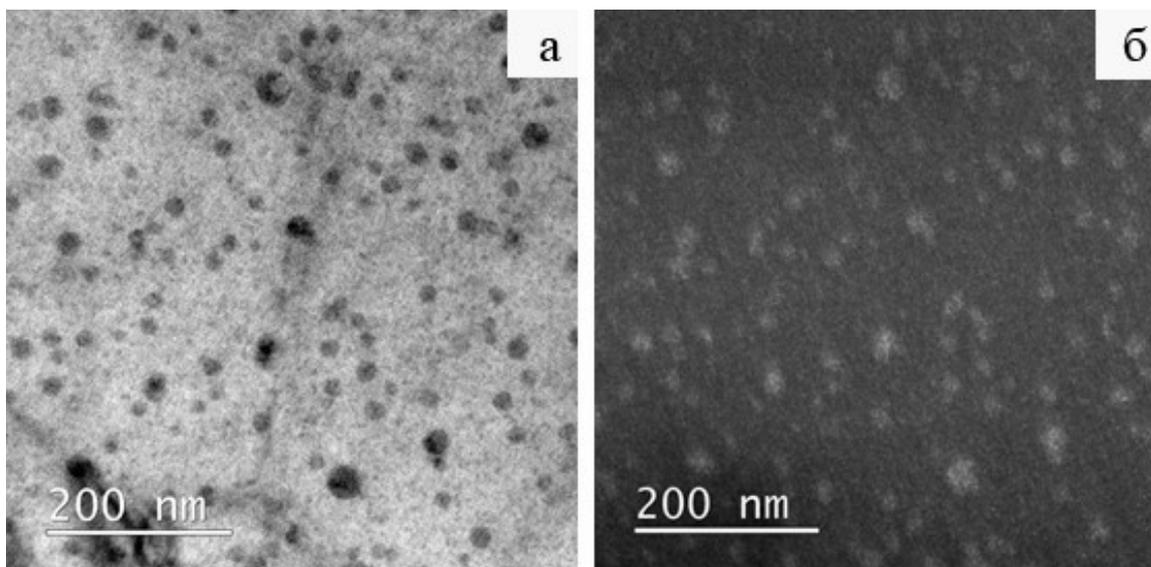


Рис. 3.24 ПЭМ-изображения ДУО-стали КР4 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса 10^{14} см^{-2} : СП (а) и ТП (б).

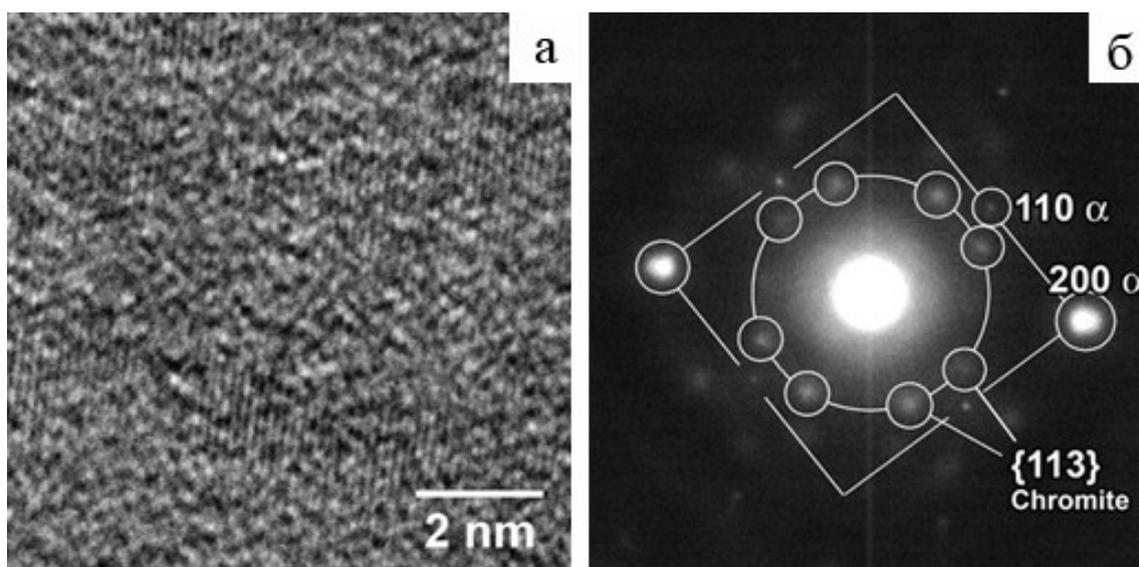


Рис. 3.25 ПЭМ-изображения ДУО-стали КР4 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса 2×10^{14} см^{-2} : ВРПЭМ (а) и соответствующая дифрактограмма (б).

Наличие хромитов в структуре стали после облучения и отсутствие УАМ-частиц может быть связано с интенсивным ионным перемешиванием при больших значениях флюенса.

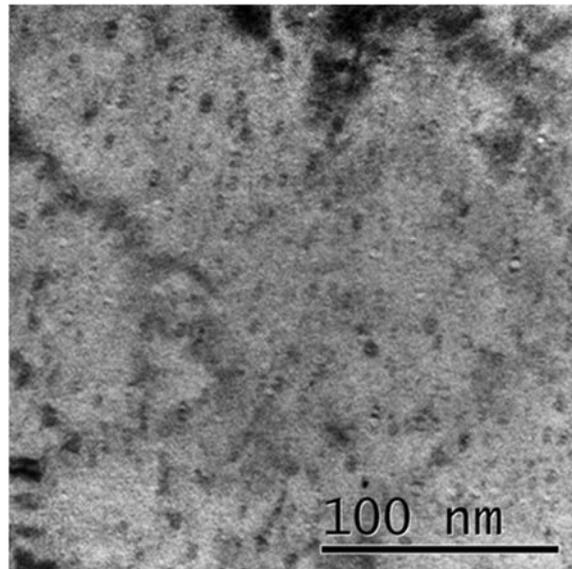


Рис. 3.26 ПЭМ-изображения ДУО-стали КР4 после облучения 167 МэВ Хе до флюенса $1,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в режиме СП.

Также в микроструктуре ДУО-стали КР4 после облучения в стадии «ионного перемешивания» можно наблюдать дислокационные петли размером $\sim 10 \text{ нм}$ и плотностью $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (Рисунок 3.26) [137]. Образование дислокационных петель вероятно связано с неспособностью YAM-частиц работать в качестве стоков для радиационных дефектов ввиду полной аморфизации.

Выводы к Главе 3

Глава 3 посвящена структурным исследованиям дисперсных оксидных частиц в ДУО-сталях. Было показано, что оксидные частицы на основе Y-Ti-O в ДУО-сталях ЭП450 и Cr16 являются менее стойкими к воздействию быстрых тяжелых ионов по сравнению с YAM-частицами в стали КР4: уже при флюенсе $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ происходит образование треков с рентгеноаморфной структурой. С помощью ПЭМ-исследований образцов после облучения через специальные фильтры был установлен порог энергии электронных потерь Γ для их образования – 7,4-9,7 кэВ/нм. Исследования влияния температуры на структуру оксидных частиц на основе Y-Ti-O показали, что при

температурах от 450°C периферийная область оксидной частицы при условии наличия в ней треков может претерпеть рекристаллизацию, а в предварительно утоненных образцах данные области могут взаимодействовать с ферритной матрицей с образованием оксидов Me_3O_4 , что исключает использование предварительно утоненных образцов для исследования радиационной стойкости при высоких температурах. Процесс рекристаллизации треков зависит от размеров оксидной частицы и наличия в ней остаточных напряжений определенной величины. При облучении в режиме перекрытия треков наблюдается полная аморфизация треков.

Показано, что латентные треки наблюдаются также и в карбидных частицах $Cr_{23}C_6$, в режиме многократного перекрытия треков карбиды переходят в аморфное состояние.

УАМ-частицы в ДУО-стали КР4 демонстрируют размерный эффект радиационной стойкости: при облучении флюенсом более 10^{14} см⁻² частицы размерами до 20 нм остаются кристаллическими, в частицах большего диаметра со стороны действия ионов фиксируются области с частичной эрозией. В режиме облучения в стадии ионного перемешивания оксидные частицы обладают полностью аморфной структурой, в областях их исходного нахождения регистрируются оксидные соединения типа $(Fe,Cr)_3O_4$, что свидетельствует об интенсивном ионном перемешивании, происходящем между оксидами и ферритной матрицей. При этом в ферритной матрице наблюдаются дислокационные петли, плотность которых составляет $\sim 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

В структуре ДУО-стали ЭП450 отмечается большое количество оксидных частиц с деформированной кристаллической решеткой. Такие частицы являются частично когерентными ферритной матрице, при этом когерентность достигается путем перестроения кристаллической решетки оксида, а уровень деформации достигает 10%. Остаточные напряжения, вызванные такими деформациями, во многом

предопределяют изменение структуры наночастиц при ионном облучении.

Глава 4. Результаты и обсуждения. Механические свойства.

В данной главе представлены результаты исследования механических свойств ДУО-сталей после облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами методами наноиндентирования. Представлены результаты по определению дозовой зависимости радиационного упрочнения ДУО-сталей ЭП450, КР4 и Ст16 с учетом возможных размерных эффектов. Обсуждается механизм радиационного упрочнения ДУО-сталей. Основные результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работах [137–139].

4.1 Размерные эффекты при индентировании ДУО-сталей

Несмотря на то, что методы наноиндентирования успешно зарекомендовали себя для исследования механических свойств материалов для атомной промышленности, при использовании того или иного метода наноиндентирования необходимо учитывать возможные размерные эффекты, которые могут иметь место при анализе малых объемов материалов. Для определения возможных размерных эффектов и допустимого диапазона по глубинам внедрения индентора при определении радиационного упрочнения предварительно были проведены измерения в режиме непрерывного измерения жесткости (CSM) [137, 138]. На Рисунке 4.1 представлены результаты наноиндентирования в режиме CSM для ДУО-стали КР4 в исходном состоянии и после облучения 167 МэВ Хе и 107 МэВ Кг до флюенса $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $7,5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

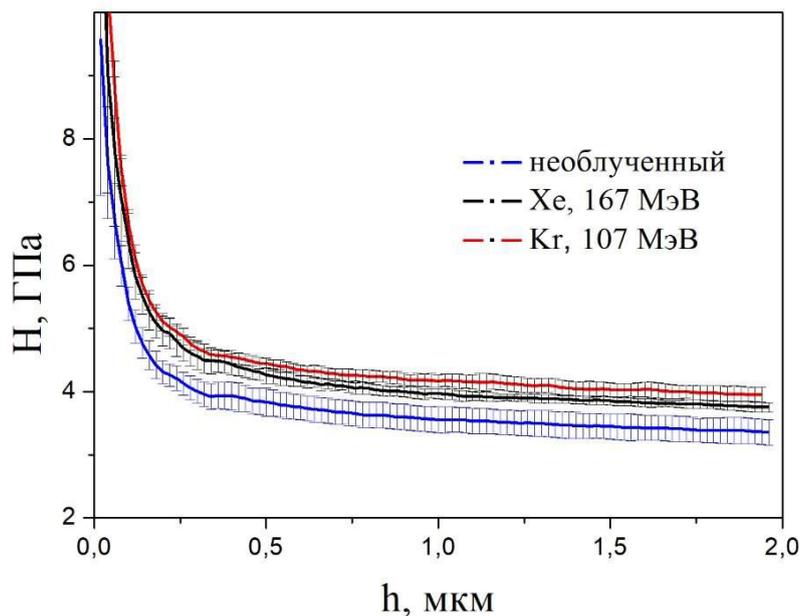


Рис. 4.1 Результаты наноиндентирования в режиме непрерывного измерения жесткости (CSM) исходной ДУО-стали КР4 и после облучения 167 МэВ Хе и 107 МэВ Кг.

