

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO- TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Małgorzata Frelek-Kozak

**Wpływ zawartości chromu oraz metody konsolidacji na strukturę,
właściwości mechaniczne oraz odporność radiacyjną stali
typu ODS**

Promotor

dr hab. inż. Łukasz Kurpaska, prof. NCBJ

WARSZAWA 2022

*Panu dr. hab. inż., prof. NCBJ **Łukaszowi Kurpasce**
za ogromne wsparcie merytoryczne oraz bezcenne sugestie,
za niezwykłą cierpliwość i okazane zaufanie,
za przyjazną atmosferę, zrozumienie i wsparcie*
dziękuję

*Mojej córce **Laurze***

Streszczenie

Ze względu na swoje niezwykle właściwości stale ferrytyczne wzmocnione dyspersyjnie tlenkami trudnotopliwymi typu ODS RAF (z ang. *Oxide Dispersion Strengthened Reduced Activation Ferritic*) są przewidziane do pracy w konstrukcjach reaktorów jądrowych IV generacji. Możliwość ich eksploatacji w instalacjach jądrowych jest efektem kilku czynników – przede wszystkim obecności wzmocniających tlenków trudnotopliwych oraz odpowiedniego stopowania chromem. Jednym z ograniczeń stali typu ODS jest złożony proces produkcyjny, który uwzględnia procesy mechanicznej syntezy i konsolidacji proszków. Istnieje wiele metod konsolidacji (np. *Spark Plasma Sintering* - SPS, *Hot Isostatic Pressing* – HIP czy *Hot Extrusion* - HE). Każda z tych metod charakteryzuje się typową dla siebie kinetyką towarzyszących jej procesów.

W niniejszej pracy skupiono się na zbadaniu wpływu zawartości chromu oraz rodzaju procesu konsolidacji na strukturę i wybrane właściwości mechaniczne stali typu ODS RAF. Wytworzono cztery materiały badawcze z różną zawartością chromu (9-12%) stosując dwie różne techniki konsolidacji (SPS oraz HIP). Wpływ techniki wytwarzania na właściwości materiału określono na podstawie badań stali z zawartością 12% Cr, wytworzonych za pomocą obu metod. W tej części pracy do badań włączono również stal 12% Cr konsolidowaną techniką HE. Próbkę materiałów badawczych poddano implantacji jonowej w celu zasymulowania oddziaływania środowiska radiacyjnego. Charakteryzacja struktury materiałów przeprowadzona została za pomocą badań dyfrakcji rentgenowskiej XRD, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz nisko-kąowego rozpraszania neutronów (SANS). Właściwości mechaniczne stali ODS zostały wyznaczone za pomocą techniki nanoindentacji, mikrotwardości oraz testów typu small punch - SPT.

Analiza uzyskanych wyników wykazała silną korelację pomiędzy zawartością Cr oraz techniką konsolidacji na właściwości strukturalne i mechaniczne materiałów. Stwierdzono, że dodatek 12% Cr zapewnia najbardziej optymalne parametry materiału. Zarówno zwiększenie, jak i zmniejszenie zawartości Cr prowadzi do pogorszenia parametrów mechanicznych na skutek zmian strukturalnych. Dodatkowo, udowodniono, że proces konsolidacji wpływa na główne cechy strukturalne materiału. Głównym czynnikiem wpływającym na odporność radiacyjną materiału jest czas procesu, który determinuje procesy dyfuzji i anihilacji defektów.

Słowa kluczowe: stale ODS; promieniowanie jonizujące; właściwości mechaniczne; metody konsolidacji

Abstract

The Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Reduced Activation Ferritic (RAF) steels are one of the most promising candidates for IV generation of nuclear reactors. The ability to its' exploitation in nuclear installations is related to several factors – the most important are: (i) presence in the structure of strengthening refractory oxides and (ii) appropriate alloying by Cr. One of the main ODS drawbacks is a complicated manufacturing process that includes processes of mechanical alloying (MA) and powder consolidation processes. Numerous manufacturing processes (such as Spark Plasma Sintering - SPS, Hot Isostatic Pressing – HIP and Hot Extrusion - HE) characterized by specific parameters and process kinetics exist.

This work focuses on the influence of Cr content and the type of consolidation process on structural and selected mechanical properties of ODS RAF steels. The conducted research program includes manufacturing four ODS RAF steel plates with different Cr contents (9-18%Cr). This task was realized by implementing two different methods of consolidation (SPS and HIP). The impact of the consolidation process on the properties of the materials was obtained by studying 12% Cr ODS steel manufactured using the abovementioned techniques. Also, the HE process was used to consolidate 12% Cr ODS samples. The second goal of this work was to understand material's behavior under a simulated radioactive environment. This was accomplished by conducting ion irradiation. In the frame of the presented work, several structural and mechanical tests were conducted. Mechanical properties were determined by nanoindentation, micro-hardness, and small punch tests SPT. Structural characterization has been realized using GIXRD analysis, scanning electron microscopy SEM with electron backscattered diffraction EBSD method, transmission electron microscopy TEM observations, and small-angle neutron scattering SANS analysis.

Obtained results revealed a strong correlation between Cr content and the consolidation process on the structure and mechanical behavior of the materials. It was found that the addition of 12% Cr provides the highest mechanical properties of ODS. Lowering and increasing the Cr content leads to mechanical properties' deterioration, which was related to structural changes. Also, it has been proved that the consolidation process strongly influences the structure of the ODS steel. The crucial parameter of consolidation that determines the radiation resistance is the time of consolidation. This time limits the diffusion and annihilation of defects that act as defect sinks for radiation damage.

Keywords: ODS; ion irradiation; mechanical properties; consolidation techniques

Spis treści

I. Wstęp	1
II. Analiza aktualnego stanu wiedzy	7
A. Oddziaływanie promieniowania z metalami – podstawy teoretyczne oraz konsekwencje tego oddziaływania	7
1. Rodzaje defektów strukturalnych	13
2. Skutki oddziaływania promieniowania jonizującego z metalami	16
B. Wyzwania w doborze materiałów konstrukcyjnych do instalacji jądrowych – podstawy i historia projektowania stali typu ODS	26
1. Dobór odpowiedniego składu osnowy stali ODS	28
2. Dobór odpowiedniego tlenku wzmacniającego	31
3. Stale ODS – charakterystyka strukturalna a mechanizmy umocnienia	34
4. Odporność radiacyjna stali ODS	38
5. Rodzaje stali ODS	49
C. Metody wytwarzania stali ODS	55
1. Mechaniczna synteza – podstawy procesu	55
2. Metody konsolidacji	59
III. Hipoteza badawcza	65
IV. Opis metod badawczych	66
A. Metody wytwarzania	66
1. Mechaniczna synteza	66
2. Metody konsolidacji proszków	67
B. Badania strukturalne	70
1. Pomiar gęstości	70
2. Mikroskopia skaningowa SEM/EBSD	70
3. Mikroskopia transmisyjna TEM	71

4.	Nisko-kątowa dyfrakcja rentgenowska GIXRD	71
5.	Nisko-kątowe rozpraszanie neutronowe SANS	72
C.	Badania mechaniczne	73
1.	Nanoindentacja NI.....	73
2.	Small Punch Test SPT	75
3.	Mirotwardość Vickersa	77
D.	Defektowanie struktury.....	78
1.	Implantacja jonów Ar^+	78
2.	Implantacja Fe^+/He^+	79
V.	Wyniki eksperymentalne.....	82
A.	Badania strukturalne	82
1.	Pomiar gęstości	82
2.	Mikroskopia skaningowa SEM/EBSD.....	83
3.	Mikroskopia transmisyjna TEM.....	90
4.	Nisko-kątowa dyfrakcja rentgenowska GIXRD	93
5.	Nisko-kątowe rozpraszanie neutronowe SANS	101
B.	Badania mechaniczne	104
1.	Nanoindentacja NI.....	104
2.	Small Punch Test SPT	117
3.	Mirotwardość Vickersa	121
VI.	Analiza i dyskusja	123
VII.	Podsumowanie i wnioski.....	128
VIII.	Perspektywy dalszej pracy	132
Literatura		134
Lista publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej.....		151

Publikacje nie wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej	152
Lista wystąpień konferencyjnych.....	154
Lista realizowanych projektów związanych z tematem rozprawy doktorskiej.....	156

Spis rysunków

Rysunek 1. Emisja gazów cieplarnianych w 2017 r. (A) na świecie wg substancji oraz (B) w Unii Europejskiej wg sektora [1]	2
Rysunek 2. Rozkład wieku obecnie pracujących reaktorów jądrowych na świecie - stan na 31.12.2020 [4]	3
Rysunek 3. Temperaturowy zakres pracy stali konstrukcyjnych dedykowanych kolejnym generacjom instalacji wysokotemperaturowych (ogólnych – również instalacji niejądrowych) na przestrzeni ostatnich 80 lat [5]	4
Rysunek 4. Wizualizacja podstawowych efektów strukturalnych oddziaływania promieniowania jonizującego z materią. Niebieska linia pośrodku symbolizuje płaszczyznę krystalograficzną. (A) Primary Knock-out Atom (PKA) (B) efekt kaskadowy [8]	9
Rysunek 5. Krystalograficzna komórka elementarna oraz efekt "dzielenia" pozycji węzłowej przez atomy własne SIA (A) w komórce typu BCC oraz (B) w komórce typu FCC [7]	14
Rysunek 6. Preferencyjny kierunek ułożenia atomów SIA w komórce elementarnej typu BCC [7]	14
Rysunek 7. Spadek plastyczności oraz wzrost wytrzymałości różnych materiałów poddanych defektowaniu radiacyjnemu do poziomu 3 dpa zaobserwowany na krzywych naprężenie – odkształcenie zarejestrowanych w trakcie rozciągania w temperaturze 250°C dla: (A) stal 316L [19] oraz (B) stop stali martenzytycznej 8-9%Cr (stop o oznaczeniu F28H) [20]	17
Rysunek 8. Zmiana kruchości w funkcji temperatury zmierzona dla różnych rodzajów stali zdefektowanych do poziomu 3 dpa [19]	17
Rysunek 9. Wpływ stopnia zdefektowania na odporność na rozciąganie dla stali typu A533B [22]	18
Rysunek 10. Tunele dyslokacyjne w stali typu A533B zdefektowanej do poziomu 0,89dpa oraz odkształconej do wartości 0,2%. Widoczne klastry defektów strukturalnych (czarne kropki) [22]	19
Rysunek 11. Zmiana wartości udarności stali typu RAFM: Eurofer, OPTIFER i F82H oraz konwencjonalnej stali 9%Cr spowodowana oddziaływaniem promieniowania neutronowego do poziomu około 15 dpa w temperaturze 300–330°C (IRR) oraz	

w stanie wyjściowym (REF) w funkcji temperatury przeprowadzonego badania [25].....	20
Rysunek 12. Profil rozkładu pierwiastków chemicznych przez granicę ziarna stali austenitycznej poddanej defektowaniu do poziomu kilku dpa w 300°C [26].....	21
Rysunek 13. Układ równowagi żelazo – chrom [42]	30
Rysunek 14. Schemat procesu mechanicznej syntezy: a) kruszenie materiału wyjściowego, b) tworzenie się struktur warstwowych, lokalne zgrzewanie materiałów oraz kruszenie powstałych cząstek, c) rozdrabnianie cząstek proszku stopowego oraz tworzenie się nanostruktur [48].....	33
Rysunek 15. Tworzenie się pętli dyslokacyjnych - efekt Orowana. Pozycje (a) – (e) przedstawiają kolejne etapy procesu [59]	35
Rysunek 16. Mechanizm przecinania cząstki przez przemieszczającą się dyslokację [59].....	36
Rysunek 17. Wzrost granicy plastyczności materiałów typu RAFM (Eurofer 97), tradycyjnej stali 9Cr1Mo oraz stali ODS (MA957) w funkcji dpa w temperaturze 300–330°C [25].....	40
Rysunek 18. Porównanie parametrów mechanicznych stali z dodatkiem (ODS Eurofer) oraz bez tlenków (Eurofer). Stal typu ODS defektowania w zakresie temperatury 300-550°C [69].....	41
Rysunek 19. Zależność poziomu pęcznienia stali typu ODS MA957 oraz dwóch stali ferrytyczno – martenzytycznych w funkcji stopnia zdefektowania [77]	44
Rysunek 20. Maksymalne odkształcenie obwodowe różnych gatunków stali austenitycznej oraz stali typu F/M w funkcji zdefektowania w przedziale temperatury 400-500°C [36]	51
Rysunek 21. Zależność (A) wielkości ziarna oraz (B) odkształceń na poziomie atomowym cząstek czystego żelaza od czasu mielenia dla różnych rodzajów młynków (Spex oraz MM2 – młynki wibracyjne, Fritsch – planetarny, Misuni – młyn typu shaker) [111].....	56
Rysunek 22. Wpływ stosunku masy kul do masy proszku na wielkość cząsteczek proszku [49]	57
Rysunek 23. Zależność wielkości cząstki proszku od czasu mielenia [49]	58
Rysunek 24. Kolejne etapy procesu spiekania [121]	62
Rysunek 25. Schemat pobierania próbek z materiałów badawczych wytworzonych różnymi metodami (A) SPS, (B) HIP oraz (C) HE	68
Rysunek 26. Schemat pomiarów strukturalnych metodą GIXRD	72

Rysunek 27. Schemat pomiarów wykonywanych metodą SANS (A) podstawa idei pomiarów SANS oraz (B) układ badawczy do pomiarów SANS w reaktorze MARIA w Narodowym Centrum Badań Jądrowych (aktualnie zdemontowany)	73
Rysunek 28. Badania metodą typu Small Punch Test (A) schemat układu pomiarowego (B) przykładowa krzywa odkształcenie – przemieszczenie wraz z zaznaczonymi strefami odkształcenia materiału.....	75
Rysunek 29. Rozkład zdefektowania warstwy wierzchniej stali ODS poddanej implantacji jonami Ar^+ o energii 160keV i fluencji 1×10^{16} jonów/ cm^2 (na podstawie symulacji SRIM [141]).....	79
Rysunek 30. Rozkład zdefektowania materiału ODS-HE uzyskany za pomocą implantacji jonami Fe^+ (150keV, fluencja 1×10^{16} jonów/ cm^2) i jonami He^+ (30keV, pochylenie 75° , fluencja 1×10^{16} jonów/ cm^2). Wynik otrzymany na podstawie obliczeń SRIM [141].....	81
Rysunek 31. Gęstość stali ODS wytworzonych za pomocą metody SPS i HIP. Linia niebieską zaznaczono gęstość teoretyczną żelaza $7,87\text{g}/\text{cm}^3$ [142], oznaczającą materiał o referencyjnej gęstości.....	82
Rysunek 32. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 9%Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	83
Rysunek 33. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 12% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	84
Rysunek 34. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 14% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	84

Rysunek 35. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 18% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	85
Rysunek 36. Mikrostruktura stali ODS-HE o zawartości 12% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	86
Rysunek 37. Mikrostruktura stali ODS o zawartości 12%Cr wytworzonych różnymi metodami konsolidacji (SPS, HIP oraz HE). Obrazy zostały przygotowane w trybie detekcji elektronów wtórnych (SE)	87
Rysunek 38. Mikrostruktura stali ODS o zawartości 12%Cr wytworzonych trzema różnymi metodami konsolidacji (SPS, HIP oraz HE). Żółte strzałki wskazują przykładowe cząstki wzmacniające w środku ziarna, natomiast czerwone – na granicy ziarna. Obrazy zostały przygotowane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	87
Rysunek 39. Mapa EBSD materiałów ODS wytworzonych różnymi metodami badawczymi: (A) SPS, (B) HIP oraz (C) HE	88
Rysunek 40. Obrazy TEM wykonane na próbkach ODS-HIP z różną zawartością Cr: A) 9%Cr, B) 12%Cr, C) 14%Cr oraz D) 18%Cr.....	91
Rysunek 41. Obrazy TEM wykonane na próbkach ODS-SPS z różną zawartością Cr: A) 9%Cr, B) 12%Cr, C) 14%Cr oraz D) 18%Cr.....	92
Rysunek 42. Obrazy TEM wykonane dla próbek ODS-SPS z zawartością (A) oraz (B) 14% Cr (C) oraz (D) 18% Cr.....	92
Rysunek 43. Widma GIXRD otrzymane dla stali ODS o zawartości Cr w zakresie 9-18%. Czerwonym prostokątem zaznaczono obszar powiększony w prawym górnym rogu, odpowiadający refleksowi związanemu z płaszczyzną (200). Kolorowymi strzałkami zaznaczono tendencję zmian przesunięć refleksów związaną ze stopniem stopowania materiału.....	95

Rysunek 44. Widma GIXRD otrzymane dla stali ODS o zawartości Cr w zakresie 9-18%, poddanych implantacji jonowej Ar^+ z energią 160keV i fluencją 1×10^{16} jonów/cm ² . Powiększenia zaznaczonych stref X, Y oraz Z zaprezentowano na rysunku 45.....	97
Rysunek 45. Przesunięcia pików charakterystycznych na skutek implantacji jonowej dla stali ODS o zawartości Cr: (A-C) 9% oraz (D-F) 18% (powiększenia stref X, Y oraz Z na rysunku 44)	98
Rysunek 46. Widma GIXRD zarejestrowane dla stali 12%Cr wytworzonej metodą ekstruzji na gorąco, poddanej implantacji jonami He^+ , Fe^+ oraz He^+ i Fe^+ . Czarnymi przerywanymi liniami zaznaczono tendencję zmian przesunięć refleksów charakterystycznych.....	101
Rysunek 47. Wyniki analizy SANS otrzymane dla stali ODS o różnej zawartości Cr (A) 9% (B)12% (C) 14% oraz (D) 18%.....	103
Rysunek 48. Parametry mechaniczne (A) twardość oraz (B) moduł Younga stali ODS z różną zawartością chromu oraz wytworzonych różnymi technikami konsolidacji	104
Rysunek 49. Właściwości nanomechaniczne stali ODS-SPS z różną zawartością Cr w funkcji fluencji jonów Ar^+ (A) twardość oraz (B) moduł Younga.....	108
Rysunek 50. Zmiana twardości na skutek wzrastającej fluencji zaimplantowanych jonów Ar^+ dla stali ODS - SPS w funkcji zawartości Cr.....	108
Rysunek 51. Właściwości nanomechaniczne stali ODS-HIP z różną zawartością Cr w funkcji fluencji jonów Ar^+ . Zmierzone parametry mechaniczne: (A) twardość oraz (B) moduł Younga.....	110
Rysunek 52. Zmiana twardości na skutek wzrastającej fluencji zaimplantowanych jonów Ar^+ dla stali ODS - HIP z różną zawartością Cr.....	111
Rysunek 53. Parametry nanomechaniczne stali 12Cr ODS-HE w funkcji fluencji jonów Fe^+ oraz He^+ , (A) twardość oraz (B) moduł Younga	112
Rysunek 54. Zmiana twardości na skutek oddziaływania jonów He^+ , Fe^+ lub He^+ i Fe^+ na stal ODS-HE	113
Rysunek 55. Parametry nanomechaniczne (A) twardość oraz (B) moduł Younga w funkcji fluencji jonów Ar^+ dla stali 12%Cr ODS konsolidowanej różnymi metodami	114
Rysunek 56. Zmiana twardości stali 12%Cr ODS wytworzonej różnymi metodami konsolidacji	114
Rysunek 57. Krzywe naprężenie - przemieszczenie uzyskane w próbie SPT dla stali ODS-HIP z różną zawartością Cr.....	117

Rysunek 58. Krzywe napężenie - przemieszczenie uzyskane w próbie SPT dla stali ODS z różną zawartości Cr, wytworzonych z zastosowaniem SPS	118
Rysunek 59. Wykresy siła - przemieszczenie uzyskane w próbie SPT dla stali ODS 12% Cr konsolidowanych różnymi metodami	119
Rysunek 60. Parametr YM wyznaczony na podstawie testu SPT w funkcji zawartości Cr stali ODS konsolidowanych różnymi metodami	120
Rysunek 61. Mikrotwardość HV0,1 stali ODS z różną zawartości Cr, wytworzonych z zastosowaniem 3 różnych metod konsolidacji	122
Rysunek 62. Twardość wyznaczona za pomocą metody nanoindentacji (NI) oraz mikrotwardości Vickersa (HV 0,1) wyznaczone dla stali (A) wytworzonych różnymi technikami konsolidacji oraz (B) dla stali o różnej zawartości Cr wytworzoną techniką SPS (dla porównania zamieszczono również wyniki uzyskane dla materiału ODS-HE).....	127
Rysunek 63. Moduł Younga wyznaczony metodą nanoindentacji (NI) oraz Small Punch Test (SPT) w zależności od metody konsolidacji materiału	127

Spis tabel

Tabela 1. Skład chemiczny otrzymanych stali typu ODS RAF	67
Tabela 2. Skład chemiczny stali typu ODS wytworzonej w ramach projektu GETMAT [132]	67
Tabela 3. Kampanie implantacji jonowej He^+/Fe^+ przeprowadzonej na próbkach konsolidowanych metodą HE	80
Tabela 4. Wielkość ziarna materiałów ODS wytworzonych trzema różnymi metodami konsolidacji.....	90
Tabela 5. Wartość współczynnika α dla zależności $J(Q)$ dla stali z różną zawartością Cr....	102
Tabela 6. Efekt składu chemicznego i objętości atomowej cząstek na rozpraszanie neutronów na momentach magnetycznych i na jądrach atomowych [164]	103

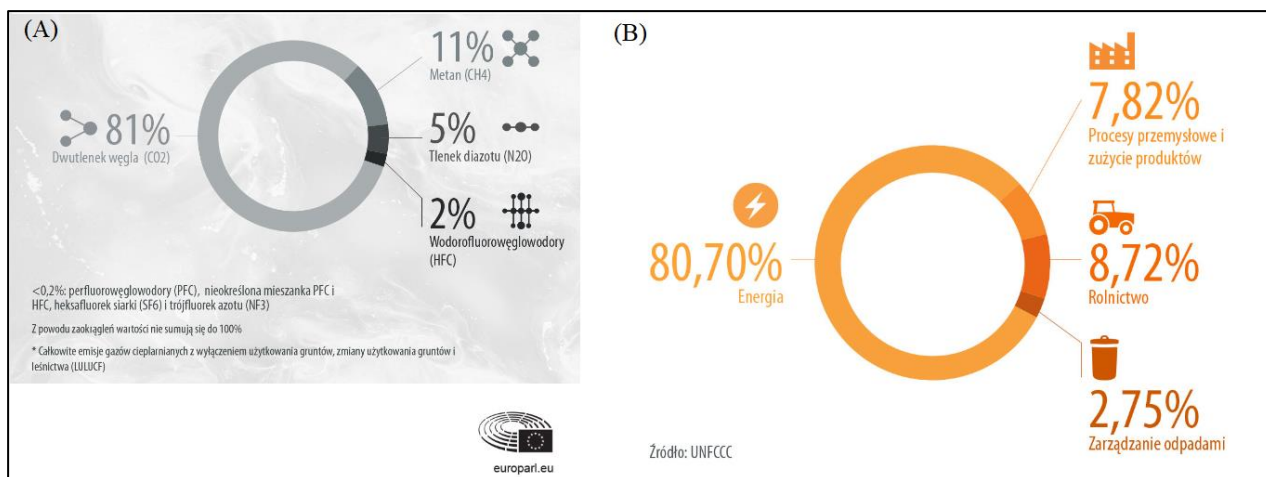
Spis skrótów i oznaczeń

OZE	-	Odnawialne Źródła Energii
ODS	-	dyspersyjne umocnienie tlenkami, z ang. Oxide Dispersion Strengthening
RA	-	obniżona aktywacja, z ang. Reduced Activation
RAF	-	ferrytyczne o zredukowanej aktywacji, z ang. Reduced Activation Ferritic
RAFM	-	ferrytyczno – martenzytyczne o zredukowanej aktywacji, z ang. Reduced Activation Ferritic - Martensitic
FP	-	pary Fenkla, z ang. Frenkel Pair
PKA	-	z ang. Primary Knock-on Atom
$\phi(E_i)$	-	strumień neutronów w funkcji energii E_i
$\sigma_D(E_i)$	-	przekrój czynny atomu sieciowego zależny od energii E_i
E_d	-	energia progowa, z ang. threshold displacement energy
dpa	-	jednostka zdefektowania, z ang. displacement per atom
model KP	-	model Kinchin i Pease
SIA	-	atomy własne międzywęzłowe, z ang. Self-Interstitials Atoms
FCC	-	komórka elementarna ściennie centrowana, z ang. Face Centered Cubic
BCC	-	komórka elementarna przestrzennie centrowana, z ang. Body Centered Cubic
DBTT	-	temperatura przejścia w stan kruchy, z ang. Ductile-To-Brittle Transition Temperature
RIS	-	radiacyjna segregacja składników, z ang. Radiation Induced Segregation
PWR	-	reaktor jądrowy wodny ciśnieniowy, z ang. Pressurized Water Reactors
BWR	-	reaktor jądrowy wodny wrzący, z ang. Boiling Water Reactors
IASCC	-	radiacyjne pękanie korozyjno - naprężeniowe, z ang. Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking
MA	-	mechaniczna synteza, z ang. Mechanical Alloying
BPR lub CR	-	stosunek masy kul do masy proszku, z ang. Ball-to-Powder Ratio lub Charge Ratio
SPS	-	iskrowe spiekanie plazmowe z ang. Spark Plasma Sintering
PECS	-	pulsowe spiekanie prądem elektrycznym, z ang. Pulsed Electric Current

		Sintering
FAST	-	spiekaniem z wykorzystaniem pola, z ang. Field Assisted Sintering Technique
HIP	-	prasowanie izostatyczne na gorąco, z ang. Hot Isostatic Pressing
HE	-	ekstruzja na gorąco, z ang. Hot Extrusion
SPT	-	z ang. Small Punch Testing
NI	-	nanoindentacja
SEM	-	skaningowa mikroskopia elektronowa, z ang. Scanning Electron Microscopy
TEM	-	transmisyjna mikroskopia elektronowa, z ang. Transmission Electron Microscopy
EBSD	-	dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych, z ang. Electron Backscatter Diffraction
SANS	-	nisko-kątowe rozpraszanie neutronowe, z ang. Small-Angle Neutron Scattering
GIXRD	-	nisko-kątowa dyfrakcja rentgenowska, z ang. Grazing Incidence X-Ray Diffraction
T_m	-	temperatura topnienia
YS	-	granica plastyczności, z ang. Yield Strength
R_m	-	wytrzymałość na rozciąganie
UTS	-	wytrzymałość na rozciąganie, z ang. Ultimate Tensile Strength
NFAs	-	nanostrukturalne stopy ferrytyczne, z ang. Nanostructured Ferritic Alloys
ODS-HE	-	stale typu ODS wytworzone metodą ekstruzji na gorące (HE)
ODS-HIP	-	stale typu ODS wytworzone metodą izostatycznego prasowania na gorąco (HIP)
ODS-SPS	-	stale typu ODS wytworzone metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS)

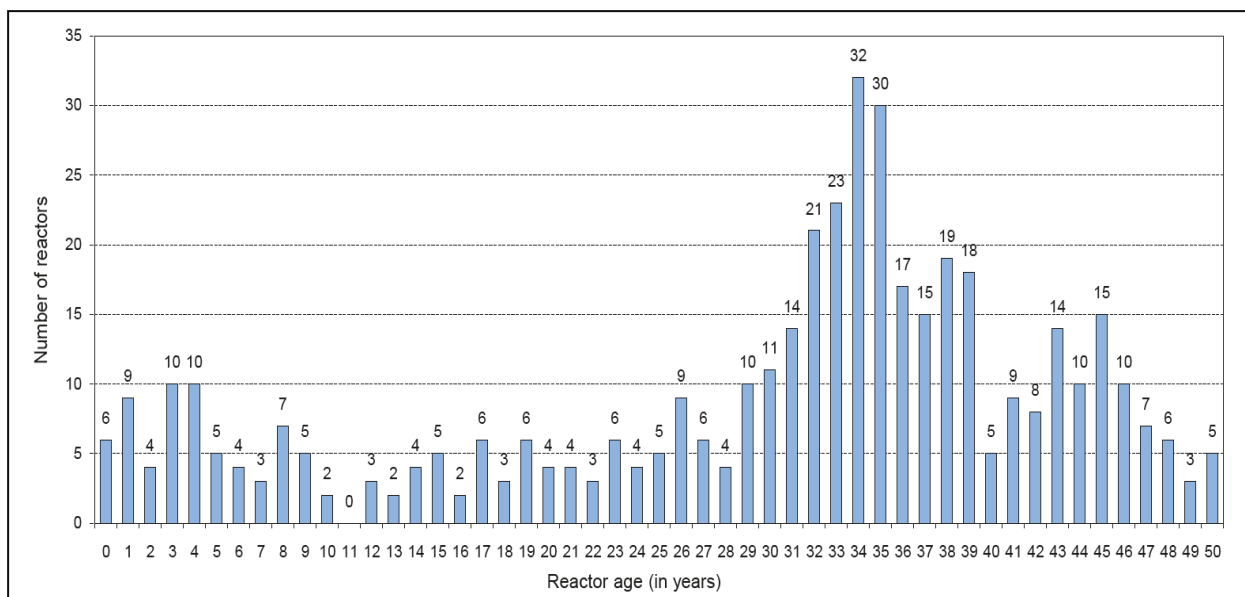
I. Wstęp

Obserwowane w ostatnich dekadach nasilenie skutków efektu cieplarnianego oraz wzrastająca liczba ekstremalnych zjawisk atmosferycznych (powodzie, pożary, tornada czy susze) powodują konieczność wdrożenia zmian w sektorze energetycznym i różnych obszarach gospodarki, w szczególności w przemyśle ciężkim, samochodowym i chemicznym. Są to gałęzie gospodarki odpowiedzialne za największe emisje gazów cieplarnianych takich jak CO₂, SO₂, N₂O, CH₄ (rysunek 1) [1]. W szczególności emisja dwutlenku węgla – głównego gazu cieplarnianego – przyspieszyła w ostatnich latach. Spowodowane jest to głównie wykorzystaniem węgla, ropy i gazu w różnych procesach przemysłowych oraz do wytwarzania energii elektrycznej. Spalanie węgla zaspokaja aktualnie około 38% zapotrzebowania na energię elektryczną na świecie [2]. Z tego powodu węgiel znajduje się w centrum międzynarodowej debaty na temat wytwarzania energii i polityki klimatycznej. W coraz większej liczbie krajów wyeliminowanie węgla z gałęzi produkcji energii elektrycznej lub ciepła jest kluczowym celem polityki klimatycznej. Jednocześnie, w innych krajach węgiel jest łatwo dostępny i niedrogi, przez co pozostaje kluczowym źródłem wytwarzania energii elektrycznej (np. w Polsce). Istnieje zatem realna potrzeba zwrócenia się w stronę innych źródeł energii o znacznie mniejszej emisyjności, takich jak np. energia wiatrowa czy słoneczna. Źródła te – znane jako odnawialne źródła energii (OZE) - nie są jednak w stanie całkowicie pokryć zapotrzebowania energetycznego przy zachowaniu jednocześnie efektywności ekonomicznej, niezawodności i ciągłości dostaw, niezależnej od bieżących czynników środowiskowych. Jedną z alternatyw na ograniczenie wysokiej emisji gazów cieplarnianych m.in. dwutlenku węgla do atmosfery jest energia jądrowa, która jest uznawana za tzw. „zero-emisyjną” gałąź przemysłu energetycznego.



