

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ Fe

© 2019 г. С. В. Рогожкин<sup>a, b, \*, \*\*</sup>, А. А. Хомич<sup>a</sup>, А. А. Никитин<sup>a</sup>, О. А. Разницын<sup>a</sup>,  
А. А. Лукьянчук<sup>a</sup>, А. С. Шутов<sup>a</sup>, Т. В. Кулевой<sup>a, b</sup>, М. Ю. Пресняков<sup>c</sup>, Jinsung Jang<sup>d</sup>, Tae Kyu Kim<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова  
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>d</sup>Корейский исследовательский институт атомной энергии, Южная Корея

\*E-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

\*\*E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 25.12.2018 г.

После доработки 26.12.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

Высокие показатели механических характеристик дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей, по сравнению с обычными ферритно-мартенситными, преимущественно связаны со значительными концентрациями ( $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ) равномерно распределенных наноразмерных оксидных преципитатов ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y-Ti-O}$ ) в ДУО материалах. Методами атомно-зондовой томографии (АЗТ) в подобных материалах также обнаруживают нанокластеры размерами порядка единиц нанометров, обогащенные по Y, O и V/Ti (в зависимости от начальной композиции сплава) с объемной плотностью в  $\sim 100$  раз большей, чем у оксидных преципитатов. В работе проводилось АЗТ исследование дисперсно-упрочненной оксидами стали ODS 12Cr, произведенной методом порошковой металлургии в Корейском исследовательском институте атомной энергии (KAERI). Данный материал был исследован в исходном состоянии и после облучения ионами Fe с энергией 75 кэВ  $\cdot Z$  до флюенса  $5 \cdot 10^{15} \text{ ион/см}^2$  при комнатной температуре. Было показано, что после облучения плотность нанокластеров не изменилась, и осталась на уровне  $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Кластеры в исходном и облученном состояниях обогащены преимущественно атомами Y, Ti, и O, в меньшей степени V. Наблюдается эффект обмена атомов кластеров с матрицей под воздействием облучения. Концентрации основных обогащающих элементов снижаются в кластерах и возрастают в матрице. Однако отношения концентраций  $\text{Y/Ti}$ ,  $\text{Y/(Ti + V)}$ ,  $(\text{Ti} + \text{V} + \text{Y})/\text{O}$  в кластерах остаются неизменными, и их значения составляют  $\sim 0.6$ ,  $0.5$ ,  $1$  соответственно, что говорит о стабильности данных кластеров к облучению тяжелыми ионами при комнатной температуре до дозы 9 сна (смещений на атом).

**Ключевые слова:** атомно-зондовая томография (АЗТ), дисперсно-упрочненные оксидами стали, оксидные частицы, кластер, облучение тяжелыми ионами

**DOI:** 10.1134/S2079562919020167

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно разрабатываются ядерные и термоядерные реакторы следующего поколения, которые должны в будущем составить существенную долю энергетических источников во многих странах. Для увеличения эффективности работы и срока службы ядерных реакторов на быстрых нейтронах необходимо повышение степени выгорания топлива до 18–20%. Решение этой проблемы неразрывно связано с разработкой новых радиационно-стойких конструкционных материалов, способных работать в активной зоне реакторов до повреждающих доз  $\sim 200$  сна (смещений на атом) при высоких температурах

[1–3]. Одним из перспективных решений в данной области, является применение дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей в качестве материалов активной зоны, которые, как ожидается, будут отвечать всем необходимым требованиям. Разработка данного класса материалов ведется во многих мировых научных центрах: ORNL (США), KIT (Германия), KAERI (Корея), АО “ВНИИИИМ” (Россия) и др. Механические свойства ДУО сталей во многом зависят от наноструктуры: размера и плотности дисперсных включений (оксидных частиц и нанокластеров) [2, 4].

Известно, что значительное влияние на конечную наноструктуру ДУО сталей оказывают леги-

рующие добавки различных элементов (Ti, Zr, V, ...), что в итоге приводит к заметному уменьшению среднего размера оксидных включений и возрастанию их содержания в ДУО материале [5, 6].

Для изучения микроструктуры ДУО сталей применяется комплекс методов ультрамикроскопии. Прежде всего, это просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Мельчайшие включения и кластеры можно обнаружить с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [7, 8] или с помощью атомно-зондовой томографии (АЗТ) [9, 10]. МУРН позволяет анализировать объемную плотность как оксидов, так и нанокластеров. Химический состав и пространственное распределение этих нанокластеров можно детально изучить с помощью АЗТ. Показано, что кластеры имеют отличный от оксидов состав, и их содержание внутри материала на несколько порядков может быть выше, чем оксидных частиц [9–11]. Например, ДУО сталь ODS Eurofer, разработанная на базе Eurofer 97 в рамках Европейской программы по термоядерным реакторам [12, 13], содержит как оксиды  $Y_2O_3$  [14, 15], так и мелкие кластеры, обогащенные по Y, O, V и N [9, 10]. Следует отметить, что ДУО сталь ODS Eurofer содержит около 0.2 мас. % V и этот химический элемент играет важную роль в формировании кластеров в данной стали. Ti считается наиболее эффективным химическим элементом, с точки зрения образования кластеров в ДУО-сталях [16]. Кластеры в ДУО сталях, с Ti в их составе, обогащены по Y, O и Ti, и их объемная плотность выше, чем в ДУО стали ODS Eurofer (без Ti в составе материала) [17].

При низкотемпературном нейтронном и ионном облучении наблюдаются значительные изменения химического состава и объемной плотности кластеров в ДУО-сталях [18, 19]. Эти изменения могут быть причиной низкотемпературного радиационного охрупчивания ДУО-сталей [20, 21]. Показано, что Ti и V ведут себя по-разному в материалах при облучении: V вытесняется из нанокластеров в матрицу при низкотемпературном облучении в стали ODS Eurofer [18, 19], в то время как Ti остается в кластерах до 3 сна в стали ODS 13.5Cr [20].

В данной работе исследована наноструктура ДУО стали Fe–12Cr–1.1W–0.2V–0.3Ti–0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее сталь ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti), легированной как V, так и Ti. Также для анализа радиационной стойкости нанокластеров было проведено облучение тяжелыми ионами до ~8 сна при комнатной температуре и проведены исследования облученных образцов с помощью АЗТ.