Для использования модели Nix и Gao полученные данные был перестроены в координатах $I - 1/h$ (Рисунок 4.2). Можно видеть, что на полученных кривых для исходного образца и образцов после облучения имеется точка перегиба при $\frac{1}{h} \sim 3 \text{ мкм}^{-1}$ ($h_{II} \sim 300 \text{ нм}$).

Величина h_{II} - это критическая глубина внедрения индентора, связанная с размерным эффектом при индентировании, т.е. при измерении нанотвердости на меньших глубинах внедрения индентора полученные значения будут некорректными.

Величина h_{II} сильно зависит от состояния поверхности исследуемого материала и его структуры: в отсутствие каких-либо частиц с сильно отличающейся от матрицы твердостью, эта величина обычно не превышает 100 нм [109]. Различие с полученными результатами в настоящей работе вероятно связано с наличием оксидных частиц и карбидов в ДУО-сталях: для того, чтобы преодолеть

эффект, связанный с неоднородностью структуры, глубина внедрения индентора должна быть больше диаметра частицы в 5-10 раз с учетом распространения пластической деформации под индентором. Стоит также отметить, что облучение высокоэнергетическими тяжелыми ионами не оказывает какого-либо существенного влияния на величину h_{II} , т.к. она одинакова для исходного и облученного образца.

Еще одна точка перегиба на кривых для облученных образцов находится на $\frac{1}{h} \sim 0,6251 \text{ мкм}^{-1}$ ($h_{II} \sim 1,6 \text{ мкм}$) для образца, облученного 167 МэВ Хе и на $\frac{1}{h} \sim 0,769 \text{ мкм}^{-1}$ ($h_{II} \sim 1,3 \text{ мкм}$) для образца, облученного 107 МэВ Кг. Отсутствие точек перегиба $\frac{1}{h}$ на исходном образце дает основание полагать, что наблюдаемый эффект не связан с проявлением артефактов при CSM-режиме наноиндентирования. Точки перегиба $\frac{1}{h}$ связаны с проявлением эффекта мягкой подложки (SSE). Таким образом, допустимый диапазон измерений радиационного упрочнения с учетом размерных эффектов составляет $300 \text{ нм} < h < 1,6 \text{ мкм}$ для ДУО-стали КР4, облученной 167 МэВ Хе и $300 \text{ нм} < h < 1,3 \text{ мкм}$ - для облученной 107 МэВ Кг. Полученные значения хорошо согласуются с результатами моделирования в SRIM-2013.

Таким образом, с помощью методики CSM был определен допустимый интервал по глубинам внедрения индентора для определения радиационного упрочнения.

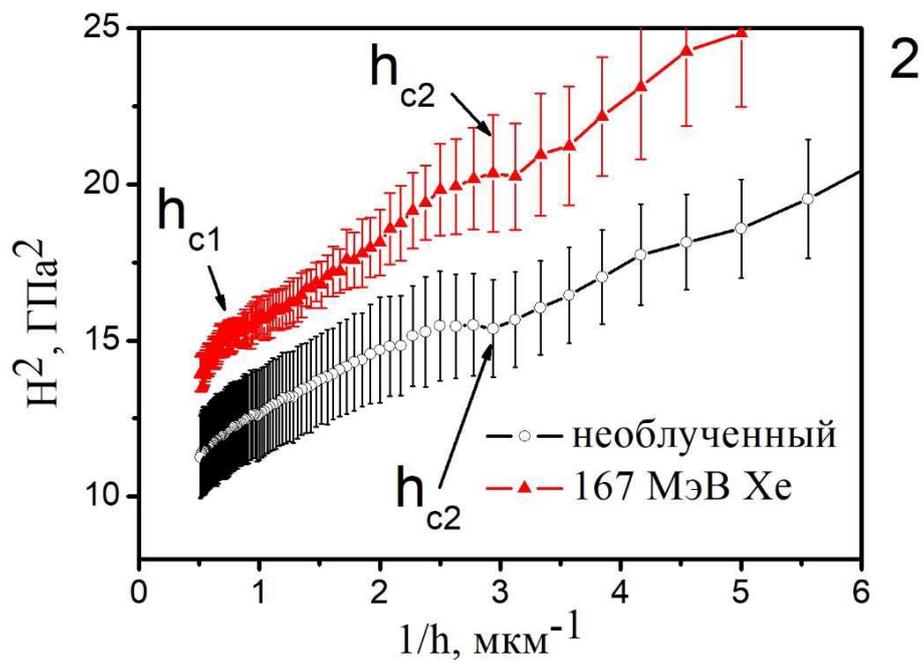
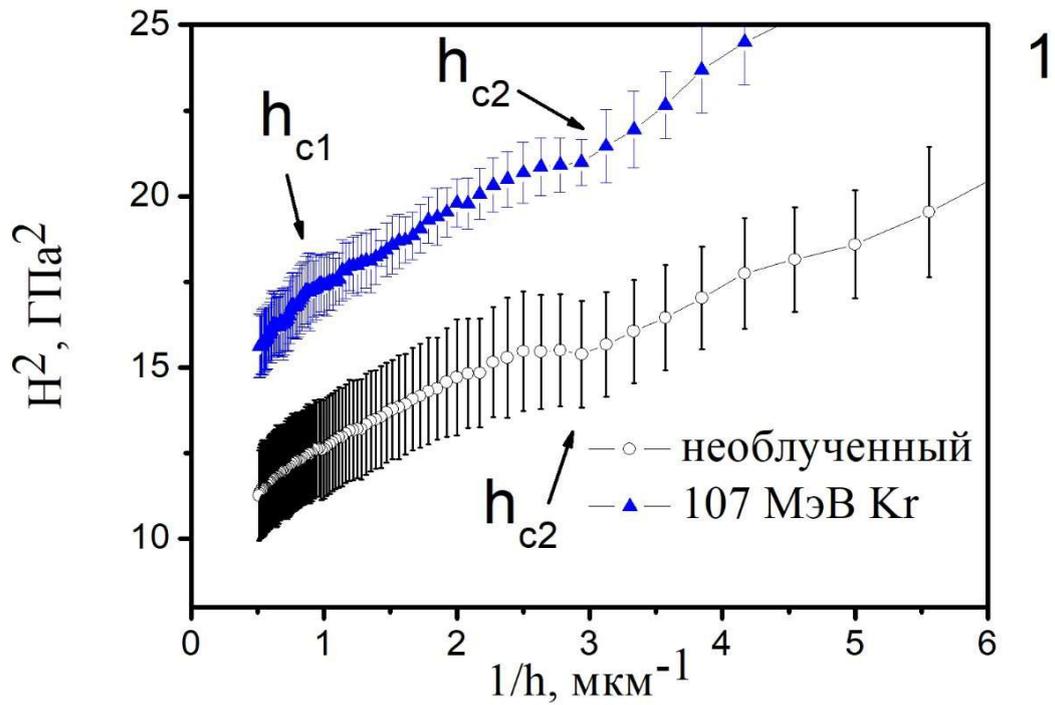


Рис. 4.2 Результаты наноиндентирования в режиме CSM исходной ДУО-стали КР4 и после облучения 107 МэВ Kr (а) и 167 МэВ Хе (б) в координатах $^I - 1/h$.

4.2 Радиационное упрочнение вследствие облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами

С учетом полученных данных методом CSM радиационное упрочнение ДУО-сталей ЭП450 и КР4 определялось при глубине внедрения индентора 1 мкм квазистатическим наноиндентированием (Рисунок 4.3). На Рисунке 4.3 также нанесены данные для ДУО-стали Cr16, полученные ранее на микротвердомере ПМТ-3 с использованием индентора Виккерса. Можно видеть, что уровень радиационного

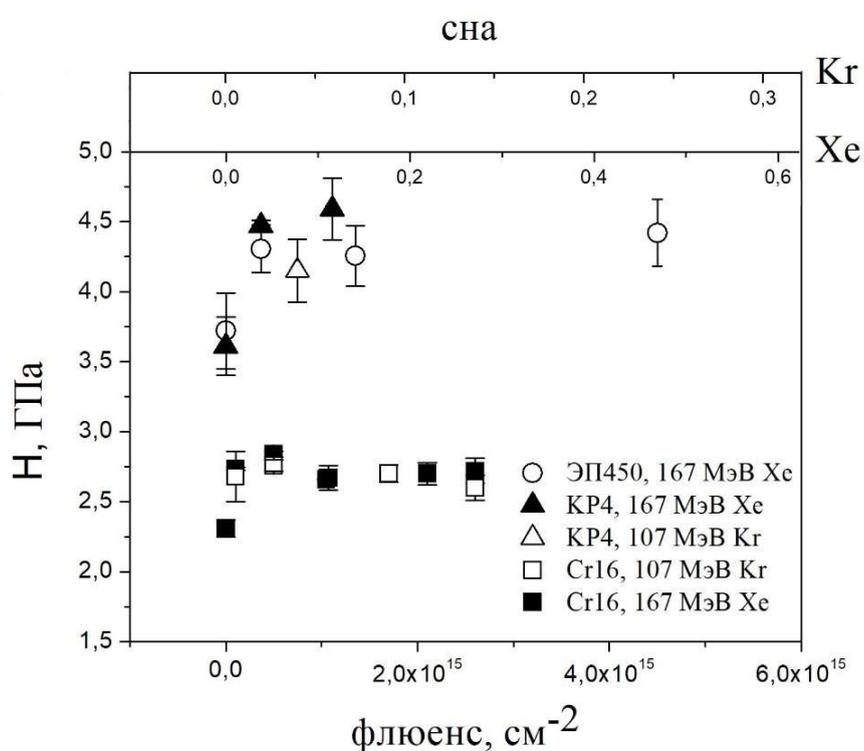


Рис. 4.3 Зависимость твердости ДУО-сталей ЭП450, КР4 и Cr16, облученных 167 МэВ Хе и 107 МэВ Kr от флюенса и дозы радиационных повреждений.

упрочнения для всех исследуемых в работе ДУО-сталей не превышает 15 % и практически не увеличивается с ростом ионного флюенса, начиная с 0,05 сна, т.е. выходит на стадию насыщения[137–139].

Аналогичные зависимости для твердости были получены и на модельных образцах меди (Рисунок 4.4).

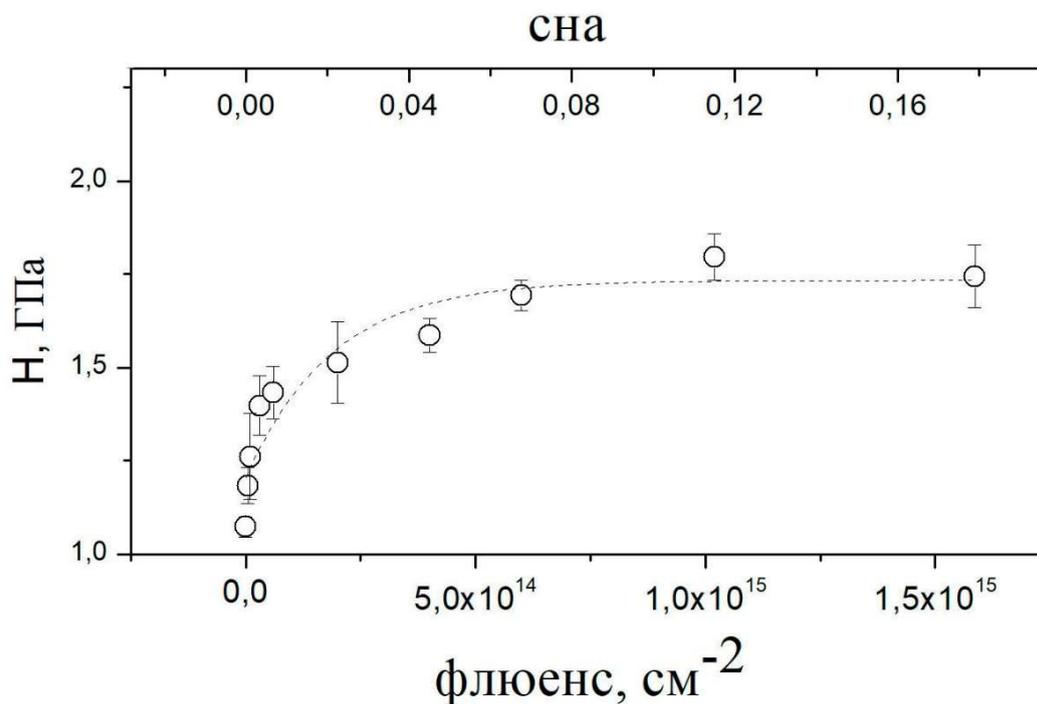


Рис. 4.4 Зависимость твердости образцов Cu от флюенса ионов ксенона (167 МэВ).