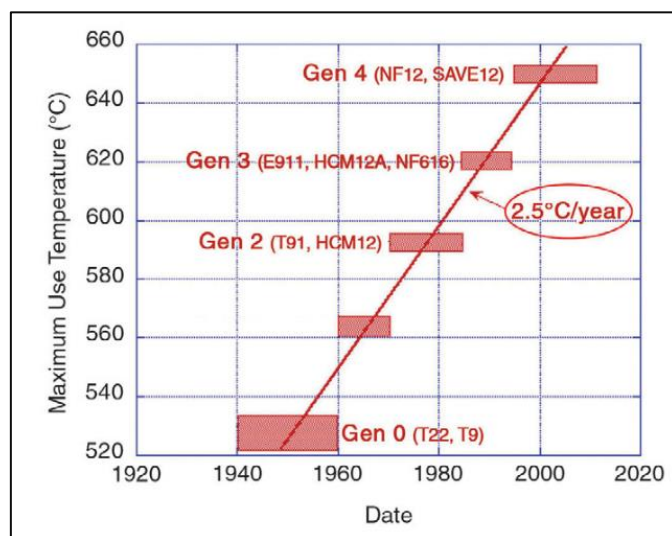
Rysunek 1. Emisja gazów cieplarnianych w 2017 r. (A) na świecie wg substancji oraz (B) w Unii Europejskiej wg sektora [1]

W 2019 roku na świecie pracowało 443 reaktory jądrowe w ponad 30 państwach, zapewniając ok. 390 TWh energii, pokrywając tym samym ok. 10% globalnego zapotrzebowania. Te same reaktory pozwoliły na zredukowanie emisji CO₂ o ponad 60GT, co odpowiada prawie dwuletniej światowej emisji tego gazu [3,4]. Należy zaznaczyć, że na koniec 2019r. ponad 65% tych instalacji pracowała powyżej 30 lat (rysunek 2), przy czym standardowa licencja na użytkowanie przewiduje okres pracy w zakresie 30-50 lat w zależności od aktualnych analiz bezpieczeństwa, bieżących napraw, utrzymania ruchu, konserwacji, modernizacji, itp. Statystyka ta pokazuje, że ponad połowa aktualnie pracujących reaktorów w niedalekiej przyszłości będzie musiała być wygaszona, powodując tym samym powstanie luki, która powinna być uzupełniona innymi zero-emisyjnymi układami wytwarzania energii [3,4]. Ze względu na kontrowersje związane z bezpieczeństwem energii jądrowej oraz problem utylizacji odpadów poprodukcyjnych, niezbędna jest międzynarodowa, szeroko zakrojona współpraca naukowa w zakresie opracowania nowych rozwiązań, umożliwiających uzyskanie najwyższego stopnia bezpieczeństwa reaktora jądrowego przy zachowaniu jego wysokiej efektywności. Argumenty te leżą u podstaw aktualnie prowadzonych badań nad tzw. IV Generacją reaktorów jądrowych (GenIV), które oferują znacznie wyższy współczynnik bezpieczeństwa, zwiększoną odporność na proliferację, wykorzystanie odpadów wytworzonych przez reaktory II i III generacji oraz znaczącą redukcję kosztów budowy, uruchomienia i ich eksploatacji.



Rysunek 2. Rozkład wieku obecnie pracujących reaktorów jądrowych na świecie - stan na 31.12.2020 [4]

Jednym z głównych aspektów stanowiących o bezpieczeństwie instalacji jądrowej są materiały konstrukcyjne, z których zbudowany jest dany układ. Materiały te muszą się charakteryzować pewnymi unikalnymi właściwościami, stabilnymi na przestrzeni lat pracy. Materiały dedykowane na elementy konstrukcyjne reaktora IV generacji muszą sprostać pracy w wielowymiarowym polu naprężeń w wysokim zakresie temperatury (do 800°C - rysunek 3), w silnym polu radiacyjnym oraz w środowisku agresywnego korozyjnego czynnika chłodzącego. Elementy konstrukcji muszą zapewniać stabilność swoich właściwości w perspektywie czasu pracy wynoszącej kilkadziesiąt lat (najnowsze reaktory Gen. III+ przewidują czas pracy do ok. 80 lat). Są to warunki bardzo trudne, zasadniczo wpływające na zmiany materiałowe powstałe w trakcie całego cyklu pracy urządzenia. W szczególności promieniowanie wywołuje powstawanie tzw. defektów radiacyjnych w strukturze materiału, które wpływają na zmianę jego właściwości strukturalnych i mechanicznych. Brak możliwości wymiany krytycznych elementów konstrukcyjnych reaktora jądrowego powoduje, że materiały zastosowane do jego budowy muszą charakteryzować się wysoką stabilnością swoich kluczowych parametrów. Zależności pomiędzy poszczególnymi czynnikami mającymi wpływ na właściwości materiału powodują, że w tak skomplikowanym układzie należy znaleźć odpowiednią równowagę pomiędzy właściwościami pożądanymi i niewskazanymi w przemyśle jądrowym.



Rysunek 3. Temperaturowy zakres pracy stali konstrukcyjnych dedykowanych kolejnym generacjom instalacji wysokotemperaturowych (ogólnych – również instalacji niejądrowych) na przestrzeni ostatnich 80 lat [5]

Jednym z obiecujących kandydatów, charakteryzującym się unikatowymi właściwościami mogącymi sprostać ww. środowisku pracy, są stale ferrytyczne o obniżonej aktywności umocnione dyspersyjnie tlenkami, tzw. stale ODS RAF (z ang. *Oxide Dispersion Strengthening* – ODS, *Reduced Activation Ferritic* - RAF). Cechą charakterystyczną tych materiałów są nanometryczne złożone tlenki metali trudno topliwych, które są równomiernie rozproszony w strukturze materiału. Obecność tlenków wywołuje szereg skutków – począwszy od rozdrobnienia struktury, poprzez umocnienie dyspersyjne po stabilizację granic ziarnowych. Stabilność termiczna tlenków wprowadzanych do struktury stali typu ODS zapewnia odporność materiału na działanie wysokiej temperatury i promieniowania. Jednocześnie, ich obecność znacząco utrudnia proces wytwarzania, uniemożliwiając stosowanie standardowych metod topienia, stopowania i odlewania. Z tego powodu stale ODS są wytwarzane metodami mechanicznej syntezy oraz konsolidacji proszków metali. W związku z tym, właściwości materiałów ODS są zależne od szeregu czynników: składu chemicznego, zawartości tlenku wzmacniającego, parametrów mechanicznej syntezy, metody i parametrów konsolidacji oraz późniejszej obróbki cieplno - technologicznej (lub jej braku). W ostatnich latach prowadzono również badania skupiające się na właściwościach stali ODS, w których wprowadzenie do struktury tlenków przeprowadzono różnymi metodami [6]. Mnogość parametrów mających wpływ na finalny wyrób, ich wspólna zależność oraz szerokie możliwości modyfikacji każdego z parametrów powodują, że stale ODS stanowią nadal

nierozwiązany, wielowymiarowy problem badawczy, który umożliwia uzyskanie odpowiedniego balansu właściwości pożądaných i nieakceptowalnych. Z tego powodu kluczowe jest zdobycie fundamentalnej wiedzy dotyczącej składu i morfologii tworzących się związków w stali ODS, mechanizmów ich interakcji z defektami struktury takimi jak dyslokacje oraz ich rzeczywistego wpływu na umocnienie materiału i stabilność właściwości mechanicznych w środowisku radiacyjnym. Potrzeba zrozumienia podstawowych procesów zachodzących w tego typu materiałach jest główną motywacją tej pracy, w której przeprowadzono obszerne badania strukturalno – mechaniczne jako próbę ujawnienia zależności między składem chemicznym oraz metodą wytwarzania materiału. Dodatkowo, wytworzone próbki poddano implantacji jonowej w celu symulacji oddziaływania środowiska radiacyjnego i zbadania jego oddziaływania na właściwości funkcjonalne.

Niniejsza praca jest podzielona na 8 merytorycznych części. Pierwsza część opisana jako rozdział II, w którym przedstawiono aktualny stan wiedzy. Przeprowadzono przegląd literatury nt. teorii oddziaływania promieniowania z materią oraz podstawowych skutków tego procesu. Przygotowano również charakterystykę stali typu ODS. Opisane zostały cechy strukturalne tych materiałów wraz z przedstawieniem zależności między poszczególnymi elementami struktury a właściwościami fizycznymi i mechanicznymi. Zaprezentowano również aktualną bazę wiedzy dostępną w literaturze międzynarodowej dotyczącą gatunków stali ODS, stosowanych metod badawczych, otrzymanych rezultatów oraz wniosków, jakie z nich płyną.

Rozdział III stanowi opis hipotezy badawczej. W rozdziale tym przedstawiono problem badawczy wraz z argumentacją jego istotności z punktu widzenia naukowego. Zdefiniowany został cel, który zdeterminował rodzaj i kolejność przeprowadzonych badań.

Część IV opisuje zastosowane techniki badawcze, które zostały zaimplementowane podczas realizacji badań. W rozdziale tym uwzględniono szczegóły dotyczące parametrów metody, wykorzystanej aparatury oraz uzyskiwanych w ramach metody wyników oraz ich analizy.

Kolejną część stanowią rozdziały „Wyniki eksperymentalne” oraz „Analiza i dyskusja”, w których przedstawiono wyniki uzyskane w ramach wdrożenia przedstawionych metod oraz ich analizę. Zaprezentowana została dyskusja otrzymanych rezultatów, zależności

między wynikami uzyskanymi różnymi metodami. Zaproponowano również opis procesów leżących u źródeł zaobserwowanych efektów.

Rozdział VII stanowi podsumowanie zrealizowanych prac oraz uzyskanych wyników. Efekty pracy zostały przedyskutowane pod kątem istotności z punktu widzenia naukowego, jak również założonej hipotezy badawczej.

Ostatnią część stanowi rozdział VIII, w której zaprezentowano perspektywy dalszych badań. Przeprowadzone badania i wyciągnięte wnioski pozwoliły na określenie dalszych planów badawczo – rozwojowych w ramach prac nad stałami ODS.

II. Analiza aktualnego stanu wiedzy

A. Oddziaływanie promieniowania z metalami – podstawy teoretyczne oraz konsekwencje tego oddziaływania

Ze względu na zero-emisyjność reaktorów jądrowych oraz ich wysoką efektywność i przede wszystkim stabilność dostaw, produkcja energii elektrycznej na drodze rozszczepienia jądra atomowego jest bardzo atrakcyjna jako teraźniejsze oraz przyszłe źródło niezawodnej energii. Czas pracy takiej instalacji jest ograniczany przede wszystkim stanem materiałów konstrukcyjnych, który determinowany jest procesami zachodzącymi podczas interakcji promieniowania jonizującego z materią. Konsekwencje ekspozycji materiału na silne promieniowanie jonizujące obejmują zmiany wymiarowe uwidocznione przez zmianę kształtu i objętości w zakresie do nawet kilkudziesięciu procent, nawet pięciokrotny wzrost twardości, kilkukrotny spadek plastyczności i drastyczny wzrost kruchości [7]. Wymienione zjawiska są jedynie widocznym skutkiem długotrwałej interakcji promieniowania z materią. Z tego powodu niezbędne jest pełne zrozumienie procesów i czynników leżących u źródła opisanych zmian.

Materiały konstrukcyjne w układach jądrowych stanowią w przeważającej większości polikrystaliczne stopy metali, natomiast promieniowanie występujące podczas pracy reaktora uwzględnia promieniowanie neutronowe, promieniowanie alfa α , beta β oraz gamma γ , jak również promieniowanie elektronowe. Ich oddziaływanie z materią podzielić można na dwa rodzaje: elastyczne oraz nieelastyczne, przy czym tylko nieelastyczne oddziaływanie powoduje zmiany w strukturze materiałów. Oddziaływanie elastyczne stanowi podstawowe zjawisko wykorzystywane w charakterystyce strukturalnej materiałów, wykorzystując rozpraszanie wiązki promieniowania na sieci krystalicznej badanego materiału. Oddziaływanie nieelastyczne prowadzi do przekazania energii atomom sieci, na skutek czego może dojść do powstania szeregu zjawisk (np. wzbudzenia atomu, który nadmiar energii wyemituje w postaci kwantu promieniowania gamma, który z kolei również może mieć energię wystarczającą do przesunięcia atomu z jego pozycji sieciowej; lub wybicia atomu w przypadku, gdy źródłem energii jest promieniowanie neutronowe) [7]. W przypadku wiązki jonów, interakcja opiera się głównie na oddziaływaniu naładowanej cząstki z chmurą elektronową atomów metalu oraz

poszczególnymi atomami sieci – tzn. zjawisko to opiera się głównie na potencjale międzyatomowym.

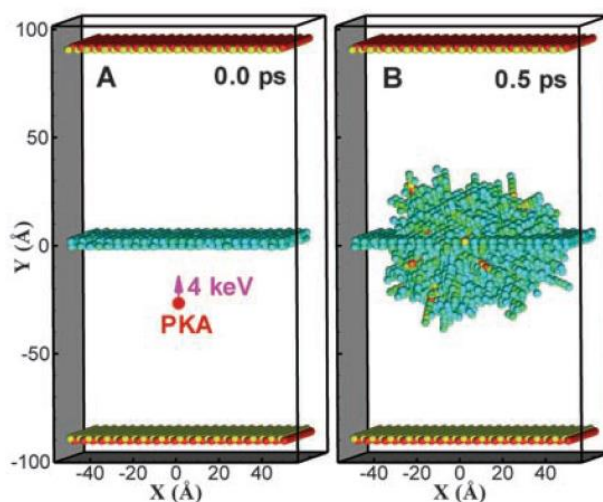
Każdy z wymienionych wcześniej typów promieniowania ma zdolność wywołania przemieszczenia atomu z jego pozycji sieciowej, co jest fundamentalnym procesem powodującym zmiany strukturalne materiału. Podstawowym skutkiem wybicia atomu z jego pozycji sieciowej jest powstanie w tym miejscu wakansu, natomiast atom wypchnięty poza pozycję węzłową staje się atomem międzywęzłowym. Para takich defektów nazywana jest parą Frenkla (z ang. *Frenkel Pair* – FP). Defekty te mogą anihilować lub dalej się rozwijać, tworząc bardziej skomplikowane elementy struktury jak dyslokacje lub płaszczyzny dyslokacji. Pojawienie się podstawowego defektu jakim jest para Frenkla zmienia wewnętrzne ułożenie atomów, czego odzwierciedleniem są zmiany jego lokalnego, wewnętrznego pola naprężeń, co skutkuje miejscową zmianą właściwości fizycznych i mechanicznych.

Wybicie atomu z pozycji węzłowej i powstanie defektu w postaci FP jest nazywane uszkodzeniem radiacyjnym, którego istotą jest transfer energii promieniowania na atomy targetu. Transfer ten zachodzi tak długo, aż atom wybity z sieci się nie zatrzyma. Proces ten można podzielić na kilka mniejszych etapów:

1. Interakcja naładowanej cząstki z atomem sieci;
2. Transfer energii kinetycznej na uderzony atom sieci w jego podstawowej pozycji sieciowej;
3. Wybicie atomu z jego podstawowej pozycji sieciowej - powstanie pierwotnie wybitego atomu (z ang. *Primary Knock-on Atom* – PKA) (rysunek 4A);
4. Przelot wybitego atomu przez sieć;
5. Zatrzymanie się PKA w pozycji międzywęzłowej.

W przypadku, gdy PKA posiada wystarczająco dużą energię (tzn. wyższą niż energia progowa potrzebna do przemieszczenia atomu z pozycji węzłowej), przelotowi atomu przez sieć krystaliczną materiału będą towarzyszyć dodatkowe wybicia kolejnych atomów z ich pozycji sieciowych, co prowadzi do powstania nie jednego, lecz dwóch i więcej defektów FP. Przy założeniu, że każdy z wybitych atomów posiada odpowiednią dawkę energii, mogą one również powodować przemieszczenie kolejnych atomów w sieci krystalicznej. Skutkiem tego procesu jest powstanie w materiale szeregu defektów punktowych w postaci FP. Powoduje to, że jedno oddziaływanie pomiędzy wiązką promieniowania a materią może prowadzić do

powstania w materiale całego szeregu defektów. Zjawisko to nazywane jest *efektem kaskadowym* (rysunek 4B). Powstałe w ten sposób defekty mogą migrować, dążąc jednocześnie do anihilacji lub zagęszczenia w klastry (z ang. *clusters*), które lokalizują się w określonych miejscach sieci krystalicznej materiału. Migracja defektów może również zachodzić w kierunku rozpuszczenia powstałych skupisk defektów, tworzenia się pętli dyslokacyjnych, mikroporów bądź segregacji atomów sieci na granicach ziaren lub pętlach dyslokacyjnych. Kierunek i charakter zmian jest zależny od energii zmagazynowanej w materiale, kinetyki poszczególnych procesów oraz warunków środowiskowych.



Rysunek 4. Wizualizacja podstawowych efektów strukturalnych oddziaływania promieniowania jonizującego z materiałem. Niebieska linia pośrodku symbolizuje płaszczyznę krystalograficzną. (A) Primary Knock-out Atom (PKA) (B) efekt kaskadowy [8]

Należy ponownie podkreślić, że powstanie już jednej pary Frenkla wywołuje zmiany w lokalnym polu naprężeń sieci krystalicznej, co z kolei powoduje lokalne zmiany właściwości fizyko-chemicznych materiału. Wzrost liczby defektów oraz ich silne zagęszczenie prowadzi natomiast do zmian globalnych w materiale, które objawiają się ww. widocznymi zmianami właściwości oraz geometrii. Omówiony wyżej proces i efekt kaskadowy stanowią podstawowy model zniszczenia radiacyjnego materiałów, na podstawie którego możliwe jest oszacowanie zniszczenia materiału poddanego działaniu promieniowania jonizującego. Jest to najprostszy model, w którym interakcję między promieniowaniem a materią opisuje się jako zderzenie cząstki z ciałem stałym, w którym powstają przemieszczenia atomów sieciowych. Te natomiast przedstawiane są jako twarde sfery oraz odpowiadające im sferyczne pustki (wakanse), powstające gdy przekazywana energia jest wyższa niż energia wiązania w sieci. Dodatkowo,

teoria ta zakłada, że przesuający się atom wytraca swą energię na interakcje z elektronami, tzn. pokonuje oddziaływanie Coulombowskie podczas mijania sąsiadujących atomów, itp. Model ten pozwala na kwantyfikację PKA dla różnych energii oraz wykorzystanie tych danych do określenia liczby przemieszczonych atomów (przy założeniu, że dane wyjściowe obejmują opis energii strumienia promieniowania oraz przekrój czynny oddziaływania atomów sieciowych, a ten natomiast zależny jest od rodzaju atomów, rodzaju sieci, kierunku oddziaływania promieniowania względem kierunków krystalograficznych, energii termicznej sieci, itp.). Przykładowo: przy założeniu, że materiał jest poddawany działaniu promieniowania neutronowego o energii E_i , to liczba wybitych przez PKA o energii T będzie zdefiniowana wzorem:

$$R_d = N \int_{\hat{E}}^{\hat{E}} \phi(E_i) \sigma_D(E_i) dE_i \quad (1)$$

gdzie N jest gęstością atomową materiału, $\phi(E_i)$ jest strumieniem neutronów (zmienna zależna od energii) oraz $\sigma_D(E_i)$ jest przekrojem atomu sieciowego zależnym również od energii (tzn. jest to prawdopodobieństwo wybicia atomu z jego pozycji sieciowej poprzez zderzenie z naładowaną cząstką):

$$\sigma_D(E_i) = \int_{\hat{T}}^{\hat{T}} \sigma(E_i, T) \nu(T) dT \quad (2)$$

przy czym $\sigma(E_i, T)$ określa prawdopodobieństwo, że cząstka o energii E_i przekaże energię T atomowi sieci prowadząc do zmiany jego położenia (powstanie PKA), natomiast $\nu(T)$ definiuje liczbę atomów wybitych na skutek takiej kolizji.

Kwantyfikacja tego procesu pozwala na określenie stopnia zdefektowania materiału w globalnych i uniwersalnych jednostkach dpa (z ang. displacement per atom). Podstawowy model wdrażający tę ideę zakłada, że zderzenia zachodzą głównie w linii prostej i jedynie między dwoma cząstkami. Założenie to jest dosyć trafne dla stosunkowo małych przekrojów czynnych współoddziałujących cząstek typu neutrony czy elektrony. W przypadku rozważań nad jonami, to słuszność tego założenia jest mocno wątpliwa. Kolizje między jonami a siecią krystaliczną metalu obejmują często nie jeden atom, ale kilka najbliższych atomów jednocześnie, co zmienia charakter oddziaływania z dwuczłonowego (jon-atom sieci) na

wieloskładnikowy (jon-kilka atomów sieci). Efekt kaskadowy, jak zaznaczono wcześniej, jest przede wszystkim zależny od energii jaka zostaje przekazana atomom sieci. Oczwistym jest, że energia przekazana atomowi węzłowemu musi mieć wartość wyższą niż energia jego wiązania – tzn. musi charakteryzować się pewną minimalną wartością progową E_d . Należy też wziąć pod uwagę, że parametr E_d jest wyższy niż energia kohezji [9]. W przypadku, gdy energia promieniowania jest niższa od energii progowej, nie może dojść do wybicia atomu z jego pozycji węzłowej w sieci krystalicznej i powstania defektów strukturalnych. Z drugiej strony, w przypadku gdy energia promieniowania jest znacznie wyższa od energii progowej, atom wybity sam staje się „pociskiem” w sieci krystalicznej, penetrującym sieć i oddziałuje z innymi atomami. Obserwowany wtedy jest tzw. efekt kaskadowy. Takie założenia pozwoliły Kinchinowi i Pease [10] opracować nowy, bardziej realistyczny model (nazywany modelem KP), w którym energia przekazywana atomowi sieci jest pomniejszona o wartość energii utraconej na skutek hamowania na chmurze elektronowej atomów metalu. Dodatkowo, model KP zakłada, że wartość energii progowej E_d (w ang. threshold displacement energy) ma wartość stałą dla danego rodzaju materiału oraz nie zachodzi utrata energii na skutek kolizji drugiego rzędu (gdzie pocisk stanowi atom wybity ze swojej pozycji sieciowej) [10]. Prawdopodobieństwo $P_d(T)$, że atom zostanie przemieszczony na skutek przekazania energii T będzie zdefiniowane zatem [7,11]:

$$P_d(T) = \begin{cases} 0 & \text{dla } T < E_d \\ 1 & \text{dla } T > E_d \end{cases} \quad (3)$$

Należy jednak zaznaczyć, że wartość E_d nie jest stała dla wszystkich atomów sieci. Naturalne drgania atomów sieci krystalicznej oraz ich wzmocnienie przez oddziaływanie z promieniowaniem powoduje obniżenie wartości energii progowej. Ponadto, stopień krystaliczności materiału oraz postępująca na skutek degradacji materiału amorfizacja struktury również wpływa na niższe wartości E_d . Uwzględniając te czynniki, realna funkcja prawdopodobieństwa wybicia atomu ma postać (3):

$$P_d(T) = \begin{cases} 0 & \text{dla } T < E_{dmin} \\ f(T) & \text{dla } E_{dmin} < T < E_{dmax} \\ 1 & \text{dla } T > E_{dmax} \end{cases} \quad (4)$$

Przy czym funkcja $f(T)$ jest funkcją ciągłą, przyjmującą wartości między 0 a 1, natomiast wartości E_{dmin} i E_{dmax} odpowiadają największej i najmniejszej wartości energii progowej po uwzględnieniu ww. czynników wpływających na jej wartość. Podana zależność opisująca prawdopodobieństwo przemieszczenia atomu pozwala na określenie liczby przemieszczeń w zależności od dawki energii przetransferowanej.

Z kolei Robinson i Torrens [12], opierając się na uproszczeniu, że kolizje zachodzą jedynie między dwoma cząstkami oraz uwzględnieniu możliwości rekombinowania powstających defektów, udoskonallili model KP, który dziś jest znany jako model NRT:

$$N_d(T_d) = \begin{cases} 0 & \text{dla } T < E_d \\ \frac{1}{\frac{0.8T}{2E_d}} & \text{dla } E_d < T < \frac{2E_d}{0.8} \\ \frac{0.8T}{2E_d} & \text{dla } \frac{2E_d}{0.8} < T < \infty \end{cases} \quad (5)$$

Gdzie współczynnik 0,8 wynika z zastosowania założenia dwuczłonowego charakteru kolizji (jon-atom).

Robinson i Oen [13] zaproponowali później korektę ww. zależności o energię, na podstawie której możliwe jest obliczenie liczby wybitych atomów w każdym materiale, dla którego znana jest energia progowa E_d , zaś energię defektowania T_d można wyznaczyć. Przykładowo, w przypadku rozważań promieniowania neutronowego jest możliwe obliczenie energii przekazywanej atomom sieci krystalicznej na podstawie kodów Greenwood'a [14]. Dzięki temu, możliwe jest obliczenie liczby atomów wybitych w danej objętości wykorzystując przy tym modele KP oraz NRT. Jeśli wartość tą znormalizujemy z wykorzystaniem liczby atomów w tej objętości, możliwe jest określenie wskaźnika przemieszczeń na każdy atom sieci w jednostkach dpa:

$$dpa = \frac{\text{Liczba przesuniętych atomów w danej objętości zgodnie z modelem NRT}}{\text{Całkowita liczba atomów w danej objętości}}$$

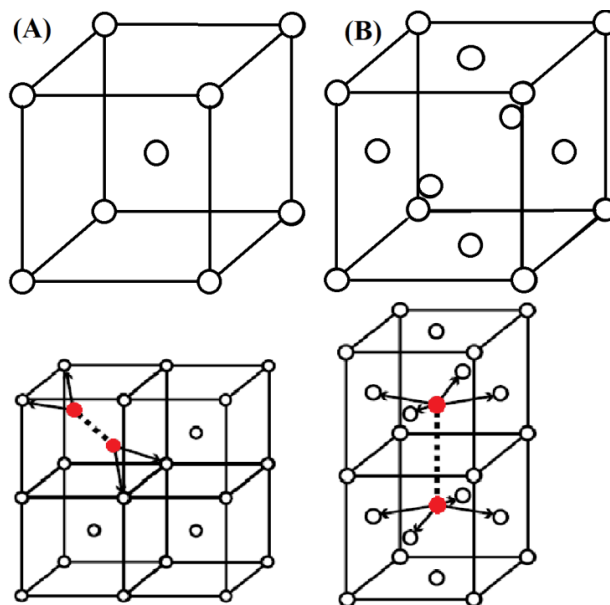
Wielkość dpa stanowi uproszczony model koncentracji defektów uwzględniający defekty typu FP. Przy założeniu, że nie zachodzi anihilacja defektów ani ich migracja, to liczba atomów międzywęzłowych jest równa liczbie wakansów. Koncepcja dpa oraz model KP/NRT są szeroko stosowane podczas szacowania zdefektowania materiału na skutek oddziaływania z promieniowaniem jonizującym. Jest to jednocześnie parametr zrozumiały i porównywalny, umożliwiający porównywanie ze sobą skutków promieniowania o różnym charakterze czy fluencji (np. promieniowanie jonami żelaza z energią 50 keV, jonami argonu czy niklu o innej energii).

1. Rodzaje defektów strukturalnych

W każdym materiale, niezależnie od jego oddziaływania z materia, istnieją defekty struktury krystalicznej, które charakteryzują się różnym stopniem złożoności. Są to:

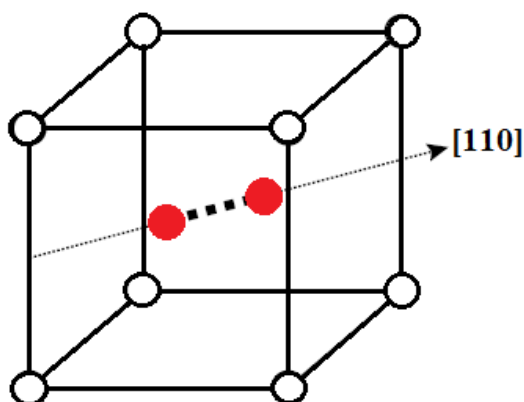
1. Defekty punktowe – wakanse i atomy międzywęzłowe;
2. Defekty liniowe – linie dyslokacyjne;
3. Defekty płaszczyznowe - pętle dyslokacyjne;
4. Defekty objętościowe - pustki, bąble, tetraedryczne błędy ułożenia.

W każdej komórce elementarnej występują pewne preferencyjne miejsca ułożenia atomów międzywęzłowych zwane lukami. Miejsca te nie zawsze są zajmowane w pełni przez jeden atom – stabilna konfiguracja atomów własnych międzywęzłowych (z ang. *Self Interstitials Atoms* – SIA) uwzględnia „podział” pozycji węzłowych i luk przez dwa atomy (jako swoisty defekt strukturalny). Atomy te odpychają się, co powoduje ich odsunięcie od siebie i ułożenie w takiej orientacji, aby uzyskać minimalną energię skumulowaną w układzie [7]. Skutkiem tego jest obecność SIA w przestrzeniach pomiędzy lukami a pozycjami węzłowymi (rysunek 5).



Rysunek 5. Krystalograficzna komórka elementarna oraz efekt "dzielenia" pozycji węzłowej przez atomy własne SIA (A) w komórce typu BCC oraz (B) w komórce typu FCC [7]

Atom przesunięty ze swojej pozycji sieciowej, choćby w bardzo niewielkim stopniu, zniekształca lokalne pole naprężeń, które obejmuje obszar wychodzący poza jedną komórkę elementarną. Odzwierciedleniem tego zjawiska jest istnienie odpowiednich, preferencyjnych kierunków, wg których układają się atomy SIA, np. kierunku $\langle 100 \rangle$ dla komórki elementarnej typu kubicznej ściennie centrowanej (z ang. *Face Centered Cubic* – FCC) czy $\langle 110 \rangle$ dla komórki typu kubicznej przestrzennie centrowanej (z ang. *Body Centered Cubic* – BCC) - rysunek 6. Takie ułożenie atomów pozwala na częściową relaksację pola naprężeń, powstałego w wyniku utworzenia się defektu struktury.



Rysunek 6. Preferencyjny kierunek ułożenia atomów SIA w komórce elementarnej typu BCC [7]

Atomy SIA mają stosunkowo wysoką energię tworzenia (>2 eV) oraz niską energię migracji ($<0,15$ eV), co powoduje ich stosunkowo wysoką mobilność. Prowadzi to często do ich aglomeracji w klastry o wysokiej energii wiązania, dlatego ich zdysocjowanie w temperaturze pokojowej jest niemal niemożliwe. Z drugiej strony, do wytworzenia wakansu potrzebne jest mniej niż 2 eV, a do jego migracji niezbędna jest energia powyżej 0,5 eV, przez co wakanse są znacznie mniej mobilne niż SIA. Dodatkowo, należy pamiętać, że każdy metal charakteryzuje się obecnością zanieczyszczeń (innych atomów). Mając na uwadze wysoką mobilność SIA, atomy obce stanowią efektywną pułapkę, z którymi mogą tworzyć stabilne kompleksy. Związki takie nie dysocjują w warunkach, w których nie jest możliwa migracja wakansów. Jedną z możliwych konfiguracji takiego kompleksu to omówiony wcześniej efekt „dzielenia” pozycji węzłowej przez dwa atomy (rysunek 5), przy czym jeden atom stanowi SIA, a drugi jest atomem obcym [7].

Defekty typu wakans i atom międzywęzłowy stanowią podstawowe błędy struktury krystalicznej materiału. Wady te mogą ewoluować do bardziej złożonych form defektów, np. dyslokacji. Są to dodatkowe półpłaszczyzny (zwane ekstra-płaszczyznami), umieszczone między prawidłowo rozmieszczonymi płaszczyznami krystalograficznymi. Ich obecność prowadzi do postaciowego i objętościowego odkształcenia lokalnego kryształu. Dyslokacje mogą mieć charakter krawędziowy, śrubowy lub mieszany w zależności od ich ułożenia względem kierunków krystalograficznych struktury. Ruch dyslokacji poprzez poślizg stanowi podstawowy mechanizm odkształcania metali [15,16]. Odpowiednie aglomerowanie się wakansów może prowadzić do powstawania w metalu pustek, które mogą zostać wypełnione cząsteczkami gazu pierwotnie rozpuszczonego w sieci krystalicznej. Należy zatem podkreślić, że pomimo występowania w materiale szeregu różnych defektów strukturalnych, omówione wyżej wakanse i atomy międzywęzłowe stanowią podstawową i fundamentalną wadę strukturalną. Możliwości dyfuzji atomów, ewoluowania innych, bardziej skomplikowanych elementów struktury, odkształcenia kryształu są determinowane przede wszystkim przez ww. podstawowe defekty strukturalne – wakanse i towarzyszące im atomy międzywęzłowe.