## 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

ДУО сталь с номинальным составом Fe–12Cr–1.1W–0.2V–0.3Ti–0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1) была про-

**Таблица 1.** Химический состав стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti

	O	Cr	V	Fe	Y	Ti	W
Мас. %	0.06	12	0.2	86.1	0.24	0.3	1.1
Ат. %	0.2	12.89	0.2	86.1	0.15	0.35	0.3

изведена в Корейском исследовательском институте атомной энергии (KAERI) путем механического легирования 12% Cr стали CrWVTi вместе с 0.3 мас. % порошка оксида иттрия. Гранулы порошка оксида иттрия составляли 20–30 нм. Механическое легирование осуществлялось с помощью горизонтальной шаровой мельницы в атмосфере аргона. Соотношение размеров шаров к порошку составляло примерно 15 : 1, и процесс перемешивания происходил при 350 об/мин в течение 40 ч. Затем следовала процедура дегазации и горячего изостатического прессования при температуре 1150°C под давлением около 100 МПа. Горячая прокатка производилась при температуре 1150°C, а общий коэффициент сжатия составил около 70%. Затем производилась резка на пластины толщиной 1 мм вдоль направления прокатки.

Анализ методами малоуглового рассеяния нейтронов данной стали выявил три типа включений [22] (см. рис. 1). Предполагалось, что оксидные частицы с размером более 10 нм являются оксидами типа Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, крупные оксиды со средним размером более 100 нм — оксиды типа Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и большое количество мелких оксидных включений типа Y–Ti–O с размерами ~3 нм.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии исходного состояния стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti

Проведено исследование исходного состояния стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции (ЭД) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Для получения Z-контрастных микрофотограмм использовался микроскоп Titan 80–300 S/TEM (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оснащенный высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (HAADF, Fischione). Качественный и количественный химический анализ образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Образцы поперечного сечения для СПЭМ исследований были подготовлены фокусированным ионным пучком (ФИП) на двухлучевом микроскопе Helios NanoLab 600i (Thermo Fisher Scientific, США).

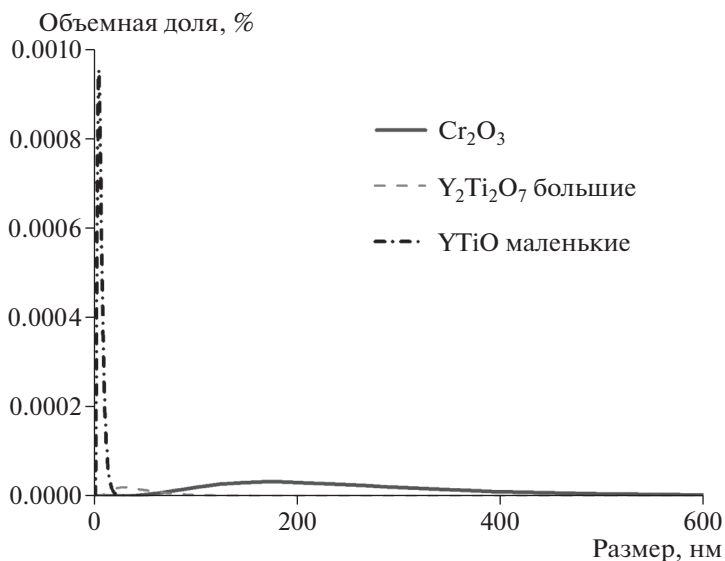


Рис. 1. Распределение размеров оксидных включений в стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

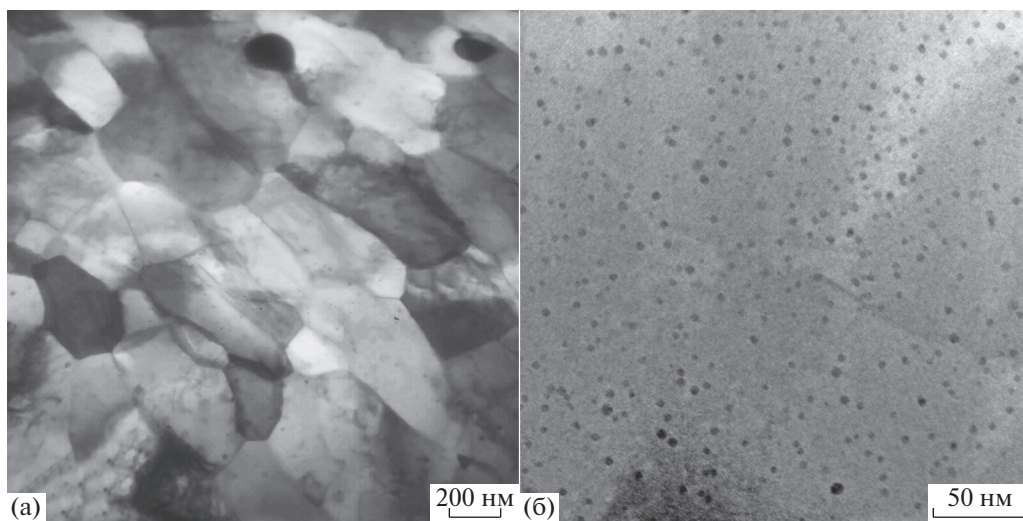


Рис. 2. ПЭМ изображение стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

Микроструктура стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti представлена на рис. 2. Сталь состоит из типичных ферритных зерен с размерами от ~200 нм до 1 мкм (см. рис. 2а) и содержит оксидные включения (см. рис. 2б) с объемной плотностью  $1.6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Распределение обнаруженных включений по размерам показано на рис. 3. Средний размер включения составляет  $5 \pm 1$  нм. Основная часть этих включений находится в диапазоне 2–7 нм. Анализ методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что данные включения являются включениями типа Y–Ti–O.

Крупные оксиды (>70 нм) являются оксидами TiO (см. рис. 4).