Выход радиационного упрочнения на стадию насыщения согласуется с результатами, полученными ранее для меди, никеля и циркония, облученных тяжелыми ионами с энергиями выше 1 МэВ/нуклон [140–143]. По мнению авторов работы [144], постоянный уровень упрочнения на этой стадии обусловлен взаимодействием ранее существовавших радиационных кластеров с вновь образованными, согласно предположению о том, что скорость образования радиационных кластеров снижается с увеличением флюенса.

Используя соотношения [100] между твердостью H , полученной наноиндентированием и макроскопической твердостью по Виккерсу:

$$H = 0,9272 \cdot H_V, \quad (4.1)$$

а также связь между твердостью по Виккерсу и пределом текучести

$\Delta\sigma$:

$$= 3,06 \cdot \Delta\sigma, \quad (4.2)$$

можно получить следующую зависимость для предела текучести от величины флюенса (Рисунок 4.5).

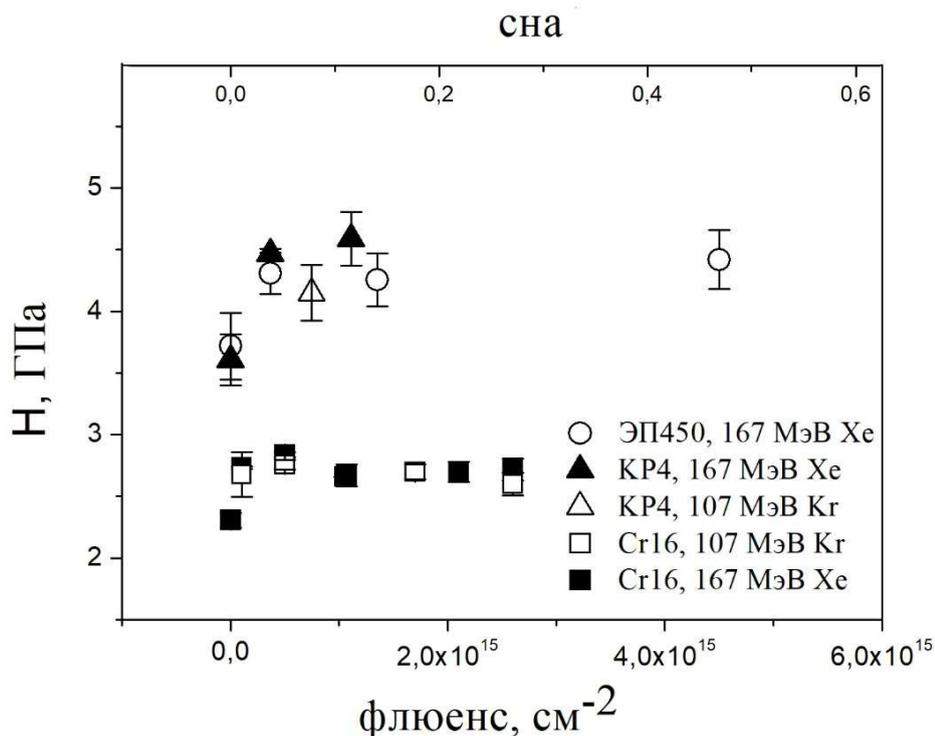


Рис. 4.5 Зависимость предела текучести ДУО-сталей ЭП450, КР4 и Cr16, облученных 167 МэВ Хе и 107 МэВ Kr от величины флюенса.

Согласно модели дисперсионного упрочнения изменение предела текучести описывается по формуле [145]:

$$\Delta \sigma_{i,n} = M \cdot \mu \cdot b \cdot N_i \cdot d_i \quad (4.3)$$

где M – фактор Тейлора (равный 3,06 для ОЦК Fe-Cr сплавов [146]), μ – модуль сдвига (82 ГПа для ДУО-сплава [147]), b – вектор Бюргерса (0,248 нм [147]), N_i – плотность дефектов определенного типа i , d_i – диаметр дефектов типа i . Коэффициент a_i характеризует барьерное упрочнение дефекта определенного типа i и находится в пределах от 0 до 1.

Подставив значения для $n = 5 \cdot 10^{1n} \text{ см}^n$ и $n = 10 \text{ нм}$, полученные ранее, получим

$$\Delta_{I,n} = n \cdot 1.39, \quad (4.4)$$

что при $n = 1$ соответствует полученным значениям по изменению предела текучести на 10-15%.

Несмотря на схожий характер зависимости радиационного упрочнения для всех типов рассмотренных ДУО-сталей, различия в структурной стабильности при воздействии высокоэнергетических быстрых ионов дали основание для проведения более полного анализа взаимосвязи радиационного упрочнения и структурных характеристик. Для этого наноиндентирование на одной и той же глубине было проведено на образцах после облучения через поглощающий U-фильтр.

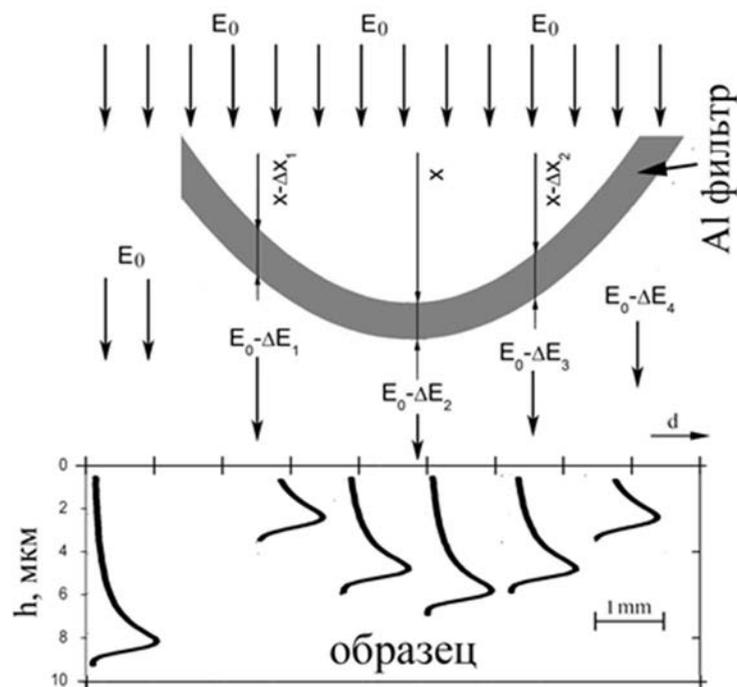


Рис. 4.6 Схема «развертки» профиля повреждений по поверхности образца с использованием поглощающего U-фильтра.

Таким образом, можно получить информацию о механических свойствах ДУО-стали в области высоких энергетических потерь, т.е. в

области, в которой в оксидных частицах могут образовываться треки, и в области упругих столкновений. Схематически «развертка» профиля повреждений по поверхности образца представлена на Рисунке 4.6.

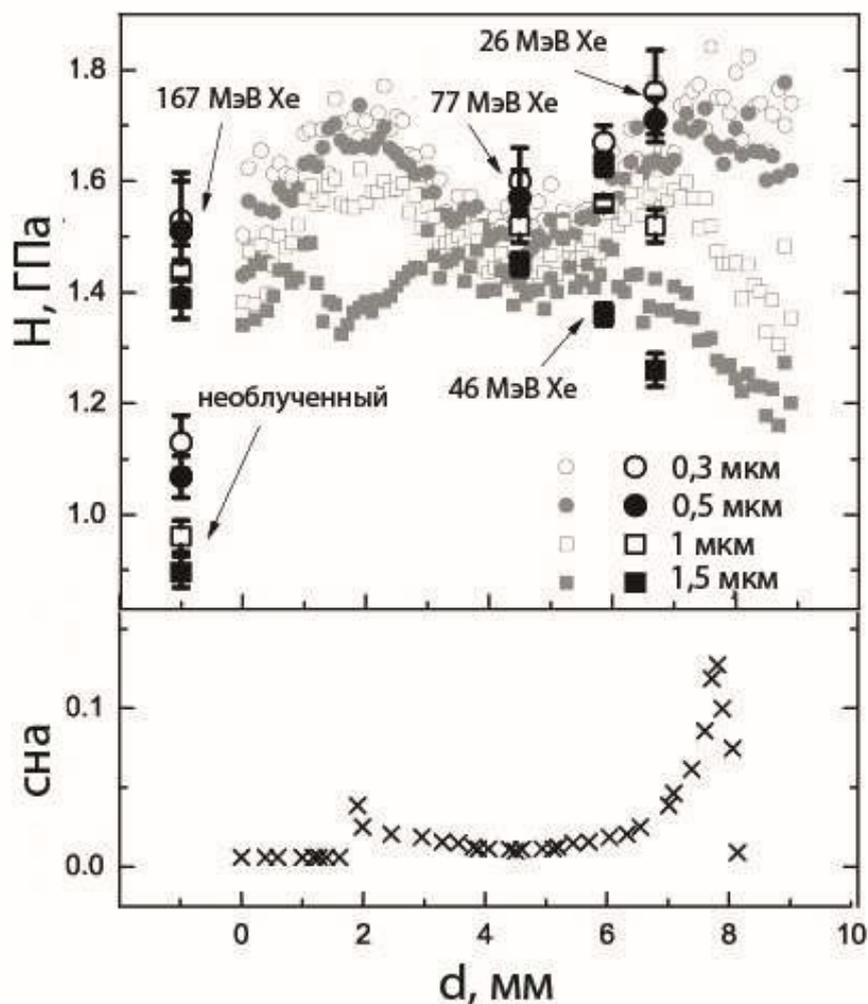


Рис. 4.7 Зависимость твердости монокристаллической меди, облученной 167 МэВ Хе до флюенса $6,6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ через изогнутый фильтр от расположения образца/уровня повреждений (маленькие серые символы). Значения твердости исходной монокристаллической меди, облученной меди через плоские фольги и без фильтра обозначены большими черными символами.

В случае модельного образца меди радиационное упрочнение обусловлено образованием радиационных дефектов. На Рисунке 4.7

можно видеть явную корреляцию между профилем повреждений (внизу) и полученными значениями твердости (вверху). Стоит отметить, что при превышении некоторого критического значения глубины индентора (1 и 1,5 мкм) вклад в значение твердости дает необлученная мягкая подложка и значения твердости стремятся к исходному значению (справа). Подробное описание методики «развертки» профиля на примере модельного образца меди приведено в Приложении А.

На Рисунке 4.8 представлены результаты измерения нанотвердости на различных глубинах внедрения индентора для исходной ДУО-стали КР4 и облученной 167 МэВ Хе до флюенса $6,6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ через изогнутый фильтр и без фильтра.