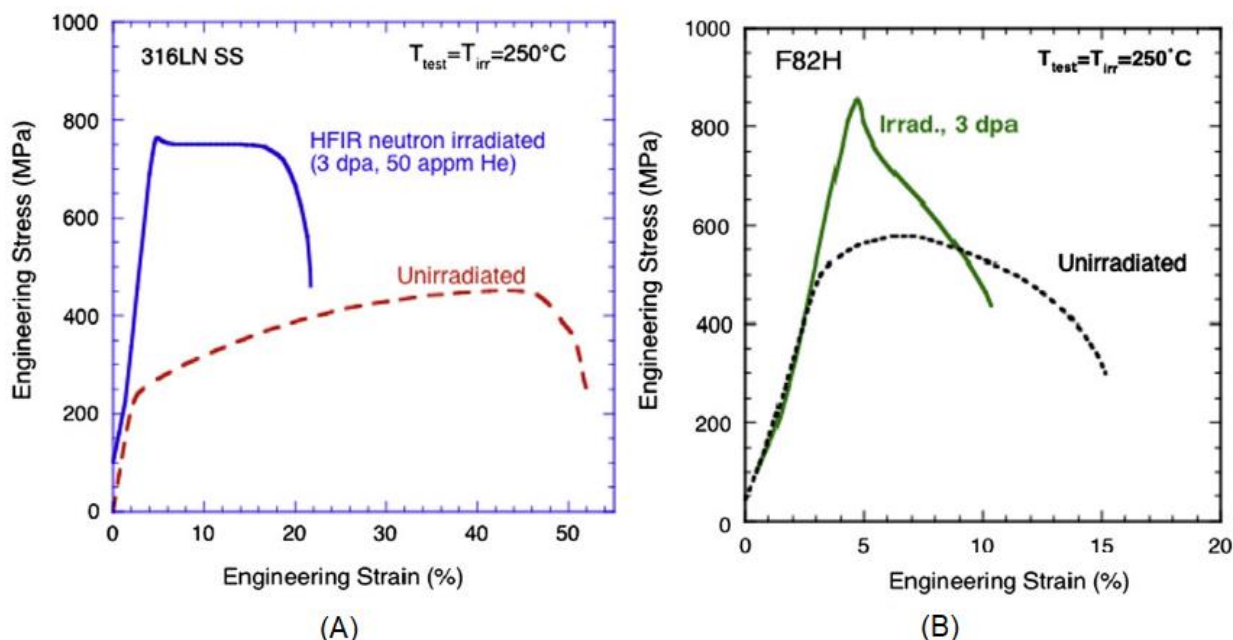
2. *Skutki oddziaływania promieniowania jonizującego z metalami*

Powstawanie podstawowych defektów radiacyjnych oraz ciągły wzrost ich liczby w czasie eksploatacji materiału prowadzi nie tylko do zmiany ułożenia atomów w sieci, ale ma przede wszystkim skutkuje zmianą jego właściwości funkcjonalnych. Degradacja radiacyjna prowadzi do zmian podstawowych parametrów mechanicznych i fizykochemicznych, stanowiących fundamentalne wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym wykorzystywanym do budowy reaktorów jądrowych. Należy jednak zaznaczyć, że nie można rozpatrywać skutków degradacji jako osobnych zjawisk – ich obecność jest efektem zjawisk towarzyszących oddziaływaniu metali z promieniowaniem jonizującym, które są zależne nie tylko od warunków środowiskowych, ale również od siebie nawzajem. W przypadku, gdy energia zmagazynowana w aglomeratach SIA, ich kompleksach oraz wakansach będzie zbyt wysoka, układ będzie dążył do jej zmniejszenia. Dodatkowa energia deponowana w sieci krystalicznej przez kwanty promieniowania jonizującego, jak również efekt kaskadowy prowadzą do dwóch rezultatów: (i) zwiększenia liczby defektów w materiale oraz (ii) zwiększenia ich mobilności. Drugi efekt znany jest w literaturze jako *radiation - enhanced diffusion* i prowadzi do powstawania w materiale dyslokacji, pętli dyslokacyjnych, pustek czy klastrów defektów. Dodatkowe efekty związane z *radiation-enhanced diffusion* to m.in. modyfikacja struktury wydzielen strukturalnych oraz segregacja składników stopu do granic ziaren lub dyslokacji [17,18]. Zjawiska te mają bezpośredni wpływ na wspomniane globalne zmiany materiałowe, takie jak spadek odporności korozyjnej, zmiany wymiarowe elementów czy parametrów fizykochemicznych (np. przewodność cieplna). Można wyodrębnić kilka głównych skutków długoterminowej ekspozycji na silne promieniowanie jonizujące. Są to w szczególności wzrost kruchości i utwardzenie (z ang. *radiation hardening and embrittlement*), segregacja składników stopowych (z ang. *radiation - induced chemical segregation*), kruchość helowa (z ang. *helium embrittlement*) oraz pęcznienie materiału (z ang. *swelling*).

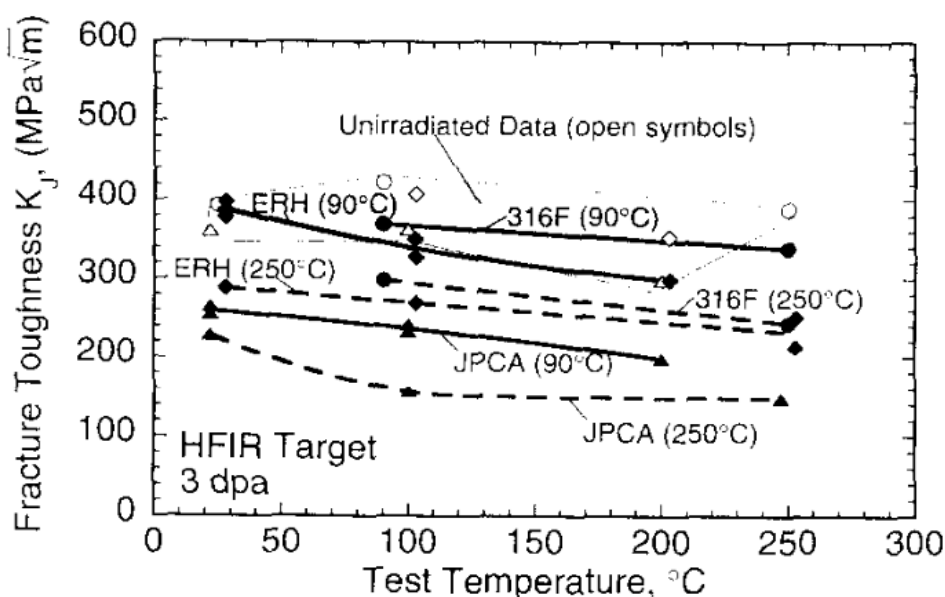
a. Umocnienie materiału i wzrost kruchości

Podstawowym skutkiem oddziaływania promieniowania jonizującego z metalami jest wyraźny wzrost twardości i kruchości materiału. Promieniowanie neutronowe, na skutek tworzenia dużej liczby klastrów defektów (głównie pętli dyslokacyjnych i bąbli helowych), które stanowią przeszkodę w ruchu dyslokacji, wywołuje wzrost twardości już w stosunkowo niskich i średnich temperaturach pracy reaktora. Umocnienie materiału jest widoczne nie tylko

w pomiarach twardości - towarzyszy temu zazwyczaj wzrost wytrzymałości na rozciąganie z jednoczesnym spadkiem plastyczności (rysunek 7). Dodatkowo, obserwowany jest spadek odporności na kruche pękanie (rysunek 8).

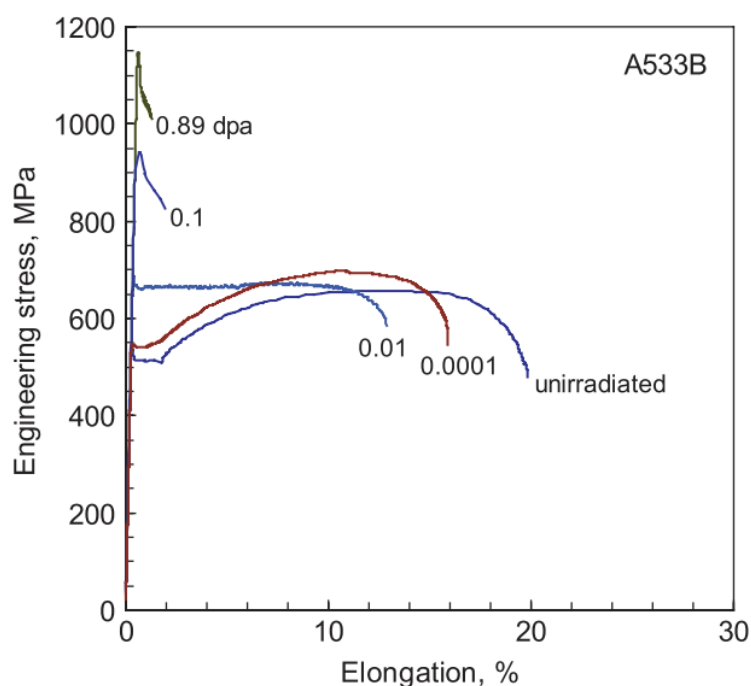


Rysunek 7. Spadek plastyczności oraz wzrost wytrzymałości różnych materiałów poddanych defektowaniu radiacyjnemu do poziomu 3 dpa zaobserwowany na krzywych naprężenie – odkształcenie zarejestrowanych w trakcie rozciągania w temperaturze 250°C dla: (A) stal 316L [19] oraz (B) stop stali martenzytycznej 8-9%Cr (stop o oznaczeniu F28H) [20]



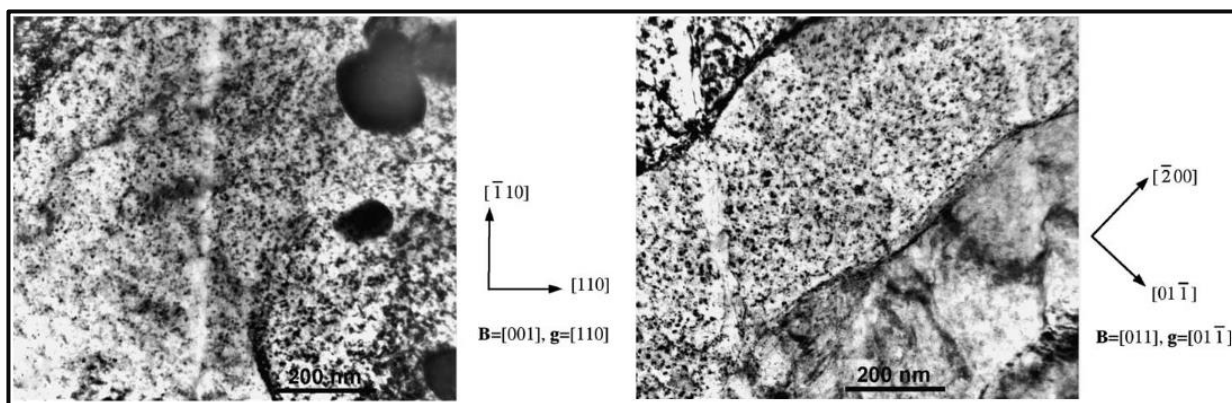
Rysunek 8. Zmiana kruchości w funkcji temperatury zmierzona dla różnych rodzajów stali zdefektowanych do poziomu 3 dpa [19]

Zmiany parametrów mechanicznych i strukturalnych są widoczne już przy bardzo niskich poziomach zdefektowania (rzędu setnych części dpa). Zauważalną różnicę można zaobserwować na poziomie około 0,1 dpa (rysunek 9). Ponadto, efekty te są zdecydowanie bardziej widocznie w temperaturach poniżej 0,35 temperatury topnienia materiału T_m [21].



Rysunek 9. Wpływ stopnia zdefektowania na odporność na rozciąganie dla stali typu A533B [22]

Wyniki prac zespołu Farrela [22] sugerują, że w materiale zdefektowanym poniżej wartości 0,1 dpa, dominujące mechanizmy odkształcenia to kolejno poślizg, bliźniakowanie oraz tworzenie się pasm dyslokacyjnych. Wzrost zdefektowania powyżej tej wartości prowadzi do sukcesywnego poszerzania się pasm dyslokacyjnych – w efekcie mamy do czynienia nie z pasmem, ale tunelem dyslokacji (z ang. *dislocation channels*) - rysunek 10.

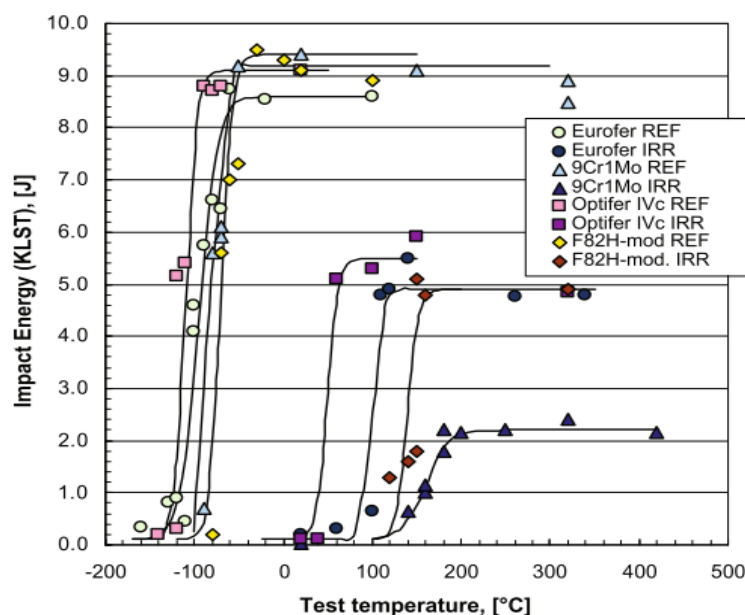


Rysunek 10. Tunele dyslokacyjne w stali typu A533B zdefektowanej do poziomu 0,89dpa oraz odkształconej do wartości 0,2%. Widoczne klastry defektów strukturalnych (czarne kropki) [22]

Zachodzi zatem zmiana mechanizmu odkształcenia poprzez tworzenie się tuneli dyslokacji o określonej orientacji. Zjawisko to zachodzi pod wpływem przekroczenia pewnej krytycznej wartości naprężenia ścinającego, w wyniku czego dyslokacje są „przepchnięte” przez obszar silnie zdefektowany radiacyjnie. Ze względu na to, że przesuw dyslokacji opiera się głównie na poślizgu, to taki ruch powoduje lokalne rozbieżności nanometrycznej wielkości klastrów defektów. W ten sposób dyslokacja toruje sobie drogę przez silnie zdefektowany obszar. Tym samym tworzona jest pewnego rodzaju ścieżka dla kolejnych dyslokacji, które sukcesywnie ją poszerzają, tworząc tym samym opisany tunel [23]. W tunelu jest zmagazynowana energia w postaci naprężenia ścinającego o wartości około dwukrotnie większej niż wartość naprężenia przyłożona do całego materiału (np. podczas próby rozciągania) [23,24]. Wzrost poziomu zdefektowania sprzyja poszerzaniu się ww. tuneli, prowadząc to utworzenia tzw. „autostrad” dla dyslokacji, które stanowią wewnętrzne karby osłabiające globalnie materiał. Należy jednocześnie podkreślić, że mechanizmy te są zależne od materiału (a dokładnie – od struktury krystalicznej). Dominacja jednego z mechanizmów nie oznacza również, że pozostałe mechanizmy (np. poślizg, bliźniakowanie czy wspinanie dyslokacji) zanikają.

Efekty umocnienia radiacyjnego związane ze spadkiem plastyczności i odporności na pękanie są szczególnie istotne dla stali przeznaczonych na zbiorniki ciśnieniowe w instalacjach jądrowych (np. w reaktorach lekkowodnych). Materiały te muszą charakteryzować się stosunkowo wysoką plastycznością i dobrą odpornością na pękanie powyżej temperatury przejścia w stan kruchy (z ang. *Ductile-To-Brittle Transition Temperature - DBTT*). Poniżej tej

temperatury plastyczność materiału gwałtownie maleje, co skutkuje skokowym wzrostem kruchości. Oddziaływanie z promieniowaniem jonizującym prowadzi do niekorzystnego podwyższenia temperatury przejścia w stan kruchy - DBTT (rysunek 11).



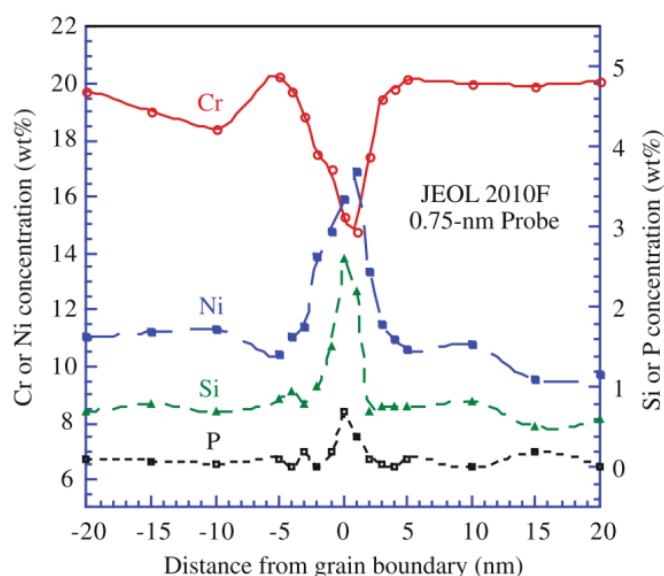
Rysunek 11. Zmiana wartości udarności stali typu RAFM: Eurofer, OPTIFER i F82H oraz konwencjonalnej stali 9%Cr spowodowana oddziaływaniem promieniowania neutronowego do poziomu około 15 dpa w temperaturze 300–330°C (IRR) oraz w stanie wyjściowym (REF) w funkcji temperatury przeprowadzonego badania [25]

Wzrost temperatury powyżej granicy $0,35T_m$ materiału zwiększa mobilność defektów strukturalnych, co powoduje, że w temperaturach średnich i wysokich dominujące skutki oddziaływania z promieniowaniem jonizującym są związane z dyfuzją atomów wewnątrz sieci. Najważniejsze efekty występujące w tym zakresie temperatur to przede wszystkim spadek odporności korozyjnej, segregacja składników stopowych, zmiany fazowe czy zmiany wymiarowe (tzw. pęcznienie) [21].

b. Segregacja składników stopowych

Wzrost temperatury pracy materiału powoduje zwiększenie mobilności defektów, co w istotny sposób prowadzi do redystrybucji pierwiastków rozpuszczonych w jego strukturze. Zjawisko to powoduje wzbogacenie lub zubożenie w pierwiastki stopowe w obszarach w pobliżu powierzchni, dyslokacji, granic ziaren i granic faz. U podstaw tych efektów leży sprzężenie między powstałymi defektami a atomami materiału. Jak wspomniano wcześniej

(rozdział II.A), oddziaływanie materiału z promieniowaniem jonizującym wytwarza w nim szereg defektów punktowych, których ułożenie jest w przybliżeniu przypadkowe. Ze względu na to, że ruch atomów jest determinowany ruchem defektów, to wzrost liczby defektów daje większe możliwości ruchu atomów. Ważne jest również, że defekty, które nie ulegają anihilacji, zostają związane w sieci w pewnych preferencyjnych miejscach, takich jak granice ziaren czy dyslokacje. Podwyższenie temperatury ciała stałego dostarcza jednocześnie dodatkowej energii, która obniża próg zmiany położenia atomu w sieci krystalicznej. Dlatego wszelkie preferencyjne ułożenia defektów mogą prowadzić do preferencyjnych oddziaływań z sąsiadującymi atomami, skutkuje to przepływem strumienia pierwiastków stopowych. Ze względu na to, że „wolne” defekty są wiązane w dyslokacjach i granicach ziaren, to właśnie w ich sąsiedztwie będzie zachodziła zmiana położenia atomów i wakansów w pierwszej kolejności. Dyfuzja ta powoduje tworzenie się gradientów, które dodatkowo stymulują procesy segregacji [26]. Efekty te w literaturze naukowej określa się mianem *Radiation-Induced Segregation* (RIS) i leżą one u podstaw wielu innych efektów takich jak spadek odporności korozyjnej, pękanie czy pęcznienie materiału. Przykład efektu tych procesów zaprezentowano na rysunku 12, który przedstawia profil zmiany składu chemicznego zmierzony przez granicę ziarna stali austenitycznej poddanej defektowaniu do poziomu kilku dpa w temperaturze około 300°C. Można zauważyć silne zubożenie w chrom oraz wzbogacenie w nikiel i krzem. Tak diametralne, lokalnie występujące zmiany silnie wpływają na odporność korozyjną materiału, jak również na jego parametry mechaniczne.



Rysunek 12. Profil rozkładu pierwiastków chemicznych przez granicę ziarna stali austenitycznej poddanej defektowaniu do poziomu kilku dpa w 300°C [26]

c. Kruchość helowa i pęcznienie radiacyjne

Hel jest pierwiastkiem, który tworzony jest we wnętrzu materiału na skutek transmutacji pierwiastków, zachodzącej pod wpływem promieniowania neutronowego i emisji cząstek α . Zjawisko degradacji metali na skutek kumulacji helu w strukturze zostało zaobserwowane już na początku lat 60. XX wieku [27]. W ciągu kolejnych 20 lat precyzyjnie zdefiniowano mechanizm, leżący u podstaw tego zjawiska. Rozpuszczalność helu w metalach jest bardzo niska, dlatego wykazuje on tendencję do akumulacji w preferencyjnych miejscach jak granice ziaren, granice faz czy dyslokacje. Wzrost stopnia zdefektowania prowadzi do wzrostu ilości cząstek helu. Zjawisko to ostatecznie może doprowadzić nawet do powstania siatki bąbli helowych zlokalizowanych w pobliżu granic ziaren. Dalsze wydłużenie czasu oddziaływania promieniowania neutronowego z materiałem prowadzi do jeszcze większej degradacji struktury co objawia się dalszym wzrostem ilości helu w materiale. Prowadzi to do wzrostu bąbli helowych oraz ich lokalizacji w centrach ziaren. Bąble te podwyższają lokalne pole naprężeń wokół granic, tym samym osłabiając je w sposób mechaniczny i chemiczny, prowadząc ostatecznie do perforacji materiału [27]. Należy zaznaczyć, że bąble helowe mogą migrować, łączyć się, przekształcając się tym samym w pęcherze, które wewnątrz materiału tworzą pustki (z ang. *void* lub *cavity*). Pustki te, wypełnione gazem o określonym ciśnieniu, rozpychają strukturę metalu od wewnątrz. W skrajnych przypadkach, obecność tych pustek prowadzi do zmian wymiarowych elementu. Zjawisko to znane jest jako pęcznienie (z ang. *swelling*) i skutkuje nie tylko obserwowalnymi zmianami geometrycznymi, ale również drastycznym osłabieniem właściwości mechanicznych materiału, na skutek wprowadzenia do struktury dodatkowej, słabszej fazy. Faza ta (pustka) uniemożliwia odpowiednie (jednorodne) przenoszenie naprężeń w sieci, prowadząc do ich kumulacji w przestrzeniach pomiędzy pustkami. Zjawiska te zachodzą przede wszystkim w temperaturze powyżej $0,4T_m$. W niższych temperaturach hel nie wykazuje praktycznie żadnej mobilności [28]. Wzrost temperatury uaktywnia dyfuzję helu po granicach ziaren, która jest jednocześnie silnie związana ze wzrostem mobilności defektów punktowych i atomów metalu (opisanych w podpunkcie „Segregacja składników stopowych”).

Na intensywność procesów związanych z kumulacją helu w strukturze materiału mają bezpośredni wpływ przede wszystkim stopień zdefektowania, temperatura, czas pracy, szybkość tworzenia cząstek helowych oraz ich stopień koncentracji. Są to czynniki „zewnątrze”, na które mają wpływ takie elementy jak dyfuzyjność helu w danym rodzaju sieci,

rozpuszczalność, energia skumulowana na granicach ziaren czy energie wiązań pozostałych defektów [27]. Istnieje wiele teorii nt. oddziaływania helu ze strukturą, m.in. obecność dyslokacji o kierunku $\langle 100 \rangle$ (występujących w stalach o strukturze ferrytyczno - martenzytycznej – omówione w rozdziale B.5) czy obecność sieci podziaren (z ang. *subgrains*), która redukuje efekty związane z pęcznieniem [29]).

Należy zaznaczyć, że tworzenie się bąbli helowych cechuje się pewną swoistą charakterystyką, związaną z czasem inkubacji tych zmian. Inkubacja ta obejmuje termicznie aktywowany ruch mniejszych defektów, ich anihilację oraz koalescencję z jednoczesnymi zmianami chemicznymi związanymi z efektami transmutacji pierwiastków oraz ich oddziaływaniem z obecnymi w sieci zanieczyszczeniami [30]. Dlatego, bąble helowe, jak i pęcznienie, pojawiają się dopiero po przekroczeniu pewnej krytycznej zawartości helu w materiale. Wartość ta jest zależna od rodzaju materiału, sieci krystalicznej, stopnia defektowania, prędkości kumulacji helu w materiale i innych ww. czynników.

d. Spadek odporności korozyjnej

Wysoka odporność korozyjna metali jest zapewniana przez dodatek odpowiednich składników stopowych. Na przykład, dodatek Al prowadzi do wytworzenia stabilnej, gęstej i samoistnie nadbudowującej się warstwy Al_2O_3 na powierzchnia materiału. Warstwa ta skutecznie chroni metal przed działaniem agresywnych czynników utleniających (np. O^{2-} , OH^- czy $\text{H}_2\text{O}_2^{2-}$) w wysokich temperaturach. Podobny efekt uzyskuje się poprzez odpowiedni dodatek Cr, który tworzy na powierzchni warstwę Cr_2O_3 . Dodatek obu ww. składników prowadzi do występowania obu rodzajów warstw tlenkowych, przy czym w pewnych warunkach, dochodzi również do przemiany z θ - Al_2O_3 na α - Al_2O_3 . Zmiana struktury krystalicznej warstwy powoduje wzrost jej stabilności w temperaturze powyżej 900°C. Pierwiastki, które w ten sposób podnoszą odporność korozyjną stali, to również Ni czy Mo. Ponadto, należy zaznaczyć, że każda z wytworzonych warstw ochronnych dodatkowo tworzy tlenki kompleksowe z atomami głównego składnika metalu (Fe), co znacząco podnosi jej adhezję. Niezwykle istotnym jest również fakt, że obecność ww. elementów nie wpływa jedynie na postać krystaliczną warstw tlenkowych, ale również na strukturę całego materiału, np. rysunek 13 [31,32].

Procesy degradacji radiacyjnej prowadzą do tworzenia się serii defektów – punktowych, dyslokacji, pustek. Wszystkie te elementy związane są z dyfuzją defektów oraz skorelowaną z nią dyfuzją atomów metalu. Mechanizmy te leżą u podstaw segregacji chemicznej metalu, prowadząc do zubożenia lub wzbogacenia pewnych obszarów w określone składniki stopowe (rysunek 12). Efekt ten przyczynia się do zmiany lokalnego potencjału chemicznego, utrudniając jednocześnie utrzymanie jednolitości i ciągłości warstwy ochronnej. Umożliwia to tym samym wnikanie czynnika korozyjnego do rzeczywistej powierzchni materiału, a w konsekwencji dalej wzdłuż stref zubożonych w dodatki ochronne (głównie po granicach ziaren) – w głąb materiału. Ogół procesów związanych z uszkodzeniem warstwy tlenkowej na skutek degradacji radiacyjnej, utleniania wnętrza materiału (nie tylko po granicach ziaren) przy jednoczesnym działaniu naprężeń rozciągających prowadzi do tzw. radiacyjnego pękania korozyjno - naprężeniowego (z ang. *Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking - IASCC*). Rolą naprężeń rozciągających w ww. zjawisku jest przede wszystkim ułatwianie wnikania czynników korozyjnych w głąb materiału na skutek rozwierania struktury. Zjawisko to pozwala na ciągły dostęp świeżego czynnika korozyjnego oraz wypłukiwania produktów korozji, co sprzyja zwiększeniu dynamiki zmian. Prowadzi to jednocześnie do lokalnej zmiany potencjałów elektrochemicznych. Naprężenia te mogą być skutkiem historii technologicznej (tzw. naprężenia własne szczątkowe), ale również mogą być efektem monotonicznego odkształcania, naprężeń zmiennych niskocyklowych czy naprężeń stałych rozciągających. Każdy z ww. charakterów naprężenia prowadzi do sukcesywnego otwierania się dna szczeliny korozyjnej [33]. Zjawisko to zostało zaobserwowane w latach 60. XX w. – głównie w stalach austenitycznych wykorzystywanych w reaktorach typu PWR (z ang. *Pressurized Water Reactors*) oraz BWR (z ang. *Boiling Water Reactors*). Materiały te na przestrzeni lat zostały uznane za bardziej podatne na ww. procesy.

Należy również podkreślić, że procesy związane z IASCC - tak jak procesy kruchości helowej - wymagają określonego czasu inkubacji. Związany on jest z czasem niezbędnym na wytworzenie defektów radiacyjnych, redystrybucją składników stopowych, lokalnych zmian mikrochemicznych oraz naruszenia ciągłości warstwy pasywnej. Ze względu na to, że procesy IASCC są silnie zależne od rodzaju materiału (rodzaju struktury, obecności dodatków stopowych, podatności na dyfuzję wewnętrzną), to okres inkubacji nie jest wartością stałą. Przeprowadzony szereg badań nad tymi zjawiskami umożliwił określenie pewnej umownej wartości granicznej – tj. ok. dawka około $5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ dla energii neutronów E większej od 1 MeV, co odpowiada poziomowi zdefektowania około 0,75dpa dla nierdzewnej stali

austenitycznej [34,35]. Warto zauważyć, że zjawiska IASCC są zależne od poziomu zdegradowania materiału oraz od stanu naprężeń rozciągających. Zależność ta powoduje, że wraz ze wzrostem czasu eksploatacji materiału, wzrasta też jego poziom zdegradowania, zaś sukcesywne zmiany chemiczne granic ziaren oraz wzrost szczeliny korozyjnej skutecznie zmniejszają przekrój właściwy, odpowiadający za przenoszenie naprężeń. Efektem tych mechanizmów jest przyspieszenie procesów IASCC po okresie inkubacji, mogąc tym samym prowadzić do niekontrolowanego całkowitego zniszczenia elementu [33].

