

НАНОСТРУКТУРА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ ОКСИДАМИ СТАЛИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДОМ Fe_3Y

© 2025 г. С. В. Рогожкин^{a, b}, А. В. Клауз^{a, b}, А. А. Никитин^{a, b}, А. А. Халявина^{a, b}, О. А. Разницын^{a, b}, А. А. Богачев^{a, b}, Н. А. Искандаров^{a, b}, А. Г. Залужный^{a, b}

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

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

**E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024 г.

После доработки 15.10.2024 г.

Принята к публикации 16.10.2024 г.

В настоящей работе исследовалась наноструктура дисперсно-упрочненной оксидами стали 13.5Cr– Fe_3Y ODS, полученной механическим легированием окисленного порошка матричной стали и порошка интерметаллида Fe_3Y . Помимо исходного состояния исследовалось влияние термического старения на наноструктуру этой стали при 650°C в течение 500 и 1000 ч. В исследованных состояниях стали 13.5Cr– Fe_3Y ODS методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружены наноразмерные оксиды (~ 10 – 12 нм) с объемной плотностью ~ 4 – $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, поры (~ 3.0 – 3.6 нм и ~ 2 – $4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$), а также дислокации $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. При этом согласно данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии оксидные частицы преимущественно обогащены по Y и O, а обнаруженные поры содержат до 3 ат. % Ar. Анализ методами атомно-зондовой томографии (АЗТ) выявил наличие кластеров (~ 3 – 5 нм и ~ 8 – $30 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$), преимущественно обогащенных по Y и O. При этом обнаруженные кластеры также содержат Ar в пределах 0.1 ат. %. Сравнение данных по исходному состоянию и состояниям после термического старения обнаружило рост объемной плотности оксидов и уменьшение их размеров с увеличением времени термического старения, при этом объем оксидной фазы при 1000 ч сохраняется относительно исходного состояния в пределах погрешности. Сравнение АЗТ данных показало увеличение объема кластеров при старении до 500 ч и уменьшение объема при 1000 ч. Увеличение числа оксидов при термическом старении до 1000 ч коррелирует с уменьшением объема кластеров в этом же состоянии. Наблюдается существенное (в ~ 2 раза) уменьшение объема пор при термическом старении. Плотность дислокаций увеличивается до $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ при достижении 1000 ч старения.

Ключевые слова: оксид, кластер, дисперсно-упрочненная оксидами сталь, термическое старение, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-зондовая томография

DOI: 10.56304/S2079562925060247

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) сплавы и стали являются перспективным материалом для использования в активных зонах ядерных реакторов IV-ого поколения и термоядерных энергетических установок [1–4]. Ключевой особенностью этих сталей является их высокая жаропрочность и радиационная стойкость, достигаемые за счет внедрения большого числа наноразмерных оксидных частиц в матрицу материала. При этом эксплуатационные свойства повышаются с ростом числа оксидных частиц в материале и уменьшении их среднего размера [5–11].

В силу того, что оксиды термически стабильны при температурах плавления сталей, традиционные способы плавки непригодны для изготовления сталей, упрочненных оксидными частицами. Подавляющая часть разработанных ДУО сталей производится методом механического легирования порошка матричной стали, либо порошков металлов и порошка Y_2O_3 [12–15]. Исследования показывают, что именно добавление оксидов иттрия позволяет достичь наилучшей жаропрочности сталей (см., например [16]).

В целом, производство ДУО сталей трудоемко, а использование высокостабильных оксидов иттрия дополнительно усложняет этот процесс, по-

Таблица 1. Номинальный химический состав исследуемой стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS

	Fe	Cr	W	Y
масс. %	Бал.	13.5	2	0.5
ат. %	Бал.	14.6	0.6	0.3

сколькx требуется практически полное разбиение оксидов для достижения гомогенного распределения элементов оксида в материале и последующее формирование мелких оксидов на финишных стадиях термомеханической обработки [12, 17–19]. Отметим, что иттрий имеет крайне низкую растворимость Y в Fe (<0.6% ат. % при 1350°C) [17], а также имеется большое отличие плотностей Fe и Y (7780 и 4472 кг/м³, соответственно [20]).

Относительно новым методом изготовления ДУО сталей для получения необходимой дисперсной структуры является механическое легирование порошка матричной стали и порошка интерметаллида системы Fe–Y [21]. Данный метод позволяет использовать фазы Fe–Y в качестве донора Y, а окисленные порошки матричной стали (оксидов типа Fe–O) использовать для внедрения кислорода в объем материала, существенно облегчая процесс механического легирования, поскольку оксиды железа менее стабильны, чем оксиды иттрия [22].

Стоит отметить, что на разных стадиях производства ДУО сталей методом механического легирования в материале имеется остаточная пористость [23, 24], а поскольку изготовление проводится в атмосфере инертных газов, то они частично растворяются в материале, в том числе накапливаются в порах. Снижение остаточной пористости и дегазация материала достаточно сложные процессы, требующие применения интенсивных финишных термомеханических обработок (дегазации, горячей экструзии, горячего изостатического прессования, и т.д.). Поскольку полностью от этих эффектов избавиться невозможно, то необходим их контроль и минимизация.

Целью настоящей работы является исследование микро и наноструктуры ДУО стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS, полученной механическим легированием матричной стали и порошка интерметаллида Fe₃Y, а также анализ ее изменений при термическом старении. Исследования проводятся методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии. Для термического старения выбрана температура 650°C, отвечающая верхнему диапазону температур применения ДУО сталей в перспективных ядерных приложениях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемая ДУО сталь 13.5Cr–Fe₃Y ODS была изготовлена в Технологическом институте Карлсруэ (KIT, Германия) методом механического легирования порошка матричной стали и порошка интерметаллида Fe₃Y. Номинальный состав исследуемой высокохромистой стали представлен в табл. 1. Исследуемая сталь 13.5Cr–Fe₃Y ODS была дегазирована в течение 4 ч при 400°C, а затем подверглась горячему изостатическому прессованию при 1150°C в течение 2 ч при 100 МПа. В данной стали кислород вводился через окисленный порошок матричной стали.

Образцы для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены в виде ламелей, извлеченных из массивного материала, с использованием растрового электронно-ионного микроскопа HELIOS NanoLab 600 (FEI) методом ионного травления. Вырезка ПЭМ ламелей проводилась перпендикулярно поверхности образца, с помощью сфокусированного пучка ионов Ga⁺ при ускоряющем напряжении 5 кВ для получения итогового образца 0.05 × 50 × 50 мкм. Ионная полировка образца с целью устранения аморфизированного слоя, возникающего вследствие взаимодействия с ионным пучком, проводилось при ускоряющем напряжении 2 кВ. Анализ микроструктуры и химическое картирование методами энергодисперсионного анализа производилось на просвечивающем/сканирующем электронном микроскопе Tescnaі Osiris (FEI), оборудованном источником электронов повышенной яркости (X-FEG) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром SuperX (4 SDD-детектора). Для анализа каждого состояния было проанализировано не менее 150-ти наблюдаемых объектов.

Исследование распределения химических элементов на масштабах, близких к атомным, проводилось методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) с пикосекундным лазерным испарением на микроскопе ПА3Л-3D [25]. Низкая температура (40–50 К) в сочетании со сверхвысоким вакуумом и высокой энергией лазера (0.1–1.2 мкДж) обеспечили снижение фоновых шумов. Лазерный источник подавал импульсы длительностью 10 пс на длине волны 355 нм с частотой 100 кГц [26]. Испарение составляло от 5 до 50 атомов на 1000 лазерных импульсов, а мощность лазера подбиралась таким образом, чтобы отношение ионов Fe⁺⁺/Fe⁺ находилось в диапазоне от 100 до 1000 относительных единиц.

Для подготовки образцов для атомной зондовой томографии из исходных заготовок вырезали штабики размером 0.3 × 0.3 × 10 мм³. Дальнейшее утонение образцов проводилось стандартными методами электрохимического полирования для формирования кончика образца с радиусом закругления 15–50 нм. Качество полученных образ-

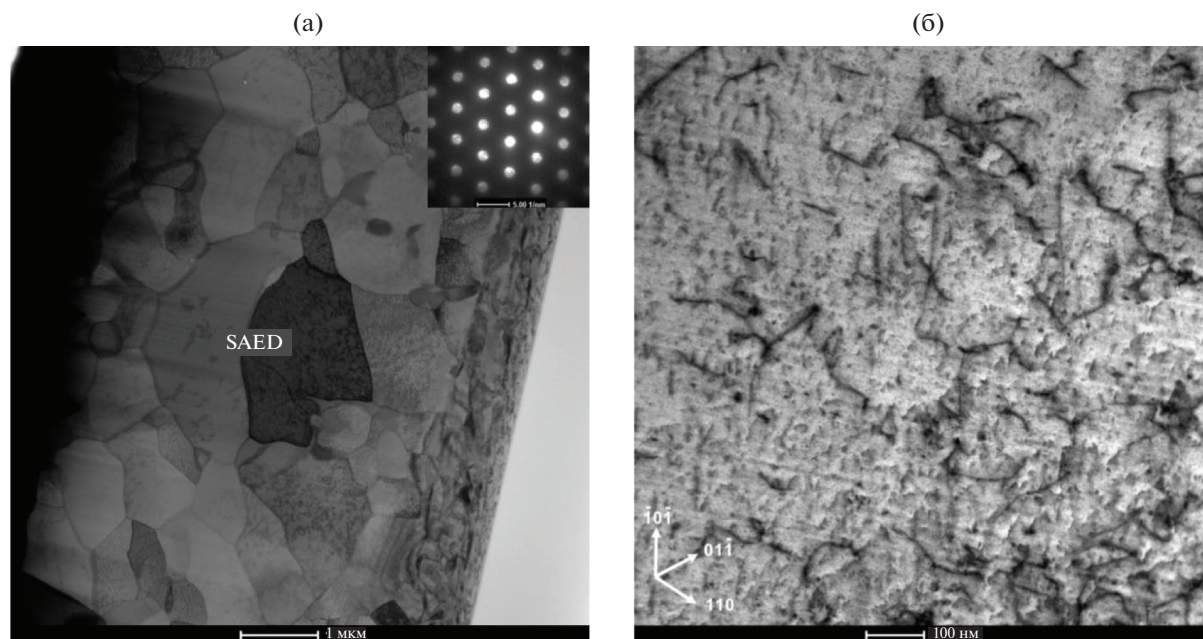


Рис. 1. (а) Микроструктура стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии; (б) дислокационная структура 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии (изображение получено с зерна, ориентированного вблизи оси зоны [111]).