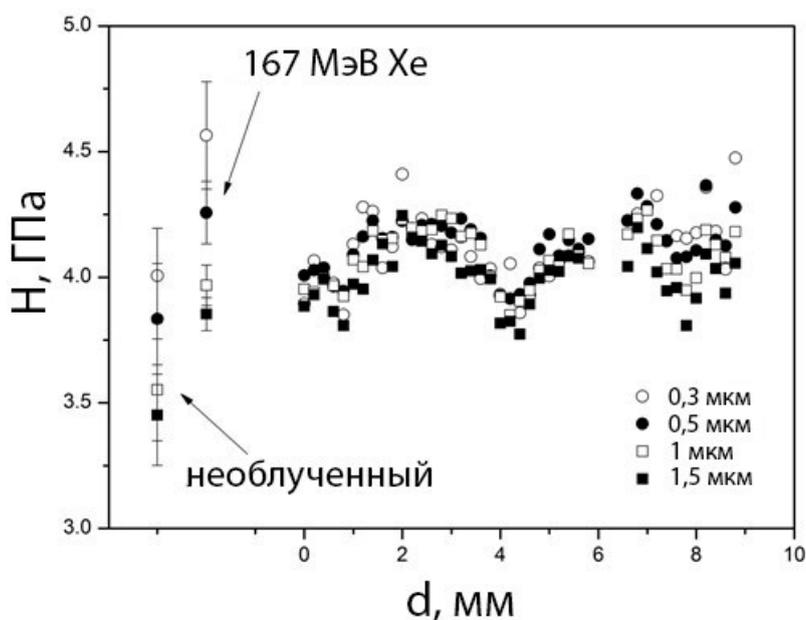


Рис. 4.8 Зависимость твердости ДУО-стали КР4, облученной 167 МэВ Хе через изогнутый фильтр от расположения образца, на различных глубинах внедрения индентора. Значения твердости исходной стали ДУО-стали КР4 и облученной без фильтра расположены в левой части рисунка.

Можно видеть, что общий вид данных схож с полученными ранее результатами для монокристаллической меди. Начальный участок соответствует значениям нанотвердости ДУО-стали, облученной без фильтра, затем следует широкий «горб» длиной порядка 3 мм, соответствующий уменьшению толщины фильтра и соответственно переходу к однородному участку на профиле повреждений, далее следует симметричный «горб». Таким образом, начальная однородная область профиля повреждений с большими значениями S_e и конечная область дают различный вклад в радиационное упрочнение стали.

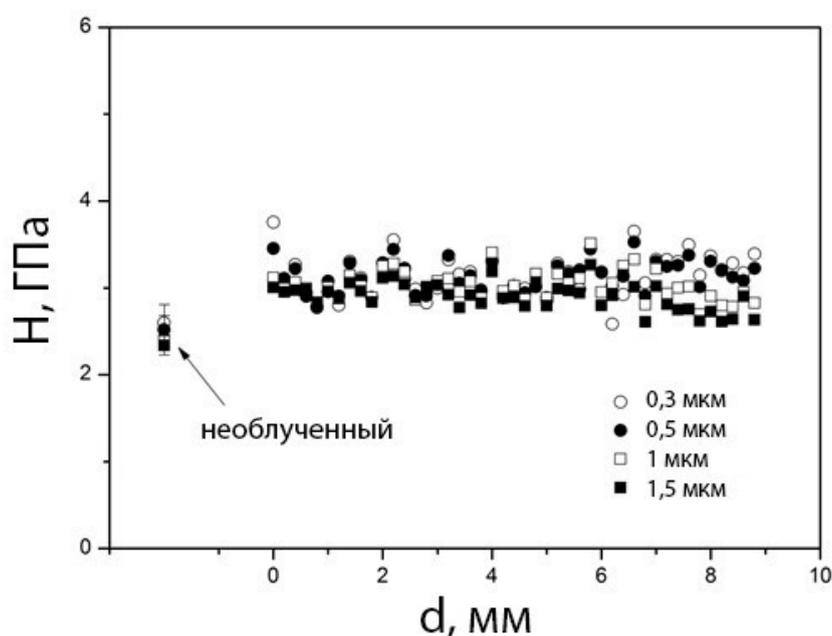


Рис. 4.9 Зависимость твердости ДУО-стали Cr16, облученной 167 МэВ Хе через изогнутый фильтр от расположения образца, на различных глубинах внедрения индентора. Значения твердости исходной стали ДУО-стали Cr16 расположены в левой части рисунка.

Результаты измерения твердости ДУО-сталей Cr16 и ЭП450, облученных через изогнутый фильтр, схожи между собой и отличны от результатов для КР4. На Рисунке 4.9 показаны результаты для ДУО-стали Cr16: минимумов и «горбов» не наблюдается, все точки лежат

примерно на одном уровне, превышая исходную твердость на ~10%. Исходя из предыдущих результатов по устойчивости оксидных частиц к облучению высокоэнергетическими тяжелыми ионами, рассмотренными в предыдущей главе, можно предположить, что частицы $Y_2Ti_2O_7$, претерпевающие полную аморфизацию при данном значении флюенса, уже не способны выступать эффективными барьерами для дислокаций. Кроме того, такой вид зависимости может быть обусловлен меньшей однородностью структуры ДУО-сталей ЭП450 и Сг16 по сравнению с КР4.

Выводы к Главе 4

Глава 4 посвящена исследованию механических свойств методом наноиндентирования ДУО-сталей после облучения тяжелыми ионами. Было показано, что методы наноиндентирования могут быть успешно применены для определения радиационного упрочнения ДУО-сталей после облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами. Особое внимание уделено вопросам правильного подбора режимов измерений с учетом особенностей облученных материалов: методом непрерывного измерения жесткости был определен диапазон глубин внедрения индентора для учета возможных размерных эффектов при определении радиационного упрочнения.

Показано, что облучение тяжелыми высокоэнергетическими ионами ведет к радиационному упрочнению ДУО-сталей на 10-15% вне зависимости от типа стали и величины флюенса, т.е. выходит на насыщение, что, вероятно, связано с уменьшением скорости образования радиационных кластеров с увеличением флюенса и взаимодействием ранее образованных кластеров с новыми. Показано, что модель дисперсионного упрочнения адекватно описывает полученные результаты по радиационному упрочнению, таким образом,

основной вклад в радиационное упрочнение вносит образование радиационных дефектов – дислокационных петель.

Полученные данные с использованием поглощающего U-образного фильтра позволили оценить влияние радиационной стойкости структуры оксидных наночастиц на механические характеристики ДУО-сталей. Если в случае ДУО-стали КР4 с устойчивыми к высоким значениям электронных потерь энергии оксидными частицами основной вклад в упрочнение вносит образование радиационных дефектов в ферритной матрице и общий вид изменения твердости по поверхности облученного материала схож с модельным образцом меди, то в случае ДУО-сталей с оксидными частицами на основе Y-Ti-O последние, вследствие частичной аморфизации, не могут выступать в качестве барьеров для движения дислокаций.

Выводы

Основные результаты настоящей диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Определена пороговая энергия электронных потерь для образования латентных треков в оксидных частицах на основе Y-Ti-O при облучении быстрыми тяжелыми ионами, которая составляет 7,4-9,7 кэВ/нм. Показано, что частицы Y-Al-O в ДУО-стали КР4 являются более стабильными по сравнению с $Y_2Ti_2O_7$.
2. Показана размерная зависимость радиационной стойкости YAM-частиц в ДУО-стали КР4: в режиме облучения перекрытия треков частицы размерами до некоторого критического значения флюенса ионов ($\sim 10^{14}$ см⁻²) сохраняют кристаллическую структуру. При более высоких флюенсах, в режиме облучения ионного перемешивания, оксидные частицы полностью аморфизованы.

3. Показано, что исследования стабильности структуры ДУО-сталей при воздействии температуры и облучения на предварительно утоненных образцах являются нерелевантными, ввиду возможного взаимодействия между оксидной частицей и окружающей ферритной матрицей и дальнейшему образованию новых фаз.
4. Установлено, что исходная структура оксидных частиц $Y_2Ti_2O_7$ в ДУО-стали ЭП450 является деформированной, при этом частицы частично когерентны ферритной матрице; от степени деформации зависит возможность рекристаллизации латентных треков при послерадиационной термической обработке.
5. Отработана методика развертки профиля повреждений ионов по поверхности облучаемого образца, позволяющая оценить изменения механических свойств и структуры материала на всем протяжении пробега ионов.
6. Методами наноиндентирования изучены механические свойства ДУО-сталей Cr16, ЭП450 и КР4, облученных высокоэнергетическими ионами криптона и ксенона до дозы повреждений 0,4 сна, Установлено, что уровень радиационного упрочнения всех ДУО-сталей выходит на стадию насыщения при 0,05 сна и составляет 10-15%.

Благодарность

В заключении автор выражает благодарность научному руководителю Скуратову Владимиру Алексеевичу за постановку задачи, помощь в организации исследований и обсуждении полученных результатов, Сохацкому Александру Станиславовичу за проведение структурных исследований на просвечивающем электронном микроскопе и обсуждение полученных результатов, коллективу НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина, а именно

Коренкову В.В. и Головину Ю.И. за ценные советы и возможность проведения исследований на оборудовании НИИ, коллективу «National Laboratory Astana» Назарбаев Университета и филиалу ИЯФ НЯЦ РК (Астана, РК), коллективу CHRTEM Университета имени Нельсона Манделы (Порт-Элизабет, ЮАР) за организацию электронно-микроскопических исследований, сотрудникам ФГУП ВНИИНМ им. А.А.Бочвара Агееву В.С. и Никитиной А.А. за помощь в проведении исследований, а также коллективу ЛЯР ОИЯИ им. Г.Н Флерова за проведение экспериментов на ускорителях У-400 и ИЦ-100. Особую благодарность автор выражает своим родителям, а также Елецких И.В., Елецких Я.И. и Л. Б.Н. за поддержку и вдохновение в работе.

Литература

- [1] M. Hron, M. Mikisek. Experimental verification of design input of the SPHINX concept of MSR (project EROS - Experimental zero power salt reactor SR-0) // Prog. Nucl. Energy 50 (2008) 230–235.
- [2] K. Dobashi, A. Kimura, Y. Oka, S. Koshizuka. Conceptual design of a high temperature power reactor cooled and moderated by supercritical light water // Ann. Nucl. Energy 25 (1998) 487–505.
- [3] N. Tak, M.-H. Kim, W.J. Lee. Numerical investigation of a heat transfer within the prismatic fuel assembly of a very high temperature reactor // Ann. Nucl. Energy 35 (2008) 1892–1899.
- [4] P. Hejzlar, M.J. Pope, W.C. Williams, M.J. Driscoll. Gas cooled fast reactor for Generation IV service. In: Progress in Nuclear Energy. 2005, 271–282.
- [5] L. Cinotti, C.F. Smith, H. Sekimoto. LEAD-COOLED FAST REACTOR (LFR): OVERVIEW AND PERSPECTIVES // Proc. GIF Symp. (2009) 173–180.
- [6] M. Ichimiya, T. Mizuno, S. Kotake. a Next Generation Sodium-Cooled Fast Reactor Concept and Its R&D Program // Nucl. Eng. Technol. 39 (2007) 171–186.
- [7] L.K. Mansur, A.F. Rowcliffe, R.K. Nanstad, S.J. Zinkle, W.R. Corwin, R.E. Stoller. Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources - Similarities and differences // J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 166–172.
- [8] A. Zeman, V. Inozemtsev, R. Kamendje, R.L. Beatty. IAEA coordinated research activities on materials for advanced reactor systems // J. Nucl. Mater. 442 (2013) S77–S83.

- [9] T. Jayakumar, M.D. Mathew, K. Laha. High temperature materials for nuclear fast fission and fusion reactors and advanced fossil power plants // *Procedia Eng.* 55 (2013) 259–270.
- [10] S.J. Zinkle, N.M. Ghoniem. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials // *Fusion Eng. Des.* 51–52 (2000) 55–71.
- [11] K.L. Murty, I. Charit. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities // *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 189–195.
- [12] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi, T. Kobayashi. Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels // *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 702–706.
- [13] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, T. Nishida, M. Fujiwara, K. Asabe. Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel // *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 74–80.
- [14] J.S. Cheon, C.B. Lee, B.O. Lee, J.P. Raison, T. Mizuno, F. Delage, J. Carmack. Sodium fast reactor evaluation: Core materials // *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 324–330.
- [15] S. Ukai, M. Fujiwara. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments // *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 749–757.
- [16] С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. Порошковая металлургия // Москва: Металлургия 1980 496.
- [17] L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, B. Choi, A. Kimura, F. Willaime, Y. Serruys. HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance // *J. Nucl. Mater.* 409 (2011) 72–79.