### 3.2. Результаты атомно-зондовой томографии исходного состояния стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti

Исследование наноструктуры ДУО стали проводилось с помощью лазерного томографического атомного зонда ПАЗЛ-3D, разработанного в Институте теоретической и экспериментальной физики (Москва) [23]. Сбор данных проводили при базовой температуре образца 40–50 К в режиме лазерного испарения с длиной

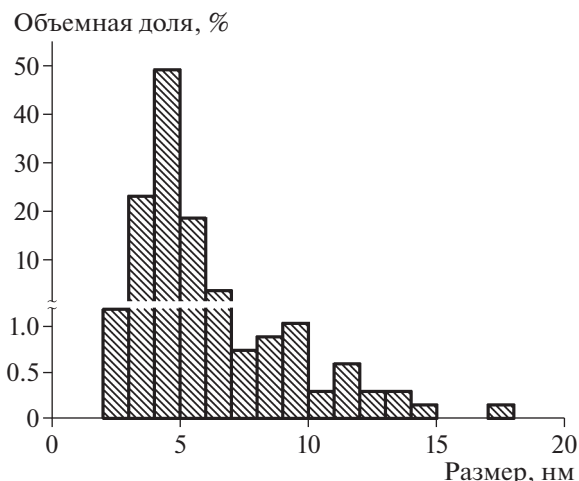


Рис. 3. Распределение по размерам оксидных частиц в стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

волны 515 Нм при длительности лазерного импульса 300 фс и 25 кГц при энергии импульса 0.1–1.2 мкДж. Давление в камере исследования составляло около  $(5-7) \cdot 10^{-10}$  торр.

Реконструкция и анализ АЗТ данных включали идентификацию масс-спектра и анализ трехмерных распределений химических элементов в исследуемых объемах. Для поиска наноразмерных особенностей применялся алгоритм максимального разделения [24]. Вокруг атома строилась сфера диаметром  $D_{\max}$ . Если число атомов определенного сорта в сфере превышало пороговое значение  $N_{\min}$ , то атом в центре сферы считался принадлежащим кластеру. Эта процедура, вы-

полненная на каждом отдельном атоме анализируемого объема, позволяет идентифицировать все возможные кластеры. Для исключения случайных флуктуаций, затем применялся дополнительный шаг: атомы в кластерах, состоящих из менее, чем  $N_0$  атомов, классифицировались как атомы матрицы [25, 26]. Выбираемые параметры поиска кластеров подбирались так, чтобы избежать двух крайних ситуаций. Если выбранные параметры невелики, то наблюдался эффект фрагментации кластеров. В то же время выбор больших параметров приводил к объединению близко расположенных кластеров. В настоящей работе поиск кластеров осуществлялся по таким элементам как Y, O, Ti и V. Процедура нахождения оптимальных параметров поиска кластеров проводилась отдельно для исходного и облученного состояний. Таким образом, параметры  $D_{\max}$  и  $N_{\min}$  составляли 0.5 нм и 10 атомов для необлученной стали и 0.6 нм и 8 атомов для облученной стали.

Результаты исследования стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti в исходном состоянии представлены на рис. 5–10. На рис. 5 представлены атомные карты одного из объемов. Из рис. 5 видно, что кластеры преимущественно состоят из титана, иттрия и кислорода. Средний состав кластеров составил ~4 нм (см. рис. 6). Методика расчета среднего размера кластера выполнена согласно работе [24]. Плотность числа обнаруженных кластеров составила  $(2.9 \pm 0.4) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ .

Кроме кластеров в одном из объемов было обнаружено оксидное предвключение, обогащенное по Y, O и Ti (см. рис. 7). Его размер составил ~14 нм.

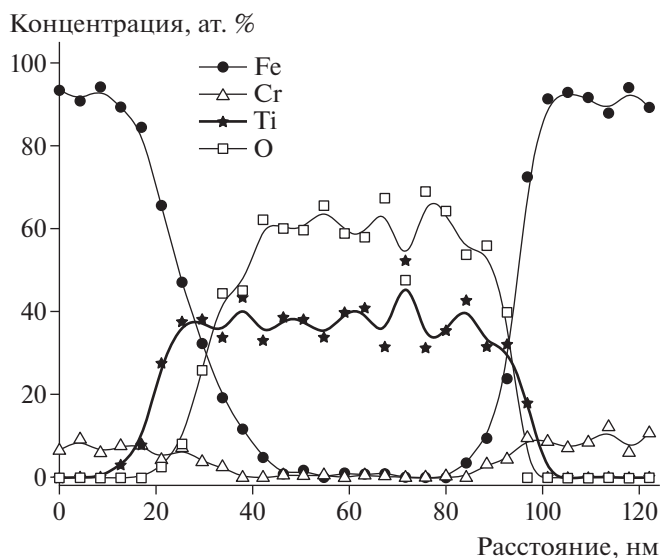
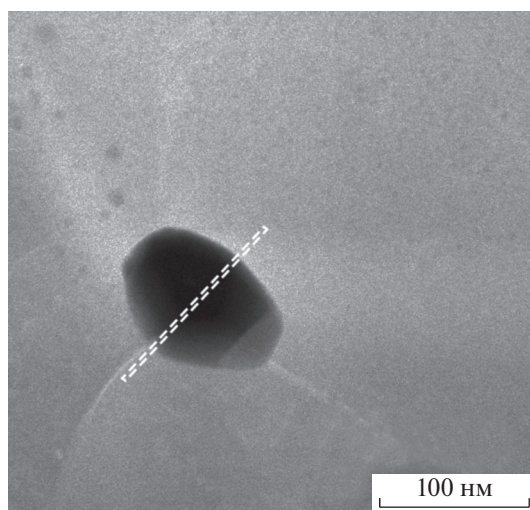


Рис. 4. Микроанализ методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии крупной (~70 нм) оксидной частицы в стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti вдоль линии сканирования на левом рисунке.

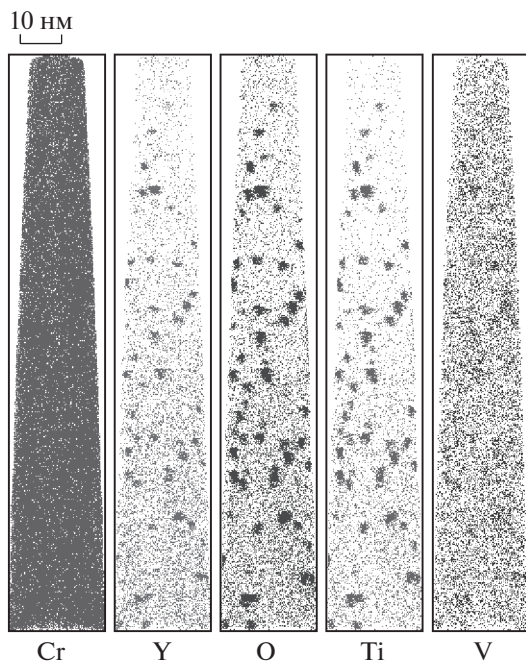


Рис. 5. Атомные карты исходного состояния стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

В табл. 2 представлены концентрации химических элементов в матрице, в исследованном объеме и в кластерах для необлученной ДУО стали.