B. Wyzwania w doborze materiałów konstrukcyjnych do instalacji jądrowych – podstawy i historia projektowania stali typu ODS

Środowisko pracy materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do zastosowania w reaktorach jądrowych jest bardzo wymagające – obejmuje złożone pole naprężeń, wysoki zakres temperatur, działanie korozyjnych czynników chłodzących oraz wpływ promieniowania jonizującego. Czynniki te od zawsze determinowały pożądane właściwości materiałów zastosowanych do budowy reaktorów jądrowych. Projekty reaktorów IV generacji zakładają uzyskanie wyższego poziomu bezpieczeństwa instalacji jądrowej przy jednoczesnym zastrzeżeniu warunków środowiskowych (tj. podniesienie temperatury pracy, wytwarzanie nie tylko energii elektrycznej, ale na przykład ciepła przemysłowego czy zastosowanie nowych, silnie korozyjnych czynników chłodzących jak sód, ołów czy bizmut [36]). Koncepcje systemów IV generacji uwzględniają m.in.:

1. Reaktory prężnie chłodzone gazem, sodem lub ołowiem, w których zastosowano zamknięty cykl paliwowy. Rozwiązanie to pozwala na wzrost wydajności wykorzystania ^{235}U z ok 1-2% w aktualnie pracujących reaktorach lekko wodnych do nawet 80%;
2. Reaktory wysokotemperaturowe (z ang. *High Temperature Reactor* - HTR), które charakteryzują się większą wydajnością oraz pozwalają na jednoczesną produkcję energii elektrycznej oraz ciepła wykorzystywanego w przemyśle (np. chemicznym). Reaktory te pozwalają na rozszerzenie zakresu zastosowań energii jądrowej do innych gałęzi przemysłu (np. ciepło przemysłowe, produkcja syntetycznych paliw węglowodorowych, produkcja nawozów, itp.), tym samym zmniejszając ślad węglowy w tych branżach;
3. Systemy napędzane akceleratorami (z ang. *Accelerator Driven Systems* – ADS), które mogą być wykorzystane do transmutacji późniejszych aktywności w dedykowanych instalacjach jądrowych. Rozwiązania te stanowią zaawansowaną technologię recyklingu paliwa w reaktorach prężnych;
4. Reaktory termojądrowe, których praca opiera się na wykorzystaniu pierwiastków występujących w naturze (takich jak lit i deuter) – nie wytwarzają długożyciowych odpadów radioaktywnych (poza trytem);

5. Termiczne lub szybkoobrotowe wodne reaktory nadkrytyczne, reaktory zasilane torem oraz chłodzone stopionymi solami – oraz inne innowacyjne systemy, które są atrakcyjną perspektywą dostaw energii w przyszłości [36].

Założenia te wymagają zastosowania niekonwencjonalnych materiałów konstrukcyjnych o unikatowym zestawie właściwości funkcjonalnych. Główne wymagania jakie stawiane są materiałom konstrukcyjnym przeznaczonym do zastosowania w przemyśle jądrowym to zachowanie stabilności wielowymiarowej (tzn. wysoka odporność na pełzanie oraz pęcznienie) w środowisku promieniowania jonizującego przy jednoczesnym działaniu złożonego pola naprężeń (np. procesy związane z relaksacją strukturalną, odporność na pękanie), wysokich parametrów mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności), jak również zachowanie wysokiej odporności korozyjnej w środowisku agresywnych mediów chłodzących rdzeń reaktora. Ponadto, właściwości te muszą charakteryzować się odpowiednią stabilnością – tzn. mieścić się w akceptowalnym zakresie nawet po wieloletniej eksploatacji. Dodatkowo, skład chemiczny tych materiałów powinien być zoptymalizowany w taki sposób, aby pierwiastki składowe aktywowały się w niskim stopniu (lub deaktywowały bardzo szybko) oraz możliwa była ich produkcja w warunkach przemysłowych.

Założenia te są praktycznie tożsame z aktualnymi wymaganiami stawianymi materiałom konstrukcyjnym z tą różnicą, że zakres temperatury pracy jest znacznie wyższy niż ten występujący w aktualnie pracujących instalacjach jądrowych [36]. Oczywiście, nie jest możliwe uzyskanie wszystkich opisanych parametrów jednocześnie na równie wysokim poziomie, dlatego poszukiwany jest pewien kompromis. Definicja stopów metali odpornych na oddziaływanie środowiska radiacyjnego określa zatem materiały, które charakteryzują się przede wszystkim dwiema, kluczowymi właściwościami: (i) wysoką odpornością na pełzanie, co umożliwia pracę elementu w wysokiej temperaturze w środowisku silnego strumienia neutronów oraz (ii) dużą zawartością stabilnych cząstek wzmacniających, które m.in. powodują zatrzymanie pojawiającego się helu w strukturze, uniemożliwiając tym samym tworzenie się w materiale dużych przestrzeni wypełnionych gazem, prowadzących do pęcznienia elementu [37]. Są to podstawowe wymagania, które stoją

u źródeł motywacji prac mających na celu opracowywanie nowych gatunków stali dedykowanych technologiom jądrowym.

1. *Dobór odpowiedniego składu osnowy stali ODS*

W pierwszych instalacjach jądrowych szeroko stosowanym materiałem była nierdzewna stal austenityczna. Materiał ten charakteryzuje się wysoką odpornością korozyjną, dobrą obrabialnością oraz zadowalającymi parametrami wytrzymałościowymi. Stal austenityczna jednak posiada stosunkowo wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej, co prowadzi do zmian geometrycznych zaprojektowanych elementów konstrukcyjnych w temperaturze pracy reaktora. Zmiany wymiarów prostych elementów na skutek efektów cieplnych uwzględnia się na etapie projektowym, jednak w przypadku elementów o złożonych kształtach lub współpracujących w sztywnych połączeniach z innymi elementami, efekt ten stanowi utrudnienie i jest wyzwaniem dla konstruktorów. Z tego powodu, ograniczenie efektów rozszerzalności cieplnej materiałów konstrukcyjnych jest jednym z istotnych czynników, zwłaszcza w przypadku stosowania materiałów spawanych bądź pracujących w sztywnych połączeniach z innymi elementami (np. w połączeniach gwintowanych). Ponadto, hel powstający w wyniku transmutacji składników stopowych oraz promieniowania α , bardzo łatwo dyfunduje w strukturze stali austenitycznej, zaś na skutek gradientów termicznych i naprężeń jest transportowany wraz z ruchem dyslokacji do granic ziaren [38]. Proces ten powoduje tworzenie się na granicach ziaren siatki bąbli helowych, co wywołuje zjawisko omówionej wcześniej kruchości helowej.

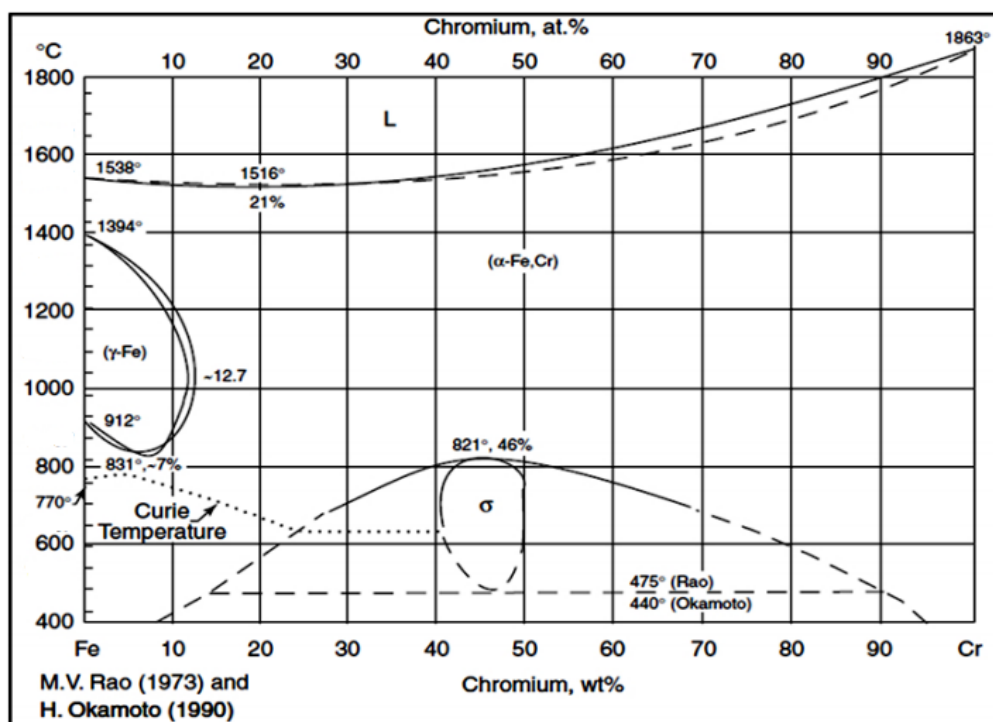
W przypadku stali ferrytycznych, nie dochodzi do segregacji helu na granicach ziaren - pękanie na skutek akumulacji helu ma charakter śródkrystaliczny, dlatego stale ferrytyczne są uznawane za bardziej odporne na opisane wcześniej zjawiska [38]. Jest to spowodowane m.in. przez zmianę komórki elementarnej z FCC (typowej dla austenitu) na BCC (typową dla ferrytu) – rysunek 5. Zmiana struktury krystalicznej prowadzi do prawie dwukrotnego zmniejszenia współczynnika dyfuzji atomów własnych oraz rozpuszczonych [39]. Dodatkowo, wyeliminowanie ze składników stopu niklu – pierwiastka o stosunkowo wysokim przekroju czynnym (n, α) (który jest nieodłącznym elementem austenitycznych stali nierdzewnych) – przyczynia się to obniżenia koncentracji helu w strukturze [29,40].

Defektowanie struktury na skutek promieniowania neutronowego prowadzi do procesów transmutacyjnych, w wyniku których atomy metalu przekształcają się w atomy

innego metalu (zazwyczaj o niższej liczbie atomowej) oraz atomu gazu – helu lub wodoru [40]. Efekty te leżą u źródła ww. mniejszych koncentracji helu w strukturze stali zubożonej w nikiel. Obserwacje te zapoczątkowały w połowie lat 80. XX w. poszukiwania materiałów o obniżonej aktywacji (RA z ang. *Reduced Activation*), które w środowisku promieniowania neutronowego aktywują się w niewielkim stopniu lub czas rozpadu ich składników jest stosunkowo krótki. Takie rozwiązanie pozwoliło na podniesienie poziomu bezpieczeństwa instalacji jądrowej oraz ułatwia doraźną konserwację układu i utrzymanie go w ciągłym ruchu. Oczywiście, możliwości zaprojektowania stali w pełni RA są bardzo ograniczone - głównym źródłem radioaktywnych procesów w stalach są atomy żelaza – podstawowego składnika tego typu materiału. Z tego powodu, prace rozpoczęte w latach 80. XX wieku skupiały się głównie na wyeliminowaniu jedynie określonych składników stali, których obecność utrudniała uzyskanie założonego celu. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń w pierwszej kolejności zdecydowano o wyeliminowaniu (lub minimalizacji zawartości) takich pierwiastków jak ww. nikiel oraz molibden. W typowych stalach, molibden został zastąpiony przez wolfram i wanad, natomiast dodatek niobu zastąpiono tantalum [40,41]. Na tej podstawie, pierwsze prace badawcze nad materiałami o obniżonej aktywacji (typu RA) opierały się na udoskonaleniu struktury ferrytycznej z kilkoma podstawowymi założeniami:

1. Utrzymanie doskonałej odporności korozyjnej, wynikającej z obecności wysokiej zawartości chromu;
2. Uzyskanie struktury ferrytycznej w całym zakresie temperatur pracy (rysunek 13), co eliminuje możliwość zachodzenia przemiany strukturalnej w czasie pracy. Kluczowe przy tym założeniu jest ograniczenie rozrostu ziarna podczas obróbki technologicznej, jak również w środowisku pracy;
3. Ograniczenie wydzielen kruchej fazy σ [38].

Uzyskanie pożądanych parametrów mechanicznych jest możliwe zatem przez zastosowanie kilku mechanizmów: (i) umocnienia roztworowego, które osiąga się poprzez dodatek składników stopowych zapewniających tym samym inne właściwości (jak np. wspomniany dodatek chromu, który odpowiada za odporność korozyjną), (ii) umocnienia wydzieleniowego poprzez wydzielenia faz międzymetalicznych oraz (iii) umocnienia dyspersyjnego poprzez wprowadzenie do struktury metalu dodatkowych obojętnych cząstek [38].



Rysunek 13. Układ równowagi żelazo – chrom [42]

Początkowo prace nad materiałem typu RA skupiały się na opracowaniu optymalnego składu osnowy. Do badań wytypowano stop o zawartości 13% Cr, co z jednej strony zapewnia utrzymanie odporności korozyjnej poprzez wytworzenie na powierzchni materiału stabilnej warstwy tlenku chromu, a jednocześnie determinuje strukturę materiału. Zgodnie z układem równowagi Fe-Cr (rysunek 13), 13% Cr stabilizuje strukturę ferrytyczną w całym zakresie temperaturowym oraz jednocześnie pozwala na uniknięcie tworzenia się kruchej, bogatej w Fe fazy α' . Wydzielenia tej fazy pojawiają się przy zawartości minimum 17% Cr oraz podczas długiej eksploatacji w 475°C (wg Rao) lub 440°C (wg Okamoto) [38,43]. Prowadzone badania wykazały, że najkorzystniej na wytrzymałość w wysokiej temperaturze wpływają dodatki Ti i Mo, które również stabilizują strukturę ferrytu. Dobrą odporność na pełzanie zapewnia 1% W, jednak struktura ta nie jest stabilna podczas obróbki wysokotemperaturowej. Zaobserwowano, że w temperaturze powyżej 700°C powstają wydzielenia bogate w wolfram, które znacząco obniżają plastyczność materiału (kluczową podczas obróbki technologicznej) [38,44]. Dodatek Ti oraz Mo wręcz spektakularnie podwyższają wytrzymałość na rozciąganie w 700°C poprzez tworzenie wydzielen $\text{Fe}_{17}\text{Cr}_7(\text{Ti},\text{Mo})_5$ - tzw. fazy χ . Wydzielenia te pojawiają się zarówno na granicach ziaren, jak i w ich wnętrzu. Ponadto, faza ta zachowuje częściową

koherencję z osnową i nie powoduje zbytniego zubożenia osnowy w Cr. Przeprowadzone prace pozwoliły na opracowanie w 1973r. stopu o składzie Fe–13Cr–3,5Ti–2Mo, który cechuje się odpowiednimi parametrami wytrzymałościowymi w wysokiej temperaturze i stabilnością strukturalną. Parametry te uzyskano poprzez wdrożenie ww. mechanizmów umocnienia stopowego oraz wydzieleniowego złożonymi tlenkami tytanu [38,44].

Drugim niezwykle ważnym elementem przeprowadzonych prac było zastosowanie metalurgii proszków do wytworzenia materiałów badawczych. Było to podejście innowacyjne i przełomowe, biorąc pod uwagę ówczesny rozwój technologiczny. Na początku badań stwierdzono, że stabilizowane stale austenityczne oraz ferrytyczne są wrażliwe na odwęglenie w obecności wolnego sodu (nieunikniony element podczas obróbki technologicznej). Podczas późniejszej optymalizacji osnowy stali typu ODS, zdecydowano o próbnym dodaniu do materiału śladowych ilości węgla i azotu (na poziomie 2500 ppm). Dodatki te spowodowały utworzenie wydzielen węglików i azotków tytanu, które cechują się większą stabilnością niż faza χ . Ich obecność dodatkowo obniża zawartość stopowego Ti w osnowie, a przez to ogranicza możliwości tworzenia się pożądaney fazy χ [45]. Z tego powodu zaprzestano dalszych prac z celowym dodatkiem węgla i azotu, skutkiem czego do dziś podczas produkcji stali ODS, pierwiastki te nie są dodawane. W związku z tym, zgodnie z przyjętą nomenklaturą, osnowa stali ODS jest uznawana za stop metaliczny, nie zaś za stal. Obecność węgla w stali ODS jest pośrednim efektem wytwarzania materiału, nie zaś procesem celowym. Efekty tych prac są pierwszym, niezwykle istotnym punktem w historii opracowywania pierwszych rodzajów stali ODS.

2. *Dobór odpowiedniego tlenku wzmacniającego*

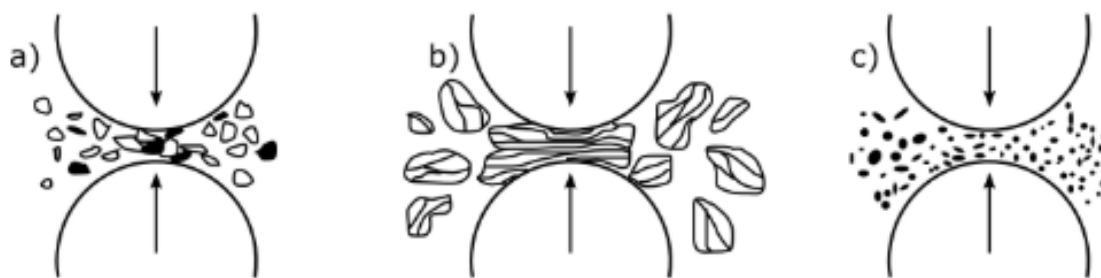
Kolejnym etapem opracowywania stopów wzmacnianych dyspersyjnie było zdefiniowanie rodzaju cząstek wzmacniających. Pierwszym założonym celem obecności tych związków w osnowie było ograniczenie kruchości helowej, natomiast wzrost parametrów wytrzymałościowych stanowił jedynie efekt pośredni i dodatkowy. Tezę tę jako pierwszy przyjął Huet [46], które zauważył, że obecność dodatków węglilotwórczych (jak Ti czy Nb) powoduje zatrzymanie helu we wnętrzu ziaren. Jednym z problemów związanych z siatką węglików rozmieszczoną w całej objętości ziarna, działającą jak pułapka dla atomów He, była możliwość ich migracji i wzrostu na granicach ziaren w wysokiej temperaturze. Ich

przemieszczenie się do granic ziaren znacząco obniża efektywność zatrzymywania helu, co prowadzi do utraty pożądanej odporności na kruchość helową. W związku z tym, Huet swoje prace skupił na wprowadzeniu do osnowy innych, termicznie stabilnych tlenków [46,47]. Wprowadzenie do osnowy innych tlenków można przeprowadzić na dwa sposoby: (i) wewnętrzne kontrolowane utlenianie oraz (ii) dodatek odpowiednich cząstek podczas produkcji z wykorzystaniem metalurgii proszków. Podstawą pierwszej metody jest selektywne utlenianie metalu, w wyniku którego powstaje osad tlenkowy. Im większa różnica stabilności termodynamicznej między powstającym tlenkiem a metalem, tym większa szybkość dyfuzji tlenu, a tym samym – lepsza efektywność reakcji [46,47]. W osnowie Fe-Cr warunki do utleniania wewnętrznego są ograniczone, przede wszystkim poprzez niski współczynnik dyfuzji tlenu. W związku z tym, próbowano utleniać wstępnie proszki metali, zaś w kolejnym kroku konsolidować stop, jednak nie osiągnięto pożądanych efektów [46]. Dalsze prace skupiały się zatem na wprowadzeniu tlenków bezpośrednio do mieszaniny proszków przed ich konsolidacją. Huet przeprowadził badania z kilkoma różnymi tlenkami – TiO_2 , MgO oraz ZrO_2 , jednak otrzymane materiały charakteryzowały się wysoką niejednorodnością. Pomimo tego wykazywały wytrzymałość na rozciąganie o około 1,6 razy większą w porównaniu do swoich odpowiedników bez tlenków wzmacniających.

Podsumowując, przeprowadzone prace wykazały, że metalurgia proszków jest obiecującą metodą i umożliwia uzyskanie materiałów o lepszych właściwościach mechanicznych, jednak zastosowanie tej technologii wymaga rozwiązania dodatkowych, strukturalnych problemów materiałowych, aby móc uzyskać obiecujące rezultaty.

Przełom w badaniach nad stalami typu ODS nastąpił w latach 70. ubiegłego wieku, gdy rozwiązano problem rozpuszczenia chromu w żelazie podczas spiekania proszków. Powszechnie wiadomo, że na cząstkach chromu tworzy się cienka warstwa tlenku, która skutecznie utrudnia jego dyfuzję i rozpuszczenie w strukturze żelaza poniżej 1000°C . Wzrost temperatury spiekania prowadzi natomiast do koalescencji tlenku tytanu, który swoje prawidłowe działanie zapewnia jedynie w postaci drobnych cząstek jednorodnie rozmieszczonych w osnowie [38]. Rozwiązaniem tego problemu były zjawiska zaobserwowane podczas mielenia mieszaniny proszków. Zauważono, że cząsteczki różnych pierwiastków podczas mielenia łączą się ze sobą na skutek deformacji i zgniotu, czego efektem jest tworzenie się struktur warstwowych [48]. Pod wpływem wydzielającego się ciepła na granicy dwóch faz dochodzi do ich lokalnego zgrzewania. Następnie cząsteczka ulega spłaszczeniu do momentu

jej pęknięcia. Procesy te zachodzą w sposób ciągły, cały czas podczas mielenia proszków aż do otrzymywania cząsteczek o nanometrycznych rozmiarach (rysunek 14). Zjawisko to prowadzi do powstania proszku nie tylko o mniejszym ziarnie, ale również o innym składzie chemicznym niż cząstki wyjściowe. Zaobserwowane procesy i towarzyszące im mechanizmy zostały określone mianem mechanicznej syntezy (z ang. *Mechanical Alloying*), dzięki której możliwe jest stopowanie metali „na zimno” – tzn. znacznie poniżej ich temperatury topnienia. Stosując tą metodę, możliwe jest uzyskanie struktur nierównowagowych (przesyconych roztworów stałych), faz metastabilnych, faz niemetalicznych, układów złożonych z faz amorficznych lub mieszanych oraz stopów znacznie różniących się temperaturą topnienia, których otrzymanie nie jest możliwe tradycyjnymi metodami wytwarzania [49].



Rysunek 14. Schemat procesu mechanicznej syntezy: a) kruszenie materiału wyjściowego, b) tworzenie się struktur warstwowych, lokalne zgrzewanie materiałów oraz kruszenie powstałych cząstek, c) rozdrabnianie cząstek proszku stopowego oraz tworzenie się nanostruktur [48]

Zrozumienie mechanizmów zaobserwowanych podczas mechanicznej syntezy pozwoliło rozwiązać problem rozpuszczalności chromu w żelazie w temperaturze uniemożliwiającej koalescencję wprowadzonych do struktury tlenków tytanu. Podczas deformacji cząstek Cr dochodzi do efektywnego pęknięcia ich otoczki tlenowej, na skutek czego możliwa jest jego dyfuzja w temperaturze spiekania (około 1000°C). Pozwala to na uzyskanie osnowy stopowej Fe-Cr wraz z zachowaniem drobnej dyspersji dodatków tlenków tytanu. Uzyskanie stopowej osnowy prowadzi do przekształcenia TiO_2 w bardziej złożoną formę: heksagonalną $\text{Fe}(\text{Cr})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ oraz $(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$. Dalsze prace eksperymentalne miały na celu przede wszystkim dobór odpowiedniego tlenku wzmacniającego. Stwierdzono, że struktura Al_2O_3 oraz MgO po takich samych procesach wytwarzania praktycznie się nie zmienia. Zastąpienie TiO_2 tlenkiem itru Y_2O_3 prowadzi do uzyskania znacznie wyższych

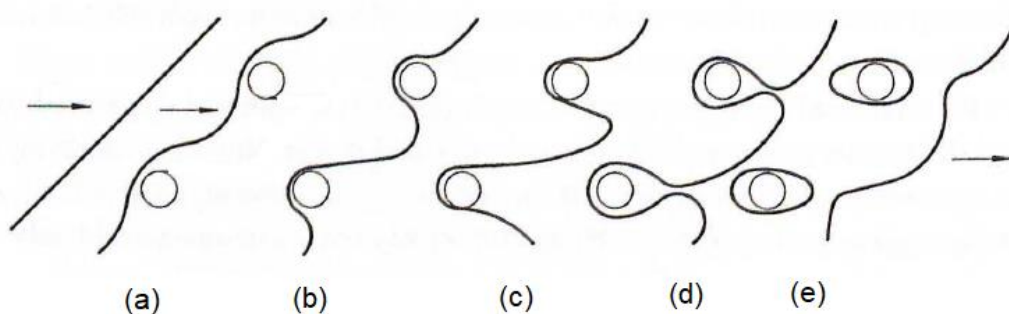
parametrów mechanicznych materiału w temperaturze do 700°C [38,47]. Zmiana tlenku wzmacniającego jednocześnie znacząco zmniejszyła plastyczność materiału. Zaobserwowane efekty były pierwszym sygnałem, że Y_2O_3 również tworzy kompleksowe tlenki podczas obróbki cieplnej, które wydają się stabilniejsze w porównaniu do tych występujących w materiałach z dodatkiem TiO_2 . Późniejsze prace pozwoliły na wykazanie, że stale ODS z dodatkiem Ti oraz wzmacniane Y_2O_3 charakteryzują się obecnością różnego rodzaju tlenków: „prostym” Y_2O_3 w postaci kubicznej [50], $Y_2Ti_2O_7$ w strukturze pirochloru [50,51], Y_2TiO_5 ze strukturą heksagonalną [52] lub rombowa [53], $YTiO_3$ [54], $TiCr_2O_4$ [55], $Ti(C,O,N)$ [52,56] oraz $M_{23}C_6$ [56].

Jednocześnie, w ramach prowadzonych badań, zdefiniowano wpływ obecności tlenków wzmacniających na pojawienie się fazy χ . Zdyspergowane cząstki tlenków pozwalają na uniknięcie rozrostu ziarna, natomiast energia, jaka jest kumulowana w ten sposób w strukturze, jest uwalniana poprzez krystalizację fazy χ . Obecność jedynie fazy χ w osnowie, ale bez ww. tlenków, nie chroni skutecznie materiału przed nadmiernym rozrostem ziarna. Obecność cząstek tlenkowych zatem ułatwia wydzielenie się pożądanej fazy χ , jednak same wydzielenia tej fazy nie stanowią skutecznego unieruchomienia granic ziaren w wysokiej temperaturze [38].

3. Stale ODS – charakterystyka strukturalna a mechanizmy umocnienia

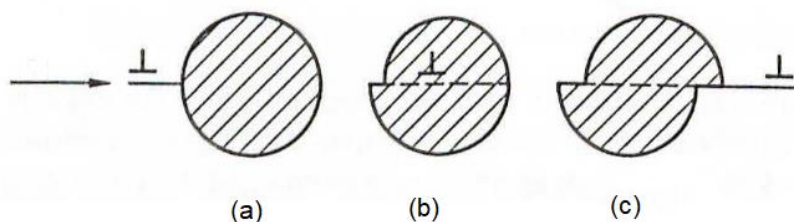
Jednym z kandydatów przeznaczonych do zastosowania komercyjnego w instalacjach jądrowych są stale o strukturze ferrytycznej (F – z ang. *Ferritic*), martenzytycznej (M - z ang. *Martensitic*) oraz mieszanej F/M. Materiały te charakteryzują się zawartością Cr w przedziale 9-12%. Ilość ta zapewnia wysoką odporność korozyjną oraz odpowiednie parametry wytrzymałościowe, jednak nie gwarantuje odpowiedniej stabilności geometrycznej oraz mechanicznej [36,40,41,57]. Dzięki wprowadzeniu do struktury nanometrycznych tlenków stale te posiadają odpowiednią odporność radiacyjną w wysokiej temperaturze pracy. Tlenki wzmacniające są bardziej stabilne termicznie niż konwencjonalne wydzielania uzyskiwane w stopach metali. Cząstki tlenkowe są praktycznie nierozpuszczalne w stali – ich temperatura topnienia znacznie przewyższa temperaturę topnienia żelaza. Oznacza to, że w przewidywanej temperaturze pracy reaktora IV generacji nanometryczne cząstki tlenków o wiele skuteczniej stabilizują strukturę materiału niż jakiegokolwiek inne wydzielania, które mogą się rozpuszczać lub reagować z innymi składnikami chemicznymi stopu.

Tlenki przede wszystkim stanowią efektywną barierę dla ruchu dyslokacji, co wpływa na poprawę właściwości mechanicznych układu. Istnieją dwa różne mechanizmy interakcji dyslokacji z napotkanymi barierami. W przypadku twardych, niekoherentnych barier, ruch dyslokacji jest zatrzymany, defekty te wyginają się między twardymi cząstkami. Gdy przyłożone naprężenie osiąga wartość krytyczną, dyslokacja może przejść poza napotkaną barierę, tworząc wokół cząstki kołową pętlę (rysunek 15). Efekt ten nazywany jest umocnieniem Orowana i stanowi on podstawowy mechanizm wzmocnienia cząstkami obcymi – niekoherentnymi, wprowadzanymi do struktury na drodze mechanicznej [58].



Rysunek 15. Tworzenie się pętli dyslokacyjnych - efekt Orowana. Pozycje (a) – (e) przedstawiają kolejne etapy procesu [59]

Zmniejszenie odległości pomiędzy cząstkami prowadzi do zwiększenia krytycznego naprężenia niezbędnego do ominięcia przeszkody przez dyslokację. W takiej sytuacji, przejście dyslokacji przez cząsteczkę (tzn. przecięcie cząsteczki – rysunek 16) może wymagać mniej energii niż w przypadku jej ominięcia. Zjawisko to zachodzi w przypadku zrównania się odległości pomiędzy kolejnymi przeszkodami a promieniem wygiętej dyslokacji. Oznacza to, że zjawisko to jest mało prawdopodobne w przypadku występowania w strukturze dużych cząstek. Ponadto, przejście dyslokacji z osnowy do cząsteczki o odmiennej strukturze krystalicznej generuje w cząstce wzmacniającej znaczne zniekształcenie. Skutkiem takiego przejścia dyslokacji jest powstanie wysokoenergetycznej powierzchni ścięcia w cząsteczce, co wymaga dodatkowych dużych zapasów energii. Należy również zaznaczyć, że wartość energii powierzchni rozdziału między osnową a cząsteczką maleje wraz ze zwiększeniem stopnia koherencji. Cząstki niekoherentne o strukturze znacząco odmiennej od struktury osnowy charakteryzują się energią powierzchni rozdziału równej nawet wartości energii granic szeroko-kątowych (ok. 1J/m^2) [59]. Z tego powodu, mechanizm przecinania cząsteczek nie występuje dla cząstek niekoherentnych o wysokiej wytrzymałości [59].



Rysunek 16. Mechanizm przecinania cząstki przez przemieszczającą się dyslokację [59]

W obu przypadkach kluczowymi czynnikami jest odległość między cząstkami wzmacniającymi λ oraz ich średnica R . Należy podkreślić, że oba te mechanizmy prowadzą do umocnienia materiału, przy czym zjawisko Orowana jest znacznie bardziej efektywne. Ponadto, w przypadku pierwszego mechanizmu, zależność między średnicą cząstki R a efektem umocnienia jest odwrotnie proporcjonalna. Drugi mechanizm prowadzi do umocnienia materiału jedynie w przypadku cząstek o określonej wielkości. Elementy struktury większe i mniejsze od określonych wartości krytycznych przyczyniają się do osłabienia materiału [59].

W przypadku stali ODS, tlenki wzmacniające stanowią twarde przeszkody, których dyslokacje nie są w stanie przeciąć – dlatego zachodzą głównie procesy Orowana. Ponadto, w podwyższonej temperaturze pojawia się dodatkowy stopień swobody, dlatego dyslokacje o wiele łatwiej omijają napotkane bariery poprzez wspinanie się lub poślizg (oba te procesy są aktywowane termiczne). Zapewnienie wysokiej odporności na pełzanie wymaga zmniejszenia dwóch wspomnianych parametrów: wielkości cząstki wzmacniającej oraz odległości między nimi. Zabieg ten pozwala na ograniczenie wspomnianych procesów ruchu dyslokacji w wysokiej temperaturze, co ogranicza efekt pełzania wysokotemperaturowego [60]. Z tego powodu tlenki wzmacniające w stalach ODS są nanometryczne i muszą być równomiernie zdyspergowane w całej objętości materiału.

Kolejnymi czynnikami wpływającym na zachowanie stali w wysokiej temperaturze są dodatkowe mechanizmy umocnienia – przede wszystkim liczba granic ziaren, obecność dużej liczby defektów, jak również umocnienie stopowe. Jak wspomniano wcześniej, podstawowym mechanizmem zapobiegania pełzaniu jest blokowanie ruchu dyslokacji przez twarde, niekoherentne cząstki tlenków. W podwyższonej temperaturze (ok. 600°C) dyslokacje charakteryzują się wyższą mobilnością, dlatego podstawą ograniczenia ich ruchu nie jest już postać przeszkody (twarda i niekoherentna), a jej wielkość i odległość od kolejnej bariery.