- [18] A. Kimura, H.-S. Cho, N. Toda, R. Kasada, K. Yutani, H. Kishimoto, N. Iwata, S. Ukai, M. Fujiwara. High Burnup Fuel Cladding Materials R&D for Advanced Nuclear Systems // *J. Nucl. Sci. Technol.* 44 (2007) 323–328.
- [19] N. Akasaka, S. Yamashita, T. Yoshitake, S. Ukai, A. Kimura. Microstructural changes of neutron irradiated ODS ferritic and martensitic steels. In: *Journal of Nuclear Materials*. 2004, 1053–1056.
- [20] B.N. Goshchitskii, V. V. Sagaradze, V.I. Shalaev, V.L. Arbuzov, Y. Tian, W. Qun, S. Jiguang. Structure, radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels // *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 783–787.
- [21] M. Couvrat, L. Chaffron, D. Nunes, P. Bonnaille, M.H. Mathon, M. Perrut. Microstructure Evolution of Mechanically Alloyed ODS Ferritic Steels during Hot Extrusion // *Solid State Phenom.* 172–174 (2011) 721–726.
- [22] Y. de Carlan, J.L. Bechade, P. Dubuisson, J.L. Seran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozzika, S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond, M.H. Mathon. CEA developments of new ferritic ODS alloys for nuclear applications // *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 430–432.
- [23] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang. Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels // *J. Nucl. Mater.* 367–370 A (2007) 173–178.
- [24] V.L. J.-J. Huet. Dispersion-Strengthened Ferritic Steels as Fast-Reactor Structural Materials // *Nucl. Technol.* 24 (1974) 216–224.
- [25] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell. Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures. In: *Intermetallics*. 2005, 387–392.

- [26] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer. Oxide dispersion Strengthened Steels: A Comparison of Experimental and Commercial Steels // 1 3–5.
- [27] M.K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys // J. Nucl. Mater. 351 (2006) 261–268.
- [28] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys // Mater. Sci. Eng. A 353 (2003) 140–145.
- [29] В.С. Агеев, Н.Ф. Вильданова, К.А. Козлов, Т.Н. Кочеткова, А.А. Никитина, В.В. Сагарадзе, Б.В. Сафронов, В.В. Цвелев, А.П. Чуканов. Структура и термическая ползучесть дисперсно-упрочненной оксидами реакторной стали ЭП-450 // Физика металлов и металловедение 106 (2008) 329–336.
- [30] A.A. Nikitina, V.S. Ageev, A.P. Chukanov, V. V. Tsvelev, N.P. Porezanov, O.A. Kruglov. R&D of ferritic-martensitic steel EP450 ODS for fuel pin claddings of prospective fast reactors // J. Nucl. Mater. 428 (2012) 117–124.
- [31] R.A. Rymzhanov, J. O’Connell, V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. Neethling, A.E. Volkov, K. Havancsak. Effect of swift heavy ion irradiation on transformations of oxide nanoclusters in ODS alloys. In: Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics. 2013, 681–684.
- [32] V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. O’Connell, K. Kornieieva, A.A. Nikitina, V.V. Uglov, J.H. Neethling, V.S. Ageev. Latent tracks of swift heavy ions in Cr₂₃C₆ and Y-Ti-O nanoparticles in ODS alloys // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater.

Atoms 374 (2016) .

- [33] T. Plocinski, M. Rasinski, M. Lewandowska, K.J. Kurzydowski. Cs-corrected scanning transmission electron microscope investigations of an ODS ferritic steel for fusion applications. In: *Physica Scripta T*. 2011.
- [34] V.K. Sarin, D. Mari, L. Llanes. *Comprehensive Hard Materials // 2012* 81-87.
- [35] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, H. Nakashima. Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings // *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 872–879.
- [36] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita. Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents. In: *Journal of Nuclear Materials*. 2004, 372–376.
- [37] A. Ramar, N. Baluc, R. Schäublin. On the lattice coherency of oxide particles dispersed in EUROFER97 // *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 515–519.
- [38] M. Ratti, D. Leuvrey, M.H. Mathon, Y. de Carlan. Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials // *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 540–543.
- [39] S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Sakasegawa, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita. Nano-mesoscopic structural characterization of 9Cr-ODS martensitic steel for improving creep strength // *J. Nucl. Mater.* 367–370 A (2007) 160–165.
- [40] C. Cayron, A. Montani, D. Venet, Y. de Carlan. Identification of new phases in annealed Fe-18CrWTi ODS powders // *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 219–224.

- [41] H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura. Stability of Y-Ti complex oxides in Fe-16Cr-0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 533–536.
- [42] C.Y. Lu, Z. Lu, C.M. Liu. Microstructure of nano-structured ODS CLAM steel by mechanical alloying and hot isostatic pressing // *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) S148–S152.
- [43] P. Unifantowicz, Z. Oksiuta, P. Olier, Y. De Carlan, N. Baluc. Microstructure and mechanical properties of an ODS RAF steel fabricated by hot extrusion or hot isostatic pressing // *Fusion Eng. Des.* 86 (2011) 2413–2416.
- [44] P. Unifantowicz, T. Płociński, C.A. Williams, R. Schäublin, N. Baluc. Structure of complex oxide nanoparticles in a Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃ ODS RAF steel // *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) S158–S163.
- [45] A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata, H. Kishimoto, C.H. Zhang, J. Isselin, P. Dou, J.H. Lee, N. Muthukumar, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, T.F. Abe. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems // *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 176–179.
- [46] J.H. Lee, R. Kasada, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe. Influence of alloy composition and temperature on corrosion behavior of ODS ferritic steels. In: *Journal of Nuclear Materials*. 2011, 1225–1228.
- [47] S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue, T. Asayama, S.W. Kim, S. Ukai, T. Narita, H. Sakasegawa. Effects of aluminum on high-temperature strength of 9Cr-ODS steel // *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 479–482.
- [48] P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe. Effects of extrusion temperature on the nano-

- mesoscopic structure and mechanical properties of an Al-alloyed high-Cr ODS ferritic steel // *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 166–170.
- [49] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki. Formation of nanoscale complex oxide particles in mechanically alloyed ferritic steel // *Philos. Mag. Lett.* 84 (2004) 525–529.
- [50] P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe. Polymorphic and coherency transition of Y-Al complex oxide particles with extrusion temperature in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel // *Acta Mater.* 59 (2011) 992–1002.
- [51] C.L. Chen, A. Richter, R. Kögler. The effect of dual Fe⁺/He⁺ ion beam irradiation on microstructural changes in FeCrAl ODS alloys // *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 19–21.
- [52] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels // *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 347–351.
- [53] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, S.J. Tumey, B.W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime, A. Kimura. Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 1–13.
- [54] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, A. Kimura. Structure of oxide nanoparticles in Fe-16Cr MA/ODS ferritic steel // *Mater. Lett.* 64 (2010) 1782–1785.
- [55] E.A. Marquis. Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe-Cr alloys // *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) .

- [56] V. De Castro, E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, R. Pareja, M.L. Jenkins. Stability of nanoscale secondary phases in an oxide dispersion strengthened Fe-12Cr alloy // *Acta Mater.* 59 (2011) 3927–3936.
- [57] M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang. New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy // *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 553–556.
- [58] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang. HRTEM study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application // *J. Cryst. Growth* 249 (2003) 381–387.
- [59] C.L. Chen, A. Richter, R. Kögler, G. Talut. Dual beam irradiation of nanostructured FeCrAl oxide dispersion strengthened steel // *J. Nucl. Mater.* 412 (2011) 350–358.
- [60] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ohnuki. Nano-oxide particle stability of 9-12Cr grain morphology modified ODS steels under neutron irradiation // *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 377–381.
- [61] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, M.H. Mathon. Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications. In: *Journal of Nuclear Materials*. 2004, 333–337.
- [62] M.H. Mathon, M. Perrut, S.Y. Zhong, Y. De Carlan. Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys. In: *Journal of Nuclear Materials*. 2012, 147–153.
- [63] M.K. Miller, D.T. Hoelzer. Effect of neutron irradiation on nanoclusters in MA957 ferritic alloys // *J. Nucl. Mater.* 418 (2011) 307–310.
- [64] D.S. Gelles. Microstructural examination of commercial ferritic alloys at 200 dpa // *J. Nucl. Mater.* 233–237, P (1996) 293–298.
- [65] S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, N. Akasaka, S. Ukai. Phase stability

- of oxide dispersion-strengthened ferritic steels in neutron irradiation // J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 283–288.
- [66] J. Ribis, S. Lozano-Perez. Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material // J. Nucl. Mater. 444 (2014) 314–322.
- [67] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki. Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature // J. Nucl. Mater. 367–370 A (2007) 202–207.
- [68] V. De Castro, M. Briceno, S. Lozano-Perez, P. Trocellier, S.G. Roberts, R. Pareja. TEM characterization of simultaneous triple ion implanted ODS Fe12Cr // J. Nucl. Mater. 455 (2014) 157–161.
- [69] J. He, F. Wan, K. Sridharan, T.R. Allen, A. Certain, V. Shutthanandan, Y.Q. Wu. Stability of nanoclusters in 14YWT oxide dispersion strengthened steel under heavy ion-irradiation by atom probe tomography // J. Nucl. Mater. 455 (2014) 41–45.
- [70] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura. Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels // J. Nucl. Mater. 367–370 A (2007) 179–184.
- [71] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada, A. Kimura. Evaluation of Helium effects on swelling behavior of oxide dispersion strengthened ferritic steels under ion irradiation // J. Nucl. Mater. 367–370 A (2007) 423–427.
- [72] C. Liu, C. Yu, N. Hashimoto, S. Ohnuki, M. Ando, K. Shiba, S. Jitsukawa. Micro-structure and micro-hardness of ODS steels after ion irradiation // J. Nucl. Mater. 417 (2011) 270–273.

- [73] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, M.K. Miller, J.T. Busby, S. Shutthanandan, S. Thevuthasan. Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 375 (2008) 26–37.
- [74] H. Kishimoto, R. Kasada, A. Kimura, M. Inoue, T. Okuda, F. Abe, S. Ohnuki, T. Fujisawa. Super ODS steels R&D for fuel cladding of next generation nuclear systems 8) ion irradiation effects at elevated temperatures. In: *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2009, ICAPP 2009*. 2009, 2227–2234.
- [75] J. Ribis, E. Bordas, P. Trocellier, Y. Serruys, Y. de Carlan, A. Legris. Comparison of the neutron and ion irradiation response of nano-oxides in oxide dispersion strengthened materials // *J. Mater. Res.* 30 (2015) 2210–2221.
- [76] S. Moll, G. Sattonnay, L. Thomé, J. Jagielski, C. Legros, I. Monnet. Swift heavy ion irradiation of pyrochlore oxides: Electronic energy loss threshold for latent track formation // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 268 (2010) 2933–2936.
- [77] M.M. Rymzhanov, R. A. Saifulin, A. Akilbekov, G. Aralbaeva. Numerical estimation of fission fragments flux on surface of fuel cladding. In: *Взаимодействие излучений с твердым телом. Interaction of Radiation with Solids: материалы 12-й Международной конференции (Editor: В. В. Углов). Минск, 2017, 108–110.*
- [78] G. Sattonnay, S. Moll, L. Thomé, C. Decorse, C. Legros, P. Simon, J. Jagielski, I. Jozwik, I. Monnet. Phase transformations induced by high electronic excitation in ion-irradiated $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ pyrochlores // *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 103512.
- [79] G. Sattonnay, N. Sellami, L. Thomé, C. Legros, C. Grygiel, I. Monnet,

- J. Jagielski, I. Jozwik-Biala, P. Simon. Structural stability of Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore ion-irradiated in a broad energy range // *Acta Mater.* 61 (2013) 6492–6505.
- [80] I. Monnet, C. Grygiel, M.L. Lescoat, J. Ribis. Amorphization of oxides in ODS steels/materials by electronic stopping power // *J. Nucl. Mater.* 424 (2012) 12–16.
- [81] G. Sattonnay, S. Moll, L. Thomé, C. Legros, M. Herbst-Ghysel, F. Garrido, J.M. Costantini, C. Trautmann. Heavy-ion irradiation of pyrochlore oxides: Comparison between low and high energy regimes // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 266 (2008) 3043–3047.
- [82] N. Sellami, G. Sattonnay, C. Grygiel, I. Monnet, A. Debelle, C. Legros, D. Menut, S. Miro, P. Simon, J.L. Bechade, L. Thomé. Modifications of structural and physical properties induced by swift heavy ions in Gd₂Ti₂O₇ and Y₂Ti₂O₇ pyrochlores // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 365 (2015) 371–375.
- [83] J. Shamblin, C.L. Tracy, R.C. Ewing, F. Zhang, W. Li, C. Trautmann, M. Lang. Structural response of titanate pyrochlores to swift heavy ion irradiation // *Acta Mater.* 117 (2016) 207–215.
- [84] Ю.И. Головин. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) // *ФТТ* 50 (2008) 2113–2142.
- [85] D. Tabor. Indentation hardness: Fifty years on a personal view // *Philos. Mag. A* 74 (1996) 1207–1212.
- [86] D. Tabor. *The Hardness of Metals*. 1952, 170, 818–818.