Для большей наглядности на рис. 8 представлен состав кластеров и оксидного предвыделения более детально, порядковому номеру 1 соответствует химический состав оксидного предвыделения.

Соотношения концентраций элементов Y/Ti, Y/(Ti + V), (Y + Ti + V)/O в кластерах и оксидном предвыделении примерно одинаковы в пределах ошибок, и около 0.5, 0.4–0.5 и 1.1–1.3 соответственно (см. рис. 9). Такое же соотношение Y/Ti в кластерах было обнаружено и в сплаве ODS MA957 [27].

Таблица 2. Концентрации химических элементов в матрице, в исследованном объеме и в кластерах для стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti в исходном состоянии (ат. %)

	Матрица	Объем	Кластеры	Предвыделение
C	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.03 \pm 0.01$
N	$0.01 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.02$	$0.01 \pm 0.01$
O	$0.15 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.02$	$8.2 \pm 0.5$	$25.4 \pm 0.3$
Ti	$0.08 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$6.1 \pm 0.4$	$17.2 \pm 0.3$
V	$0.24 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.02$	$1.2 \pm 0.2$	$0.74 \pm 0.03$
Cr	$13.0 \pm 0.2$	$13.3 \pm 0.2$	$17.8 \pm 0.7$	$9.5 \pm 0.2$
W	$0.28 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.03$	$0.18 \pm 0.07$	$0.79 \pm 0.03$
Fe	$86.0 \pm 0.2$	$85.5 \pm 0.2$	$63.2 \pm 0.9$	$37.1 \pm 0.4$
Y	$0.19 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$	$3.3 \pm 0.3$	$9.2 \pm 0.2$

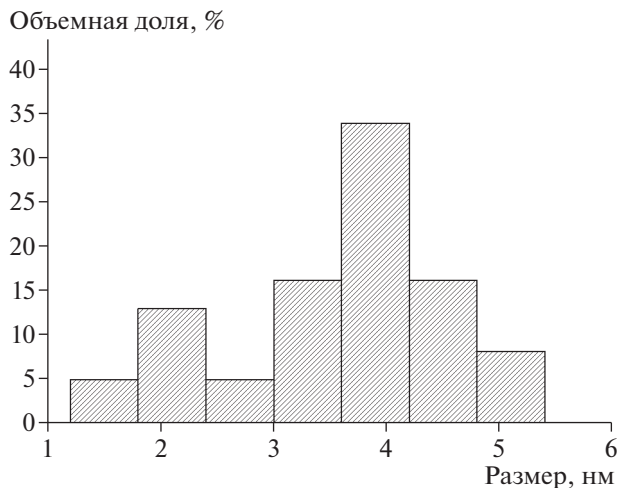


Рис. 6. Распределение кластеров по размеру в стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

Для анализа распределения атомов в обнаруженном оксидном предвыделении был вырезан цилиндрический объем, как показано на рис. 10б. Распределение химических элементов вдоль оси этого объема представлено на рис. 10а. Наблюдается декорирование ядра предвыделения атомами V и Cr. Само ядро преимущественно состоит из атомов Y, O и Ti.

### 3.3. Эксперимент по облучению. Результаты атомно-зондовой томографии стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti после облучения ионами железа

Образцы для атомно-зондовой томографии были приготовлены методом электрохимического травления. Радиус закругления у острия составил ~50 нм. Радиус и форма образцов контролировались до и после облучения с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полученные образцы облучались ионным пучком перпендикулярно оси образца [28, 29]. Облучение проводи-



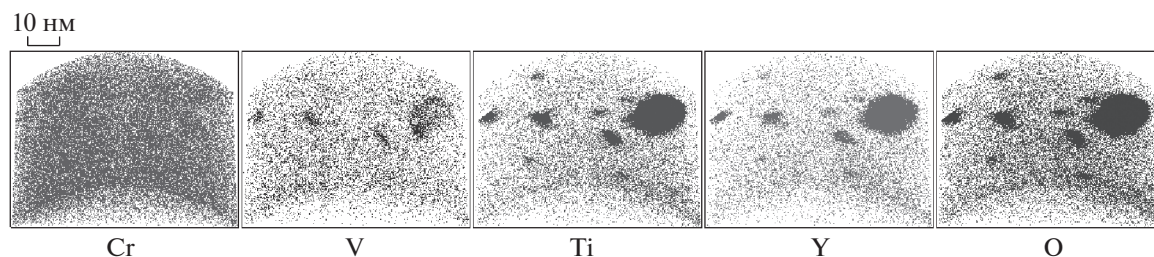


Рис. 7. Атомные карты исходного состояния стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

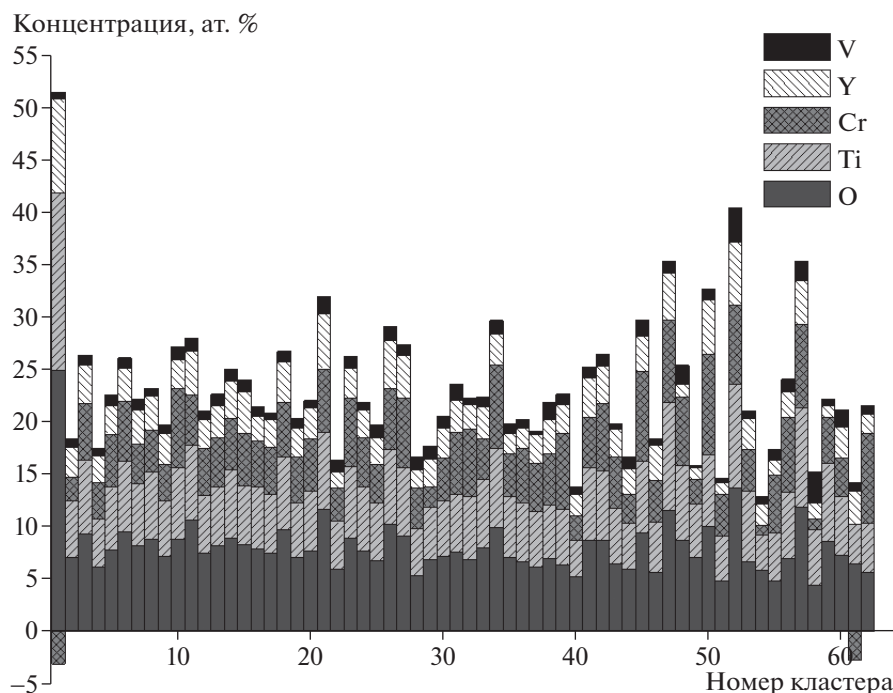


Рис. 8. Гистограмма концентраций элементов в оксидном предвыделении и в кластерах в исходном состоянии стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