Effektem obecności cząstek tlenków w strukturze jest dodatkowa druga przeszkoda dla ruchu dyslokacji – granica ziaren. Podczas mechanicznej syntezy proszek jest defektowany w stopniu ekstremalnym (gęstość dyslokacji może przekraczać nawet $10 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$ [37,61]), co powoduje, że podczas jego późniejszej konsolidacji energia zmagazynowana w dyslokacjach i innych defektach jest pożytkowana na tworzenie granic ziaren oraz sub-granic. Prowadzi to do wytworzenia materiału o strukturze nanometrycznej [62]. Cząstki wzmacniające stabilizują tę strukturę poprzez zahamowanie rozrostu ziarna w podwyższonej temperaturze – zatem odległość między kolejnymi granicami ziaren jest stała nawet w wysokiej temperaturze. Obecność cząstek wzmacniających stabilnych w temperaturze pracy reaktora ma zatem dwójaki charakter – z jednej strony skutecznie utrudnia ruch dyslokacji działając jako fizyczna bariera, a z drugiej strony efektywnie stabilizuje dodatkowe przeszkody jakimi są granice ziaren. Jak wspomniano wcześniej, materiały wytworzone za pomocą mechanicznej syntezy MA charakteryzują się nanometrycznym rozmiarem ziarna – z tego powodu stale ODS należą do grupy *nanostructured ferritic alloys* (NFAs). Własności mechaniczne metali są zdefiniowane zależnością Halla Petcha (HP) [63], która mówi, że wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna poprawiają się parametry mechaniczne układu. Oczywiście jest, że granica plastyczności nie może rosnąć w sposób ciągły wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna, a jedynie w sposób asymptotyczny do pewnej maksymalnej wartości. W przypadku NFAs obserwuje się efekt odwrotny - przy nanometrycznej strukturze spadek wielkości ziarna prowadzi do spadku parametrów mechanicznych. Istnieje kilka teorii tłumaczących dlaczego zależność HP nie ma zastosowania dla nanomateriałów. Jedna z teorii zakłada, że w przypadku nanomateriałów zwiększona objętość granic ziaren determinuje zmniejszenie parametrów mechanicznych. Granice ziaren jako element słabszy w porównaniu do wnętrza ziarna mają większy wpływ na globalne zachowanie materiału i to właśnie ich wytrzymałość ma decydujący wpływ na parametry całej struktury [64,65]. Druga teoria uwzględnia zmianę mechanizmu odkształcania – duża liczba dyslokacji powoduje, że naprężenie konieczne do ich generacji i ruchu przewyższa wartość naprężenia niezbędnego do poślizgu po granicach [65]. Rozważania te jednak skupiają się głównie na jednym czynniku umocnienia – granicach ziaren. W przypadku stali ODS występuje jednocześnie więcej mechanizmów umocnienia, które działają synergicznie i są zależne od siebie – tak jak wspomniane wcześniej ustabilizowanie granic ziaren przez cząstki tlenków [62]. Dodatkowo, cząstki te są rozmieszczone w całej objętości materiału – nie tylko na granicach, ale również we wnętrzu ziarna [66]. Powoduje to, że ruch dyslokacji jest utrudniony w całej objętości struktury – blokada dyslokacji nie zachodzi jedynie od granicy do granicy ziarna, zaś wewnątrz może dochodzić do ich swobodnego ruchu.

Tlenki obecne w strukturze materiału skutecznie hamują ruch dyslokacji również wewnątrz ziaren, co powoduje skrócenie dystansu między kolejnymi barierami. Dodatkowo, należy pamiętać, że struktura materiału po MA oraz konsolidacji proszków jest mocno zdefektowana – liczba dyslokacji i innych defektów jest duża już w materiale wyjściowym. Eksploatacja materiału w środowisku pracy reaktora jądrowego jedynie tą liczbę zwiększa, co powoduje, że istniejące defekty utrudniają sobie nawzajem swobodną migrację (dochodzi do tzw. spiętrzania dyslokacji). Prowadzi to do zmiany podstawowych mechanizmów odkształcania (rośnie wpływ bliźniakowania i poślizgu) [7]. Oczywiście, wysoka temperatura pracy sprzyja anihilacji defektów leżących w swoim bezpośrednim otoczeniu, jednak procesy te nie zachodzą na tyle intensywnie, aby ułatwić ruch pozostałym defektom. Duża liczba defektów oraz obecność stabilnych składników struktury hamuje ruch dyslokacji co ma swoje odzwierciedlenie w wysokich parametrach wytrzymałościowych, stabilnych nawet w temperaturze rzędu 700°C [66].

4. *Odporność radiacyjna stali ODS*

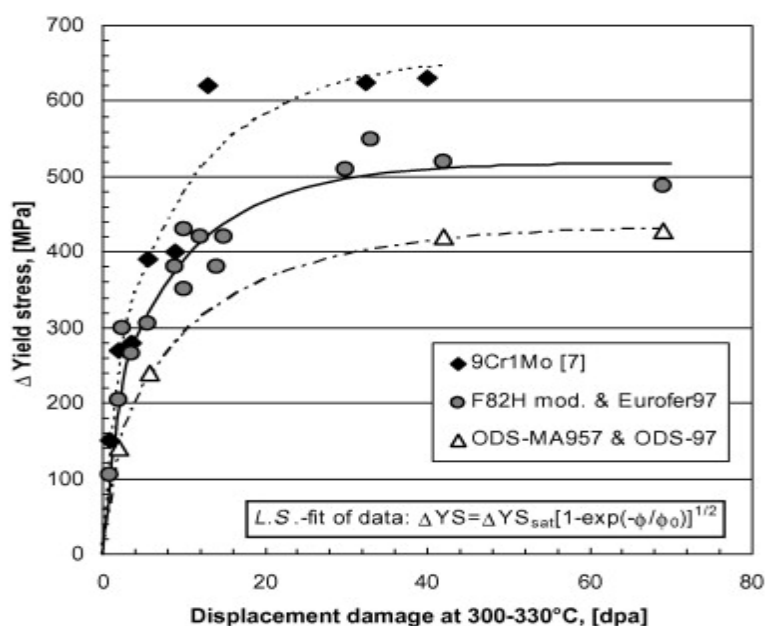
Odporność radiacyjna jest ogólnym pojęciem, przez które należy rozumieć takie czynniki jak zachowanie odpowiednich parametrów mechanicznych, fizycznych i chemicznych materiału poddanego oddziaływaniu środowiska radiacyjnego. Projektowanie materiału dedykowanego technologiom jądrowym jest kompleksowym procesem, podczas którego ocenia się przede wszystkim odpowiadź materiału na promieniowanie jonizujące. Procedura ta wymaga umieszczenia materiału w rdzeniu reaktora, poddaniu go działaniu strumienia prędkich neutronów. Procedura taka jest jednak bardzo skomplikowana i kosztowna oraz skutkuje wytworzeniem wysokoaktywnych próbek. Badania takie wymagają zachowania restrykcyjnych procedur bezpieczeństwa radiologicznego, zaczynając od transportu z reaktora badawczego poprzez miejsce przechowywania do prowadzenia szczegółowych analiz materiałowych w specjalnie zaprojektowanych i osłoniętych stanowiskach badawczych (tzw. komór gorących), a kończąc na bezpiecznej utylizacji jako odpad radioaktywny [67]. Opisana ścieżka badawcza jest czasochłonna i kosztowna, lecz jest to jedyna droga umożliwiająca certyfikowanie materiału i jego późniejsze zastosowanie w instalacjach jądrowych. W związku z tym, podejmowane są globalne wysiłki, zaś rozwój materiałów do zastosowań jądrowych obecnie prowadzony jest w szerokich, międzynarodowych współpracach.

W celu ograniczenia kosztów i przyspieszenia badań nad nowymi materiałami szeroko stosowaną metodą defektowania próbek materiałów jest wykorzystanie akceleratorów jonów. Jest to proces, w trakcie którego rozpędzone jony uderzają w powierzchnię metalu z określoną energią. Zderzenia te prowadzą do powstawania omówionych wcześniej PKA oraz kaskad defektów. Jon – jako cząstka o znacznie większych rozmiarach niż neutron – posiada znacznie większy przekrój czynny, co przekłada się na wzrost szybkości defektowania materiału [67]. Jednocześnie, duży rozmiar jonu jest wadą tej metody, gdyż stosunkowo szybko ulega wyhamowaniu. Skutkiem tego jest zdefektowanie jedynie cienkiej warstwy materiału (od kilkudziesięciu nm do kilku μm). Dodatkowo, bardzo często zmodyfikowana warstwa ma niejednorodny rozkład ilości defektów, a obszar cechujący się największym zniszczeniem radiacyjnym jest stosunkowo wąski. Badanie takich materiałów wymusza konieczność zaimplementowania specjalnie dedykowanych metod badawczych. Niemniej jednak, proces ten pozwala uzyskać w krótkim czasie wysoki poziom dpa przy jednoczesnym braku aktywacji materiału [67]. Metodologia ta umożliwia prowadzenie badań szerokiemu gronu naukowców, podnosząc liczbę wykonywanych badań i wiarygodność uzyskiwanych wyników. W dalszej części tego podrozdziału zostały przedstawione wnioski, jakie zostały wyciągnięte na przestrzeni lat badań nad stalami ODS poddanych degradacji radiacyjnej – niezależnie od sposobu wprowadzania defektów do materiału.

1. Zmiany parametrów mechanicznych

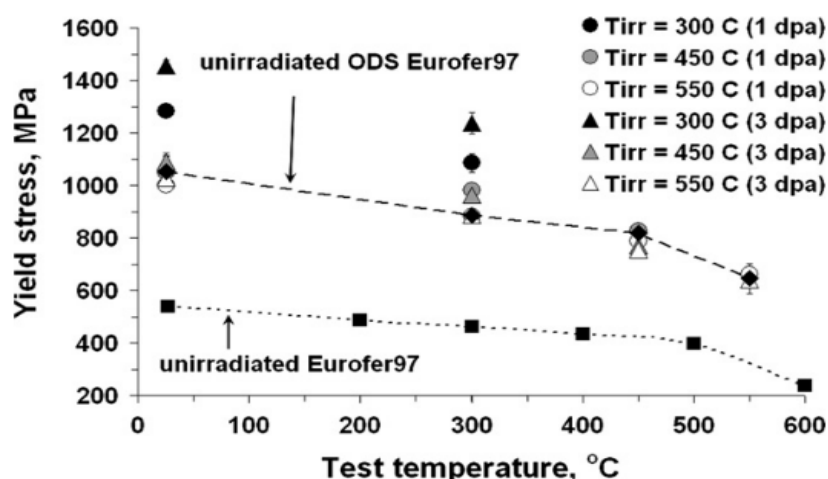
Omówione wcześniej mechanizmy umocnienia stali ODS oraz wpływ tlenków trudnotopliwych na parametry mechaniczne materiału odpowiadają za zupełnie inne właściwości materiałów poddanych defektowaniu struktury. W porównaniu do tradycyjnych stali oraz materiałów typu RAFM, zmiana granicy plastyczności (YS – z ang. *Yield Strength*) w stalach typu ODS zachodzi przy znacznie niższych wartościach dpa – najsilniejsza zmiana jest widoczna w zakresie do 10dpa (rysunek 17) [25]. Dalszy wzrost zdefektowania prowadzi do spadku tempa zmian aż do całkowitego wysycenia. Dynamika tego procesu pozwala założyć, że w początkowym etapie wzrost defektów (stanowiących przeszkody dla ruchu dyslokacji) jest praktycznie liniowy, dlatego w początkowym stadium obserwuje się prawie dwukrotny wzrost granicy plastyczności. Dalsze defektowanie nie prowadzi do tak dynamicznego wzrostu liczby defektów. Kluczowe są tu procesy „wyłapywania” nowych defektów przez już istniejące, ich ewoluowanie, redystrybucja oraz częściowa anihilacja [68].

W przypadku stali ODS tlenki przyczyniają się wolniejszego wzrostu i saturacji granicy plastyczności znacznie szybciej.



Rysunek 17. Wzrost granicy plastyczności materiałów typu RAFM (Eurofer 97), tradycyjnej stali 9Cr1Mo oraz stali ODS (MA957) w funkcji dpa w temperaturze 300–330°C [25]

Wykazano, że defektowanie w temperaturze 300°C prowadzi do wzrostu o około 20% YS dla dawki 1 dpa (rysunek 18). Z kolei wzrost zdefektowania do 3 dpa w tej samej temperaturze prowadzi do wzrostu o 40% w porównaniu do wartości wyjściowej. Podniesienie temperatury defektowania do przynajmniej 450°C nie wywołuje efektu umocnienia radiacyjnego [69]. Warty jest również zauważenia fakt, że sam dodatek tlenków wzmacniających prowadzi do wzrostu wartości YS o 500MPa w temperaturze pokojowej oraz 330MPa w temperaturze 550°C (rysunek 18) [69]. Jednocześnie, prace przeprowadzone przez zespół Schäublina [70] potwierdzają brak istotnych zmian właściwości mechanicznych stali ODS po defektowaniu w temperaturze do 350°C.



Rysunek 18. Porównanie parametrów mechanicznych stali z dodatkiem (ODS Eurofer) oraz bez tlenków (Eurofer). Stal typu ODS defektowania w zakresie temperatury 300-550°C [69]

Większa tolerancja stali ODS na efekt zniszczenia radiacyjnego nie jest w pełni zrozumiana. Istnieje wiele teorii wyjaśniających to zjawisko. Jedna z nich zakłada, że wzrost temperatury defektowania pozwala na zwiększenie efektywności anihilacji powstających defektów - wzrost temperatury zwiększa mobilność defektów w strukturze materiału, co obniża efekty wzrostu twardości i kruchości materiału [69]. Inna teoria sugeruje, że obecność tlenków wzmacniających działa jak studnia dla powstających defektów, przez co efekty umocnienia pojawiają się znacznie później niż w przypadku zwykłych stali. U podstaw tych teorii leży atomowy rozkład interfejsu pomiędzy powierzchnią cząstki wzmacniającej Y_2O_3 a stopem (Fe) [71]. Istnieją również założenia, że obecność cząstek wzmacniających „deformuje” strukturę materiału w takim stopniu, że naprężenia już obecne w materiale znacząco przewyższają te, które wywoływane są przez promieniowanie w początkowym stadium niszczenia radiacyjnego. Według tych założeń, dopiero silne zdefektowanie stopów ODS może prowadzić do zmian mechanicznych [71]. Teoria ta stoi jednak w opozycji z wynikami zaprezentowanymi w pracy [70], w których autorzy zauważyli podobne zachowanie (brak zasadniczych zmian mechanicznych do 350°C dla dawki 1 dpa) stali typu ODS jak również stali typu F/M. Ponadto, oszacowana liczba dyslokacji obecnych po defektowaniu radiacyjnym przewyższała szacowaną liczbę cząstek wzmacniających stal ODS o jeden rząd wielkości, co również poddaje w wątpliwość trafność tezy związanej z rolą cząstek wzmacniających jako ujścia defektów. Obserwacja ta pozwala wnioskować, że efektywnym miejscem zatrzymywania powstających defektów nie są powierzchnie cząstek wzmacniających, a granice ziaren [8] i już

obecne w materiale dyslokacje [70]. W materiałach typu NFA udział granic ziaren jest znaczący, co zasadniczo zmienia objętość możliwych miejsc wyłapywania defektów. Pewne modele rozwijają tę tezę o lokalne mechanizmy anihilacji defektów w bezpośrednim otoczeniu granicy ziaren [8]. Modele te zakładają, że do zmniejszenia pola naprężeń wokół granic ziaren dochodzi poprzez „wyłapywanie” własnych atomów międzywęzłowych (począwszy od PKA do atomów wybitych w wyniku efektu kaskadowego) do granic ziaren i ich późniejszą reemisję do sąsiadującego w ziarnie wakansu. W ten sposób atomy wybite przez efekty radiacyjne są chwilowo „przechowywane” na granicach, po czym ponownie uwalniane do ziaren, aby doprowadzić do anihilacji z powstałym wakansem. Modele te zakładają, że obszar tych procesów to jedynie $10\text{\AA}$, jednak pozwala to na efektywne zredukowanie naprężeń wokół granic ziaren, a przez to – zwiększenie odporności radiacyjnej [8,72].

Wyniki pomiarów nanotwardości materiałów typu ODS i standardowych stali, poddanych defektowaniu radiacyjnemu poprzez sekwencyjną implantację jonową w temperaturze 300°C rzucają nowe światło na wyżej opisaną teorię. Twardość stali ODS-Eurofer 97 poddana defektowaniu jonami żelaza do poziomu 5dpa okazała się nieznacznie wyższa niż stali bez dodatku tlenków poddanej tym samym warunkom niszczenia [73]. Autorzy stwierdzają, że dominującym źródłem zaobserwowanych efektów jest obecność cząstek tlenkowych. Biorąc pod uwagę założenia teorii Bai *et al.* [8] oraz pracę [69] (rysunek 18) można przypuszczać, że anihilacja defektów w mikroobszarach granic ziaren w niskich temperaturach (do około 350°C) nie jest efektywna przynajmniej do 5dpa. Wzrost temperatury do 450°C (rysunek 18) podwyższa mobilność defektów i/lub energię potrzebną do zatrzymania atomu międzywęzłowego na granicy ziarna, umożliwiając tym samym częściową anihilację lokalnych defektów oraz relaksację naprężeń wokół granic. Wzrost temperatury pozwala zatem na zmniejszenie krytycznej wartości defektowania niezbędnej do wywołania procesów anihilacyjnych. Odzwierciedleniem tego spostrzeżenia może być fakt, że granica plastyczności stali ODS nie zmienia się w porównaniu do stanu wyjściowego już dla poziomu zdefektowania 3 dpa w temperaturze 450°C (rysunek 18), podczas gdy zespół Heintze [73] zaobserwował nieznaczny wzrost twardości materiału zdefektowanego do 5dpa w temperaturze 300°C .

Podsumowując, przeprowadzono szereg badań, których wyniki potwierdzają wyższą tolerancję stali ODS na efekty związane z kruchością radiacyjną. Przyczyny tych zjawisk jednak nie są w pełni zrozumiane.

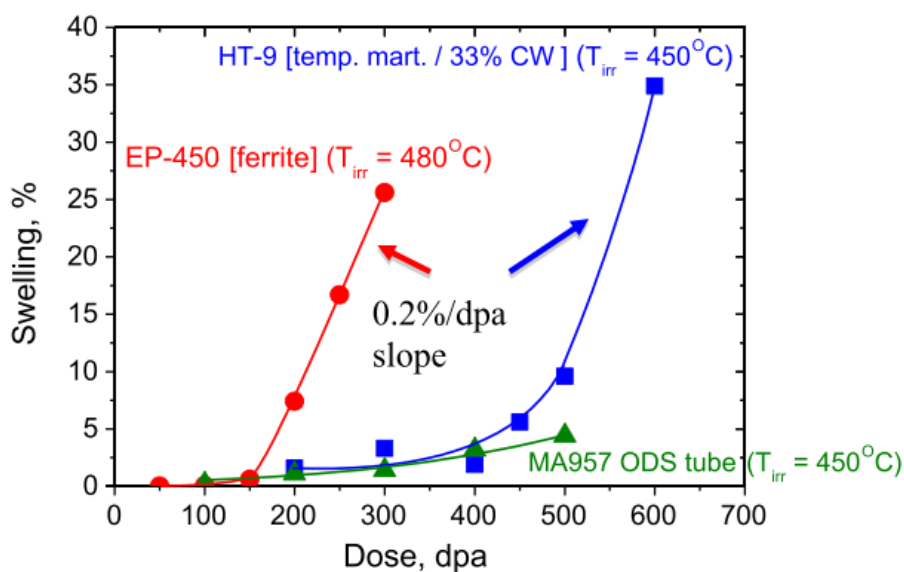
2. Kruchość helowa i pęcznienie radiacyjne

Istnieje wiele prac potwierdzających wysoką odporność stali ODS na efekty związane z pęcznieniem radiacyjnym w szerokim zakresie defektowania. Obszerne badania Ribisa dotyczące ewolucji mikrostruktury stali ODS poddanej promieniowaniu neutronowemu do poziomu 50 dpa oraz 75 dpa w przedziale temperatury 410-430°C nie uwidoczniły pojawienia się tzw. pustek w mikrostrukturze [74]. Wyniki przedstawione w pracy [75] wykazują, że dalszy wzrost defektowania neutronami do poziomu 200 dpa w podobnej temperaturze (420°C) prowadzi do nieznacznych zmian wymiarowych w zakresie 0,25 – 1,76%. Są to bardzo niewielkie zmiany, natomiast ich znaczny rozrzut autorzy badań tłumaczą różnicami w historii technologicznej tego samego gatunku stali ODS. Jednocześnie, w każdym materiale badawczym została potwierdzona obecność niewielkich pustek. Ich rozmieszczenie charakteryzowało się dużą niejednorodnością, co może być związane z niestabilnością składników stopowych bądź z obecnością różnych faz w stalach typu FM [76,77].

Efektowi kruchości helowej towarzyszy zmiana parametrów mechanicznych. Nie jest możliwe wyodrębnienie tych zjawisk jako dwóch niezależnych procesów, jednak niezwykle istotnym jest dokładne zrozumienie wpływu akumulacji helu w strukturze materiału oraz zdefiniowanie, w którym momencie proces ten zaczyna dominować. Jedną z możliwości jest prowadzone implantacji jonowej w różnych konfiguracjach – różnymi jonami z różną energią i w różnej kolejności lub jednocześnie (w przypadku implantacji dwoma różnymi jonami). Procedura ta nie tylko pozwala w sposób szybki i bezpieczny uzyskać założony poziom zdefektowania, umożliwia również kontrolę ilości wprowadzanego do materiału helu. Rozwiązanie to pozwala określić wpływ poszczególnych elementów procesów degradacji radiacyjnej na synergicznie występujące efekty. Należy podkreślić jednocześnie, że implantacja jonów helu w porównaniu do innych, cięższych cząstek z większą energią ma znikomy wpływ na procesy degradacji materiału (tzn. tworzenie się PKA i efektu kaskadowego) [67]. Stosowanie tych jonów ma głównie na celu wprowadzenie cząstek helu do struktury materiału (symulowanie oddziaływania promieniowania α i efektów transmutacji składników materiału), a tym samym monitorowanie zachowania się tego gazu w strukturze materiału, jego przemieszczania się, tworzenia bąbli czy pustek, etc.

Defektowanie stali ODS jonami niklu z energią 4MeV do poziomu 300 dpa w temperaturze 525°C nie wykazało obecności pustek w materiale [78]. Autorzy badań

sugerują, że hamowanie procesu powstawania pustek może być efektywnie przedłużone do znacznie wyższych wartości zdefektowania przy jednoczesnym braku wytwarzania helu pod wpływem oddziaływania z wiązką elektronów. Sugestie te potwierdzają prace zespołu Toloczko [77]. Zaprezentowane wyniki wykazały, że zmiany wymiarowe stali ODS zdefektowanej ciężkimi jonami do poziomu 500dpa w temperaturze 450°C są diametralnie mniejsze w porównaniu do zmian zaobserwowanych w materiałach referencyjnych [77] (rysunek 19).



Rysunek 19. Zależność poziomu pęcznienia stali typu ODS MA957 oraz dwóch stali ferrytyczno – martenzytycznych w funkcji stopnia zdefektowania [77]

Mechanizmy odpowiadające za wysoką odporność na pęcznienie radiacyjne stali ODS są złożone. Uwzględniają samoistne przemieszczanie się atomów międzywęzłowych ze stref o większej ich gęstości w obszary uboższe w SIA. Dodatkowo zachodzą procesy rekombinacji w strefach przy granicach ziaren i w okolicach cząstek wzmacniających. Istotna w tym przypadku jest przede wszystkim obecność cząstek wzmacniających. Obecność tlenków w mikrostrukturze metalu pozwala na drastyczne zmniejszenie wielkości ziarna, co tym samym prowadzi do zwiększenia powierzchni granic. Zakładając, że powierzchnia tlenku jest w przybliżeniu taka sama jak powierzchnia granicy ziarna, to procesy rekombinacji zachodzące w okolicach tlenków, jak i granic ziaren charakteryzują się tą samą dynamiką. Hipoteza ta wyjaśnia zasadniczą różnicę pomiędzy stalami ODS a innymi rodzajami nanomateriałów [77,79].

Drugą ścieżką badawczą efektu kruchości helowej i pęcznienia jest implantacja jonowa helu z jednoczesną kontrolą ilości gazu wprowadzanego do materiału. Zespół Jiao *et al.* [80] przeprowadził badania z sekwencyjną degradacją materiału He^+ /protony. Zauważono, że implantacja helu w zakresie 720-1800 appm zdecydowanie ułatwia nukleację bąbli helowych i zmiany wymiarowe. Badania prowadzone przez Was'a [81] nie wykazały natomiast istotnego wpływu wstępnej implantacji jonów helu do 100appm. Prace te sugerują, że krytyczna zawartość helu w strukturze stali, niezbędna do formowania się bąbli helowych mieści się między 200 a 700appm. Badania przeprowadzone za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu transmisyjnego potwierdziły obecność bardzo drobnych (poniżej 1nm) pustek w obszarach zrekrytalizowanych, poddanych defektowaniu ciężkimi jonami i helu (260appm) do poziomu 50dpa w temperaturze 650°C [78,82]. Wyniki te sugerują, że graniczna ilość helu w mikrostrukturze stali ODS, niezbędna do uformowania pierwszych i niezwykle drobnych pęcherzyków mieści się między 200 a 260appm. Należy jednak podkreślić, że wartość ta nie jest stałą materiałową – jest silnie zależna od rodzaju sieci krystalicznej, dyfuzyjności defektów punktowych, energii migracji składników atomów, energii formowania pustek, etc. [78]. Istotnym jest, że potwierdzono wyższą odporność stali ODS na powstawanie pustek w porównaniu do stali ferrytyczno-martenzytycznej oraz austenitycznej typu 316LN. Dodatkowo, zaobserwowane zmiany cechowały się swoistą bimodalnością – obecne były małe, jak i duże pęcherze. Stal ODS o najmniejszym ziarnie oraz z najdrobniejszymi cząsteczkami tlenu wzmacniającego charakteryzowała się obecnością jedynie niewielkich pęcherzyków. Mechanizmy odpowiadające za te różnice są ściśle powiązane z mikrostrukturą stali ODS. Wprowadzanie do struktury jonów helu prowadzi do akumulacji jego cząstek. Cząstki te tworzą kompleksy z sąsiadującymi wakansami i wraz z nimi migrują i łączą się, tworząc bąble. Gdy ich rozmiar przekroczy pewną krytyczną wartość, ich dalszy wzrost jest determinowany przez przyłączanie kolejnych wakansów – bez obecności atomu gazu. Powoduje to, że po przekroczeniu krytycznej wielkości, wzrost bąbla helowego jest determinowany jedynie szybkością migracji i przyłączania wakansu, natomiast tempo przyrostu ilości helu jest bez znaczenia. Mechanizm ten jest określany angielskim terminem *bias - driven mechanism*. Kiedy pęcherzyki są mniejsze niż określony graniczny rozmiar, emisja termiczna dominuje nad procesami wchłaniania kolejnych wakansów. Proces ten prowadzi do powstawania bimodalnego rozkładu wielkości powstających pustek, podczas gdy w mikrostrukturze materiału obecne są pustki poniżej i powyżej ww. krytycznej wielkości [78]. Taka charakterystyka pozwala na stosowanie osobnej nomenklatury dla poszczególnych elementów – pęcherzyki są to elementy o wielkości poniżej krytycznej, natomiast pustkami definiuje się

elementy o wielkości większej niż krytyczna. Wielkość graniczna, powyżej której następuje rozrost bez przyłączania atomu gazu, nie jest wartością stałą i jest zależna nie tylko od materiału, ale również od parametrów defektowania. Szczególną rolę w tych procesach odgrywają przesylenie (supersaturacja) defektami punktowymi, tempo tworzenia defektów i liczba elementów struktury zdolnych do wyłapywania defektów (dyslokacje, wydzielania, granice, pustki) [78,83]. Swoją odporność na pęcznienie i inne efekty związane z obecnością helu stale ODS zawdzięczają przede wszystkim wysokiemu poziomowi skomplikowania struktury. Materiały te cechują się niezwykle dużą gęstością obszarów, w których dochodzi do efektywnego wychwytywania defektów punktowych – takich jak granice ziaren, dyslokacje czy interfejs tlenek – osnowa. W obszarach tych dochodzi do sukcesywnej rekombinacji defektów radiacyjnych, dzięki czemu w mikrostrukturze liczba wakansów zdolnych do powiększenia pęcherzyka do rozmiaru pustki jest zdecydowanie mniejsza. Dodatkowo, procesy związane z obecnością dużej liczby dyslokacji wpływają na liczbę wolnych wakansów. Dyslokacje również są miejscami wychwytywania defektów punktowych, jednak splątanie oraz zakotwiczenie dyslokacji w przestrzeniach między cząstkami wzmacniającymi znacząco utrudniają ich mobilność. Ograniczony ruch dyslokacji efektywnie hamuje tempo ich anihilacji, co zwiększa obszar zatrzymywania wakansów. Zdrowienie materiału oraz znikoma liczba wolnych wakansów w mikrostrukturze skutkuje zwiększeniem krytycznej wielkości pęcherzyka, co w dalszej perspektywie skutecznie hamuje efekty związane z kruchością helową i pęcznieniem radiacyjnym. Ponadto, interfejs pomiędzy tlenkiem a osnową również jest doskonałym miejscem wychwytywania atomów gazu. Duża liczba równomiernie rozmieszczonych cząstek wzmacniających prowadzi do takiego samego rozmieszczenia pęcherzyków gazowych. W takim układzie hel jest rozpuszczony w wielu drobnych kompleksach wakans-atom helu, zakotwiczonych w szeregu cząstek wzmacniających [78,82]. Wszystkie opisane mechanizmy powodują wzrost krytycznej wielkości pęcherzyka gazowego, co efektywnie hamuje powstawanie pustek i pęcznienie materiału.

3. Stabilność tlenków wzmacniających w środowisku radiacyjnym

Pomimo tego, że tlenki wprowadzane do mikrostruktury stali ODS są termicznie stabilne w temperaturze pracy reaktora jądrowego, wykazują one tendencję do tworzenia aglomeratów i klastrów pod wpływem promieniowania. Zespół Monneta [84] poddał próbki stali ODS różnym rodzajom promieniowania: neutronowego (do dawki 80dpa), jonowego (do dawki 10dpa) oraz elektronowego (do dawki 33dpa) w różnych zakresach temperatur od 300

do 580°C. Zauważono, że defektowanie do wysokich wartości dpa (>60dpa) prowadzi do zmian wielkości tlenków i ich rozmieszczenia w strukturze. Zaobserwowano tworzenie się aglomeratów oraz powstawanie struktur typu halo, tj. utworzenia otoczki drobnych tlenków wokół dużych aglomeratów. Co bardzo istotne – efekty napromieniania neutronami w reaktorze zostały odtworzone poprzez implantację jonami i elektronami o wysokiej energii. Stwierdzono, że źródłem zmian wielkości tlenków jest ich rozbicie na osobne składniki, dzięki czemu możliwe jest ich przemieszczenie i aglomeracja. Jednocześnie stwierdzono, że procesy związane z rozrostem tlenków i tworzeniem się klastrów są możliwe jedynie w wysokich temperaturach (>450°C). Jest to czynnik umożliwiający jedynie przemieszczanie się poszczególnych składników tlenku. Rozbicie samego tlenku zachodzi na skutek zderzeń z cząstkami (neutronami, jonami) o odpowiedniej energii (np. 1,2MeV dla jonów He⁺) oraz rejestrowane jest przy odpowiednio wysokiej dawce (>60dpa). Dodatkowo, rozbicie tlenku na poszczególne składniki zachodzi jedynie jako efekt uderzenia balistycznego (oddziaływania promieniowanie–atom), a nie w wyniku efektu kaskadowego [84].