- [87] D.M. Marsh. Plastic Flow in Glass // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 279 (1964) 420–435.
- [88] Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова. Характеристика пластичности , определяемая методом индентирования // (2011) 182–187.
- [89] A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, J. Martikainen. Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test // J. Adv. Ceram. 2 (2013) 87–102.
- [90] S. Suresh, A.E. Giannakopoulos. A new method for estimating residual stresses by instrumented sharp indentation // Acta Mater. 46 (1998) 5755–5767.
- [91] B. Taljat, G.M. Pharr. Measurement of Residual Stresses by Load and Depth Sensing Spherical Indentation // MRS Proc. 594 (1999) .
- [92] Z.-H. Xu, X. Li. Estimation of residual stresses from elastic recovery of nanoindentation // Philos. Mag. 86 (2006) 2835–2846.
- [93] P. Hosemann, C. Vieh, R.R. Greco, S. Kabra, J.A. Valdez, M.J. Cappiello, S.A. Maloy. Nanoindentation on ion irradiated steels // J. Nucl. Mater. 389 (2009) 239–247.
- [94] ГОСТ 9450-76 Измерение Микротвердости Вдавливанием Алмазных Наконечников. 1977.
- [95] D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein. Nanoindentation: Measuring methods and applications // CIRP Ann. - Manuf. Technol. 59 (2010) 803–819.
- [96] W. Oliver, G. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement-sensing indentation

- systems // *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [97] C.D. Hardie, S.G. Roberts, A.J. Bushby. Understanding the effects of ion irradiation using nanoindentation techniques // *J. Nucl. Mater.* 462 (2015) 391–401.
- [98] A.C. Fischer-Cripps. Nanoindentation // (2011) 21–38.
- [99] P. Hosemann, E. Stergar, L. Peng, Y. Dai, S.A. Maloy, M.A. Pouchon, K. Shiba, D. Hamaguchi, H. Leitner. Macro and microscale mechanical testing and local electrode atom probe measurements of STIP irradiated F82H, Fe-8Cr ODS and Fe-8Cr-2W ODS // *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 274–278.
- [100] A.C. Fischer-Cripps. Introduction to Contact Mechanics // 2006 544.
- [101] J.T. Busby, M.C. Hash, G.S. Was. The relationship between hardness and yield stress in irradiated austenitic and ferritic steels // *J. Nucl. Mater.* 336 (2005) 267–278.
- [102] C.D. Hardie, S.G. Roberts. Nanoindentation of model Fe-Cr alloys with self-ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 174–179.
- [103] G. Pharr, W. Oliver. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation // *Mrs Bull.* 17 (1992) 28–33.
- [104] I. Manika, J. Maniks. Effect of substrate hardness and film structure on indentation depth criteria for film hardness testing // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 074010.
- [105] W.D. Nix, H.J. Gao. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity // *J. Mech. Phys. Solids* 46 (1998) 411–425.
- [106] Y. Takayama, R. Kasada, K. Yabuuchi, A. Kimura, D. Hamaguchi, M. Ando, H. Tanigawa. Evaluation of Irradiation Hardening of Fe-Ion

Irradiated F82H by Nano-Indentation Techniques // Mater. Sci. Forum 654–656 (2010) 2915–2918.

- [107] Y. Takayama, R. Kasada, Y. Sakamoto, K. Yabuuchi, A. Kimura, M. Ando, D. Hamaguchi, H. Tanigawa. Nanoindentation hardness and its extrapolation to bulk-equivalent hardness of F82H steels after single- and dual-ion beam irradiation // J. Nucl. Mater. 442 (2013) .
- [108] X. Li, B. Bhushan. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications 10.1016/S1044-5803(02)00192-4 : Materials Characterization | ScienceDirect.com // 48 (2002) 11–36.
- [109] R. Kasada, Y. Takayama, K. Yabuuchi, A. Kimura. A new approach to evaluate irradiation hardening of ion-irradiated ferritic alloys by nano-indentation techniques // Fusion Eng. Des. 86 (2011) 2658–2661.
- [110] G.M. Pharr, E.G. Herbert, Y. Gao. The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations // Annu. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 271–292.
- [111] G.M. Pharr, J.H. Strader, W.C. Oliver. Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement // J. Mater. Res. 24 (2009) 653–666.
- [112] P.P. Liu, F.R. Wan, Q. Zhan. A model to evaluate the nano-indentation hardness of ion-irradiated materials // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B 342 (2015) 13–18.
- [113] В.С. Агеев, А.А. Никитина, В.В. Сагарадзе, Б.В. Сафронов, А.П. Чуканов, В.В. Цвелев. Использование методов металлургии распыленных и быстрозакаленных порошков для изготовления оболочек твэлов из дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) жаропрочных ферритно-мартенситных сталей (часть I) // Вопросы

атомной науки и техники. Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 90 (2007) 134–141.

[114] <http://chrtem.nmmu.ac.za/>.

[115] В.Ф. Реутов, Н.В. Багаева, А.Н. Подилько. Устройство ‘Микрон’ и способ приготовления объектов для просвечивающей электронной микроскопии из высокорadioактивных материалов. // Препринт 5-87, ИЯФ АН Каз ССР, Алма-Ата (1987) 15.

[116] D.G. Howitt. Ion milling of materials science specimens for electron microscopy: A review // *J. Electron Microsc. Tech.* 1 (1984) 405–414.

[117] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation // *Micron* 30 (1999) 197–204.

[118] A. Aitkaliyeva, J.W. Madden, B.D. Miller, J.I. Cole, J. Gan. Comparison of preparation techniques for nuclear materials for transmission electron microscopy (TEM) // *J. Nucl. Mater.* 459 (2015) 241–246.

[119] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti. Crystal structural and optical properties of Cr-doped Y₂Ti₂O₇ and Y₂Sn₂O₇ pyrochlores // *Acta Mater.* 55 (2007) 2229–2238.

[120] Y. Jiang, J.R. Smith, G. Robert Odette. Prediction of structural, electronic and elastic properties of Y₂Ti₂O₇ and Y₂TiO₅ // *Acta Mater.* 58 (2010) 1536–1543.

[121] K. Dawson, G.J. Tatlock. Characterisation of nanosized oxides in ODM401 oxide dispersion strengthened steel // *J. Nucl. Mater.* 444 (2014) 252–260.

[122] L. Hsiung. HRTEM study of oxide nanoparticles in Fe-16Cr ODS

- ferritic steel developed for fusion energy // *Microsc. Sci. Technol. Appl.* ... (2010) 1811–1819.
- [123] V.F. Reutov. New methods of materials irradiation with high energy (≥ 1 MeV) charged particles // *J. Nucl. Mater.* 233 (1996) 1586–1589.
- [124] V.G. Baranov, A. V. Lunev, V.F. Reutov, A. V. Tenishev, M.G. Isaenkova, A. V. Khlunov. An attempt to reproduce high burn-up structure by ion irradiation of SIMFUEL // *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 147–157.
- [125] www.srim.org.
- [126] C. Erginsoy, G.H. Vineyard, A. Englert. Dynamics of radiation damage in a body-centered cubic lattice // *Phys. Rev.* 133 (1964) .
- [127] ASTM. ASTM E693-12: Standard Practice for Characterizing Neutron Exposures in Iron and Low Alloy Steels in Terms of Displacements Per Atom (DPA), E 706 (ID) // *ASTM Int.* 706 (2014) 1–8.
- [128] K.C. Russell. Phase stability under irradiation. 1984, 28, 229–434.
- [129] M.L. Jenkins, Z. Yao, M. Hernández-Mayoral, M.A. Kirk. Dynamic observations of heavy-ion damage in Fe and Fe-Cr alloys // *J. Nucl. Mater.* 389 (2009) 197–202.
- [130] P.G. Lucasson, R.M. Walker. Production and recovery of electron-induced radiation damage in a number of metals // *Phys. Rev.* 127 (1962) 485–500.
- [131] V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. O’Connell, K. Kornieieva, A.A. Nikitina, V. V. Uglov, J.H. Neethling, V.S. Ageev. Latent tracks of swift heavy ions in Cr₂₃C₆ and Y-Ti-O nanoparticles in ODS alloys // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 374 (2016) 102–106.

- [132] V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. O'Connell, K. Kornieieva, A.A. Nikitina, J.H. Neethling, V.S. Ageev. Swift heavy ion tracks in Y₂Ti₂O₇ nanoparticles in EP450 ODS steel // *J. Nucl. Mater.* 456 (2015) 111–114.
- [133] V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. O'Connell, K. Kornieieva, A.A. Nikitina, J.H. Neethling, V.S. Ageev, M. Zdorovets, A.D. Volkov. Stability of Y-Ti-O nanoparticles in ODS alloys during heat treatment and high temperature swift heavy ion irradiation // *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 13 (2016) .
- [134] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 166 (2000) 903–912.
- [135] Y. Wu, J. Ciston, S. Kräemer, N. Bailey, G.R. Odette, P. Hosemann. The crystal structure, orientation relationships and interfaces of the nanoscale oxides in nanostructured ferritic alloys // *Acta Mater.* 111 (2016) 108–115.
- [136] T. Zhu, J. Li. Ultra-strength materials // *Prog. Mater. Sci.* 55 (2010) 710–757.
- [137] K. Kornieieva, V. Skuratov, A. Sohatsky, J.H. O'Connell, Y. Golovin, V. Korenkov, J.H. Neethling. Nanomechanical testing of ODS steels irradiated with 1 MeV/amu heavy ions // *Philos. Mag.* 96 (2016) .
- [138] Е.А. Корнеева, А.С. Сохацкий, J.H. O'Connell, В.А. Скуратов, А.А. Никитина, Ю.И. Головин, В.В. Коренков, J.H. Neethling. Радиационное упрочнение ДУО-сталей, облученных тяжелыми ионами с энергиями осколков деления // *Физика и химия обработки материалов* (2015) 10–17.