цов контролировалось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 1200 EX.

Анализ АЗТ данных включал идентификацию масс-спектра, реконструкцию и анализ трехмерного распределения химических элементов в образцах с использованием программного обеспечения Kvantm-3D [27]. Была проведена расшифровка масс-спектра и получены трехмерные распределения атомов химических элементов в исследуемых объемах. Для каждого состояния было получено не менее двух объемов с размерами $30 \times 30 \times 500 \text{ нм}^3$.

Для исследования термической стабильности образцы исследуемой ДУО стали были состарены в высокотемпературной электровакуумной печи TVF-1200X. Время нагрева от комнатной температуры (21°C) до 650°C составляло 90 мин. Образцы находились при 650°C в течение 500 и 1000 ч в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ торр. После остановки нагревающего элемента время остывания в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ торр составляло 6 ч.

ИСХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ

Микроструктура образца в исходном состоянии представлена на рис. 1а. Зерна имеют характерную для ОЦК материалов округлую форму с размерами в диапазоне 0.3–3 мкм. Наблюдается три типа особенностей микроструктуры: линейные дислокации, наноразмерные оксиды и поры. Дислокации в основном залегают в плоскостях типа $\{110\}$ с вектором Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$. Объемная плот-

ность дислокаций составляет $(2 \pm 1) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. На рис. 1б продемонстрирован пиннинг дислокаций на наноразмерных объектах.

Оксидные частицы, со средним размером $12 \pm 1 \text{ нм}$ и объемной плотностью $(4 \pm 2) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, распределены в зернах равномерно (рис. 2). Карты распределения основных элементов, полученные методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии продемонстрированы на рис. 2. Химический анализ оксидных частиц, отмеченных на рис. 2, показывает, что они преимущественно обогащены по Y и O с соотношением Y/O $\sim 0.4\text{--}0.5$.

Помимо оксидных частиц наблюдаются наноразмерные поры. Изображения пор были получены в результате съемки образца в режиме недофокусировки и перефокусировки $\pm 2.5 \text{ мкм}$ (рис. 3). Обнаружены отдельные поры, поры, сформированные на границах частица-матрица. Средний размер пор в исходном состоянии составляет $5.2 \pm 1.2 \text{ нм}$ при объемной плотности $(8 \pm 4) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия достаточно хорошо детектирует аргон в больших порах (см., рис. 4).

АЗТ анализ исходного состояния 13.5Cr–Fe₃Y ODS выявил существенное число нанокластеров с средним размером 3 нм и объемной плотностью $3.3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, преимущественно обогащенных по Y и O с соотношением ~ 1.7 . Атомные карты исходного состояния представлены на рис. 5. В табл. 2 представлены средние концентрации элементов в

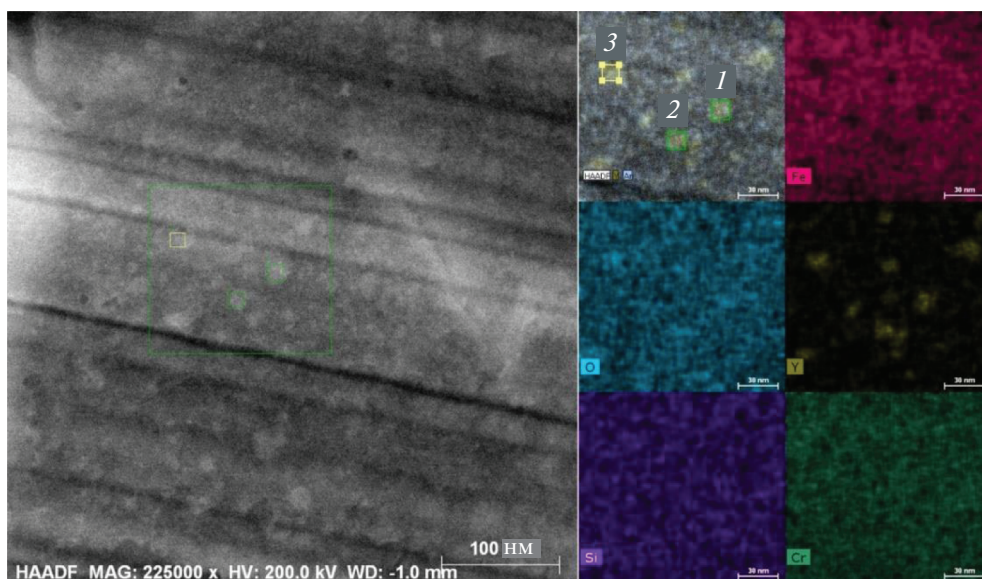


Рис. 2. Изображение структуры исходного состояния стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS, полученное методами сканирующей ПЭМ. Квадратом выделена область с оксидными частицами для элементного картирования. Показаны карты распределения основных элементов в данной области. Цифрами 1–3 обозначены частицы, для которых производился количественный анализ.

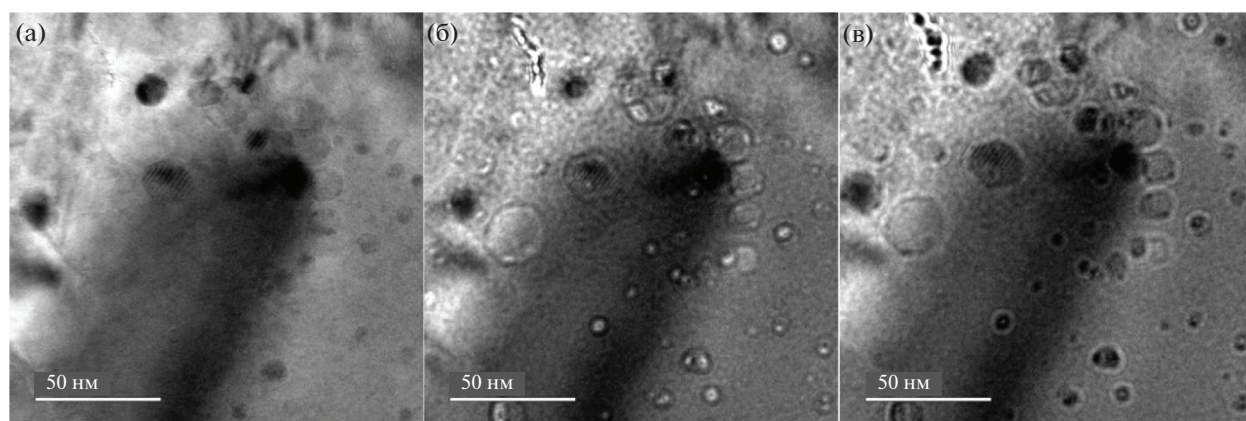


Рис. 3. Светлопольное ПЭМ-изображение пор в исходном состоянии 13.5Cr–Fe₃Y ODS, полученное (а) в фокусе, (б) в режиме недофокусировки, (в) в режиме перефокусировки.

матрице, кластерах и обогащение кластеров относительно всего объема. Атомно-зондовая томография выявила некоторые элементы, не заявленные разработчиком: Ni ~ 0.5 ат. %, V ~ 0.1 ат. %, и минорное содержание Si, C и N ~ 0.01 ат. %. Анализ исходного состояния методом АЗТ не выявил наличия в материале Аргона.

СОСТОЯНИЕ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПРИ 650°C В ТЕЧЕНИЕ 500 ч

Микроструктура образца после термического старения в течение 500 ч при 650°C представлена на рис. 6а. Морфология зерен совпадает с наблю-

даемой в исходном состоянии. Также наблюдается три типа особенностей микроструктуры: линейные дислокации, наноразмерные оксиды и поры. Дислокации в основном залегают в плоскостях типа {110} с вектором Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$. Плотность дислокаций составляет $(1.4 \pm 0.7) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Наблюдается пиннинг дислокаций на наноразмерных объектах (рис. 6б).

Оксидные частицы типа Y-O, со средним размером $10 \pm 2 \text{ нм}$ и объемной плотностью $(4.2 \pm 2.1) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, распределены в зернах равномерно (рис. 7). Согласно химическому анализу, аналогично исходному состоянию, частицы обогащены по Y и O с соотношением ~0.4–0.5.