Rozbicie tlenków przez wysokoenergetyczne promieniowanie jonowe pozwala na transfer poszczególnych składników cząstki oraz ich ponowne łączenie w innych miejscach materiału. Prowadzi to nie tylko do zmiany wielkości cząstek (zwiększenie czy zmniejszenie), ich aglomeracji i powstawania klastrów czy ww. efektów halo, ale również do zmian chemicznych i krystalograficznych. Zauważono, że wraz ze wzrostem stopnia zdefektowania zmienia się jednocześnie stechiometria tlenków wzmacniających – zaobserwowano wzrost stechiometrii Y:Ti. Zjawisko to tłumaczy się poprzez preferencyjne ewoluowanie pod wpływem promieniowania nanocząstek do postaci stechiometrycznej Y₂Ti₂O₇ [85]. Wzrost ten jest zauważalny w temperaturze poniżej 500°C. U źródła tej obserwacji prawdopodobnie leżą dwa, powiązane ze sobą czynniki: (i) energia wiązania Y₂O₃ jest wyższa niż energia wiązania TiO czy TiO₂ [86] oraz (ii) niższa energia wiązania powoduje, że większą energią wybicia atomu z układu Y-Ti-O charakteryzują się atomy Y [87]. Różnice te skutkują większą mobilnością atomów Ti i to ich zachowanie determinuje ewoluowanie nanocząstek w zakresie temperatur do 500°C. Należy również podkreślić, że nie bez znaczenia są tutaj efekty związane z omówioną wcześniej radiacyjną segregacją składników stopu (RIS) i związaną z nią redystrybucją atomów stopowych. Istnieją badania potwierdzające wzbogacenie cząstek tlenkowych w stopowy chrom [88,89] lub aluminium [87,89] na skutek promieniowania.

Dodatkowo, niezwykle istotnym jest fakt, że nie zauważono jasnej korelacji pomiędzy kierunkiem zmian cząstek wzmacniających (rozbiecie na mniejsze, zwiększenie czy brak zmian) w funkcji poziomu defektowania czy temperatury defektowania [89]. Zarejestrowana została natomiast zależność całkowitej objętości nanocząstek od temperatury promieniowania. Stwierdzono również, że zmniejszenie objętości cząstek wzmacniających zachodzi podczas defektowania w temperaturze powyżej 600°C. Zmniejszenie temperatury promieniowania spowodowało zwiększenie lub brak zmian objętości tlenków. Autorzy podkreślają jednak ograniczoną liczbę danych do potwierdzenia tej zależności oraz utrudnienie wynikające z wyżej opisanego efektu halo. Efekt ten zasadniczo nie zmienia objętości nanocząstek, jednak efektywnie wpływa na sposób postrzegania zmian w wielkości cząstek (zmniejszenie lub zwiększenie rozmiaru) [89].

Efekty związane ze zmianami w kształcie, rozmieszczeniu i charakterze nanocząstek są tłumaczone na kilka sposobów. Jeden z nich opiera się przede wszystkim na defektowaniu balistycznym oraz kaskadowym. Według tej teorii zderzenia balistyczne prowadzą do wybicia atomu cząstki poza cząstkę. Akumulacja takich zderzeń prowadzi do efektywnego zmniejszenia objętości cząstki. Efekt kaskadowy natomiast jest odpowiedzialny przede wszystkim za utratę lokalnego uporządkowania atomów w obrębie nanocząstki. Obszar całkowicie zdefektowany nie jest już częścią krystalitu i w ten sposób efektywnie zmniejsza się wielkość cząstki. Teoria ta zakłada, że atomy odseparowane od cząstki (czy to na skutek zderzeń balistycznych, czy na skutek efektu kaskadowego) są bardziej podatne na rozpuszczenie w osnowie i transport. Dzięki temu, atomy te mogą powrócić do swojego rodzimego tlenku lub do innego – sąsiadującego na skutek kolejnych balistycznych zderzeń [90,91].

Inna teoria tłumacząca ewoluowanie nanocząstek w środowisku radiacyjnym opiera się na mechanizmie Ostwalda [92,93]. Zjawisko to wyjaśnia rozpuszczanie się małych nanocząstek w macierzy materiału oraz ich późniejszą krystalizację w większej formie (lub dołączanie się do innych cząstek, tworząc większe elementy struktury). U źródeł tych mechanizmów leży założenie, że małe cząsteczki w materiale są mniej stabilne niż większe. Jest to związane z ich wyższą energią powierzchniową. Układ ze znacznym udziałem małych cząstek nie jest termodynamicznie stabilny i dąży do minimalizacji energii powierzchniowej cząstki, jak również energii skumulowanej na interfejsie z osnową. Należy podkreślić, że zjawisko to zaobserwowane zostało jedynie dla cząstek niekoherentnych z osnową [92,93]. Warto również zauważyć, że zjawisku Ostwalda sprzyjają efekty związane z RIS. Teoria ta

jednak nie w pełni tłumaczy np. obserwowany efekt halo lub pojawienie się mniejszych nanocząstek. Jest to przesłanką ku temu, że nie można przyjąć danego mechanizmu jako niezależnego – najbardziej prawdopodobne jest zatem założenie, że w rzeczywistym układzie występuje więcej niż jeden mechanizm odpowiadający za zmianę wielkości, ułożenia i charakterystykę nanocząstek. Jednym z takich rozwiązań jest zjawisko „odwróconego dojrzewania Ostwalda” (z ang. *inverse Ostwald ripening*). Teoria ta zakłada, że atomy tlenków oddzielają się w wyniku defektowania (balistycznego, jak i kaskadowego) od swoich rodzimych cząstek, rozpuszczają się w osnowie, są transferowane na skutek procesów RIS, a następnie dochodzi do ich nukleacji w preferencyjnych miejscach (np. w miejscach silnie zdeformowanych, dookoła dużych cząstek w postaci efektu halo).

Obserwowane zmiany nie dotyczą jedynie stechiometrii, wielkości cząstek czy ich rozłożenia. Promieniowanie jonizujące wpływa jednocześnie na stopień krystaliczności i interfejs pomiędzy cząstką wzmacniającą a osnową. Wysoka koherencja pomiędzy elementem wzmacniającym a materiałem wzmacnianym jest uważana za jeden z krytycznych czynników nanocząstek jako miejsc ujścia defektów radiacyjnych. Istnieje wiele prac potwierdzających koherencję pomiędzy nanocząstkami tlenkowymi a osnową stopów na bazie żelaza [90,92,94]. Defektowanie w wysokiej temperaturze powoduje częściowe rozpuszczenie interfejsu cząstka – osnowa, co skutkuje zmniejszeniem rozmiaru tlenku [93,95]. Jedną z możliwości takiego zjawiska jest częściowa amorfizacja powierzchni nanocząstki [93]. Amorfizacja w zasadniczy sposób wpływa na koherencję interfejsu cząstka – macierz.

Należy zaznaczyć, że dotychczas nie udało się w pełni wyjaśnić efektów związanych ze zmianą wielkości, rozmieszczenia czy charakterystyki cząstek tlenkowych w stalach ODS na skutek oddziaływania z promieniowaniem jonizującym. Przedstawione zostały jedynie sugerowane mechanizmy tych procesów, jednak potwierdzenie zależności pomiędzy kierunkiem zmian a parametrami środowiska pracy nadal nie jest w pełni zrozumiane i wyjaśnione.

5. Rodzaje stali ODS

Na strukturę stali ODS mają wpływ takie czynniki jak: dodatek tlenków trudnotopliwych, parametry mechanicznej syntezy, metoda konsolidacji proszków i historia technologiczna, która warunkuje kształt i postać ziaren. Jednak tym, co w największym stopniu determinuje postać strukturalną tych materiałów, jest ich skład chemiczny. Kluczową rolę pełni

tu zawartość chromu. Pierwiastek ten jest nieodłącznym elementem stali ODS, który przy zawartości minimum 9%_{wag}, tworzy na powierzchni materiału stabilną warstwę Cr₂O₃ [96]. Powstająca warstwa pasywna skutecznie chroni materiał przed bezpośrednią interakcją z korozyjnym środowiskiem pracy. W przypadku pracy w środowisku silnie agresywnym (np. w temperaturze powyżej 500°C) zawartość chromu determinująca stabilność warstwy ochronnej może nie być wystarczająca. W takich przypadkach można zwiększyć dodatek chromu, np. do zastosowań stali ODS w reaktorze wodnym nadkrytycznym (z ang. *SuperCritical Water Reactor* – SCWR). W tym wypadku stal ODS musi zawierać min. 14% Cr [97]. Należy pamiętać, że progowa zawartość chromu zapewniająca powstanie na powierzchni ciągłej warstwy pasywnej jest zależna od obecności innych dodatków stopowych. W przypadku tradycyjnych stali nierdzewnych minimalna zawartość chromu wynosi około 10,5%_{wag}, ale jest ona również skorelowana z obecnością innych dodatków odpowiadających za odporność korozyjną, np. Mo.

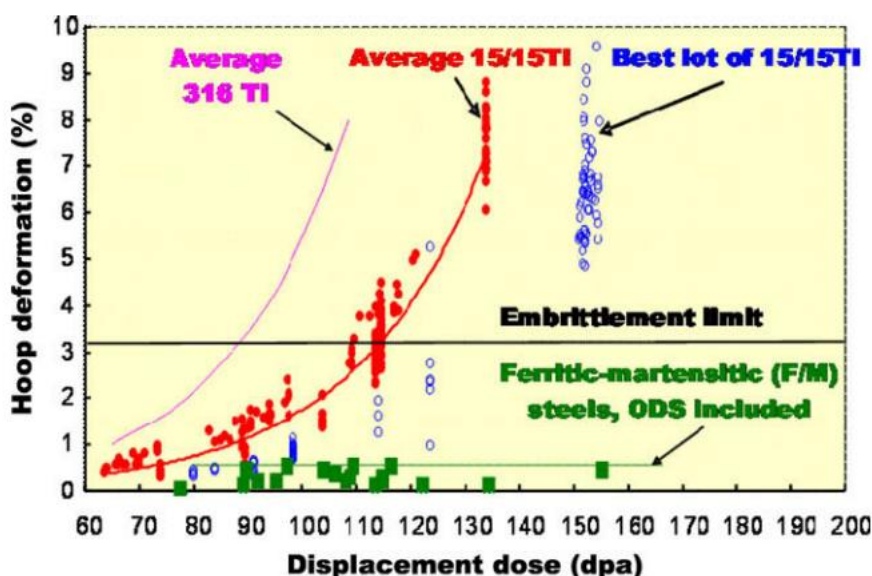
Chrom, jako pierwiastek ulegający spontanicznej pasywacji, gra kluczową rolę również w kształtowaniu struktury stali (rysunek 13). Jest to pierwiastek stabilizujący ferryt, który zasadniczo wpływa na postać podstawowej komórki elementarnej stopu (rysunek 5). Wyróżnia się dwa typy stali ODS z punktu widzenia strukturalnego: stale ferrytyczno – martenzytyczne oraz stale całkowicie ferrytyczne. W ostatnich latach prowadzi się również badania nad austenitycznymi stalami ODS, w których obecne są dodatkowe składniki odpowiadające za odporność korozyjną (np. Mo), które jednocześnie stabilizują strukturę austenitu.

1. Stale ODS o strukturze ferrytyczno - martenzytycznej

Stale o strukturze ferrytyczno- martenzytycznej (F/M ODS) są to materiały o zawartości chromu poniżej 12% - zazwyczaj w zakresie 9-12%, w których strukturze zachodzi przemiana w temperaturze powyżej 800°C (rysunek 13) [98]. W wyniku tej przemiany struktura materiału zmienia się z całkowicie ferrytycznej na mieszaną, ferrytyczno – austenityczną $\alpha - \gamma$. Przemiana ta zapewnia wysoką plastyczność materiału w temperaturze obróbki – pozwala na znaczne ograniczenie twardości materiału między kolejnymi etapami produkcji. Umożliwia to kształtowanie takich geometrii jak cienkościenne rury z wyraźnie rozciągniętą strukturą, ale przy zachowaniu jej izotropowych właściwości. Obecność przemiany $\alpha - \gamma$ jednocześnie znacznie ogranicza możliwości stosowania tych materiałów w temperaturze około 800°C lub

znacznie niższej (należy pamiętać, że podczas pracy elementu może dojść do lokalnych wzrostów temperatury w mikroobszarach, co może prowadzić do przemiany strukturalnej w tym obszarze) [98]. W praktyce – granica temperaturowa stosowania tych materiałów została określona na 600°C [36]. Ze względu na stosunkowo niską zawartość chromu ich odporność korozyjna jest niższa niż stali o strukturze całkowicie ferrytycznej [98].

Stale F/M ODS stanowią obiecujący materiał dedykowany reaktorom chłodzonym sodem lub ołowiem. Stosuje się je również na zbiorniki ciśnieniowe reaktorów chłodzonych gazem pracujących poniżej granicy 600°C. Zastosowanie tego materiału jest również rozpatrywane w koncepcjach struktury rdzenia reaktorów termojądrowych [36]. Ponadto, stale te charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na pęcznienie radiacyjne w porównaniu do stali austenitycznych. W materiałach tych zmiana wymiarów po okresie inkubacji znacząco rośnie, przy czym w przypadku stali F/M zmiany wymiarowe są niewielkie nawet przy zdefektowaniu na poziomie 150dpa. Do poziomu około 70dpa nie zaobserwowano żadnych znaczących zmian wymiarowych (rysunek 20) [36].



Rysunek 20. Maksymalne odkształcenie obwodowe różnych gatunków stali austenitycznej oraz stali typu F/M w funkcji zdefektowania w przedziale temperatury 400-500°C [36]

2. Stale ODS o strukturze ferrytycznej

Stale te charakteryzują się zawartością chromu powyżej 12%, dzięki czemu zachowują strukturę ferrytu w całym zakresie temperaturowym aż do temperatury topnienia (rysunek 13)

[99]. Z jednej strony brak przemian strukturalnych umożliwia stosowanie tych materiałów w zakresie temperaturowym wyższym niż typowy dla stali F/M, jednak z drugiej strony znacząco utrudnia obrabialność takiego materiału. Brak „odnawiającej” strukturę przemiany podczas kolejnych etapów technologicznych powoduje wzrost twardości elementu i utrudnia następujące po sobie procesy technologiczne. Stosowanie podczas obróbki wyżarzania rekrystalizacyjnego niestety nie zapewnia pełnego wyeliminowania anizotropowości struktury oraz determinowanych tym zjawiskiem właściwości materiału [99]. Z drugiej strony, wysoka zawartość chromu zapewnia doskonałą odpornością korozyjną, umożliwiając tym samym zastosowanie tego materiału w bardziej agresywnym środowisku pracy.

Należy jednocześnie zaznaczyć, że materiały Fe-Cr o zawartości powyżej 15% Cr ulegają procesom związanym z termicznym starzeniem, występującym podczas długotrwałej eksploatacji w temperaturze około 500°C. Ze względu na występującą w tym obszarze lukę rozpuszczalności, wydzielają się w tym obszarze dodatkowe fazy: α (bogata w żelazo) oraz α' (bogata w chrom) [98,100–102]. Wydzielenia te prowadzą do wzrostu parametrów wytrzymałościowych z jednoczesnym znaczącym spadkiem plastyczności materiału i pojawieniem się elementów kruchego pękania [102]. Zjawisko to jest znane pod pojęciem kruchości 500 (lub kruchości 475 w zależności od źródła) i znacznie ogranicza możliwości stosowania stali z zawartością chromu powyżej 15% w temperaturze około 450°C [103].

Najnowsze badania pokazują jednak, że dodatek Al poszerza możliwości stosowania tych materiałów. Obliczenia termodynamiczne przedstawione w pracy [104] wykazują, że dodatek 11% Al przesunął lukę rozpuszczalności w zakres mniejszych zawartości Cr, natomiast zbyt mały dodatek aluminium może prowadzić do stymulowania wydzielenia się faz α i α' . Badania przeprowadzone przez zespół Kobayashiego [105] wykazują, że większa zawartość Al hamuje wydzielenia się ww. faz, natomiast zmniejszenie ilości Al prowadzi do efektu zupełnie odwrotnego. Badania przedstawione w pracy [106] pozwalają wywnioskować, że już 9% dodatek Al pozwala na uniknięcie wydzielenia faz α i α' , podczas gdy zmniejszenie dodatku aluminium do 7% nie jest wystarczające do uzyskania takiego efektu. Niezależnie od tego, jakie wnioski przedstawili autorzy ww. prac, dodatek aluminium pozwala na efektywne ograniczenie zjawisk związanych z kruchością 500. Efekt ten umożliwia uzyskanie stopów Fe-Cr o znacznie wyższej zawartości chromu, które mogą być stosowane w środowiskach pracy o silnie korozyjnym charakterze (np. media chłodzące typu ołów-bismut (LBE) [100])

Podsumowując, wybór pomiędzy strukturą F/M a F musi się opierać przede wszystkim na określeniu agresywności środowiska pracy danego elementu, skomplikowania geometrii kształtu oraz możliwości wymiany danego elementu podczas eksploatacji w danej instalacji, np. jądrowej.

3. Stale ODS o strukturze austenitycznej

Stale austenityczne typu ODS są stosunkowo nowym rodzajem materiału [39]. Stale te charakteryzują się znacznie wyższą podatnością na efekty związane z kruchością helową oraz korozją naprężeniową typu IASCC [38]. Jest to związane ze znacznie gęściej upakowaną strukturą, co przekłada się na wyższy współczynnik dyfuzji atomów własnych i rozpuszczonych w strukturze typu FCC (rysunek 5) [38,39]. Ponadto, należy zaznaczyć, że nieodłącznym dodatkiem tych materiałów jest Ni, który charakteryzuje się dużym przekrojem czynnym (n , α), co sprzyja wzrostowi bąbli helowych w materiale podczas ekspozycji na promieniowanie jonizujące [29,40]. Dodatkowo, czas półrozpadu atomów niklu znacząco przewyższa czas półrozpadu atomów żelaza – co zasadniczo nie jest zgodne z ideą materiałów typu RA. Nie oznacza to jednak, że stale o strukturze austenitycznej nie znajdują zastosowania w innych gałęziach przemysłu. Materiały te, ze względu na strukturę austenityczną, stabilną w całym zakresie temperatur, mogą być stosowane w środowisku wysokiej temperatury, zapewniając przy tym jednocześnie doskonałą odporność korozyjną w ekstremalnie agresywnym środowisku [107]. Ponadto, należy zaznaczyć, że ustabilizowanie struktury austenitu przez nanocząstki uniemożliwiające rozrost ziarna, zapewnia uzyskanie wysokiej odporności na pełzanie. Zestaw tych własności powoduje, że austenityczne stale ODS znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, nie tylko jądrowym, ale przede wszystkim chemicznym czy energetycznym. Ponadto, należy zaznaczyć, że stale austenityczne charakteryzują się bardzo niską przenikalnością magnetyczną, dzięki czemu stanowią atrakcyjny materiał do zastosowań w elementach zespołów nadprzewodzących lub urządzeniach pracujących z plazmą (np. elementy ITER) [108].

Wytwarzanie stali ODS o strukturze austenitycznej opiera się głównie o zastosowanie metody mechanicznej syntezy proszków. Proces ten uwzględnia dwa etapy: (i) mielenie i stopowanie ferrytu oraz (ii) przemiana ferryt $\rightarrow$ austenit. Przemiana ta zachodzi po dłuższym czasie mielenia jako synergiczny efekt odpowiedniego poziomu zdefektowania, składu chemicznego proszku oraz atmosfery mielenia [109]. Jak wspomniano wcześniej –

nieodłącznym elementem stali ODS jest chrom determinujący odporność korozyjną. Jest to jednocześnie pierwiastek stabilizujący ferryt, stąd uzyskanie struktury austenitu wymaga stopowania ww. pierwiastkami austenito-twórczymi. Dodatki te jednocześnie wspomagają działanie chromu w zakresie budowania trwałej i odnawialnej warstwy tlenkowej, odpowiadającej za odporność korozyjną. Z tego powodu do wytwarzania stali austenitycznych ODS wykorzystuje się dostępne i sprawdzone rozwiązania w postaci proszków stali nierdzewnych i kwasoodpornych, np. AISI 304, AISI 310 czy AISI 316/316L z odpowiednim dodatkiem tlenku wzmacniającego [39]. Są to standardowe materiały stali nierdzewnej, o odpowiedniej zawartości dodatków austenito-twórczych takich jak Ni, Mo czy Mn. Ponadto, w ostatnich latach są prowadzone prace nad stalami austenitycznymi bez zawartości niklu jako materiałów typu RA do zastosowań w rdzeniu reaktora jądrowego [109].

C. Metody wytwarzania stali ODS

Stale ODS są materiałami, których wytworzenie nie jest możliwe tradycyjnymi metodami metalurgicznymi. Wprowadzenie do struktury materiału tlenków metali trudnotopliwych o niskim współczynniku rozpuszczalności oraz niskiej zwilżalności przez ciekłą stal praktycznie całkowicie uniemożliwia uzyskanie stopu w postaci ciekłej, nadającego się do dalszego odlewania [110]. Wytwarzanie stali ODS jest zatem realizowane poprzez stopowanie „na zimno”, metodami mechanicznej syntezy oraz dalszą konsolidacją metodami metalurgii proszków.

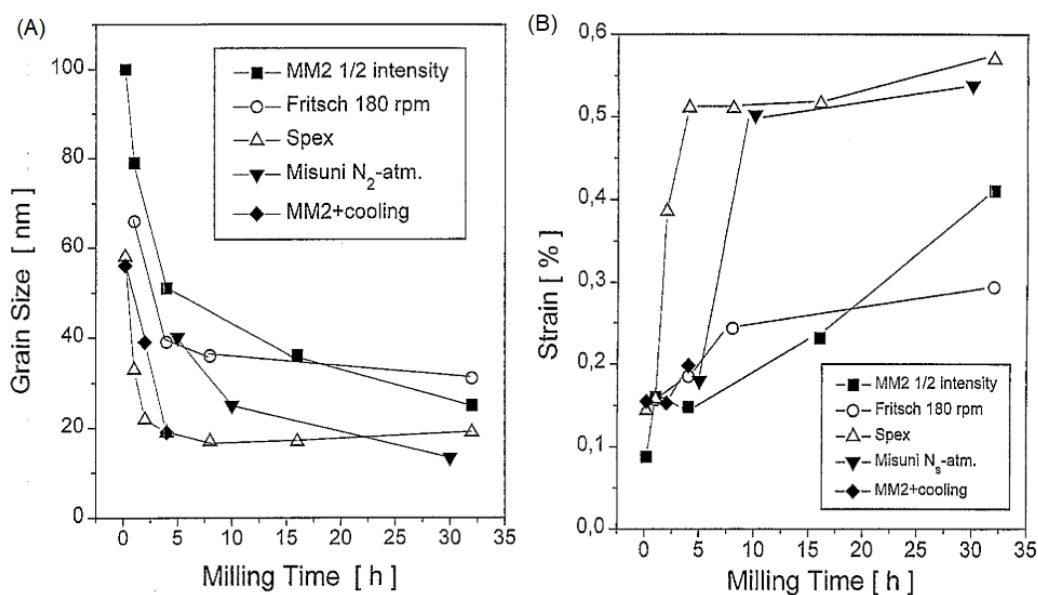
1. *Mechaniczna synteza – podstawy procesu*

Procesy zidentyfikowane podczas mielenia mieszanin proszków (opisane w podpunkcie „Dobór odpowiedniego tlenku wzmacniającego”) nazwane są mechaniczną syntezą (MA). Zastosowanie MA jest najważniejszym punktem na drodze udoskonalania stali typu ODS. Mechaniczna synteza jest skomplikowanym procesem, którego optymalizacja uwzględnia zdefiniowanie szeregu zmiennych i parametrów, które ostatecznie decydują o końcowym składzie i formie proszku. Jednymi z najważniejszych parametrów są:

1. Rodzaj młynka;
2. Rodzaj misy, w której zachodzi właściwy proces;
3. Prędkość oraz czas mielenia;
4. Rodzaj i wielkość cząstek proszku wyjściowego;
5. Rodzaj i wielkość mielnika;
6. Stosunek wagi kul do wagi proszku;
7. Atmosfera;
8. Temperatura.

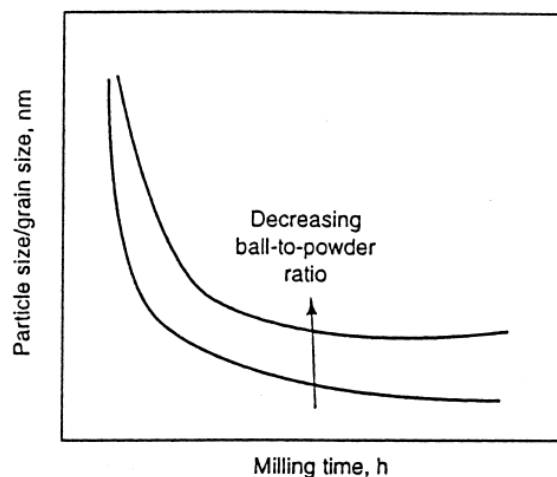
Wszystkie ww. czynniki są od siebie całkowicie niezależne, co powoduje, że wachlarz zmiennych parametrów danego procesu mielenia jest bardzo szeroki. Podstawowe typy młynków uwzględniają młynki wibracyjne, grawitacyjne, planetarne czy typu attritor lub shaker. Zastosowanie danego typu młynka decyduje o rodzaju reakcji amorfizacji stopu, jak również o wielkości ziaren czy zgromadzonej w nich energii. Opisane parametry, ich wpływ na końcowy produkt oraz zależności pomiędzy nimi, są przedmiotem intensywnych badań. Wpływ rodzaju młynka na finalny proszek opisał m. in. zespół Borner’a [111] (rysunek 21).

Wykazał on, że rodzaj młynka nie jest czynnikiem, który bezpośrednio wpływa na strukturę finalnego proszku. To, co determinuje efekt końcowy procesu MA, to parametry pracy młynka i możliwa energia, jaka może zostać zdeponowana podczas mielenia. Oznacza to, że krytyczna jest intensywność mielenia w danym rodzaju młynka, nie zaś sam rodzaj dostępnej aparatury. Czynnikiem decydującymi są przede wszystkim rodzaje mielnika oraz ich masa. Najbardziej popularnym stosunkiem masy mielnika do masy proszku (BPR z ang. *Ball-to-Powder Ratio* lub czasem oznaczany jako *Charge Ratio* - CR) jest 10:1 i więcej [49].



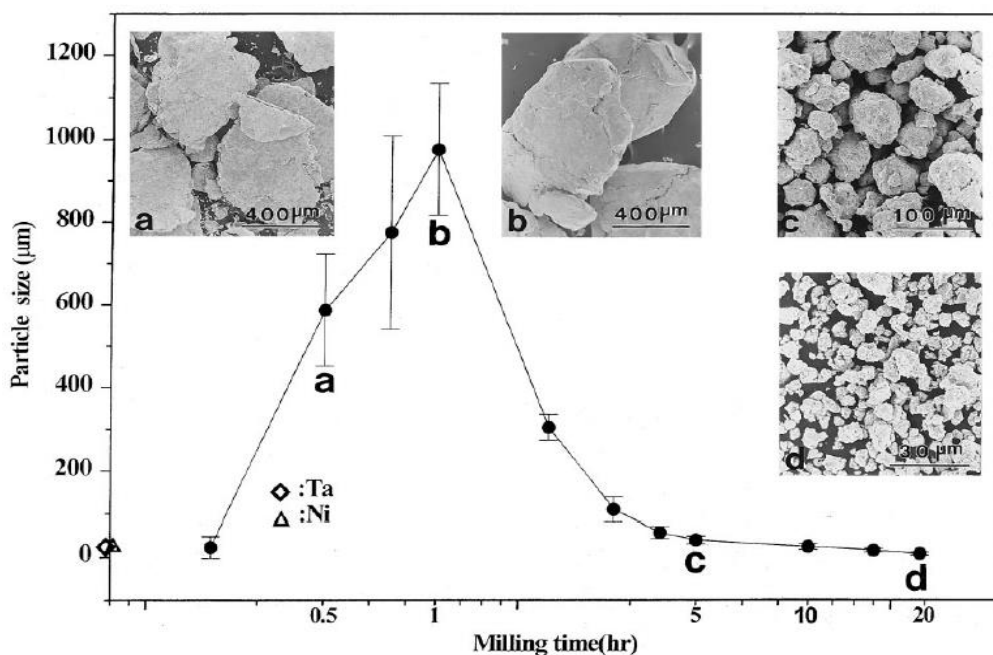
Rysunek 21. Zależność (A) wielkości ziarna oraz (B) odkształceń na poziomie atomowym cząstek czystego żelaza od czasu mielenia dla różnych rodzajów młynków (Spex oraz MM2 – młynki wibracyjne, Fritsch – planetarny, Misuni – młyn typu shaker) [111]

W przypadku młynków laboratoryjnych, gdzie pojemność pojemnika jest mała, wartość BPR zazwyczaj wynosi 10:1. W przypadku komercyjnie prowadzonych procesów MA, BPR rośnie nawet do wartości 50:1 lub 100:1 [49]. Zwiększenie ww. stosunku umożliwia uzyskanie proszku o drobniejszym ziarnie (rysunek 22) [49]. Dobór odpowiedniej wartości BPR, jak i wielkości kul musi również uwzględniać objętość aparatury. Należy pamiętać, że pojemnik nie może być całkowicie wypełniony mielnikiem i proszkiem, gdyż uniemożliwi to swobodny ruch kul i proszku, co wpłynie na efektywność zachodzących procesów. W praktyce przyjmuje się, że aby zachować odpowiednią dynamikę i swobodę wsadu podczas procesu MA, połowa nominalnej objętości pojemnika powinna zostać pusta [49].



Rysunek 22. Wpływ stosunku masy kul do masy proszku na wielkość cząsteczek proszku [49]

Nie tylko masa mielnika (kul) jest istotna, ale również ich wielkość i liczba, które determinują intensywność mielenia. Parametry te bezpośrednio wpływają na czas mielenia. W początkowej fazie procesu mechanicznej syntezy wielkość ziarna proszku rośnie na skutek tworzenia się struktur warstwowych (rysunek 14). Dopiero po osiągnięciu odpowiednio długiego czasu mielenia – a co z tym związane, po osiągnięciu odpowiednio wysokiego poziomu zdefektowania materiału – wielkość cząstki sukcesywnie spada, aż do osiągnięcia pewnej minimalnej wartości (rysunek 23). Zakończenie procesu MA zbyt wcześnie powoduje uzyskanie proszku o ziarnie znacznie większym niż wielkość substratów, natomiast nadmierne wydłużenie mielenia nie pozwala na uzyskanie ziarna mniejszego od możliwego do osiągnięcia w danym układzie minimum [49]. Dowodzi to, że wydłużanie procesu mielenia jest bezcelowe i w celu optymalizacji procesu należy bardzo dokładnie określić minimalny czas mielenia (dla określonych innych parametru procesu).



Rysunek 23. Zależność wielkości cząstki proszku od czasu mielenia [49]

Należy podkreślić jednocześnie, że na procesy tworzenia stopów podczas mielenia nadrzędny wpływ mają parametry termodynamiczne takie jak entalpia mieszania, współczynniki dyfuzji czy wielkość promieni atomowych. Ostatni czynnik można uznać za niezależny od parametrów procesu, jednak pozostałe mają duży wpływ na ostateczny wynik. Poza energią przekazywaną do układu należy pamiętać o energii wydzielonej w postaci ciepła (która w istotny sposób wpływa na zachowanie się cząstek proszku), szybkości dyfuzji, mechanizmach kruszenia i łączenia się cząstek – tzn. na wszystkie fundamentalne elementy MA. Naturalnym jest, że nadmierny wzrost temperatury podczas mielenia nie jest czynnikiem pożądanym. Szybkość dyfuzji – jako czynnik zależny od temperatury - determinuje nie tylko poziom przemieszczania się atomów w powstających cząstkach, ale również ma decydujący wpływ na proces anihilacji defektów oraz rekrytalizację materiału. Pojawienie się zjawisk świadczących o intensywnej rekrytalizacji materiału uniemożliwia uzyskanie stopów metastabilnych. Z drugiej strony, utrzymanie zbyt niskiej temperatury mielenia prowadzi do wytworzenia materiałów amorficznych. Biorąc po uwagę wszystkie zjawiska i efekty towarzyszące mechanicznej syntezie, dobór parametrów procesu jest niezwykle istotnym czynnikiem determinującym postać i właściwości finalnego produktu [49].