лось импульсно ионами Fe из инжектора MEVVA и ускорялось до энергии 75 кэВ  $\cdot Z$  (где  $Z$  – заряд иона). Длительность импульса и его повторяемость составляли 450 мкс и менее 0.25 Гц соответственно [28]. Ток пучка на выходе инжектора был 200 мА. Плотность тока пучка на мишени достигала 5–6 мА/см<sup>2</sup>. Давление в камере во время облучения было менее  $1.5 \cdot 10^{-6}$  торр. Пучок ионов Fe состоял из Fe<sup>+</sup> (25%), Fe<sup>2+</sup> (68%) и Fe<sup>3+</sup> (7%) с энергиями 75, 150 и 225 кэВ, соответственно. В данной работе образцы облучали при комнатной температуре до  $5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. По расчетам SRIM, максимум количества дефектов, образовавшихся в чистом Fe под пучком ионов Fe от инжектора MEVVA, расположен на глубине около 20 нм (см. рис. 11). Для расчета радиационных повреждений в единицах числа смещений на атом был использован режим Кинчина–Пиза с поро-

говой энергией смещения 40 эВ и энергией связи решетки 0 эВ [30]. Исследуемая область располагалась в диапазоне от 30 до 50 нанометров от поверхности. Расчетная доза повреждения в этих объемах составила около 8 сна.

Атомные карты стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti после облучения ионами Fe при комнатной температуре до дозы 8 сна представлены на рис. 12. Выявлено большое количество кластеров в исследуемых объемах. Сравнение составов матрицы, объемов и кластеров до и после облучения представлено в табл. 3.

Обогащение кластеров по химическим элементам после облучения показано на рис. 13. Обнаруженные кластеры обогащены преимущественно по Y, O, Ti и Cr, как это было в случае необлученной стали. После облучения средний размер кластеров и их плотность составили  $(5 \pm 1)$

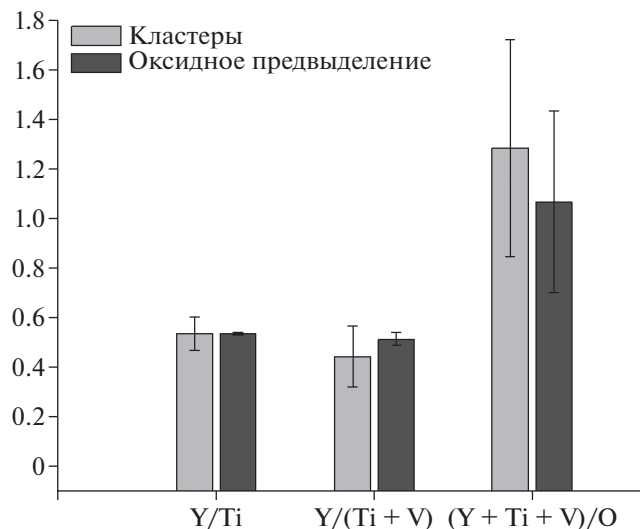


Рис. 9. Отношения концентраций Y, Ti, V и O друг к другу в кластерах и оксидном предвыделении в стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti.

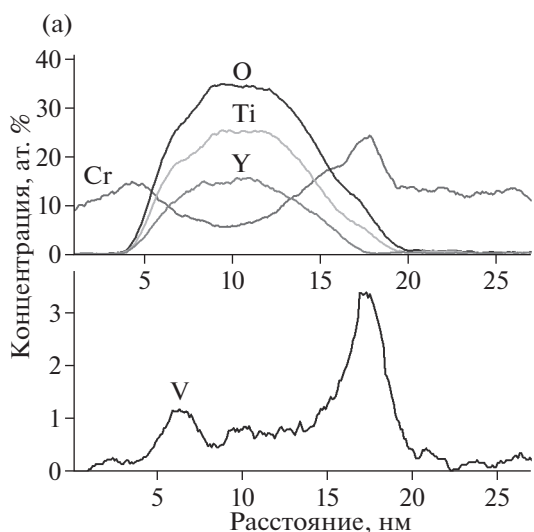
нм и  $(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  соответственно. Сравнение соотношений концентраций Y/Ti, Y/(Ti + V), (Y + Ti + V)/O в кластерах в исходном состоянии и после облучения приведены на рис. 14.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭМ и АЗТ результаты анализа исходного состояния стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti выявили различные типы оксидных включений: крупные (>70 нм) оксиды TiO, мелкие (~2–15 нм) оксидные включения Y–Ti–O и нанокластеры (2–5 нм). Очевидно, что некоторая часть оксидных вклю-

чений с размерами в диапазоне 2–5 нм была обнаружена с помощью АЗТ и ПЭМ одновременно. АЗТ-анализ химического состава кластеров показал, что обнаруженные включения обогащены по O и Y, как это было отмечено в большинстве ДУО сплавов. Хотя V и Ti использовались в качестве легирующих элементов в исследуемых ДУО сталях в близких значениях концентраций (0.2 и 0.3 мас. %, соответственно), обогащение кластеров по Ti было значительно выше (~6%), чем по V (~1%) (см. табл. 2). Стоит отметить, что в стали ODS Eurofer содержание ванадия составляет 0.2 мас. %, в то время как кластеры обогащены V до 4%. Это означает, что атомы Ti могут замещать V в кластерах в ДУО сталях. Также можно предположить, что атомы V покидают состав кластеров, при увеличении размера. Этот эффект хорошо виден из линейных профилей концентраций оксидного предвыделения (см. рис. 9). Снижение концентрации V происходит в центре предвыделения, в то время как увеличивается его содержание в оболочке предвыделения. Распределение Cr в предвыделении аналогично V. Следует отметить, что аналогичное увеличение Cr и V в оболочке оксидных частиц наблюдалось и в стали ODS Eurofer [31].

Соотношение концентраций Y/Ti в обнаруженных включениях составило около ~0.5. Зависимость состава оксидных частиц от их размера обсуждалась в работе [7], и было показано, что отношение Y/Ti в оксидных включениях от 2 до 15 нм составляет меньше 1. Соотношения концентраций Y/Ti, Y/(Ti + V), (Y + Ti + V)/O в кластерах, обнаруженных с помощью АЗТ в данной работе, находятся в пределах диапазона для большинства известных ДУО сталей [32].