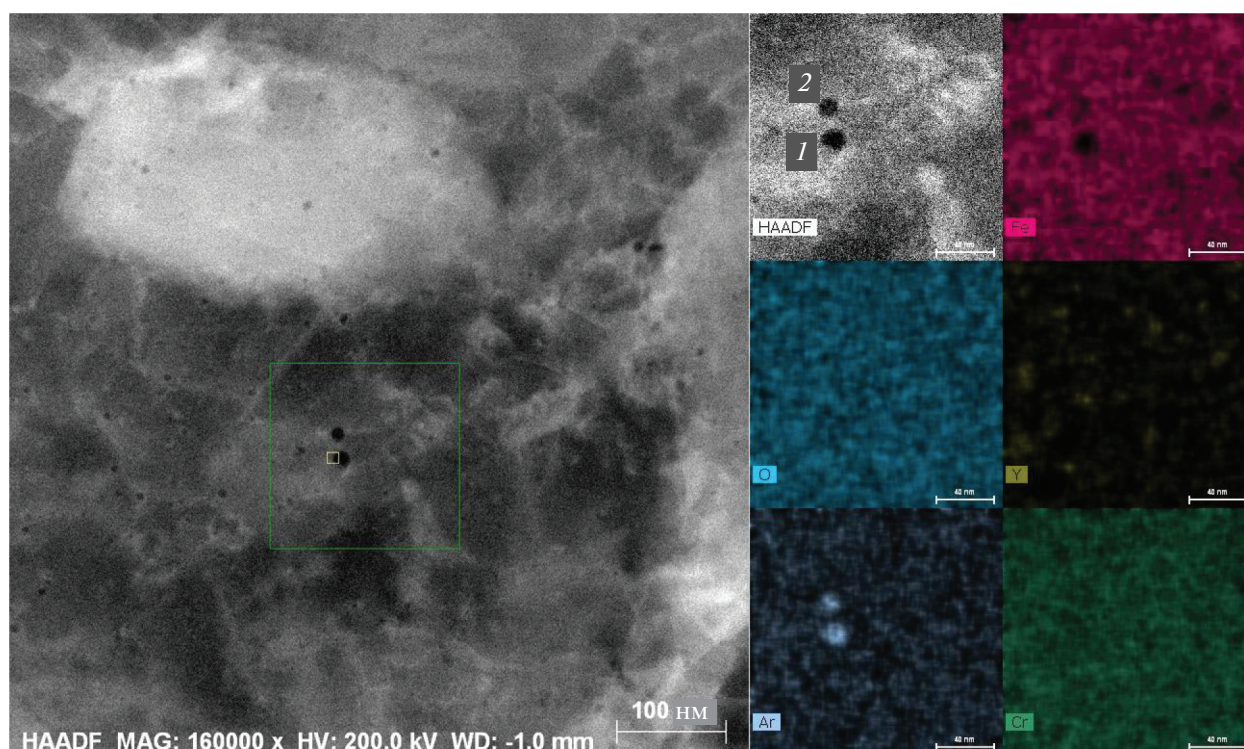


Рис. 4. Изображение структуры исходного состояния стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS, полученное методами сканирующей ПЭМ. Квадратом выделена область с порами для элементного картирования. Показаны карты распределения основных элементов в данной области. Цифрами 1–2 обозначены поры, для которых производился химический анализ.

Помимо оксидных частиц также наблюдается большое число наноразмерных пор. Изображения пор были получены в режиме недофокусировки и перефокусировки ± 2.3 мкм (рис. 8). Средний размер пор после старения до 500 ч при 650°C составляет 4.2 ± 0.8 нм при объемной плотности $(2.8 \pm 1.4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Исходя из химического анализа (рис. 9), в порах наблюдается содержание Ag.

АЗТ анализ 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 500 ч выявил существенное

число нанокластеров с средним размером 5 нм и объемной плотностью $8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, преимущественно обогащенных по Y и O с соотношением Y/O ~ 1.1 . Атомные карты стали после старения при 650°C в течение 500 ч представлены на рис. 10. Атомные карты 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 500 ч.

Таблица 3 содержит данные о средних концентрациях элементов в матрице, кластерах и обогащение кластеров относительно всего объема. Атомно-

Таблица 2. Средние концентрации элементов в матрице, кластерах и обогащение кластеров в исходном состоянии стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS

Химический элемент	Матрица	Кластеры	Обогащение кластеров
Fe	86 ± 1	64 ± 10	-22 ± 1
Cr	13.4 ± 0.4	14.9 ± 3.2	1.5 ± 0.6
Y	0.01 ± 0.01	12 ± 6	12 ± 1
O	0.01 ± 0.01	7 ± 4	7 ± 2
Si	0.01 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1
V	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2	0.1 ± 0.1
C	0.01 ± 0.01	0.3 ± 0.3	0.3 ± 0.2
N	0.01 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1
Ni	0.5 ± 0.2	2 ± 1	1.5 ± 0.1
W	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.6	0.2 ± 0.3

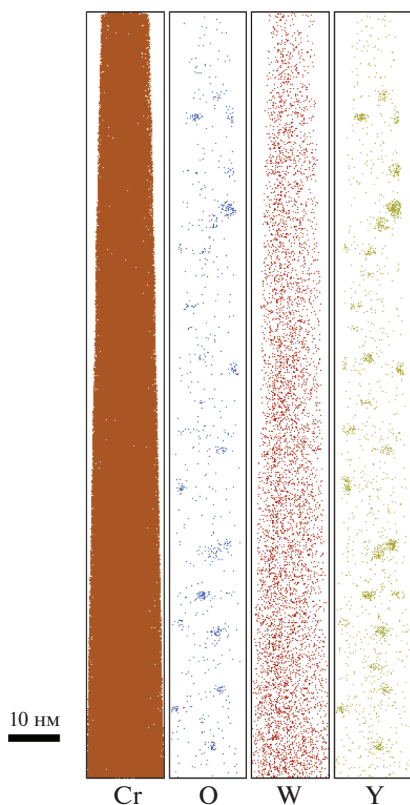


Рис. 5. Атомные карты исходного состояния стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS, полученные методами АЗТ.

зондовая томография выявила некоторые элементы, не заявленные разработчиком: Ni ~ 0.2 ат. %, V ~ 0.1 ат. %, C ~ 0.1 ат. %, Si ~ 0.1 ат. % и минор-

ное содержание N и Al ~ 0.01 ат. %. АЗТ анализ обнаружил в объеме материала Ar ~ 0.003 ат. %.

СОСТОЯНИЕ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПРИ 650°C В ТЕЧЕНИЕ 1000 ч

Микроструктура стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после термического старения в течение 1000 ч при 650°C представлена на рис. 11а. Также, как и в предыдущих состояниях орфология зерен совпадает с наблюдаемой в исходном материале и наблюдается три типа особенностей микроструктуры: линейные дислокации, наноразмерные оксиды, поры. Дислокации в основном залегают в плоскостях типа {110} с вектором Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$. Плотность дислокаций выше, чем в предыдущих образцах и достигает $5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Также наблюдается пиннинг дислокаций на наноразмерных объектах (рис. 11б).

Оксидные частицы типа Y–O, со средним размером $10 \pm 2 \text{ нм}$ и объемной плотностью $(7.2 \pm \pm 3.6) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, распределены в зернах равномерно (рис. 12). Согласно химическому анализу, аналогично исходному состоянию, частицы обогащены по Y и O с соотношением Y/O ~ 0.3–1.3. Также обнаружена крупная частица (~50 нм) с высоким содержанием V и Ti.

Также для состояния 1000 ч при 650°C получены изображения пор в режиме недофокусировки и перефокусировки $\pm 2.5 \text{ мкм}$ (рис. 13). Средний размер пор после старения в течение 1000 ч составляет $4.2 \pm 0.8 \text{ нм}$ при объемной плотности $(2.8 \pm 1.4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Исходя из химического анализа (рис. 14), поры имеют высокое содержание Ar.

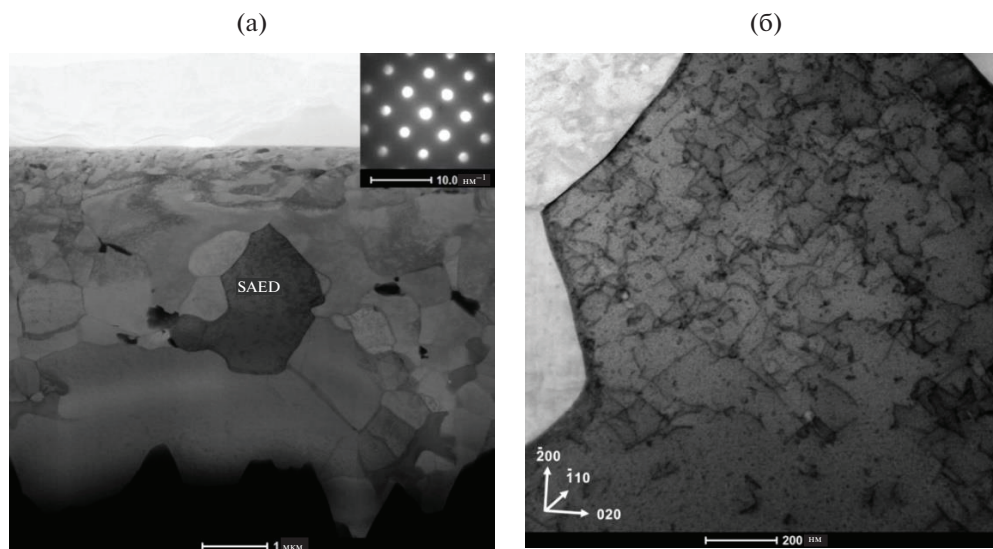


Рис. 6. (а) Микроструктура и (б) дислокационная структура стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после термического старения при 650°C в течение 500 ч (изображение получено с зерна, ориентированного вблизи оси зоны [100]).