- [139] K. Kornieieva, A. Sohatsky, J. O'Connell, V. Skuratov, Y. Golovin, V. Korenkov, J. Neethling. Low-temperature radiation hardening of EP450 and KP4 ODS steels irradiated with 1.2MeV/amu Xe ions. In: Radiation interaction with materials: fundamentals and applications-2014. Kaunas, Lithuania, 2014, 25–28.
- [140] K. Havancsak, G. Szenes, V.A. Skuratov, Y.D. Man, W. Malinowski, V.A. Shchegolev. 233 MeV Ne ion irradiation effects on the mechanical properties of copper // *Phys. status solidi* 106 (1988) 371–378.
- [141] K. Havancsak, G. Szenest, V.A. Skuratov, Y.D. Man, W. Malinowski, V.A. Shchegolev. Changes of the mechanical properties of metals after heavy ion bombardment *Changes of the Mechanical Properties of Metals after Heavy Ion Bombardment* * // (1988) 412–414.
- [142] Дидык А.Ю., Регель В.Р., Скуратов В.А., Михайлова Н.Ю. Радиационное упрочнение металлов, облученных тяжелыми ионами // *Журнал Технической Физики* 59 (1989) 107–111.
- [143] G. Szenes. Saturation of radiation strengthening in copper irradiated with high-energy heavy ions // *J. Nucl. Mater.* (1993) 363–367.
- [144] G. Szenes, K. Havancsák. Effect of mobility of small clusters on radiation strengthening of copper // *J. Nucl. Mater.* (1994) .
- [145] M.J. Swenson, C.K. Dolph, J.P. Wharry. The effects of oxide evolution on mechanical properties in proton- and neutron-irradiated Fe-9%Cr ODS steel // *J. Nucl. Mater.* 479 (2016) 426–435.
- [146] G.S. Was. Fundamentals of radiation materials science: Metals and alloys // 2007 1-827.
- [147] I. Kubena, T. Kruml. Fatigue life and microstructure of ODS steels // *Eng. Fract. Mech.* 103 (2013) 39–47.

- [148] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, C. Coddet. Theoretical Investigations of Structural, Elastic and Thermal Properties of Pyrochlore Oxides // 1–28.
- [149] http://www.china-raremetal.com/product/Yttrium_oxide_Y2O3.htm.
- [150] <http://www.phelly.com/tio2/>.
- [151] Y. Chakravarthy, S. Bhandari, V. Chaturvedi, A. Pragatheeswaran, A. Nagraj, T.K. Thiyagarajan, P. V. Ananthapadmanaban, A.K. Das. Plasma spray deposition of yttrium oxide on graphite, coating characterization and interaction with molten uranium // J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 787–794.
- [152] T.K. Thiyagarajan, P.V. Ananthapadmanabhan, K.P. Sreekumar, Y. Chakravarthy, A.K. Das, L.M. Gantayet, B. Selvan, K. Ramachandran. Experimental and simulation approach to plasma spray deposition of yttrium oxide // Surf. Eng. 28 (2012) 646–656.
- [153] M.H.U. Bhuiyan, R. Saidur, M.A. Amalina, R.M. Mostafizur. Measurement of latent heat of vaporization of nanofluids using calorimetric technique // J. Therm. Anal. Calorim. 122 (2015) 1341–1346.

Приложение А

В качестве поглощающих фильтров были использованы алюминиевые фольги с толщинами 6, 9 и 12 мкм, а также U-образный фильтр, который представлял собой алюминиевую фольгу, толщиной 6 мкм, прикрепленную к специальному каркасу так, что профиль фольги описывался по формуле $= 0.4 \Gamma$. На Рисунке А.1 представлены фотография и схема такого фильтра.

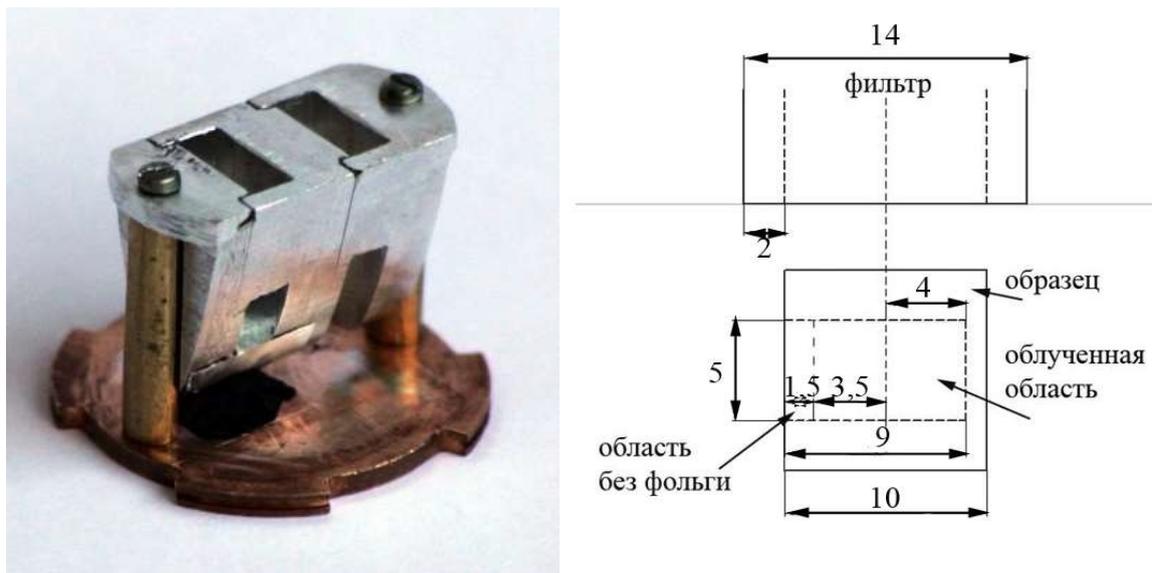


Рис.А.1 Фотография (справа) и схема U-фильтра (слева).

Общая длина каркаса составляет 14 мм, по 2 мм занимают стенки каркаса. Образец устанавливается на медной подложке при помощи двустороннего углеродного скотча и облучается через верхнее «окно». Общая площадь облучения составляет 9 мм x 5 мм. Часть каркаса остается открытой (на фото каркас повернут открытой стороной), таким образом, пучок в этой области проходил через фильтр без потерь энергии.

Эффективная толщина фольги x , через которую проходили ионы, изменяется согласно формуле $= 0.006\sqrt{1 + 0.04 \Gamma}$ (Рисунок А.2), и варьируется от 6 до 20 мкм.

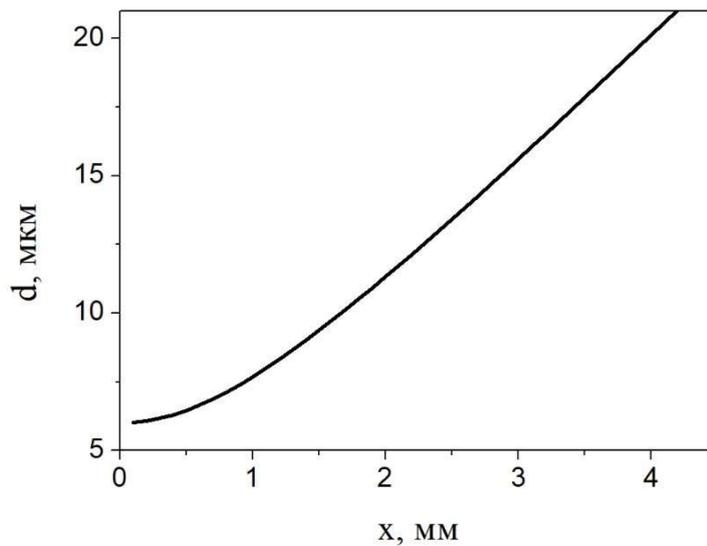


Рис. А.2 Функция изменения толщины фольги в зависимости от ее расположения относительно образца (0 – соответствует центру фильтра).

Получение «развернутого» по поверхности профиля радиационных повреждений схематически показано на Рисунке А.3 Профили повреждений в меди, приведенные, в нижней части графика, получены в программе SRIM-2013 [125] .

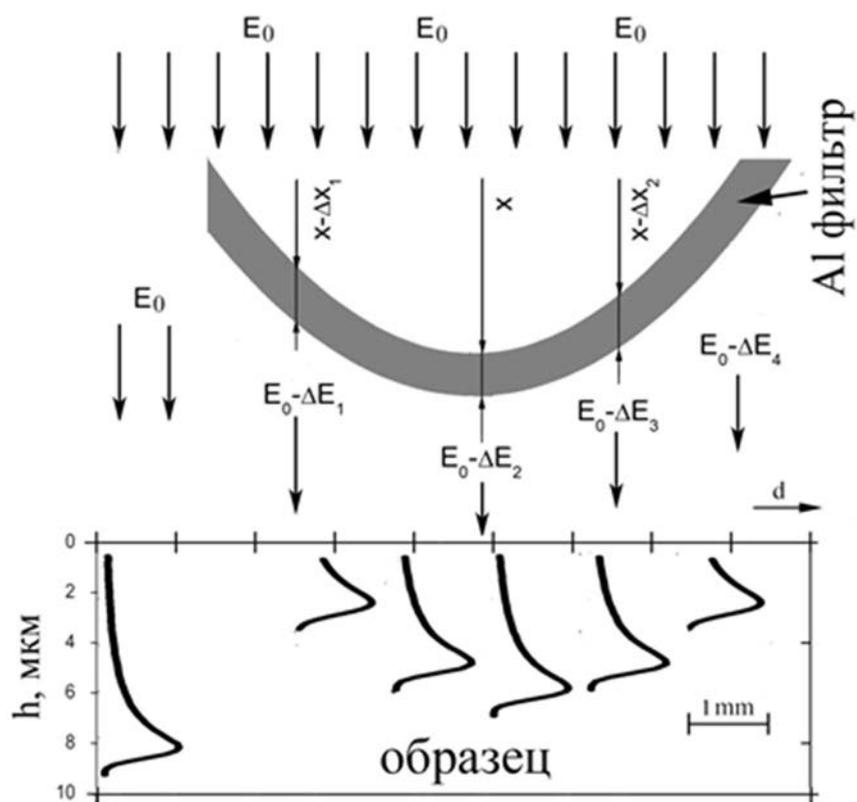


Рис. А.3 «Развертка» профиля повреждений с помощью изогнутого фильтра.

При облучении через фильтр в виде изогнутой фольги из-за большого зазора между исследуемым материалом и фильтром некоторая часть ионов рассеивается, что ведет к размытию корреляции между участком профиля повреждений в данном месте и соответствующей толщиной фильтра, поэтому для более точного анализа оценивались и результаты, полученные с помощью плоских алюминиевых фольг.

При определении изменения твердости при облучении через фильтры был использован метод CSM. Перед обработкой данных после облучения через изогнутый фильтр для определения возможных размерных эффектов методом CSM были проведены испытания монокристаллической меди, облученной через плоские фольги. Соответствующие профили повреждений и электронных потерь для

монокристаллической меди, облученной через алюминиевые фольги различной толщины и без них, представлены на Рисунке А.4.

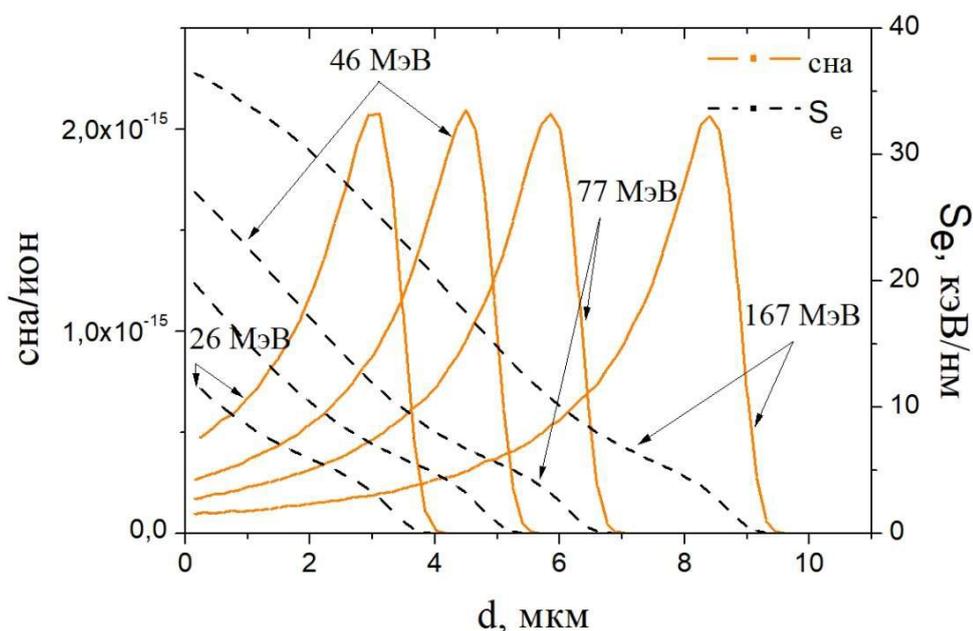


Рис. А.4 Профили повреждений и электронных потерь для монокристаллической меди, облученной ионами Хе с энергией 167 МэВ, через фольги различной толщины.