Zmiana temperatury podczas procesu MA posiada dwojaki charakter. Pierwszym źródłem ciepła jest energia kinetyczna kul, która przekazywana jest cząstkom proszku, sobie nawzajem i ściankom pojemnika. Drugim źródłem ciepła są procesy egzotermiczne,

zachodzące na skutek przekazywania energii kinetycznej pozostałym elementom. Są to przede wszystkim intensywne odkształcanie plastyczne i zgrzewanie cząstek proszku. Należy również wziąć pod uwagę elementy tarcia – między kulami, cząstkami proszku oraz między kulami a powierzchnią pojemnika. Zaobserwowano również lokalne, egzotermiczne procesy zachodzące w mikroobszarach pomiędzy deformowanymi cząstkami proszków [49]. Poziom temperatury na powierzchni pojemnika podczas mielenia zazwyczaj waha się w przedziale od 50°C do 180°C (najczęściej spotykany jest rozrzut na poziomie 90-120°C) [49], jednak należy zaznaczyć, że lokalne warunki środowiskowe są niezwykle trudne do zmierzenia. Szacuje się, że pik temperaturowy w obszarze mielenia (tzn. obszarze między kulami, w którym efektywnie zachodzą procesy odkształcania i pękania) może różnić się nawet o kilkaset procent od temperatury pojemnika (osiągane są wartości rzędu 500-1000°C). Dynamika tych procesów i ich lokalny charakter powoduje, że eksperymentalny pomiar temperatury jest praktycznie niemożliwy, dlatego ww. dane opierają się na wykorzystaniu narzędzi numerycznych [49,112–115].

Kolejnym czynnikiem determinującym charakter powstałego proszku jest atmosfera mielenia. Pozwala ona na uzyskanie odpowiednich elementów w strukturze finalnego materiału. W przypadku, gdy pożądane są azotki, to jako atmosferę procesu stosuje się czysty azot. Obecność wodoru prowadzi do utworzenia wodorków, natomiast atmosfera powietrza – do utworzenia tlenków oraz azotków – zwłaszcza w przypadku metali o wysokiej reaktywności [116,117]. Najczęściej proces mechanicznej syntezy stali ODS prowadzony jest w atmosferze ochronnej argonu o wysokiej czystości, który znacząco ogranicza lub nawet uniemożliwia zachodzenie niepożądanego utleniania [49]. W ostatnich latach prowadzone są badania nad wprowadzaniem do stali ODS tlenków wzmacniających nie w postaci proszku, a poprzez wewnętrzne utlenianie składników proszku podczas procesu mechanicznej syntezy. Procesy te są prowadzone przy kontrolowanym dopływie tlenu (nie w atmosferze powietrza) [6,118].

2. *Metody konsolidacji*

Uzyskanie materiału gęstego objętościowo z metali stopowanych na zimno wymaga zastosowania technik metalurgii proszków. Istnieje wiele metod konsolidacji proszków, jednak najszerszej stosowane to izostatyczne prasowanie na gorąco (HIP - z ang. *Hot Isostatic Pressing*), iskrowe spiekanie plazmowe (SPS - z ang. *Spark Plasma Sintering*) oraz ekstruzja

na gorąco (HE - z ang. *Hot Extrusion*). Ze względu na to, że w ramach prowadzonych prac eksperymentalnych prowadzono badania na próbkach wytworzonych tymi metodami, w tym rozdziale ogólnie scharakteryzowano wszystkie 3 metody konsolidacji.

1. Hot Isostatic Pressing

Prasowanie izostatyczne na gorąco (HIP) jest metodą, która wykorzystuje jednocześnie działanie izostatycznego ciśnienia oraz wysokiej temperatury. Temperatura procesu HIP przekracza zazwyczaj $0,7T_m$, choć może być mniejsza, jeśli temperatury poszczególnych składników znacząco się od siebie różnią. Stosowane wartości ciśnienia natomiast mogą osiągać nawet 300MPa [119,120].

Technika ta pierwotnie była stosowana do zagęszczania materiałów, w których powstały pory i pustki na skutek m.in. wydzielania się gazu podczas studzenia, kurczenia się podczas krzepnięcia, aglomeracji pustek powstałych w wyniku pełzania czy dyfuzji podczas łączenia się różnych materiałów. Siłą napędową procesu jest dążenie układu do zmniejszenia energii skumulowanej na powierzchni porów. Ciśnienie izostatyczne w metodzie HIP jest otrzymywane poprzez zastosowanie gazu, którego cząstki uderzają o powierzchnię porów. Zderzenia te lokalnie odkształcają materiał. W trakcie procesu atomy gazu poruszają się z dużą prędkością, prowadząc do dużej ilości kolizji rzędu $10^{30}/m^2$. Cząsteczki gazu docierając do wszystkich powierzchni elementu zawsze wywierają takie same ciśnienie, niezależnie od stopnia skomplikowania geometrii prasowanego elementu [121].

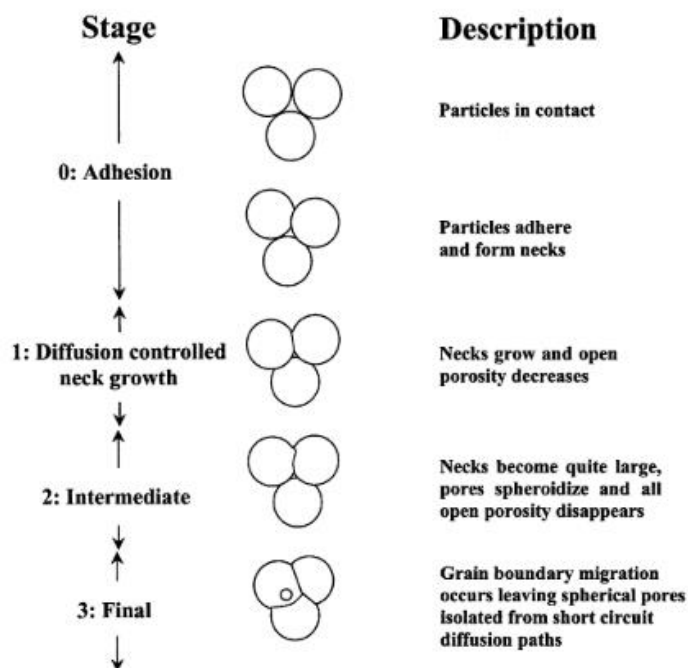
W przypadku konsolidacji proszków, materiał umieszcza się w kapsule, wykonanej z materiału, który w opisanych warunkach ulega plastycznemu formowaniu. Zazwyczaj kapsuły wykonane są z metalu. Podczas konsolidacji metodą HIP objętość proszku kurczy się, zaś zewnętrzna metalowa kapsuła odkształca się razem z wsadem w dokładnie takim samym stopniu [121]. Podczas konsolidacji za pomocą metody HIP, w materiale sypkim występuje kilka zjawisk. W pierwszym etapie wzrostu ciśnienia, na upakowane w matrycy cząstki działają siły prostopadłe do powierzchni ich styków. Odkształcenia występujące w tych obszarach mają początkowo charakter elastyczny, jednak dalszy wzrost ciśnienia powoduje zmianę tego mechanizmu. Dochodzi do lokalnego uplastycznienia powierzchni cząstek proszku, co prowadzi do rozszerzenia powierzchni styków. W momencie, gdy połączenia między cząstkami są trwałe (tj. nie jest wymagany dalszy wzrost zewnętrznego ciśnienia do ich utrzymania),

decydujący wpływ na proces konsolidacji ma czas trwania danego zjawiska. Są do przede wszystkim elementy procesów pełzania w mikroobszarach oraz dyfuzji pomiędzy cząstkami. Wszystkie te mechanizmy prowadzą do powiększenia obszarów styku, co skutkuje spadkiem siły kontaktu na jednostkę powierzchni, a tym samym – spadkiem efektywnego ciśnienia [122].

Stosowanie wysokiej temperatury ma na celu: (i) zmniejszenie granicy plastyczności materiału, z którego usuwane są pory oraz (ii) zwiększenie dyfuzji w materiale, dzięki czemu możliwe jest połączenie się poszczególnych składników materiału. Metoda ta pozwala tym samym na produkcję elementów gęstych w stosunkowo krótkim czasie [121,123].

2. Spark Plasma Sintering

Metoda iskrowego spiekania plazmowego (SPS), znana również pod nazwą pulsowego spiekania prądem elektrycznym (PECS - z ang. *Pulsed Electric Current Sintering*) czy spiekaniem z wykorzystaniem pola (FAST z ang. *Field Assisted Sintering Technique*), jest zaawansowaną techniką konsolidacji proszków, wykorzystującą prąd elektryczny i jednoosiowe ciśnienie prasowania. Zastosowanie prądu elektrycznego w postaci krótkotrwałych impulsów o natężeniu od kilkuset do kilku tysięcy amperów pozwala na uzyskanie bardzo dużej szybkości grzania (nawet do 1000°C/min) [124]. Prąd przepływający przez matrycę prowadzi do wyładowań elektrycznych między poszczególnymi cząstkami proszku. Wyładowaniom towarzyszy lokalny wzrost temperatury aż do nadtopienia cząstek proszku w jego mikroobszarach. Nadtopienia te – na skutek działającego ciśnienia prasowania – łączą się ze sobą, tworząc tzw. „szyjki” (rysunek 24). W kolejnych etapach szyjki ulegają powiększeniu, prowadząc do sukcesywnego łączenia się cząstek proszku i eliminowania otwartych porów [125].



Rysunek 24. Kolejne etapy procesu spiekania [121]

Energia cieplna uwalniana w tych procesach deponowana jest w całej objętości proszku, co przekłada się na wysoką efektywność procesu i małe straty cieplne [126]. Ponadto, należy podkreślić, że efektywność zachodzących procesów przekłada się na krótki czas spiekania. Ograniczenie czasu działania wysokiej temperatury uniemożliwia jednocześnie rozrost ziarna metalu, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie materiałów drobnoziarnistych [126]. Wysoka prędkość grzania i ograniczenie jej działania tylko do mikroobszarów powierzchni cząstek proszku powoduje zmniejszenie całkowitej temperatury procesu o około 200-300°C w porównaniu do tradycyjnych metod spiekania. Dzięki temu możliwa jest konsolidacja proszków trudnotopliwych czy stopów nierównowagowych [124,126,127].

Należy jednocześnie podkreślić, że procesy prasowania i spiekania – mimo, że prowadzą do tego samego celu (uzyskanie gęstego materiału) – zasadniczo różnią się mechanizmem działania. Siłą napędową procesu konsolidacji jest wysoka energia powierzchniowa cząstek proszku. Przykładowo, jeśli cząstka ma rozmiar około 1µm, to objętość tych cząstek odpowiadająca pełnej filizance (ok. 200ml) ma powierzchnię nawet 10³m². Zakładając typową wartość energii powierzchniowej materiału proszkowego około 1J/m², energia powierzchniowa zmagazynowana ww. objętości to prawie 1kJ [121]. Należy jednocześnie pamiętać, że proszek metalu jest zazwyczaj strukturą silnie zdefektowaną. Duża gęstość defektów punktowych i dyslokacji dodatkowo podnosi energię proszku. W związku

z tym, układ ten naturalnie będzie dążył do zmniejszenia energii wewnętrznej. W przypadku spiekania procesem wiodącym jest dyfuzja, której efektem jest przegrupowanie atomów i defektów w taki sposób, aby zminimalizować powierzchnię. Ze względu na mniejszą energię, w pierwszej kolejności eliminacji ulega porowatość otwarta oraz duże pory zamknięte (powstałe na skutek łączenia się cząstek). Zamykanie porów małych zachodzi tak długo, aż ciśnienie zastosowane podczas spiekania nie zrówna się z ciśnieniem wewnątrz porów. Należy jednocześnie podkreślić, że ww. procesom towarzyszy transport takich elementów jak granice ziaren, dyslokacje, atomy macierzy czy transport cząstek gazu [121].

W przypadku prasowania, stosowany zakres temperatur i ciśnienia zasadniczo zmienia mechanizmy konsolidacji. Ciśnienie, które jest stosowane podczas prasowania (zazwyczaj minimum 100MPa) całkowicie dominuje nad ww. procesami dyfuzji i reorganizacji atomów, prowadząc do „wepchnięcia” cząstek gazu w materiał, zmuszając tym samym do jego rozpuszczenia. Gaz ten dyfunduje do powierzchni zewnętrznej materiału, a nie jak w przypadku spiekania – do kolejnych porów. Dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia, możliwe jest zmniejszenie temperatury procesu, co jednocześnie ogranicza rozrost ziarna czy dyfuzję [121].

3. Hot Extrusion

Ekstruzja – lub wytłaczanie – na gorąco to proces, w którym części poddawane obróbce plastycznej są formowane przez wtłaczanie ogrzewanego wsadu przez odpowiednio ukształtowany otwór matrycy. Tą metodą uzyskiwane są najczęściej materiały w postaci drutów, prętów, rur, itp. Jest to proces szeroko stosowany w obróbce technologicznej metali, jednak znalazł również swoje zastosowanie w metalurgii proszków. W technologii tej, proszek jest umieszczany w puszce wykonanej z metalu o podobnej sztywności w temperaturze procesu. Następnie, zasobnik jest wstępnie ściskany w podwyższonej temperaturze (*hot pressing*), po czym jest poddawany właściwemu wyciskaniu przez matrycę o określonej geometrii. Podstawą tego procesu jest całkowita deformacja materiału podczas przeciskania przez matrycę. Na skutek działania sił ściskających w zasobniku, generowane są naprężenia ścinające, prowadzące do silnych deformacji cząstek proszku, aż do ich pęknięcia. W wyniku tego procesu wydzielane jest ciepło, które prowadzi do lokalnego zgrzewania sąsiadujących cząstek proszku aż do uzyskania pełnego zagęszczenia wsadu. Ze względu na to, że proces ten charakteryzuje się wymuszoną kierunkowością, materiał wyjściowy jest silnie anizotropowy z wyraźną

teksturą zgodną z kierunkiem ekstruzji [110]. Biorąc pod uwagę wszystkie parametry procesu takie jak prędkość ekstruzji, stopień redukcji, liczba kolejnych etapów (ekstruzja jedno - lub więcej etapowa) czy temperatura wyciskania, metoda HE daje szerokie możliwości projektowania struktury materiału, a tym samym – uzyskiwania materiału o pożądanych właściwościach [128–130].

III. Hipoteza badawcza

Stale ferrytyczne typu ODS charakteryzują się zestawem właściwości, które są niezwykle obiecujące w kontekście możliwości zastosowania tych materiałów w instalacjach jądrowych IV generacji. Ze względu na obecność trudno topliwych cząstek wzmacniających, materiały te są produkowane technikami mechanicznej syntezy i metalurgii proszków. Najbardziej popularne techniki konsolidacji proszków metali to izostatyczne prasowania na gorąco (HIP), iskrowe spiekanie impulsowe (SPS) oraz ekstruzja na gorąco (HE). Każdy ze wskazanych procesów charakteryzuje się obecnością swoistych mechanizmów fizycznych występujących podczas konsolidacji. Mechanizmy te mają istotny wpływ na cechy materiału konsolidowanego.

Jednym z podstawowych składników stopowych stali ODS, który zapewnia wysoką odporność korozyjną, jest chrom. Dodatek ten odpowiedzialny jest za budowanie na powierzchni materiału stabilnej warstwy tlenkowej. Zawartość chromu w stali decyduje zarówno o odporności korozyjnej materiału (do pracy w środowisku silnie korozyjnym dedykowane są materiały o większej zawartości Cr), jak i o rodzaju sieci krystalicznej stopu. Ze względu na mniejszą gęstość atomową, struktura ferrytyczna stali jest uznawana za bardziej odporną na procesy korozji naprężeniowej oraz kruchości helowej. Z tego względu, stale ferrytyczne są preferowane w zastosowaniach jądrowych. Należy zauważyć, że stabilna struktura ferrytyczna w układzie Fe-Cr jest możliwa do uzyskania w szerokim zakresie zawartości Cr. Niezbędne jest zatem zdefiniowanie wpływu zawartości Cr na pozostałe cechy stali ferrytycznej typu ODS – w szczególności cechy istotne z punktu widzenia możliwego zastosowania w reaktorach jądrowych IV generacji (np. parametry mechaniczne czy odporność radiacyjna).

Cel niniejszej pracy opiera się na dwóch głównych założeniach:

- a. chrom, jak główny składnik stopowy, ma wpływ nie tylko na odporność korozyjną, ale również na podstawowe parametry mechaniczne, jak i odporność radiacyjną stali typu ODS;
- b. technika konsolidacji proszku stali ODS determinuje cechy strukturalne materiału, co równocześnie decyduje o jego właściwościach mechanicznych, jak i o odporności radiacyjnej.

IV. Opis metod badawczych

A. Metody wytwarzania

Materiał badawczy stanowiły ferrytyczne stale ODS o różnej zawartości chromu. Próbkki do badań wytworzone zostały trzema różnymi metodami syntezy materiałów (opisanymi szczegółowo poniżej). W kolejnych etapach pracy przygotowane próbki materiałów poddane zostały szczegółowej charakterystyce strukturalno–mechanicznej (opisanej w dalszej części pracy). W związku z dużą ilością parametrów i metod zdecydowano, że w pierwszej kolejności zostanie określona optymalna zawartość chromu. W kolejnym etapie prac określono wpływ metody wytwarzania na właściwości strukturalne i mechaniczne na stal ODS (z wytypowaną w poprzednim kroku zawartością chromu). Obydwa etapy uwzględniały badania właściwości funkcjonalnych materiału poddanego oddziaływaniu symulowanego środowiska radiacyjnego.

1. *Mechaniczna synteza*

W celu określenia wpływu zawartości chromu wyprodukowano 4 próbki materiału o zawartości Cr od 9 do 18% (tabela 1). Próbkki te zostały wytworzone z wykorzystaniem proszków metali podstawowych o komercyjnej czystości dostarczonych przez Alfa Aesar. Proszki poddano procesowi mechanicznej syntezy z wykorzystaniem wysokoenergetycznego młyna planetarno – kulowego Retsch PM100 w atmosferze Ar (o czystości 99,999%). Zastosowano prędkość obrotową 350rpm oraz stosunek BPR o wartości 10:1. Mechaniczną syntezę prowadzono przez 50h w cyklach 15 minutowych (tzn. 15min pracy, 15min chłodzenia). Uzyskano stopowy proszek, który w kolejnym etapie badań poddano konsolidacji za pomocą metod SPS i HIP.

Tabela 1. Skład chemiczny otrzymanych stali typu ODS RAF

Cr [%wag.] Czystość: 99%	W [%wag.] Czystość: 99,95%+	Ti [%wag.] Czystość: 99,50%+	Y ₂ O ₃ [%wag.] Czystość: 99,99%	Fe [%wag.] Czystość: 99%+
9 12 14 18	2	0,3	0,3	Bal.

Do badań wykorzystano również próbki materiału wyprodukowanego przez japońską firmę KOBELCO na rzecz projektu GETMAT, finansowanego w ramach europejskiego programu FP7 [131]. W tym procesie, proszki metalu wyprodukowane zostały metodą atomizacji gazowej z wykorzystaniem argonu. Następnie materiał poddany został mechanicznej syntezy w młynie kulowym typu attritor. Proces MA prowadzono w atmosferze argonu o wysokiej czystości z prędkością obrotową 220 rpm przez 48h. Skład chemiczny wytworzonej stali ODS przedstawiono w tabeli 2. Konsolidacja przeprowadzona została za pomocą metody HE.

W dalszej części pracy porównano wpływ rodzaju metody konsolidacji na właściwości mechaniczne i strukturalne stali ODS z dodatkiem 12% Cr (wag.).

Tabela 2. Skład chemiczny stali typu ODS wytworzonej w ramach projektu GETMAT [132]

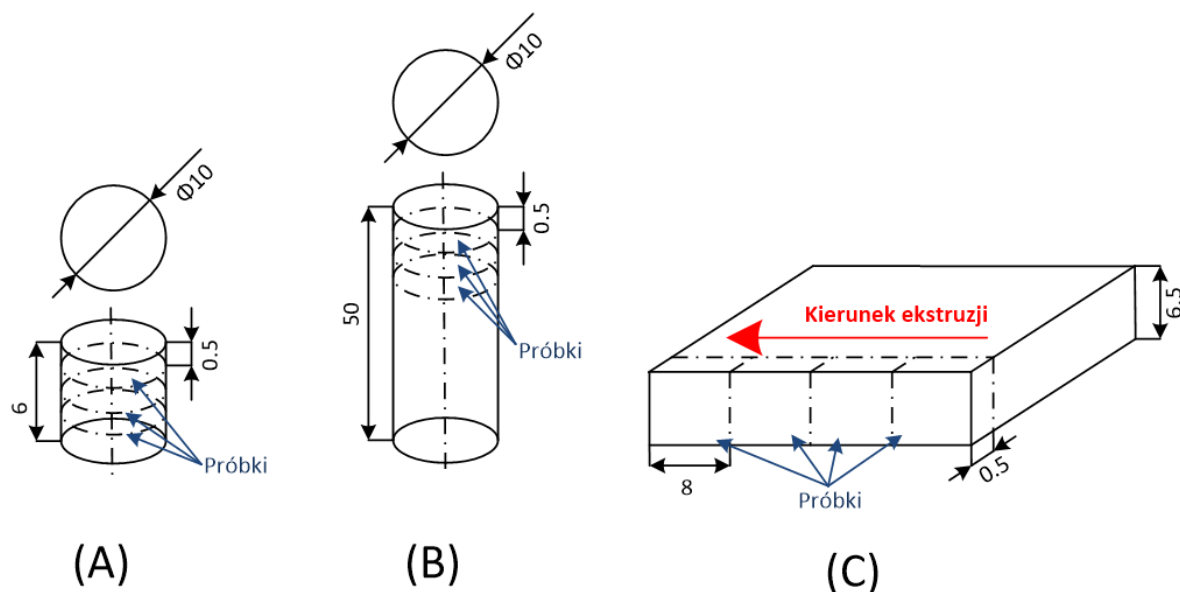
Cr [%wag.]	W [%wag.]	Ti [%wag.]	Y ₂ O ₃ [%wag.]	Fe [%wag.]
12,2	1,94	0,253	0,22	Bal.

2. *Metody konsolidacji proszków*

1. Spark Plasma Sintering

Mieszaninę proszków o składzie przedstawionym w tabeli 1 poddano konsolidacji metodą SPS. Proces prowadzono przez 15min w temperaturze 1150°C pod ciśnieniem 50MPa w atmosferze próżni (5×10^{-5} mbar). W celu uniknięcia nadmiernego rozrostu ziarna zastosowano prędkość grzania 100°C/min. Po uzyskaniu temperatury spiekania (1150°C),

w celu uzyskania jednorodności temperaturowej wsadu, zastosowano dodatkowe 10 minutowe grzanie proszku bezpośrednio przed właściwym procesem konsolidacji. Po zakończeniu procesu spiekania, materiał schłodzono do temperatury pokojowej z prędkością około 10°C/min. W wyniku konsolidacji uzyskano materiał w postaci walca o wymiarach $\Phi 10 \times 6$ mm, z którego pobrano próbki metodą elektroerozyjną w kierunku prostopadłym do osi walca (rysunek 25A).



Rysunek 25. Schemat pobierania próbek z materiałów badawczych wytworzonych różnymi metodami (A) SPS, (B) HIP oraz (C) HE

2. Hot Isostatic Pressing

Proszek stali typu ODS otrzymany w wyniku mechanicznej syntezy (skład przedstawiony w tabeli 1) poddano procesowi prasowania na gorąco w kapsule ze stali niskowęglowej. Zawartość kapsuły odgazowano przed właściwym procesem do ciśnienia 10^{-2} Pa. Konsolidację prowadzono w temperaturze 1150°C pod ciśnieniem 300 MPa. Średnia prędkość grzania wynosiła 350°C/h. Czas trwania konsolidacji wyniósł 2h, w wyniku czego uzyskano materiał w postaci walca o wymiarach $\Phi 10 \times 50$ mm, z którego pobrano metodą elektroerozyjną próbki w kierunku prostopadłym do osi walca (rysunek 25B).

3. Hot Extrusion

Ostatnią metodą wykorzystaną do wytworzenia stali typu ODS jest metoda ekstruzji na gorąco - HE. Materiał o zawartości 12% Cr (dokładny skład chemiczny przedstawiony jest w tabeli 2) został skonsolidowany w temperaturze 1150°C do postaci pręta o średnicy $\Phi 30$. Następnie, otrzymany pręt został poddany procesowi kucia na gorąco w temperaturze 1150°C do uzyskania geometrii płyty o grubości 15mm. W kolejnym etapie, płytę poddano obróbce termicznej w temperaturze 1150°C przez 1h z późniejszym chłodzeniem w atmosferze powietrza. Materiał w dalszych etapach poddano walcowaniu na zimno z 40% redukcją grubości. Po tym procesie materiał poddano wyżarzaniu rekrystalizacyjnemu w 1150°C przez 1h, po którym nastąpiło wolne studzenie w powietrzu. Wytworzony został materiał w postaci płyty o grubości 6,5 mm, z którego pobrano próbki metodą elektroerozyjną zgodnie z rysunkiem 25C. Wszystkie opisane etapy technologiczne zostały przeprowadzone przez japońską firmę KOBELCO w ramach projektu GETMAT [132].

W celu zachowania przejrzystości wyników, w dalszej części pracy materiały badawcze produkowane różnymi metodami są oznaczane skrótami ODS-HIP, ODS-SPS lub ODS-HE w zależności, którą metodą konsolidacji zostały wytworzone.

B. Badania strukturalne

Struktura materiałów badawczych została scharakteryzowana wykorzystując kilka metod badawczych. Umożliwiły one opis cech strukturalnych zarówno osnowy ferrytycznej, jak i tlenkowych cząstek wzmacniających.

1. *Pomiar gęstości*

Pomiar gęstości przeprowadzono dla materiałów spiekanych metodami SPS i HIP. Gęstość określono wykorzystując metodę Archimedesesa. W metodzie tej masę próbki waży się w powietrzu oraz w wodzie destylowanej. Do przeprowadzenia pomiarów wykorzystano próbki otrzymane bezpośrednio po konsolidacji – przed pobraniem próbek przeznaczonych do badań strukturalnych i mechanicznych.

2. *Mikroskopia skaningowa SEM/EBSD*

Analizę mikrostruktury materiałów badawczych przeprowadzono z wykorzystaniem wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej (z ang. *High Resolution Scanning Electron Microscopy* – HR SEM). Obrazy zarejestrowano wykorzystując detekcję elektronów wtórnych SE (z ang. *Scattered Electrons*) lub z wykorzystaniem detekcji elektronów wstecznie rozproszonych BSE (z ang. *BackScattered Electrons*). Tryb detekcji elektronów wtórnych umożliwia analizę topograficzną obserwowanego materiału, natomiast detekcja BSE pozwala uzyskać obraz z kontrastem masowym, w którym intensywność rejestrowanego sygnału jest zależna od liczby masowej pierwiastka. Obserwacje powierzchni materiału z wykorzystaniem detektorów SE oraz BSE umożliwiły charakterystykę topografii oraz zróżnicowania składu chemicznego próbki. Do obserwacji mikrostruktury wykorzystano mikroskop Hitachi SU8230 oraz mikroskop Carl Zeiss Augira 60 wyposażony w detektor elektronów wstecznie rozproszonych EBSD (z ang. *Electron Back Scattered Diffraction*) firmy Bruker. Każdorazowo, powierzchnia badań została przygotowana poprzez szlifowanie papierem ściernymi o gradacji od #220 do #1200 oraz późniejsze kilkietapowe polerowanie z wykorzystaniem zawiesin diamentowych o wielkości ziarna w zakresie od 9µm do 1µm.

Finalne polerowanie przeprowadzono wykorzystując zawiesinę krzemionki koloidalnej o wielkości ziarna $0,1\mu\text{m}$.

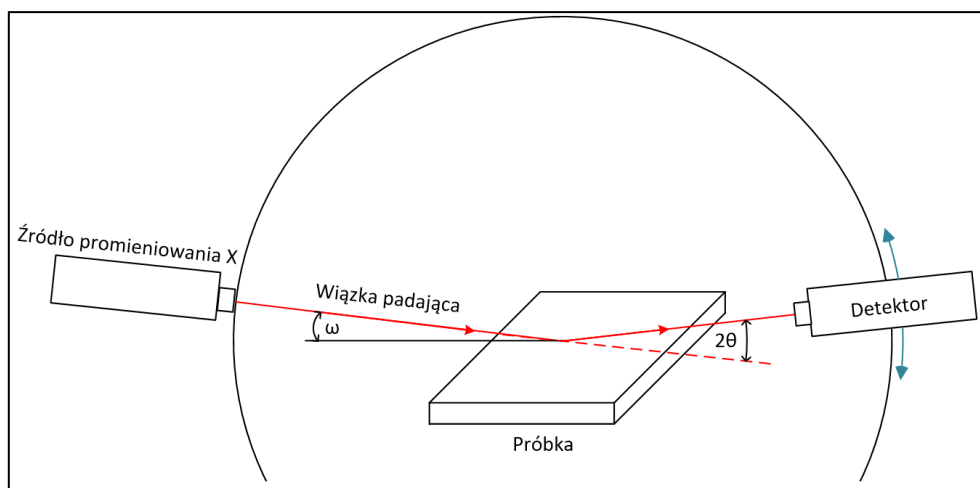
Granice ziaren oraz inne elementy strukturalne uwidocznione zostały poprzez zastosowanie polerowania jonowego, jonami Ar^+ o niskiej energii. Etap ten został przeprowadzony bezpośrednio przed obserwacjami za pomocą mikroskopu SEM.

3. *Mikroskopia transmisyjna TEM*

Szczegółową obserwację cząstek wzmacniających przeprowadzono z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (z ang. *Transmission Electron Microscopy* – TEM). Próbkę do badań w postaci dysków $\Phi 3\text{ mm}$ zostały wycięte techniką WEDM oraz wstępnie pocienione mechanicznie. Finalną obróbkę przeprowadzono elektrochemicznie z zastosowaniem kwasu octowego przy napięciu 55V w temperaturze 5°C aż do uzyskania przezierności materiału. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na mikroskopie JEOL JEM 1200EX II z napięciem przyspieszającym 120kV.

4. *Nisko-kątowa dyfrakcja rentgenowska GIXRD*

Analizę zmian strukturalnych w zależności od składu chemicznego (tabela 1) oraz w zależności od stopnia zdefektowania (Rozdział IV.D, str. 78) przeprowadzono poprzez zastosowanie metody nisko-kątowej dyfrakcji rentgenowskiej (z ang. *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* – GIXRD). Pomiar przeprowadzono wykorzystując uniwersalny dyfraktometr rentgenowski firmy Rigaku SmartLab 3kW z pionowym goniometrem typu θ - θ i lampą Cu (o długości fali $K\alpha$ $\lambda = 0,15418\text{ nm}$) jako źródło promieniowania i systemem kolimacji wiązki równoległej. Analizę GIXRD przeprowadzono w zakresie kątowym 2θ równym od 20° do 90° ze skokiem co $0,04^\circ$ (rysunek 26). Rejestracja sygnału w każdym kroku detektora trwała 2,4s. Zastosowano stały kąt nachylenia wiązki względem próbki $\omega = 2^\circ$. Oszacowana głębokość wnikania wiązki wynosi $0,5\mu\text{m}$. Biorąc pod uwagę głębokość defektowania próbek (rozdział IV.D, str. 78), rejestrowane sygnały uwzględniały również pewną odpowiedź materiału rodzimego, który znajduje się poniżej warstwy zmodyfikowanej.