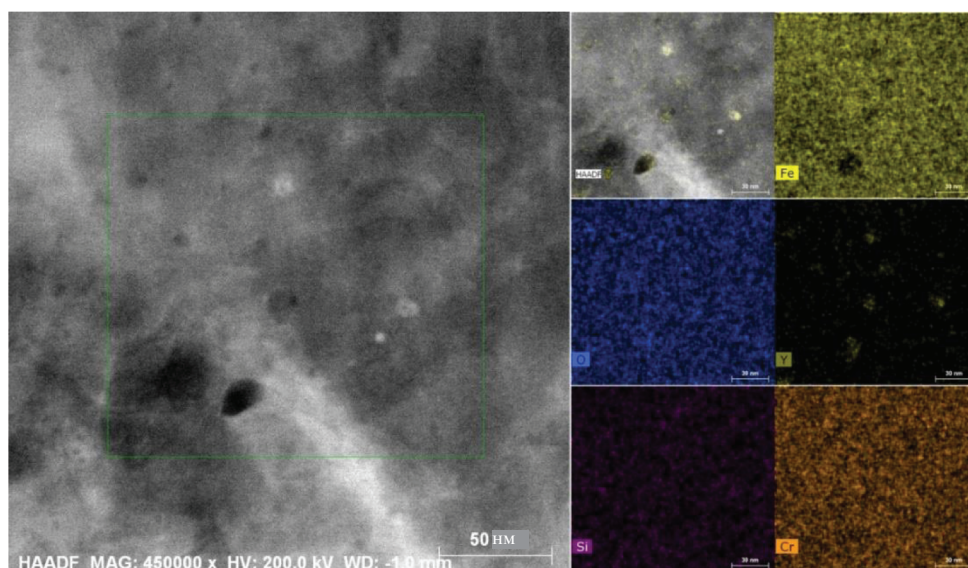


Рис. 7. Изображение структуры стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 500 ч, полученное методами сканирующей ПЭМ. Квадратом выделена область с оксидными частицами для элементного картирования. Показаны карты распределения основных элементов в данной области.

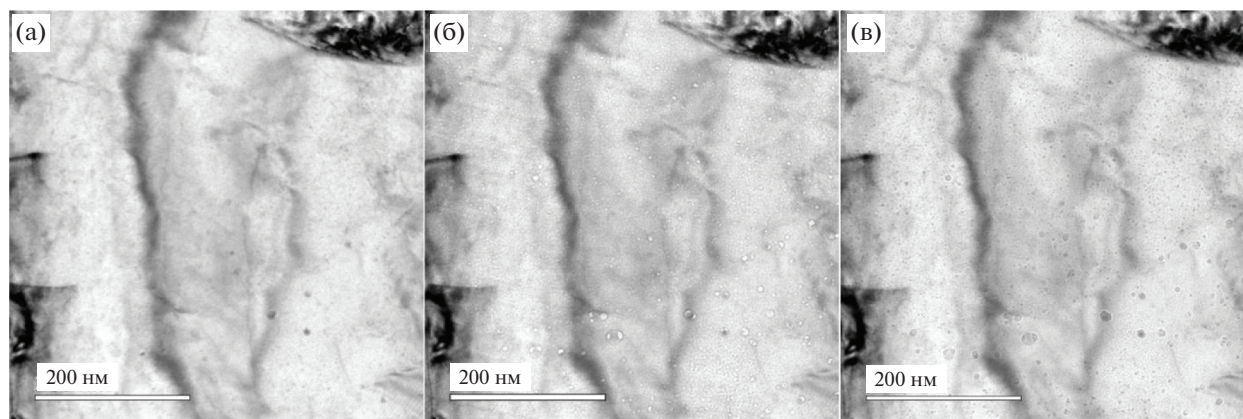


Рис. 8. Светлопольное изображение пор в 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 500 ч, полученное (а) в фокусе, (б) в режиме недофокусировки, (в) в режиме перефокусировки.

АЗТ анализ стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч выявил существенное число нанокластеров с средним размером 3 нм и объемной плотностью $2.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, преимущественно обогащенных по Y и O с соотношением Y/O ~ 1.0 . Атомные карты исходного состояния представлены на рис. 15. В табл. 4 представлены средние концентрации элементов в матрице, кластерах и обогащение кластеров относительно всего объема. Атомно-зондовая томография выявила некоторые элементы, не заявленные разработчиком: Ni ~ 0.2 ат. %, V ~ 0.1 ат. %, C ~ 0.1 ат. %, Si ~ 0.1 ат. % и минорное содержание N ~ 0.02 ат. % и Al ~ 0.01 ат. %. Методом АЗТ обнаружено в объеме материала содержание Ar ~ 0.003 ат. %.

ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 5 представлены значения средних размеров и объемных плотностей обнаруженных особенностей в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч. На рис. 16 представлены распределения оксидных частиц по размеру в 13.5Cr–Fe₃Y ODS исследованных состояний, нормированные на объемную плотность и на 100%.

Наиболее широкое распределение оксидные частицы имеют в исходном состоянии (в диапазоне от 5 до 25 нм), со средним значением размера 12 нм и объемной плотностью $4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. После термического старения в течение 500 ч при 650°C диапазон размеров сужается (от 6 до 21 нм) и

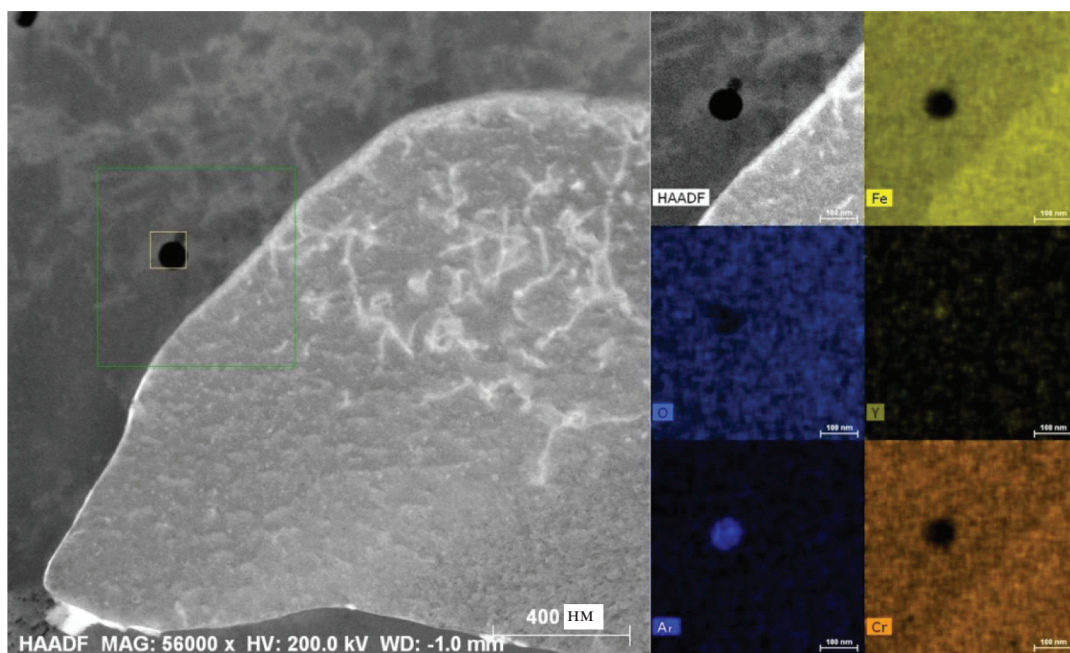


Рис. 9. Изображение структуры стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 500 ч, полученное методами сканирующей ПЭМ. Квадратом выделена область с порой для элементного картирования. Показаны карты распределения основных элементов в данной области.

уменьшается средний размер до 10 нм, объемная плотность оксидов незначительно увеличивается до $4.2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, при этом возрастает доля фракции оксидов в диапазоне 7–11 нм. После термического старения в течение 1000 ч при 650°C диапазон размера сохраняется, но возрастает объемная плотность (до $7.2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$), также резко увеличивается доля мелких оксидов (в диапазоне 6–10 нм). При термическом старении до 500 ч число оксидных

частиц фактически сохраняется, а при 1000 возрастает (в 1.7 раз), преимущественно за счет мелкой фракции оксидов (менее 10 нм).

Исследование методом АЗТ показало наличие существенных изменений в подсистеме кластеров в процессе термического старения. На рис. 17 представлено распределение кластеров по размеру в 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч, нормированное на объемную плотность и на 100%. Для кластеров при старении в течение 500 ч наблюдается существенный рост размеров с 3 ± 1 до 5 ± 1 нм, а затем уменьшение до 3 ± 1 нм при достижении 1000 ч. При этом объемная плотность кластеров также существенно менялась: с $33 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ до $8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (уменьшение в 4 раза) при термическом старении в течение 500 ч; с $8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ до $27 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (увеличение в 3 раза) при термическом старении в течение 1000 ч.