(б)

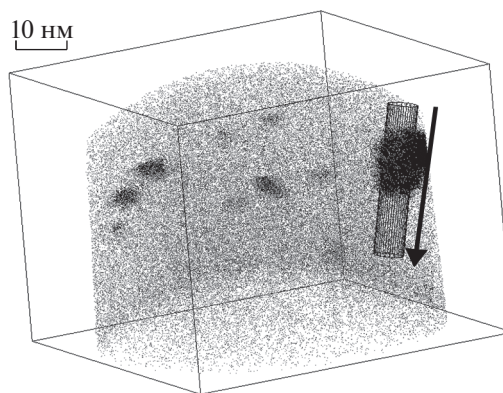
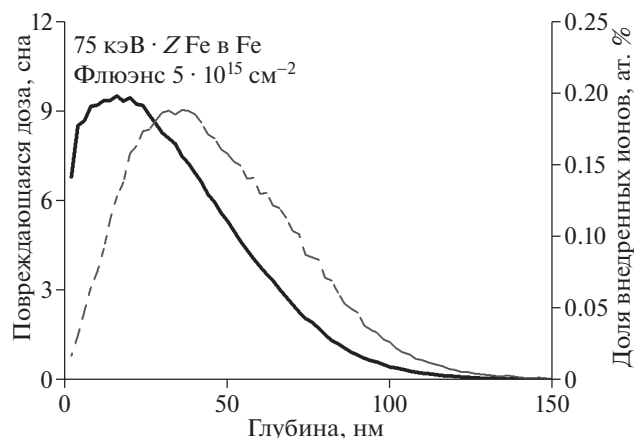


Рис. 10. Профили концентраций элементов вдоль цилиндрического объема (а), вырезанного вдоль направления, пересекающего предвыделение, показанное на рисунке (б).



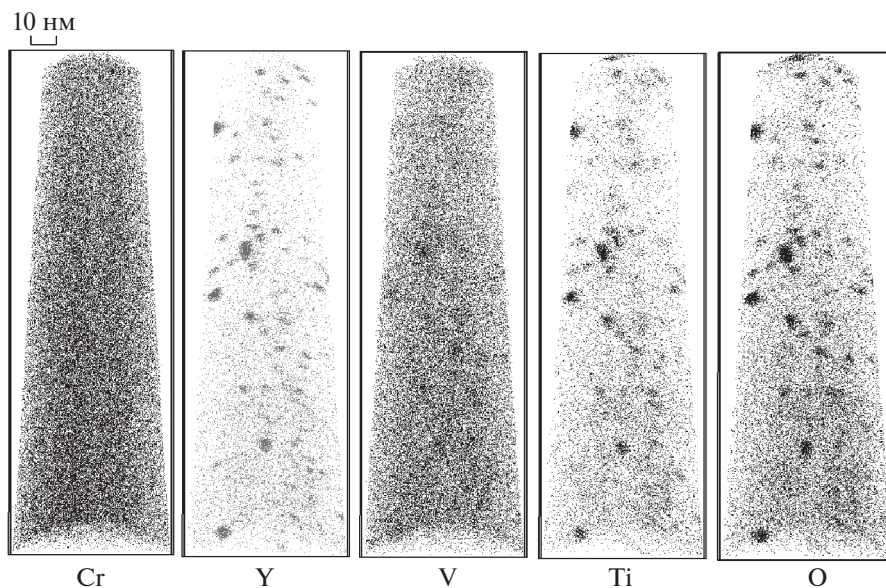
**Рис. 11.** Профили повреждений (сплошная линия) и имплантированных ионов (пунктирная линия), рассчитанные в SRIM, при облучении пучком ионов Fe с энергиями 75 кэВ · Z из инжектора MEVVA.

После облучения наблюдались изменения химического состава кластеров. Концентрации Y, Ti, V, O и Cr уменьшились. Концентрация Y уменьшилась в два раза, в то время как концентрация Ti уменьшилась на 20%. Снижение концентрации Ti, O и Cr составило почти 30%. Однако, значения соотношений концентраций Y/Ti, Y/(Ti + V), (Y + Ti + V)/O остались стабильны в пределах имеющейся погрешности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована наноструктура стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии

в исходном состоянии и после облучения ионами Fe до дозы 8 сна при комнатной температуре. Обнаружены различные типы оксидных включений: крупные (>70 нм) оксиды TiO, мелкие (~2–15 нм) оксиды Y–Ti–O и нанокластеры (2–5 нм). Показано, что объемная плотность нанокластеров значительно выше, чем оксидов, и нанокластеры обогащены по таким элементам как Y, O, Cr, Ti и V. Более того, несмотря на то, что V и Ti присутствуют в материале примерно в близких значениях, кластеры преимущественно обогащены по Ti. Анализ методами атомно-зондовой томографии показал наличие большого количества ( $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ) наноразмерных кластеров



**Рис. 12.** Атомные карты стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti после облучения ионами Fe до дозы 8 сна при комнатной температуре.



**Таблица 3.** Концентрации химических элементов в матрице, в исследованном объеме и в кластерах для стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti в исходном состоянии и после облучения ионами Fe (ат. %)