Исходная энергия в 167 МэВ была уменьшена при помощи фильтров до 77 МэВ фильтром толщиной 6 мкм, 46 МэВ фильтром толщиной 9 мкм и до 26 МэВ фильтром толщиной 12 мкм.

На Рисунке А.5 представлены результаты индентирования исходной монокристаллической меди и после облучения ионами Хе с различными энергиями методом CSM до глубины внедрения 2 мкм.

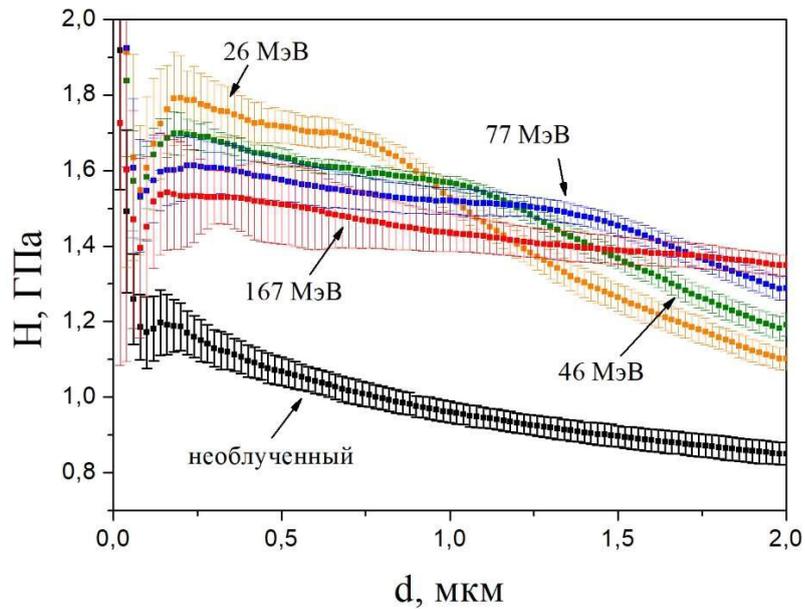


Рис. А.5 Результаты nanoindentирования методом CSM монокристаллической меди до и после облучения ионами Хе с различной энергией.

На глубине индентирования $\sim 100\text{нм}$ можно видеть провал, который может быть связан с наличием оксидной пленки на поверхности. Для определения размерных эффектов, связанных с наличием облученного слоя, данные nanoindentирования согласно модели Nix-Gao были перестроены в координаты H^2-1/h (Рисунок А.6). Можно видеть, что построенные кривые имеют различия на начальном участке. На кривых для образцов меди, облученных ионами Хе с энергиями 26, 46 и 77 МэВ в отличие от необлученного образца можно видеть точки перегибов. Эти перегибы связаны с эффектом SSE, т.е. соответствующая глубина внедрения индентора является критической – индентирование на большую глубину будет показывать суммарную твердость облученного слоя и необлученного материала.

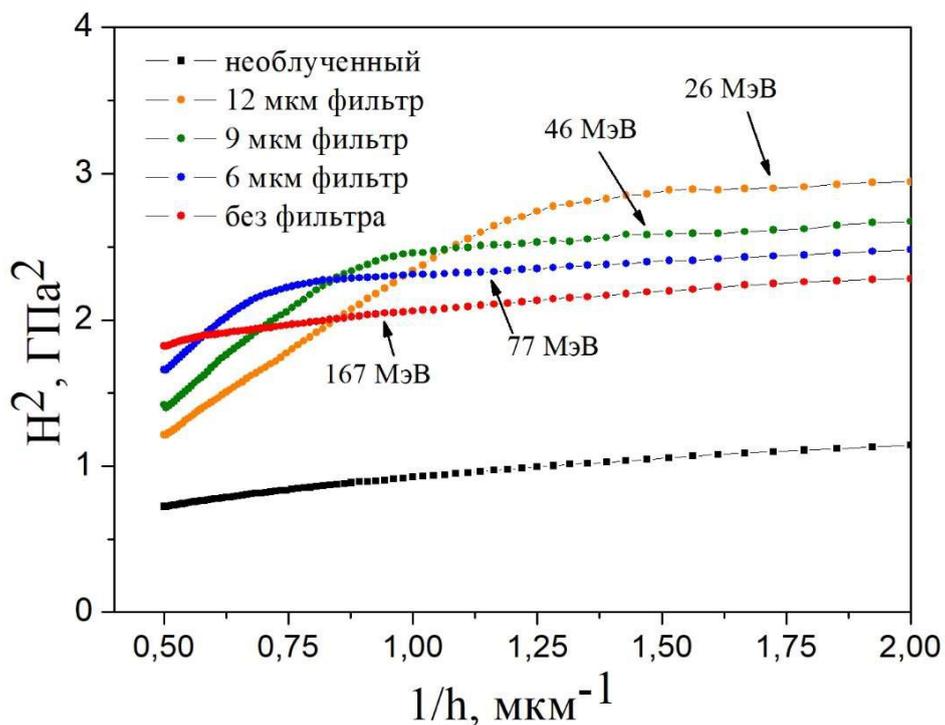


Рис. А.6 Данные наноиндентирования меди методом CSM в координатах H^2 - $1/h$.

Для образца, облученного без фольги (энергия ионов Хе 167 МэВ) получить значение критической глубины не удалось. По всей видимости, ее значение превышает значение достигнутой индентором реальной глубины в 1.8 мкм. Таким образом, значения критической глубины, на которой может быть определено радиационное упрочнение составляют: 780 нм для энергии ионов 26 МэВ (12 мкм фольга), 1.1 мкм для энергии ионов 46 МэВ (9 мкм фольга) и 1,4 мкм для энергии ионов 77 МэВ (6 мкм фольга).

Исходя из полученных значений критических глубин внедрения индентора, радиационное упрочнение меди после облучения через изогнутый фильтр определялось на глубинах внедрения 300, 500, 1000 и 1500 нм. На Рисунке 59 представлены данные твердости монокристаллической меди, облученной 167 МэВ ионами Хе через изогнутый фильтр в зависимости от уровня повреждений. Беря во

внимание эффект рассеяния при облучении через изогнутую фольгу, твердость монокристаллической меди, облученной через плоские фольги и без них хорошо согласуется с полученными данными.

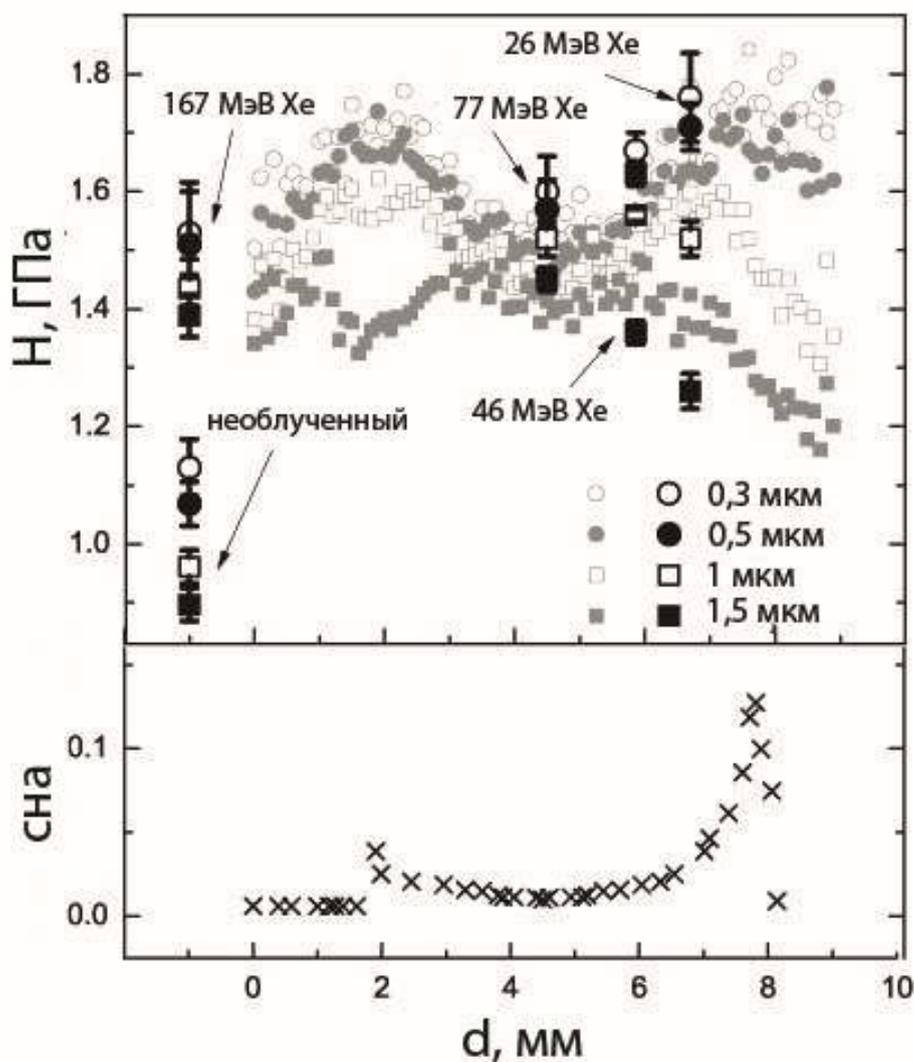


Рис. А.7 Зависимость твердости монокристаллической меди, облученной 167 МэВ Хе через изогнутый фильтр от расположения образца/уровня повреждений (маленькие серые символы). Значения твердости исходной монокристаллической меди, облученной меди через плоские фольги и без фильтра обозначены большими черными символами.

Можно видеть, что полученные значения хорошо ложатся на дугообразную кривую в пределах измерений до глубин внедрения индентора, не превышающих критические значения. Основной вклад в упрочнение дает узкая область каскадных смещений, находящаяся на глубине 7-8 мкм от облучаемой поверхности.

Поскольку профиль повреждений монокристаллической меди практически идентичен профилю повреждений ДУО-стали, применение изогнутого фильтра позволит дать оценку влияния оксидных частиц на радиационное упрочнение. Поскольку оксидные частицы неустойчивы к высокому уровню электронных потерь энергии, максимальное значение которой находится вблизи поверхности облучаемого материала, изменение формы кривой с данными индентирования или его отсутствие позволит дать оценку влияния устойчивости оксидных частиц на радиационное упрочнение.

Приложение Б.

Таблица 1. Теплофизические параметры $Y_2Ti_2O_7$, использовавшиеся при расчетах в модели неупругого термического пика.

Физическая характеристика	Значение	Источник
Плотность твердого вещества, ρ_{solid} , Г/см ³	4,86	[132]
Плотность жидкого вещества, ρ_{liquid} , Г/см ³	4,62 ⁱ	-5% от плотности твердого вещества
Молярная масса, М, г/моль	385,54	
Температура плавления, T_{melt} , К	2160	[148]
Температура испарения, T_{vapor} , К	2600	[149, 150]
Скрытая теплота плавления, L_{fus} , Дж/Г	1089	[151, 152]
Скрытая теплота испарения, L_{var} , Дж/Г	1900	[153]

ⁱ При расчетах данное значение принималось равным плотности твердого вещества -5%