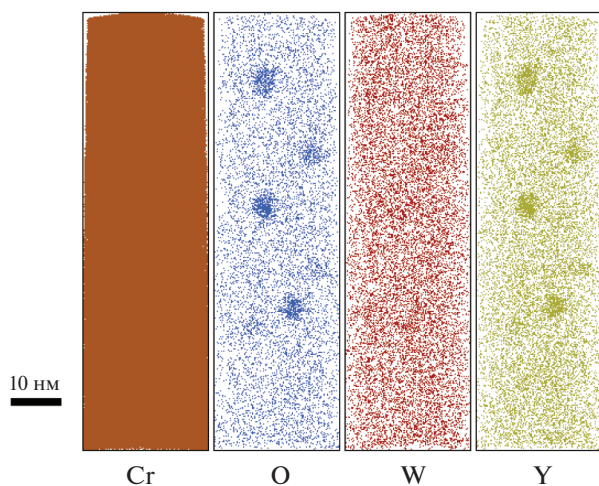


Рис. 10. Атомные карты 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 500 ч, полученные методами АЗТ.

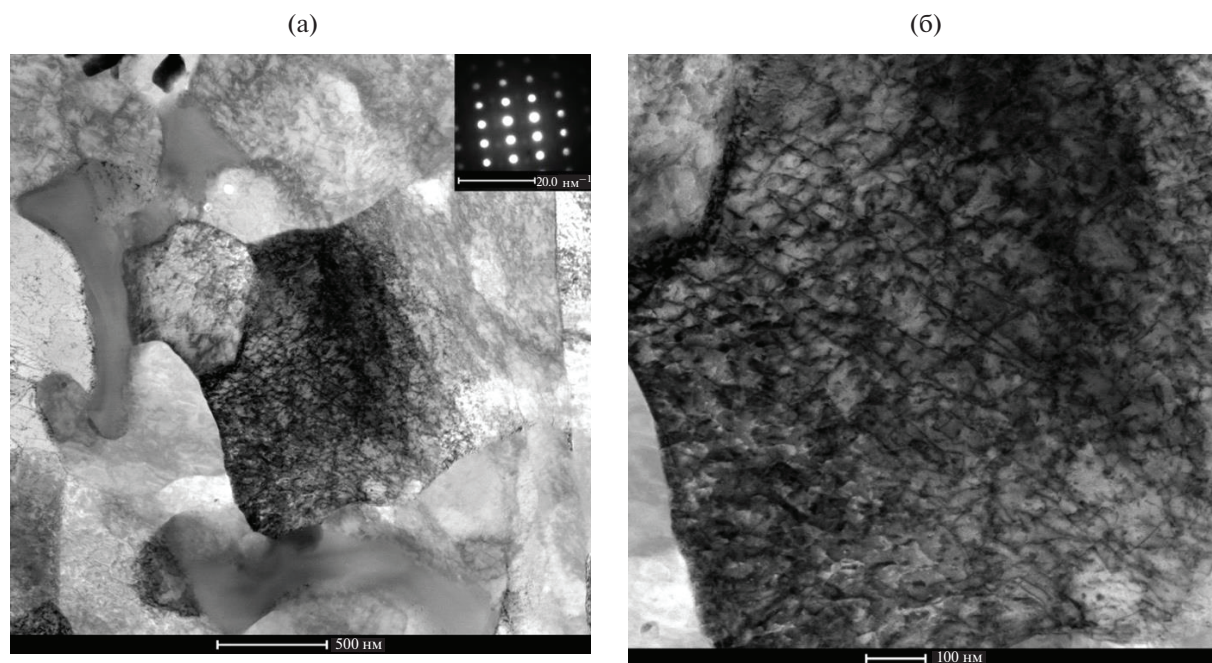
Основываясь на изменениях количественных характеристик оксидов и кластеров (табл. 5) можно сделать выводы относительно природы этих изменений. Проведем оценку доли объема материала, заключенного во включения $4/3\pi R^3 N$, где R , N — радиус и объемная плотность включений. На рис. 18 представлено изменение доли объема оксидов и кластеров в зависимости от времени термического старения. После старения в течение 500 ч в 13.5Cr–Fe₃Y ODS доля материала в кластерах возрастает (на 10%) в сравнении с ис-

Таблица 3. Средние концентрации элементов в матрице, кластерах и обогащение кластеров в 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650 °C в течение 500 ч

Химический элемент	Матрица	Кластеры	Обогащение кластеров
Fe	85 ± 2	63 ± 8	–22 ± 2
Cr	14.6 ± 1.5	15.2 ± 1.8	0.6 ± 0.4
Y	0.01 ± 0.01	10 ± 4	10 ± 3
O	0.01 ± 0.01	9 ± 3	9 ± 1
Si	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1
V	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.3	0.3 ± 0.1
C	0.1 ± 0.1	0.7 ± 0.5	0.6 ± 0.7
N	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Ni	0.2 ± 0.1	1 ± 1	1 ± 1
W	0.4 ± 0.1	1 ± 1	0.6 ± 0.3
Al	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01

ходном состоянием за счет существенного увеличения среднего размера (компенсирующего уменьшение объемной плотности). После старения в течение 1000 ч (в сравнении с 500 ч) доля материала в кластерах уменьшается (на 30%) за счет уменьшения среднего размера. В подсистеме оксидов наблюдается обратная тенденция. При достижении времени старения 500 ч объем материала несколько уменьшается в сравнении с исходным состоянием, а затем возрастает при времени старения 1000 ч. Таким образом, на начальной стадии происходит рост кластеров (стадия роста

предвыделений оксидов), в том числе за счет частичного растворения оксидных частиц. Далее некоторые кластеры перерастают в оксидные частицы и объем кластеров уменьшается при росте объема оксидной фазы. Все это укладывается в классическую модель, включающую стадии зарождения, роста и последующей коалесценции (Освальдского созревания) [28, 29]), расширенную на наличие не только оксидов, но и кластеров, которые хотя и отличаются от оксидов по химическому составу, но могут выступать в качестве зародышей оксидов.

**Рис. 11.** (а) Микроструктура и (б) дислокационная структура стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650 °C в течение 1000 ч (изображение получено с зерна, ориентированного вблизи оси зоны [110]).

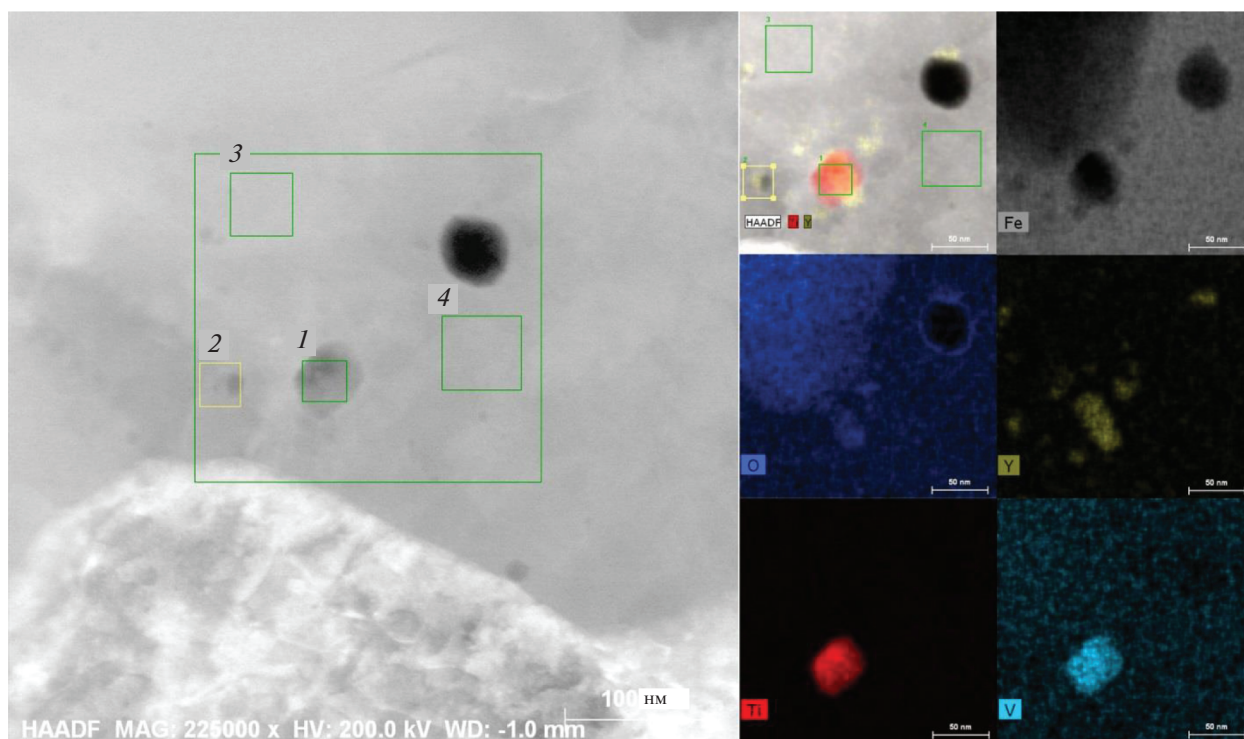


Рис. 12. Изображение структуры стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч, полученное методами сканирующей ПЭМ. Квадратом выделена область с оксидными частицами для элементного картирования. Показаны карты распределения основных элементов в данной области.