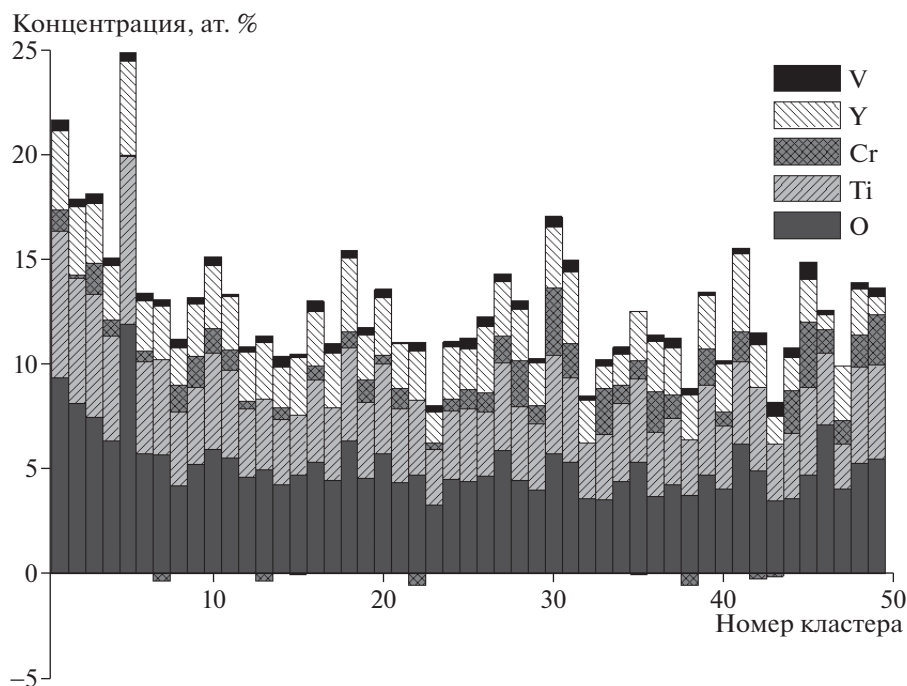
Элемент	Матрица		Объем		Кластеры	
	Исх.	Обл.	Исх.	Обл.	Исх.	Обл.
C	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.03 \pm 0.01$
N	$0.01 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.02$	$0.02 \pm 0.01$
O	$0.15 \pm 0.02$	$0.19 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.02$	$8.2 \pm 0.5$	$6.2 \pm 0.3$
Ti	$0.08 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.02$	$6.1 \pm 0.4$	$4.6 \pm 0.2$
V	$0.24 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.02$	$0.28 \pm 0.02$	$1.2 \pm 0.2$	$0.63 \pm 0.09$
Cr	$13.0 \pm 0.2$	$12.9 \pm 0.2$	$13.3 \pm 0.2$	$12.9 \pm 0.2$	$17.8 \pm 0.7$	$13.6 \pm 0.4$
W	$0.28 \pm 0.03$	$0.25 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.03$	$0.24 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.07$	$0.21 \pm 0.05$
Fe	$86.0 \pm 0.2$	$86.1 \pm 0.2$	$85.5 \pm 0.2$	$85.9 \pm 0.2$	$63.2 \pm 0.9$	$71.8 \pm 0.5$
Y	$0.19 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.02$	$3.3 \pm 0.3$	$2.8 \pm 0.2$

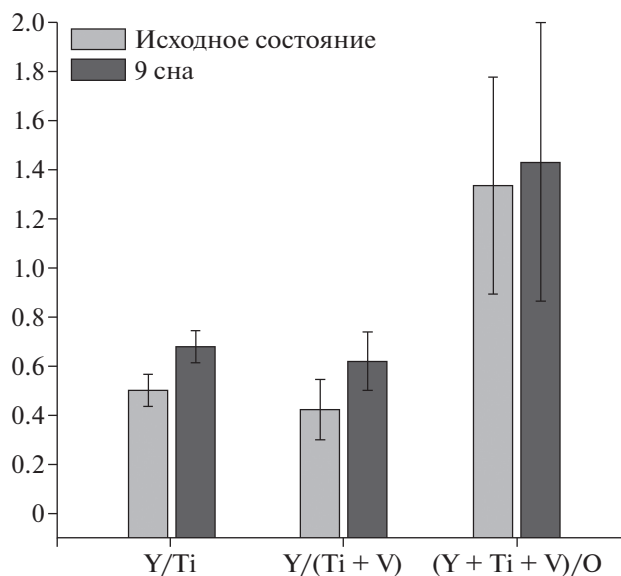
(2–5 нм), обогащенных O, Y, Ti, Cr и V в обоих состояниях.

В одном из исследованных объемов в необлученном состоянии было обнаружено предвыделение оксида. На границе предвыделения наблюдается увеличение концентрации V и Cr. Такая же структура ядро-оболочка была обнаружена ранее в стали ODS Eurofer [31]. Соотношения Y/Ti, Y/(Ti + V) и (Y + Ti + V)/O имели близкие значения для кластеров и преципитата (~0.5, 0.5 и 1.3

соответственно). Стехиометрия обнаруженных включений отличается от стехиометрии оксида  $Y_2Ti_2O_7$ .

После облучения ионами Fe при комнатной температуре до дозы 8 сна происходит изменение состава кластеров, хотя соотношения концентраций Y/Ti, Y/(Ti + V), (Y + Ti + V)/O в кластерах остаются стабильными. Кроме того, средний размер кластеров увеличился с 4 нм в исходном состоянии до 5 нм после облучения, а плотность

**Рис. 13.** Обогащение кластеров в стали ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti после облучения ионами Fe до дозы 8 сна при комнатной температуре.



**Рис. 14.** Сравнение отношений концентраций Y/Ti, Y/(Ti + V), (Y + Ti + V)/O в кластерах ДУО стали 12Cr–0.2V–0.3Ti до и после облучения.