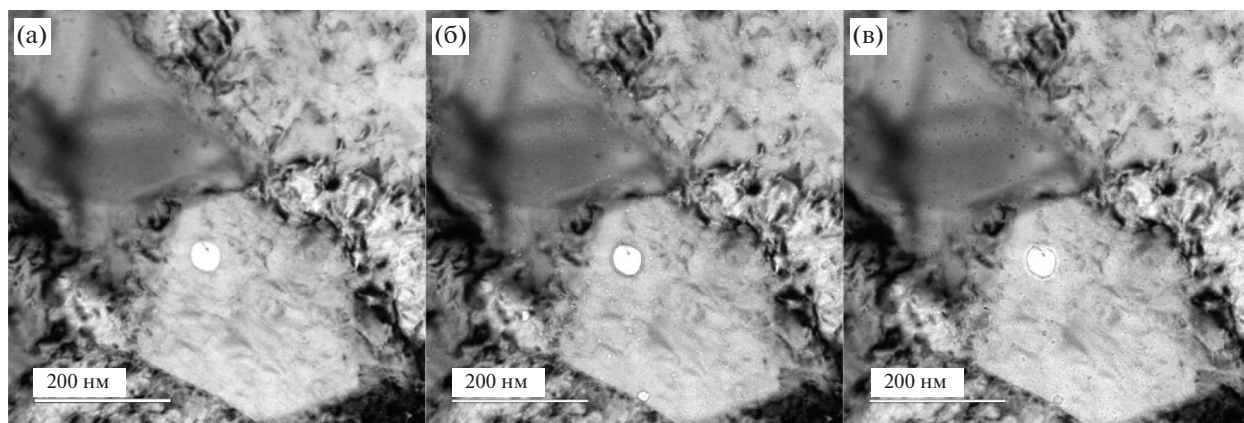


Рис. 13. Светлопольное изображение пор в 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч, полученное (а) в фокусе, (б) в режиме недофокусировки, (в) в режиме перефокусировки.

Данная закономерность коррелирует с результатами, полученными в работе [30], где было обнаружено, что при старении в течение 1000 ч при 650°C кластеры в ДУО сталях Eurofer ODS, 10Cr ODS и КР-3 ODS вырастают и могут преобразовываться в оксиды.

На рис. 19 представлены распределения пор по размеру в 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в

течение 500 и 1000 ч. Как было показано, в исходном состоянии стали 13.5Cr–Fe₃Y были обнаружены поры средним размером 3.6 нм при объемной плотности $3.7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. После термического старения при 650°C в течение 500 ч число пор увеличилось в 1.2 раза до $4.2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, при этом средний размер пор уменьшился до 3.2 нм. После термического старения в течение 1000 ч наблюдается существенное уменьшение объемной плотности

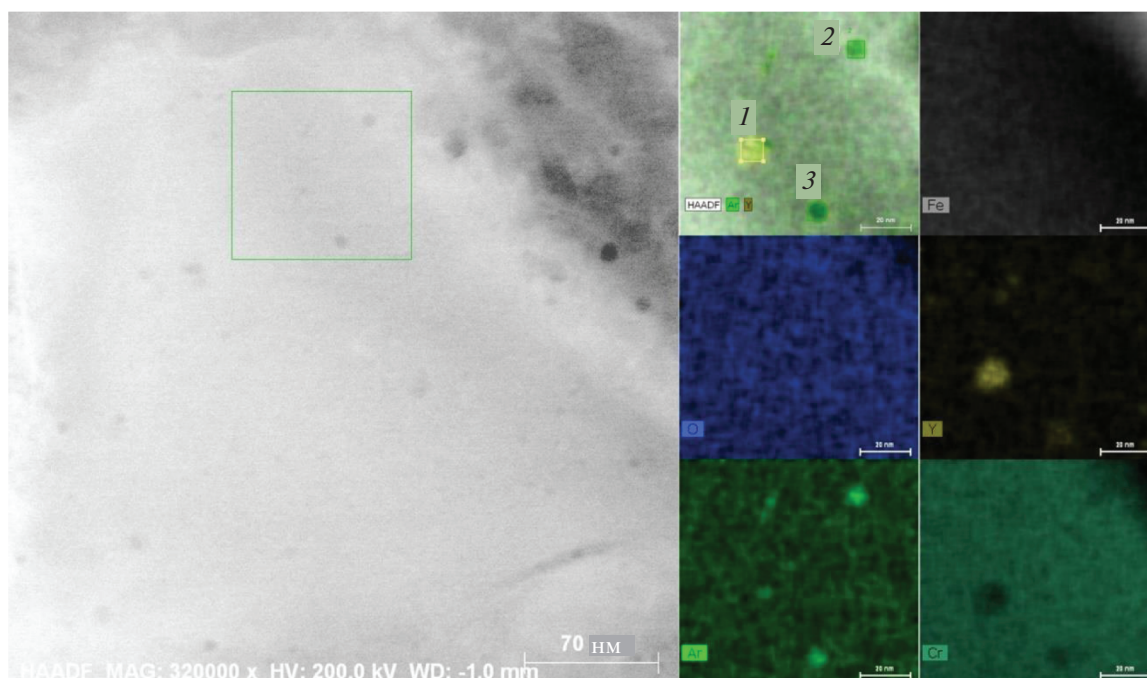


Рис. 14. Изображение структуры 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч, полученное методами сканирующей ПЭМ. Квадратом выделена область с порами для элементного картирования. Показаны карты распределения основных элементов в данной области.

пор до $2.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, при этом размер пор опять уменьшился до 3 нм.

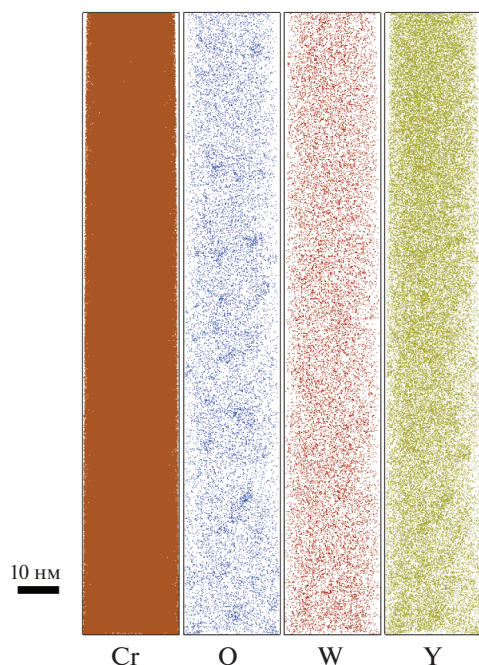


Рис. 15. Атомные карты 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч, полученные методами АЗТ.

Аналогично оксидам и кластерам, получено изменение доли объема пор в зависимости от времени термического старения (рис. 16). Наблюдается небольшое уменьшение доли объема пор при старении в течение 500 ч (в сравнении с исходным состоянием на ~20%), а также дальнейшее уменьшение (в ~2 раза) при старении в течение 1000 ч (в сравнении с состоянием 500 ч). Данное изменение в объеме пор демонстрирует их отжиг, характерный для термомеханических обработок ДУО сталей и наблюдался в ряде работ [31–33].

Стоит отдельно отметить, что даже в исходном состоянии 13.5Cr–Fe₃Y ODS объемная плотность пор ($3.7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$) в 10 раз выше, чем объемная плотность оксидов ($4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$), что указывает на неоптимизированный режим финишной термомеханической обработки (например, режима горячего изостатического прессования материала). Также стоит отметить, что сама по себе объемная плотность оксидных частиц в данном материале низкая ($4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$) в сравнении с другими ранее исследованными ДУО сталями $\sim(4\text{--}13) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в сталях Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS [34].

ВЫВОДЫ

Проведено исследование методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии наноструктуры дисперсно-упрочненной оксидами стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS,

Таблица 4. Средние концентрации элементов в матрице, кластерах и обогащение кластеров в исходном состоянии 13.5Cr–Fe₃Y ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч

Химический элемент	Матрица	Кластеры	Обогащение кластеров
Fe	86 ± 1	64 ± 5	–22 ± 1
Cr	13.7 ± 0.1	14.5 ± 2.3	0.8 ± 0.4
Y	0.01 ± 0.01	9 ± 3	9 ± 1
O	0.01 ± 0.01	9 ± 3	9 ± 0.3
Si	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.3	0.2 ± 0.1
V	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.3	0.2 ± 0.1
C	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.5	0.4 ± 0.2
N	0.02 ± 0.02	0.3 ± 0.3	0.3 ± 0.1
Ni	0.1 ± 0.1	1.5 ± 1.0	1.4 ± 0.1
W	0.2 ± 0.1	0.5 ± 0.5	0.3 ± 0.1
Al	0.01 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.4

Таблица 5. Средний размер и плотность объектов, обнаруженных методами ПЭМ и АЗТ в 13.5Cr–Fe₃Y ODS. *D* – средний размер; *N* – объемная плотность

Состояние	Зерна	Оксиды		Поры		Кластеры	
	размер, мкм	<i>D</i> , нм	<i>N</i> , 10 ²¹ м ^{–3}	<i>D</i> , нм	<i>N</i> , 10 ²¹ м ^{–3}	<i>D</i> , нм	<i>N</i> , 10 ²¹ м ^{–3}
Исходное	0.7 ± 0.4	12 ± 2	4 ± 2	3.6 ± 0.6	37 ± 16	3 ± 1	330 ± 30
500 ч 650 °C	0.8 ± 0.3	10 ± 2	4.2 ± 2.1	3.2 ± 0.4	42 ± 20	5 ± 1	80 ± 20
1000 ч 650 °C	0.8 ± 0.3	10 ± 2	7.2 ± 3.6	3.0 ± 0.4	21 ± 10	3 ± 1	270 ± 30

полученной механическим легированием матричной стали и порошка интерметаллида Fe₃Y в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч.

Исследование исходного состояния показало в структуре материала наличие оксидных частиц, кластеров, наноразмерных пор и дислокаций. В

исходном состоянии обнаружены: оксидные частицы со средним размером ~12 нм и объемной плотностью 4 · 10²¹ м^{–3}; кластеры со средним размером ~3 нм и объемной плотностью 3.2 · 10²³ м^{–3}; поры со средним размером ~4 нм и объемной плотностью 3.7 · 10²² м^{–3}. После старения в течение 500 ч при 650°C обнаружено, что оксидные

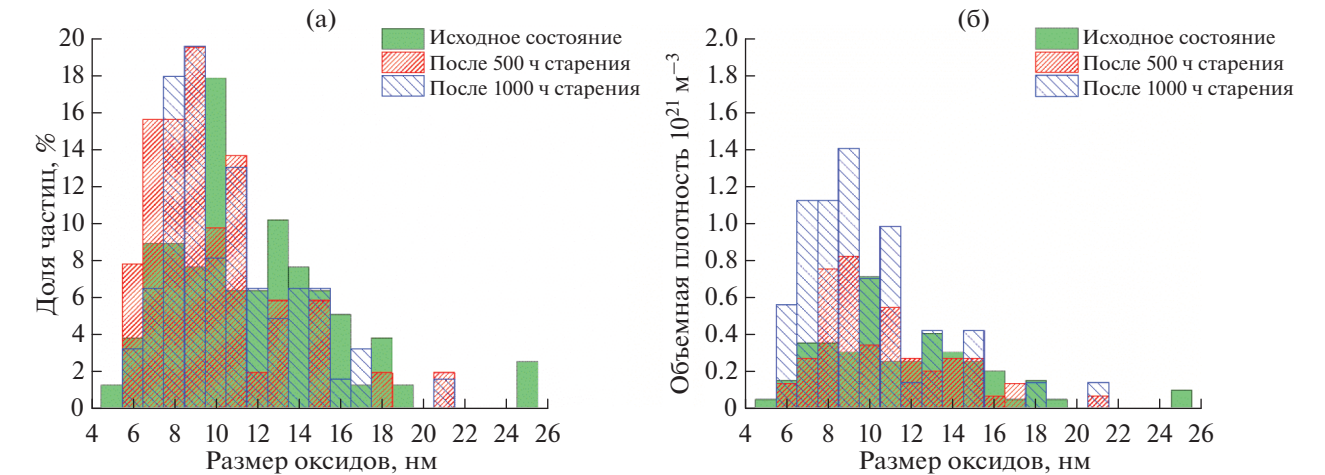


Рис. 16. Распределение оксидных частиц по размеру в 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч, нормированное (а) на 100% и (б) на объемную плотность.

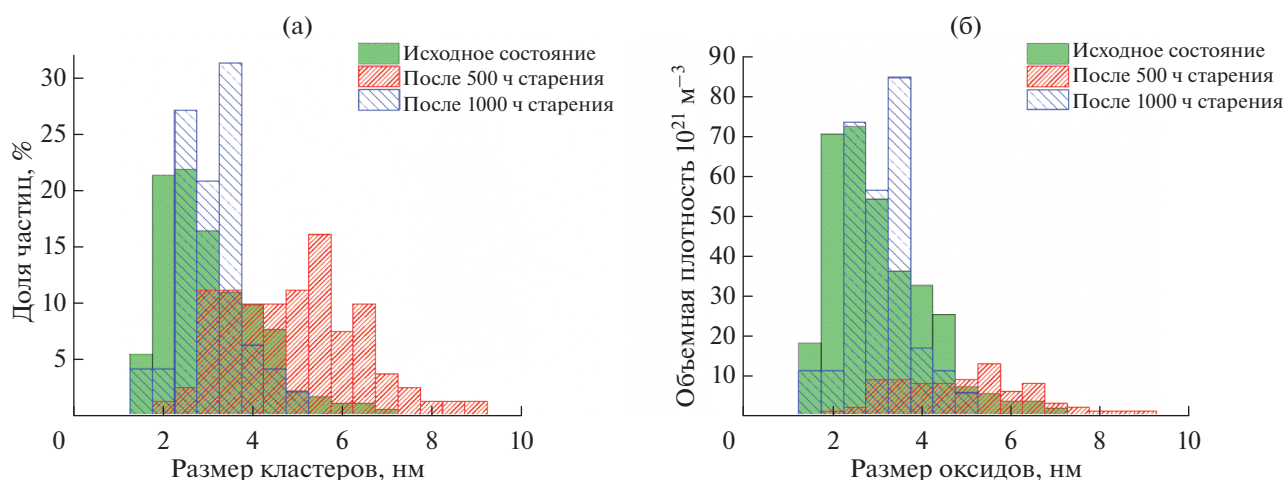


Рис. 17. Распределение кластеров по размеру в 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч, нормированное (а) на 100% и (б) на объемную плотность.

частицы немного уменьшаются в размере до ~10 нм при сохранении объемной плотности; средний размер кластеров увеличивается до ~5 нм и заметно возрастает их объемная плотность до $8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$; поры немного уменьшаются в размере до ~3 нм и увеличивается их объемная плотность до $4.2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Исследование после старения в течение 1000 ч при 650°C обнаружило, что оксидные частицы сохраняют средний размер ~10 нм, а объемная плотность увеличивается до $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; размер кластеров возвращается к их размеру в исходном состоянии ~3 нм, а объемной плотностью становится $\sim 2.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$; средний размер пор уменьшается до ~3 нм, а их объемная плотность существенно снижается до $2.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Анализ эффективного объема оксидов и кластеров в зависимости от времени термического старения при 650°C показывает, что до 500 ч старения продолжается процесс формирования кластеров, в том числе за счет растворения части оксидов. На интервале времени старения до 1000 ч обнаруживается тенденция преобразования части кластеров в оксиды и рост оксидов. Обнаруженные изменения объемной плотности и средних размеров оксидных частиц и кластеров в процессе старения демонстрирует взаимосвязь подсистем оксидов и кластеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и выс-

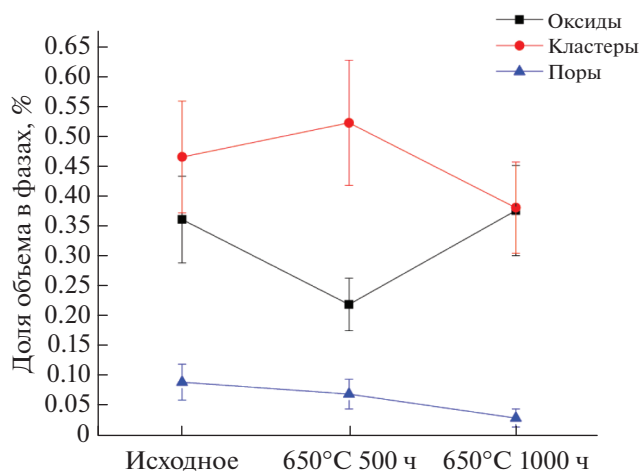


Рис. 18. Изменение доли объема оксидов, кластеров и пор в зависимости от времени термического старения при 650°C.

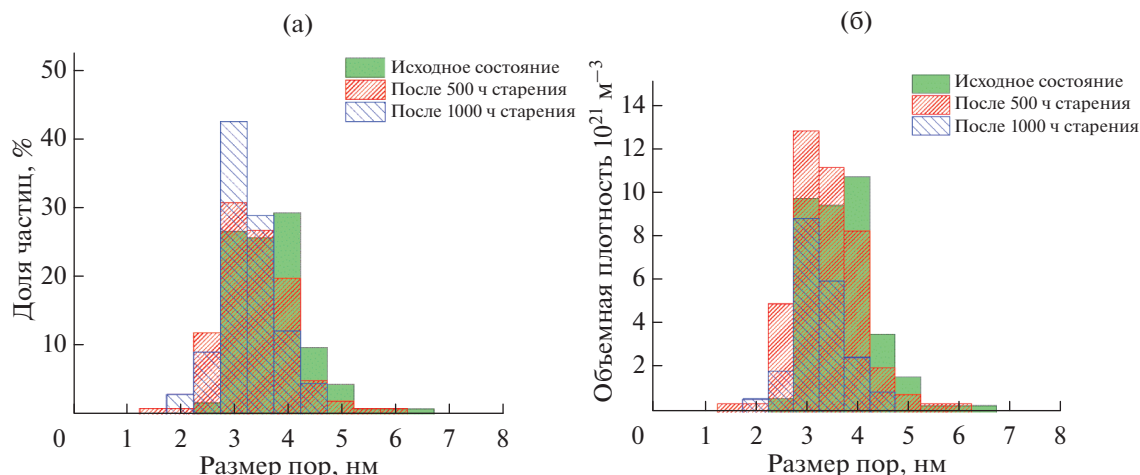


Рис. 19. Распределение пор по размеру в стали 13.5Cr–Fe₃Y ODS в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч, нормированное (а) на 100% и (б) на объемную плотность.

шего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1352). Томографический атомно-зондовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”.