числа кластеров уменьшилась с  $2.9 \cdot 10^{23}$  до  $1.9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  соответственно.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01696). Облучение образцов и томографический атомно-зондовый анализ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Yvon P., Carre F. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.026>
2. Ukai S., Okuda T., Fujiwara M., Kobayashi T., Mizuta S., Nakashima H. // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. V. 39. P. 872. <https://doi.org/10.1080/18811248.2002.9715271>
3. Klueh R.L., Shingledecker J.P., Swindeman R.W., Hoelzer D.T. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 341. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.01.017>
4. Hoelzer D.T., Bentley J., Sokolov M.A., Miller M.K., Odette G.R., Alinger M.J. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 367–370 Part A. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.151>
5. Ratti M., Leuvrey D., Mathon M.H., de Carlan Y. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 386–388. P. 540. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.171>
6. Sakasegawa H., Chaffron L., Legendre F., Boulanger L., Cozzika T., Brocq M., de Carlan Y. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 384. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.001>
7. Coppola R., Klimiankou M., Lindau R., May R.P., Valli M. // Phys. B (Amsterdam, Neth.). 2004. V. 350. P. E545. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.148>
8. Han Young-Soo, Mao Xiaodong, Jang Jinsung, Kim Tae-Kyu // Appl. Phys. A. 2015. V. 119. P. 249. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8956-4>
9. Williams C.A., Marquis E.A., Cerezo A., Smith G.D.W. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 400. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.007>
10. Aleev A.A., Iskandarov N.A., Klimenkov M., Lindau R., Möslang A., Nikitin A.A., Rogozhkin S.V., Vladimirov P., Zaluzhnyi A.G. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 409. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.008>
11. Rogozhkin S.V., Bogachev A.A., Kirillov D.I., Nikitin A.A., Orlov N.N., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kozodaev M.A. // Phys. Met. Metallogr. 2014. V. 115. P. 1259. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14120060>
12. van der Schaaf B., Tavassoli F., Fazio C., Rigal E., Diegele E., Lindau R., Le Marois G. // Fusion Eng. Des. 2003. V. 69. P. 197. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(03\)00337-5](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(03)00337-5)
13. Lindau R., Möslang A., Rieth M., Klimiankou M., Materna-Morris E., Alamo A., Tavassoli A.-A.F., Cayron C., Lancha A.-M., Fernandez P., Baluc N., Schäublin R., Diegele E., Filacchioni G., Rensman J.W., van der Schaaf B., Lucon E., Dietz W. // Fusion Eng. Des. 2005. V. 75–79. P. 989. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.06.186>
14. Klimiankou M., Lindau R., Möslang A. // J. Nucl. Mater. 2004. V. 329–333. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.083>
15. de Castro V., Leguey T., Munõz A., Monge M.A., Fernandez P., Lancha A.M., Pareja R. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 367–370. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.146>
16. Ukai S. and Fujiwara M. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307. P. 749. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01043-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01043-7)
17. Rogozhkin S.V., Orlov N.N., Nikitin A.A., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kozodaev M.A., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. V. 6(2). P. 151. <https://doi.org/10.1134/S2075113315020136>
18. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Nikitin A.A., Iskandarov N.A., Vladimirov P., Lindau R., Möslang A. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 409. P. 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.021>
19. Rogozhkin S.V., Orlov N.N., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kozodaev M.A., Kuibida R.P., Kulevoy T.V., Nikitin A.A., Chalykh B.B., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P. // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. P. 72–78. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15010093>
20. Rogozhkin S., Bogachev A., Korchuganova O., Nikitin A., Orlov N., Aleev A., Zaluzhnyi A., Kozodaev M., Kulevoy T., Chalykh B., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P., Klimenkov M., Heilmaier M., Wagner J., Seils S. // Nucl. Mat. Energy. 2016. V. 9. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.06.011>
21. Rogozhkin S., Nikitin A., Orlov N., Bogachev A., Korchuganova O., Aleev A., Zaluzhnyi A., Kulevoy T., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P. // MRS Adv. 2017.

- V. 2. P. 1143.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2016.657>
22. Jang Jinsung, Kim Tae Kyu, Han Chang Hee, Han Young-Soo, Mao Xiaodong, Oh Kyu Hwan // Proc. 2nd Research Coordinating Meeting of the IAEA CPR on Benchmarking of Structural Materials Preselected for Advanced Nuclear Reactors, October 8–12, 2012, Rome, Italy.
  23. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Raznitsyn O.A., Kirillov S.E. // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. P. 428.  
<https://doi.org/10.1134/S002044121702021X>
  24. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. 2000. New York: Kluwer Academic.
  25. Cerezo A., Davin L. // Surf. Interface Anal. 2007. V. 39. P. 184.  
<https://doi.org/10.1002/sia.2486>
  26. Hyde J.M., Marquis E.A., Wilford K.B., Williams T.J. // Ultramicroscopy. 2011. V. 111. P. 440.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.015>
  27. Miller M.K., Hoelzer D.T., Kenik E.A., Russell K.F. // J. Nucl. Mater. 2004. V. 329–333. P. 338.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.085>
  28. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kuibeda R.P., Kulevoy T.V., Nikitin A.A., Orlov N.N., Chalyh B.B., Shishmarev V.B. // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. P. 200.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X12020111>
  29. Kulevoy T., Kuibeda R., Kropachev G., Kozlov A., Chalyh B., Aleev A., Fertman A., Nikitin A., Rogozhkin S. // Rev. Sci. Instrum. 2010. V. 81. P. 02B906.  
<https://doi.org/10.1063/1.3259164>
  30. Stoller R.E., Toloczko M.B., Was G.S., Certain A.G., Dwaraknath S.D., Garner F.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 310. P. 75.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008>
  31. Klimenkov M., Lindau R., and Möslang A. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 386–388. P. 553.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.174>
  32. Swenson M.J., Wharry J.P. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 467. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.022>

## Nano-Scale Inclusions in ODS 12Cr–0.2V–0.3Ti Steel and Its Stability under Fe Ion Irradiation

S. V. Rogozhkin<sup>1, 2, \*, \*\*</sup>, A. A. Khomich<sup>1</sup>, A. A. Nikitin<sup>1, 2</sup>, O. A. Raznitsyn<sup>1</sup>, A. A. Lukyanchuk<sup>1</sup>,  
A. S. Shutov<sup>1</sup>, P. A. Fedin<sup>1</sup>, T. V. Kulevoy<sup>1, 2</sup>, Jinsung Jang<sup>3</sup>, and Tae Kyu Kim<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Theoretical and Experimental Physics named by A.I. Alikhanov of National Research Centre  
“Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Republic of Korea*

\*e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

\*\*e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Received December 25, 2018; revised December 26, 2018; accepted December 27, 2018

**Abstract**—Advanced mechanical properties of ODS steels are mainly due to the high number density of homogeneously distributed oxide inclusions. It is well known that some alloying elements like Ti, V, Zr, ... play important role in oxide/nanocluster formation and influence on number density and size of these inclusions. In this work, we studied ODS steel contained both the vanadium and the titanium. The ODS 12Cr–1.1W–0.2V–0.3Ti steel was characterized with TEM, SANS and APT. Different types of oxides inclusions were revealed in the steel: large (>100 nm) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides, small (~5–25 nm) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxides, and nanoclusters (2–5 nm). It was shown that the number density of these nanoclusters in two orders high than the one of the oxides and nanoclusters are enriched in Y, O, Cr, Ti, and V. Moreover, in spite of the fact that V and Ti are present in the material in approximately close value, clusters are predominantly enriched in Ti. APT samples of this material were irradiated with Fe ions up to ~8 dpa at room temperature. APT analysis of the irradiated material revealed decreasing of nanocluster number density with increasing their sizes. Changing in nanocluster composition was detected after the irradiation, but the decrease of Ti concentration in clusters was considerably less than the one for V. However, the Y/Ti, Y/(Ti + V), and (Ti + V + Y)/O composition ratios of nanoclusters remained stable under Fe ion irradiation to 8 dpa at room temperature.

**Keywords:** atom probe tomography (APT), oxide dispersion strengthened (ODS) steel, oxide particle, cluster, heavy ion irradiation