Авторы благодарят доктора П. Владимирова из Института технологий Карлсруэ (Германия) за предоставленные образцы ДУО сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. 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., Schaublin R., Diegele E., Filacchioni G., Rensman J.W., Schaaf B. v. d., Lucon E., Dietz W. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts // *Fusion Eng. Des.* 2005. V. 75–79. P. 989–996.
2. Yvon P., Carré F. Structural materials challenges for advanced reactor systems // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 385. № 2. P. 217–222.
3. Zinkle S.J., Ghoniem N.M. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials // *Fusion Eng. Des.* 2000. V. 51–52. P. 55–71.
4. Ukai S., Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 307–311. P. 749–757.
5. Chen T., Gigax J.G., Price L., Chen D., Ukai S., Aydoğan E., Maloy S.A., Garner F.A., Shao L. Temperature dependent dispersoid stability in ion-irradiated ferritic-martensitic dual-phase oxide-dispersion-strengthened alloy: Coherent interfaces vs. incoherent interfaces // *Acta Mater.* 2016. V. 116. P. 29–42.
6. Certain A., Kuchibhatla S., Shutthanandan V., Hoelzer D.T., Allen T.R. Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 434 (1–3). P. 311–321.
7. Yamashita S., Akasaka N., Ukai S., Ohnuki S. Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 367–370. P. 202–207.
8. Brodrick J., Hepburn D.J., Ackland G.J. Mechanism for radiation damage resistance in yttrium oxide dispersion strengthened steels // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 445 (1–3). P. 291–297.
9. Sakasegawa H., Chaffron L., Legendre F., Brocq M., Boulanger L., Poissonnet S., De Carlan Y., Bechade J., Cozzika T., Malaplate J. Evaluation of threshold stress of the MA957 ODS ferritic alloy // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 386–388. P. 511–514.
10. Malaplate J., Mompiau F., Béchade J.-L., Van Den Bergh T., Ratti M. Creep behavior of ODS materials: A study of dislocations/precipitates interactions // *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 417 (1–3). P. 205–208.
11. Ohtsuka S., Kaito T., Kim S., Inoue M., Asayama T., Ohnuma M., Suzuki J. Effect of Nano-Size Oxide Particle Dispersion and δ -Ferrite Proportion on Creep Strength of 9Cr-ODS Steel // *Mater. Trans.* 2009. V. 50 (7). P. 1778–1784.
12. Cayron C., Rath E., Chu I., Launois S. Microstructural evolution of Y₂O₃ and MgAl₂O₄ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 335 (1). P. 83–102.
13. Li Y., Nagasaka T., Muroga T., Kimura A., Ukai S. High-temperature mechanical properties and microstructure of 9Cr oxide dispersion strengthened steel compared with RAFMs // *Fusion Eng. Des.* 2011. V. 86 (9–11). P. 2495–2499.
14. Beatty T.G., Millan P.P. Progress in the Utilization of an Oxide-Dispersion-Strengthened Alloy for Small Engine Turbine Blades. // *SAE Trans.* 1984. V. 93. PP. 333–341. <http://www.jstor.org/stable/44467148>.
15. Klueh R.L., Shingledecker J.P., Swindeman R.W., Hoelzer D.T. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 341 (2–3). P. 103–114.
16. Hoffmann J., Rieth M., Lindau R., Klimenkov M., Möslang A., Sandim H.R.Z. Investigation on different oxides as candidates for nano-sized ODS particles in

- reduced-activation ferritic (RAF) steels // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 442 (1–3). P. 444–448.
17. Lindau R., Möslang A., Schirra M., Schlossmacher P., Klimenkov M. Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS-steel // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 307–311. P. 769–772.
 18. Alinger M.J., Odette G.R., Hoelzer D.T. On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostuctured ferritic alloys // *Acta Mater.* 2009. V. 57 (2). P. 392–406.
 19. Klimiankou M., Lindau R., Möslang A. Direct correlation between morphology of (Fe, Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 367–370. P. 173–178.
 20. Kardellass S., Servant C., Selhaoui N., Iddaoudi A., Amar M.A., Bouirden L. A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 583. P. 598–606.
 21. Oksiuta Z., Lewandowska M., Unifantowicz P., Baluc N., Kurzydowski K.J. Influence of Y₂O₃ and Fe₂Y additions on the formation of nano-scale oxide particles and the mechanical properties of an ODS RAF steel // *Fusion Eng. Des.* 2011. V. 86 (9–11). P. 2417–2420.
 22. Hull D., Bacon D.J. Movement of Dislocations. Introduction to Dislocations. 2011. Amsterdam: Elsevier. P. 43–62.
 23. Oksiuta Z., Ozieblo A., Perkowski K., Osuchowski M., Lewandowska M. Influence of HIP pressure on tensile properties of a 14Cr ODS ferritic steel // *Fusion Eng. Des.* 2014. V. 89 (2). P. 137–141.
 24. Chen Y.L., Jones A.R., Miller U. Origin of porosity in oxide-dispersion-strengthened alloys produced by mechanical alloying // *Metall. Mater. Trans. A.* 2002. V. 33 (8). P. 2713–2718.
 25. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутлов А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е. Прототип атомного зонда с лазерным испарением // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 3. С. 129–134. [Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Raznitsyn O.A., Kirillov S.E. An atom probe tomography prototype with laser evaporation // *Instrum. Exp. Tech.* 2017. V. 60 (3). P. 428–433.]
 26. Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутлов А.С., Рогожкин С.В., Алеев А.А. Оптимизация параметров анализа материалов методами атомно-зондовой томографии с лазерным испарением атомов // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14 (1). С. 33–39. [Raznitsyn O.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Rogozhkin S.V., Aleev A.A. Optimization of Material Analysis Conditions for Laser-Assisted Atom Probe Tomography Characterization // *J. Anal. Chem.* 2017. V. 72 (14). P. 1404–1410.]
 27. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутлов А.С. Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных “КВАНТМ-3D” V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876, пер. 20.09.2018.
 28. Oono N.H., Ukai S., Tominaga K., Ebisawa N., Tomura K. Precipitation of various oxides in ODS ferritic steels // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54 (11). P. 8786–8799.
 29. Svoboda J., Horník V., Stratil L., Hadraba H., Mašek B., Khalaj O., Jirková H. Microstructure Evolution in ODS Alloys with a High-Volume Fraction of Nano Oxides // *Metals.* 2018. V. 8 (12). P. 1079.
 30. Рогожкин С.В., Клауз А.В., Халыгина А.А., Богачев А.А., Разницын О.А., Никитин А.А., Лукьянчук А.А., Шутлов А.С., Залужный А.Г. Исследование влияния термического старения на наноструктуру дисперсно-упрочненных оксидами сталей методами атомно-зондовой томографии // Физика металлов и металловедение. 2025. Т. 126 (1). С. 58–68.
 31. Landron C., Maire E., Bouaziz O., Adrien J., Lecarme L., Bareggi A. Validation of void growth models using X-ray microtomography characterization of damage in dual phase steels // *Acta Mater.* 2011. V. 59 (20). P. 7564–7573.
 32. Ahmadi M.R., Sonderegger B., Yadav S.D., Poletti M.C. Modelling and simulation of diffusion driven pore formation in martensitic steels during creep // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. V. 712. P. 466–477.
 33. Brager H.R. The effects of cold working and pre-irradiation heat treatment on void formation in neutron-irradiated type 316 stainless steel // *J. Nucl. Mater.* 1975. V. 57 (1). P. 103–118.
 34. Rogozhkin S.V., Klauz A.V., Gorshkova Yu.E., Bokuchava G.D., Khomich A.A., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Zaluzhny A.G. Study of the effect of thermal aging on the nanostructure of oxide dispersion-strengthened steels by small-angle X-ray scattering // *J. Surf. Invest.: Xray, Synchrotron Neutron Tech.* 2024. V. 18 (6). P. 1401–1409.

Nanostructure of Oxide Dispersion-Strengthened Steel Mechanically Alloyed with Intermetallic Fe₃Y

S. V. Rogozhkin^{1, 2, **}, A. V. Klauz^{1, 2}, A. A. Nikitin^{1, 2}, A. A. Khalyavina^{1, 2}, O. A. Raznitsyn^{1, 2}, A. A. Bogachev^{1, 2}, N. A. Iskandarov^{1, 2}, and A. G. Zaluzhny^{1, 2}

¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

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

**e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Received October 14, 2024; revised October 15, 2024; accepted October 16, 2024

Abstract—In this work, the nanostructure of oxide dispersion-strengthened steel 13.5Cr–Fe₃Y ODS, obtained by mechanical alloying of oxidized matrix steel powder and Fe₃Y intermetallic powder. In addition to

the initial state, the effect of thermal aging on the nanostructure of this steel at 650°C for 500 and 1000 h was investigated. In the studied states of 13.5Cr–Fe₃Y ODS steel, transmission electron microscopy (TEM) has detected nanoscale oxides (~10–12 nm) with a number density of $\sim 4\text{--}7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, pores (~3.0–3.6 nm and $\sim 2\text{--}4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$), as well as the dislocations $\sim 2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. According to the energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis, oxide particles are mainly enriched in Y and O, and the detected pores contain up to 3 at. % Ar. Atom probe tomography (APT) revealed the presence of clusters (~3–5 nm and $\sim 8\text{--}30 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$). The detected clusters also contain Ar within 0.1 at. %. Comparison of the data on the initial state and states after thermal aging revealed an increase in the number density of oxides and a decrease in their size with an increase in the thermal aging time, while the volume of the oxide phase at 1000 h remains the same relative to the initial state in the error limits. Comparison of APT data showed an increase in the volume of clusters during aging up to 500 h and a decrease in the volume at 1000 h. An increase in the number of oxides during thermal aging up to 1000 h correlates with a decrease in the volume of clusters in the same state. There is a significant (~2 times) decrease in pore volume during thermal aging. The density of dislocations increases to $\sim 5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ when reaching 1000 h of aging.

Keywords: oxide, cluster, oxide dispersion-strengthened steel, thermal aging, transmission electron microscopy, atom probe tomography