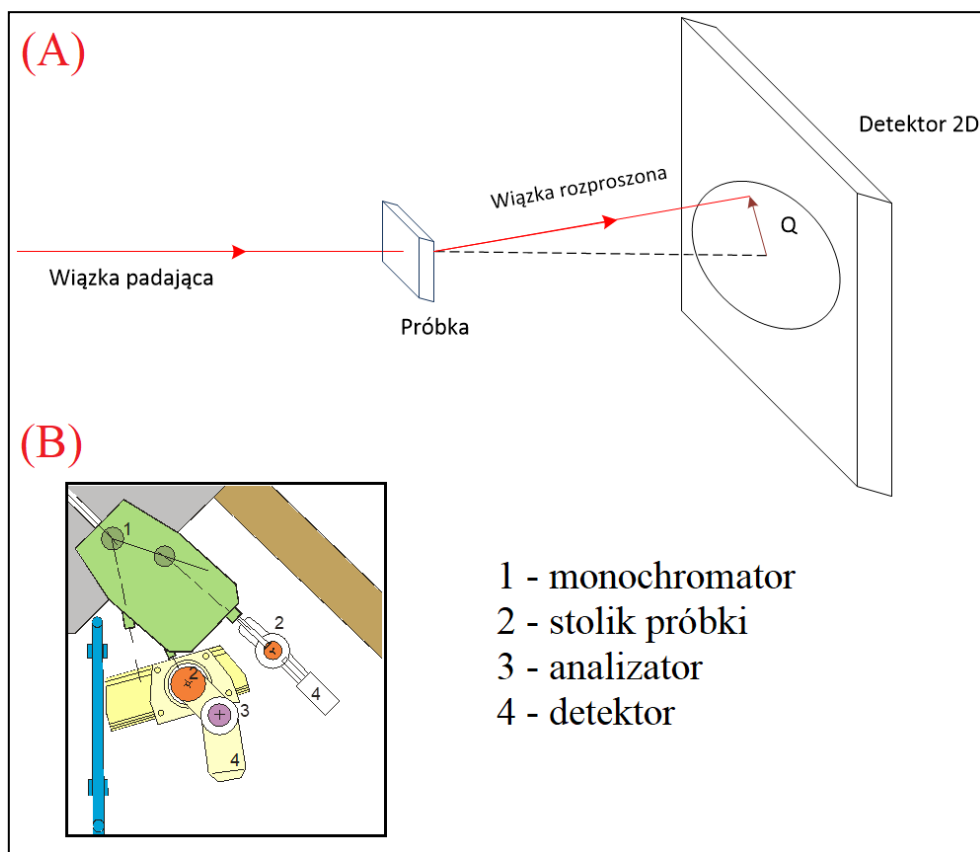


Rysunek 26. Schemat pomiarów strukturalnych metodą GIXRD

Należy podkreślić, że badania GIXRD defektowanych radiacyjnie stali ODS, pomimo dostępności sprzętu i teoretycznych możliwości prowadzenia podobnych eksperymentów, są wciąż rzadko spotykane w literaturze. Z tego powodu, pomimo oczywistych ograniczeń fizycznych, w przedmiotowej pracy podjęto próbę przeprowadzenia takich badań, i później korelacji otrzymanych wyników z danymi strukturalnymi (SEM/TEM) oraz mechanicznymi (nanoindentacja).

5. *Nisko-kątowe rozpraszanie neutronowe SANS*

Do analizy właściwości nanostrukturalnych wykorzystano metodę nieskokátowego rozpraszania neutronowego (z ang. *Small Angle Neutron Scattering* - SANS). Badania metodą SANS przeprowadzono za pomocą systemu pomiarowego zainstalowanego w reaktorze MARIA w Narodowym Centrum Badań Jądrowych. Do pomiarów wykorzystano dyfraktometr niskokátowego rozpraszania neutronów z kolimatorem szczelinowym. Układ badawczy zawierał podwójny monochromator z filtrem PG. zastosowano monochromatyczną wiązkę neutronową o długości fali $\lambda = 0,237\text{nm}$. Analizę przeprowadzono w zakresie rozpraszania Q od $0,1\text{nm}^{-1}$ do 1nm^{-1} , w której Q jest wektorem rozpraszania (rysunek 27).



Rysunek 27. Schemat pomiarów wykonywanych metodą SANS (A) podstawa idei pomiarów SANS oraz (B) układ badawczy do pomiarów SANS w reaktorze MARIA w Narodowym Centrum Badań Jądrowych (aktualnie zdemontowany)

C. Badania mechaniczne

Parametry mechaniczne materiałów badawczych zostały wyznaczone wykorzystując trzy metody badawcze – nanoindentacji, testu typu small punch oraz mikrotwardości. Metody te umożliwiają charakteryzację materiałów w skali nano- i mikro-.

1. *Nanoindentacja NI*

Badania nanomechaniczne przeprowadzono na platformie NanoTest. Badane próbki stali ODS zostały wyszlifowane i wypolerowane zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale IV.B.1, str. 70. Pomiarzy przeprowadzono z zastosowaniem indentera typu Berkovitch z siłą 1mN. Siła ta odpowiadała głębokości próbkowania w zakresie 50-70nm (w zależności od

twierdzenia badanej próbki stali ODS). Przeprowadzone badania wykazały, że zasięg odkształcenia plastycznego wytwarzanego pod indenterem może być nawet kilkukrotnie (od 5 do nawet 10x) większy niż głębokość wnikania indentera [133–135]. Oznacza to, że dobór siły podczas pomiarów musi uwzględniać głębokość zmodyfikowanej za pomocą jonów warstwy wierzchniej (omówione w rozdziale „Defektowanie struktury”, str. 78), tak aby generowane pod indenterem odkształcenie plastyczne w minimalnych stopniu reprezentowało odpowiedź materiału niezmodyfikowanego (rodzimego). Dobrana siła zastosowana podczas pomiarów uwzględniała grubość warstwy zaimplantowanej oraz błąd związany z małym obciążeniem (z ang. *Indentation Size Effect* – ISE – omówione w dalszej części pracy).

Pomiary nanomechaniczne przeprowadzono stosując następujące parametry procesu: czas obciążania 10s, czas wytrzymania w maksymalnym obciążeniu (z ang. *dwelt time*) 1s oraz czas odciążania 5s. Parametry te umożliwiły wyeliminowanie elementów płynięcia próbki podczas prowadzonych badań. Wykonano minimum 10 indentacji na każdej z badanych próbek. Zarejestrowane krzywe obciążania i odciążania umożliwiły wyznaczenie twardości H (z ang. *Hardness*) oraz modułu Younga Y_M (z ang. *Young Modulus*). Do obliczeń wykorzystano zależność Olivier’a i Pharr’a [136]. Zależność ta pozwala wyznaczyć wartość zredukowanej wartości modułu Younga na podstawie poniższej zależności:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (6)$$

gdzie: E_r – zredukowany moduł Younga materiału badawczego, E – moduł Younga materiału badawczego, E_i – moduł Younga indentera, ν oraz ν_i są współczynnikami Poissona odpowiednio materiału badawczego oraz indentera. Wartości E_i oraz ν_i przyjęto odpowiednio 1140 GPa oraz 0,07, natomiast dla ν przyjęto 0,334 na podstawie danych literaturowych [137].

W celu ułatwienia oceny zmiany twardości, wyznaczono parametr ΔH zgodnie z zależnością (7):

$$\Delta H = H_{irr} - H_{virgin} \quad (7)$$

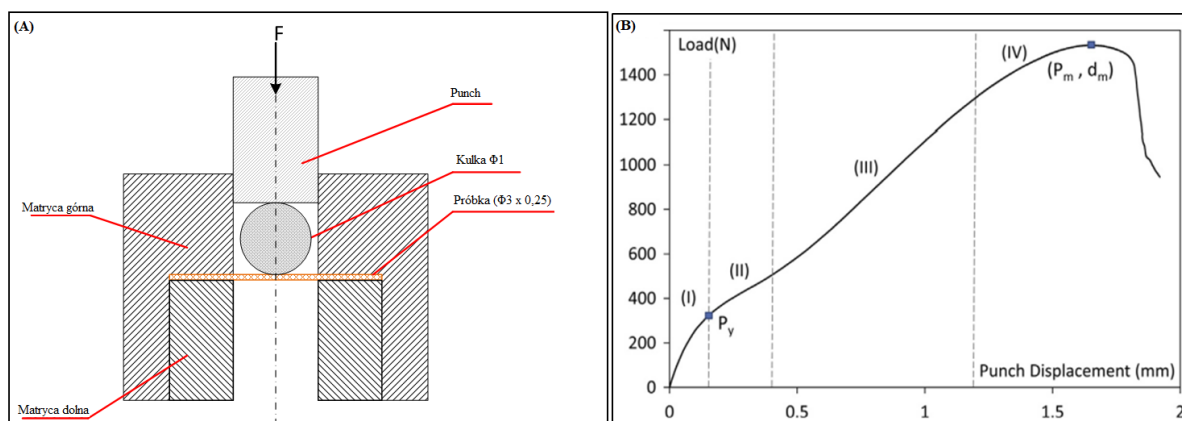
gdzie:

H_{irr} – twardość materiału poddanego implantacji, zaś H_{virgin} – twardość materiału w stanie wyjściowym

2. *Small Punch Test SPT*

Badania typu Small Punch Test (SPT) przeprowadzono na próbkach w kształcie walca o wymiarach $\Phi 3 \times 0,25$ mm. Do przeprowadzenia badania wykorzystano kulkę łożyskową o średnicy $\Phi 1$ mm. W pierwszym etapie, pobrano próbki w kształcie walca o wysokości około 0,5 mm (rysunek 25). W kolejnym kroku, próbki zostały pocienione poprzez dwustronne mechaniczne szlifowanie z wykorzystaniem papieru ściernego o gradacji od #800 do #1200. Następnie przeprowadzono badania z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej INSTRON 8501 z głowicą pomiarową 1 kN o klasie pomiarowej 0,5. Do rejestracji zmiany położenia wykorzystano ekstensometr dynamiczny INSTRON 2620-602 o klasie pomiarowej 0,5. Wykonano minimum 5 pomiarów w temperaturze pokojowej dla każdego materiału badawczego. Badania przeprowadzono z prędkością przemieszczenia $v = 0,2$ mm/min.

Badanie metodą SPT polega na sukcesywnym odkształcaniu unieruchomionej w układzie badawczym próbki. Odkształcenie próbki jest generowane przez kulkę (np. ceramiczną lub wykonaną ze stali łożyskowej) bądź pręt o zaokrąglonym czole (rysunek 28A).



Rysunek 28. Badania metodą typu Small Punch Test (A) schemat układu pomiarowego (B) przykładowa krzywa odkształcenie – przemieszczenie wraz z zaznaczonymi strefami odkształcenia materiału

Badania za pomocą metody SPT można prowadzić do zniszczenia próbki lub do osiągnięcia określonego przemieszczenia. Krzywa siła – przemieszczenie charakteryzuje się swoistą dynamiką, w której można wyodrębnić 4 strefy o różnym charakterze odkształcenia (rysunek 28B):

1. Strefa I z dominacją sprężystego zginania próbki;
2. Strefa II, w której występuje sukcesywne sprężysto – plastyczne odkształcenie materiału. W pierwszym etapie dominują odkształcenia sprężyste, jednak wraz ze wzrostem siły ich charakter zmienia się na plastyczny;
3. Strefa III z elementami płynięcia materiału charakterystycznego dla rozciągania membrany;
4. Strefa IV, gdzie pojawiają się pęknięcia prowadzące do zniszczenia materiału [138].

Na podstawie zarejestrowanej krzywej siła – przemieszczenie można wyznaczyć parametry YS oraz YM . Najbardziej powszechną metodą wyznaczania YS jest empiryczna zależność przedstawiona przez Mao i Takahashi [139]:

$$YS [MPa] = \alpha_1 \frac{P_y [kN]}{t^2 [mm]} + \alpha_2 \quad (8)$$

gdzie: α_1 i α_2 są stałymi (różnymi dla różnych materiałów), P_y wartością graniczną między strefami I i II (rysunek 28B), natomiast t jest grubością próbki. Stałe α_1 i α_2 dla różnych rodzajów stali przyjmują wartość odpowiednio 360 i 0 [139].

Wartość modułu Younga YM jest możliwa do wyznaczenia na podstawie zależności (9), która została opracowana przez Vorliczek'a [140]:

$$YM = \frac{P}{\pi dt} * A \quad (9)$$

gdzie:

$$A = 1.2 * (1 + \nu) \ln \left(\frac{R}{r} \right) + \frac{0.75R^2(1-\nu^2)}{t^2} \quad (10)$$

przy czym P – siła, d – przemieszczenie przy sile P , R – promień podpory próbki, r - promień kontaktu oraz ν współczynnik Poissona. Ze względu na to, że pomiary zostały przeprowadzone z wykorzystaniem tego samego układu, to stałą A można przyjąć jako wartość stałą. Należy jednocześnie zaznaczyć, że żadne z powyższych zależności nie uwzględnia strat związanych

z tarcieniem między próbką a matrycą. Ponadto, rozważania Vorliceck'a [140] zakładają stałą wartość r . W rzeczywistości, wartość ta rośnie wraz ze wzrostem odkształcenia próbki. Uproszczenia te powodują, że wartość YM obliczona zgodnie z zależnościami (9) i (10) są znacząco niedoszacowane. W związku z tym, zależność (9) można uprościć do postaci:

$$YM = \frac{P/d}{t} \quad (11)$$

przy czym P/d odpowiada nachyleniu krzywej w początkowej fazie testu w strefie I (rysunek 28B). Powyższe działanie – ze względu na znaczne uproszczenie – skutkuje uzyskaniem parametru proporcjonalnego do rzeczywistej wartości YM. Z tego powodu, w dalszej części pracy wartości YM obliczone z wykorzystaniem zależności (11) zostały przedstawione w jednostkach arbitralnych [a.u.].

3. *Mirotwardość Vickersa*

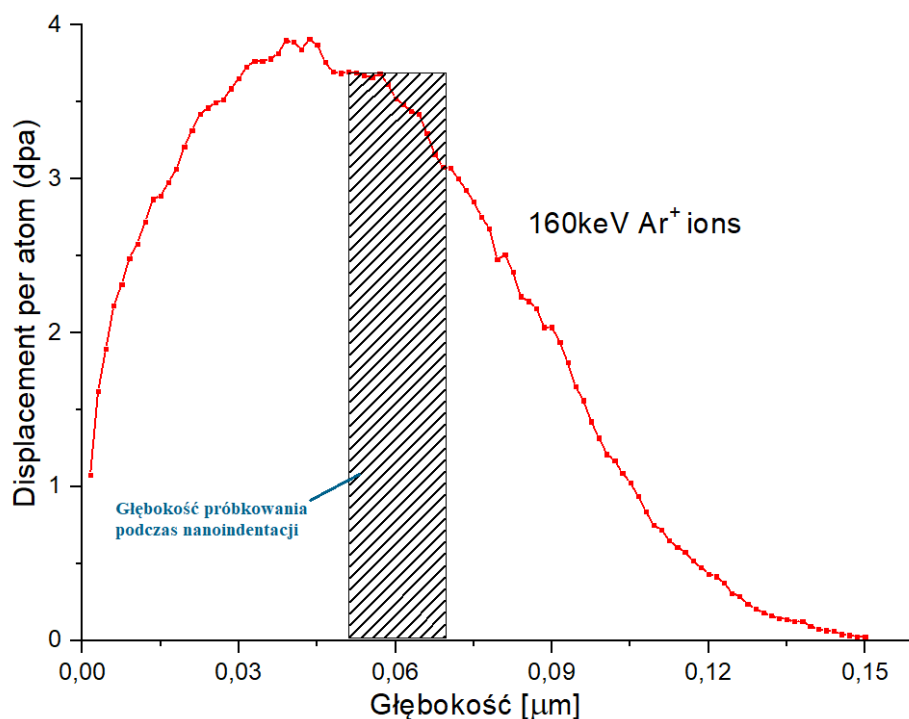
Pomiary mikrotwardości zostały przeprowadzone za pomocą metody Vickersa. Badania wykonane zostały z siłą 0,9807 N (oznaczone jako HV0,1 w dalszej części pracy). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu Neophot-2 z mikrotwardościomierzem typu Hanenmanna produkcji Carl- Zeiss Jena. Na każdej próbce wykonano minimum 5 pomiarów – zaprezentowane w pracy wartości stanowią wartość średnią wraz z odchyleniem standardowym.

D. Defektowanie struktury

W celu zasymulowania oddziaływania promieniowania neutronowego i wytworzenia defektów radiacyjnych, próbki stali ODS poddano implantacji jonowej. W trakcie procesu, prąd wiązki został maksymalnie ograniczony (do poziomu $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$) w celu uniknięcia nadmiernego grzania materiału, co w efekcie stymulowałoby procesy anihilacji wytwarzanych w wyniku implantacji defektów radiacyjnych. Temperatura próbki podczas procesu implantacji była monitorowana w czasie rzeczywistym (zainstalowana na powierzchni próbki termopara). Stopień zdefektowania oraz głębokość warstwy zmodyfikowanej oszacowano korzystając z programu symulującego wnikanie jonu do materiału – SRIM [141]. W obliczeniach korzystano z modeli KP/NRT.

1. *Implantacja jonów Ar^+*

Wszystkie próbki stali zostały poddane implantacji jonami Ar^+ o energii 160keV w zakresie fluencji do 1×10^{14} , 1×10^{15} oraz 1×10^{16} jonów/ cm^2 . Parametry te pozwoliły na zdefektowanie materiału do poziomu 4 dpa (dla największej fluencji). Jednocześnie maksymalna koncentracja atomów argonu pozostających w materiale (wyznaczona na podstawie obliczeń SRIM) nawet dla największej fluencji nie przekracza $1,5\text{ \%}_{\text{at}}$ [141], co powoduje, że prawdopodobieństwo powstawania wydzielen argonowych jest bardzo małe. Zgodnie z symulacjami SRIM, największa liczba defektów radiacyjnych znajdowała się na głębokości 50-60nm, przy czym cała warstwa zmodyfikowana charakteryzowała się grubością około 150 nm (rysunek 29).



Rysunek 29. Rozkład zdefektowania warstwy wierzchniej stali ODS poddanej implantacji jonami Ar⁺ o energii 160keV i fluencji 1×10^{16} jonów/cm² (na podstawie symulacji SRIM [141])

2. Implantacja Fe⁺/He⁺

Próbki materiału konsolidowanego metodą HE poddano również implantacji jonami Fe⁺ i He⁺. Celem tych procesów było w przypadku jonów żelaza sprawdzenie, czy wprowadzenie do struktury materiału jonów gazów szlachetnych wpływa na właściwości warstwy defektowanej, a w przypadku jonów helu - uzyskanie informacji o wpływie struktury kaskady wybiciowej. Defektowanie jonami żelaza (podstawowego składnika stali ODS) nie zmienia składu materiału (proces taki określa się jako *self-irradiation*). W przypadku lekkich jonów helu przekaz energii do atomów tarczy jest mały, co powoduje powstawanie znacznie mniejszych i oddalonych od siebie kaskad wybiciowych niż ma to miejsce w przypadku defektowania ciężkimi jonami żelaza lub argonu. Małe i rzadko rozmieszczone kaskady wybiciowe są charakterystyczne również dla defektów tworzonych przez neutrony. Należy jednak pamiętać, że dla uzyskania tego samego poziomu zdefektowania określonego parametrem dpa, należy stosować dużo wyższe fluencje helu niż argonu czy żelaza, co zwiększa ryzyko powstawania bąbli helowych w materiale. Właściwą metodologią postępowania jest więc sprawdzenie efektów dla dużych poziomów zdefektowania przy zastosowaniu ciężkich

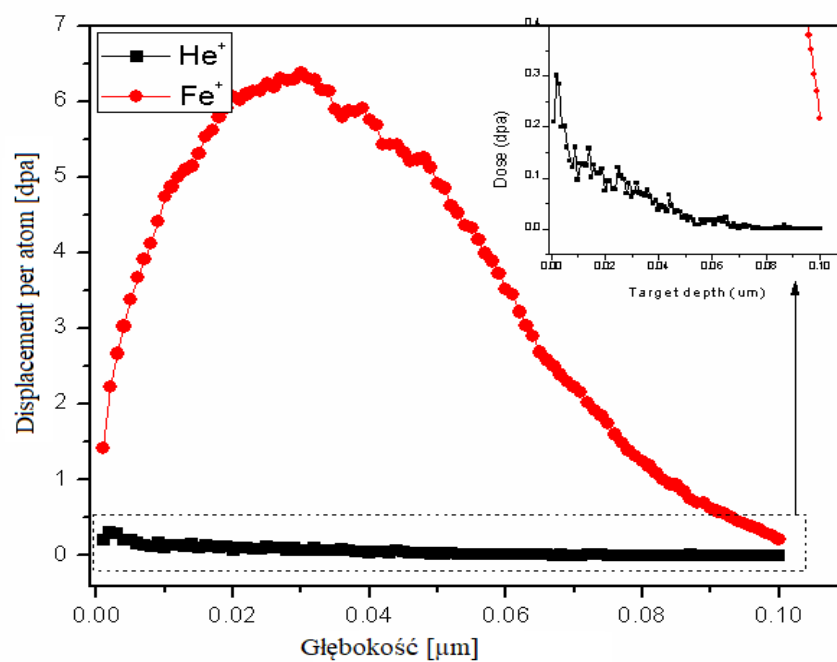
jonów (Ar, Fe) i porównanie efektów dla gęstych i rzadkich kaskad wybiciowych dla niewielkich fluencji lekkich i ciężkich jonów.

Przeprowadzono implantację jednoskładnikową (He^+ lub Fe^+) oraz dwuskładnikową (He^+ i Fe^+) zgodnie ze schematem przedstawionym w tabeli 3. Implantację jonami He^+ przeprowadzono z energią 30keV, natomiast jonami Fe^+ z energią 150keV. Celem tego procesu było uzyskanie podobnego poziomu zdefektowania oboma jonami na tej samej głębokości. Podczas implantacji jonami He^+ badaną próbkę ustawiono pod kątem 75° względem wiązki. Parametry te pozwoliły na uzyskanie poziomu zdefektowania około 6,5 dpa (dla maksymalnej dawki Fe^+) i całkowitej grubości warstwy zmodyfikowanej około 150nm - rysunek 30.

Podwójną implantację zastosowano w celu jak najlepszego zasymulowania oddziaływania neutronów. Jony Fe^+ powodują wytworzenie defektów radiacyjnych tożsamyh z defektami powstałymi w wyniku oddziaływania promieniowania neutronowego, nie zmieniając stechiometrii układu. Obecność jonów He^+ symuluje jego powstawanie w wyniku przemian jądrowych.

Tabela 3. Kampanie implantacji jonowej He^+/Fe^+ przeprowadzonej na próbkach konsolidowanych metodą HE

Fluencja He^+ (jonów/ cm^2)	4×10^{15}	4×10^{15}	4×10^{15}	4×10^{15}	-	-	-
Fluencja Fe^+ (jonów/ cm^2)	-	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{16}	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{16}



Rysunek 30. Rozkład zdefektowania materiału ODS-HE uzyskany za pomocą implantacji jonami Fe⁺ (150keV, fluencja 1×10^{16} jonów/cm²) i jonami He⁺ (30keV, pochylenie 75°, fluencja 1×10^{16} jonów/cm²). Wynik otrzymany na podstawie obliczeń SRIM [141]

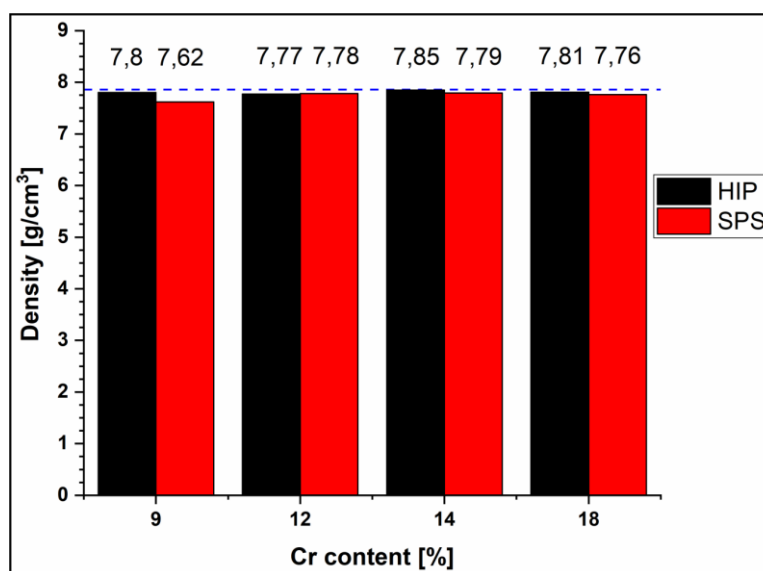
V. Wyniki eksperymentalne

A. Badania strukturalne

1. *Pomiar gęstości*

Na rysunku 31 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości stali ODS z różną zawartością Cr wytworzonych dwiema metodami: SPS oraz HIP. Niebieską linią zaznaczono na rysunku wartość gęstości referencyjnej żelaza $7,87\text{g/cm}^3$ [142]. Zdecydowana większość wytworzonych materiałów charakteryzuje się gęstością wynoszącą około 99% wartości teoretycznej (w odniesieniu do referencyjnej próbki czystego żelaza). Wyjątek stanowi stal o zawartości 9% Cr konsolidowana metodą SPS, której gęstość wyniosła 96,95% wartości referencyjnej.

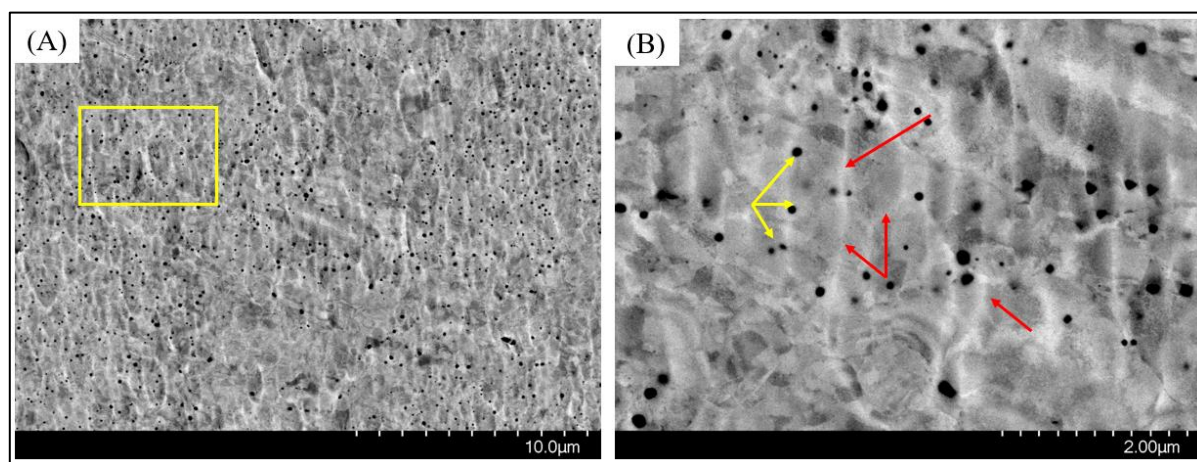
Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że wyprodukowane stale ODS charakteryzują się bardzo wysoką gęstością, niezależnie od zastosowanej techniki konsolidacji.



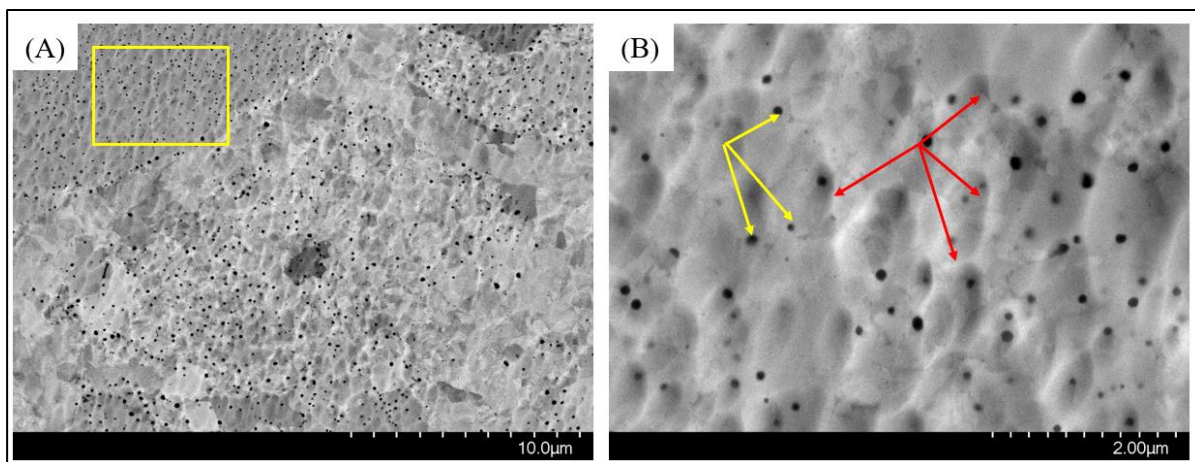
Rysunek 31. Gęstość stali ODS wytworzonych za pomocą metody SPS i HIP. Linia niebieską zaznaczono gęstość teoretyczną żelaza $7,87\text{g/cm}^3$ [142], oznaczającą materiał o referencyjnej gęstości

2. *Mikroskopia skaningowa SEM/EBSD*

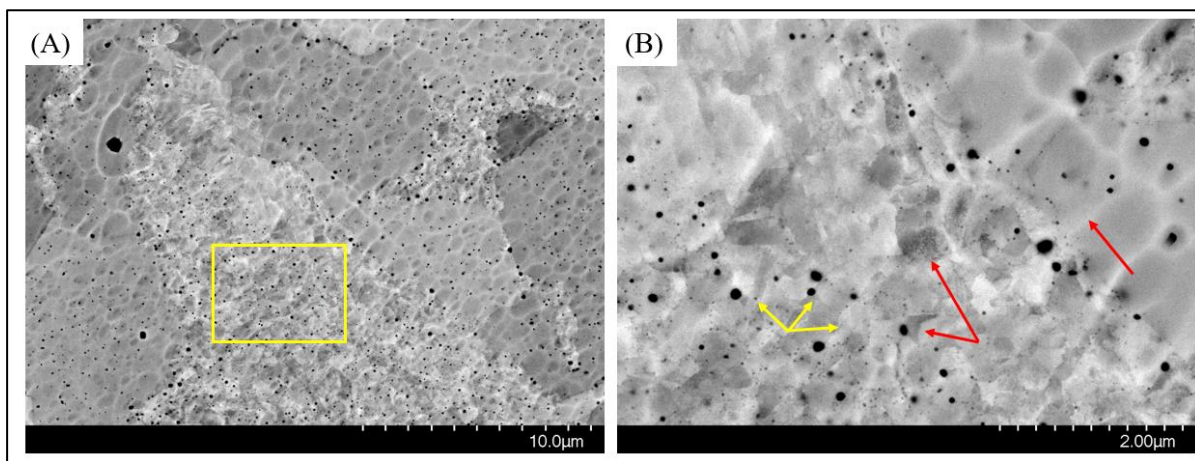
Na rysunkach 32, 33, 34 oraz 35 zaprezentowano obrazy mikrostruktury stali ODS-HIP z różną zawartością chromu. Ze względu na preferowany kontrast masowy, który pokazuje różnice w liczbach masowych poszczególnych elementów struktury (co lepiej uwidacznia nanocząsteczki), przedstawione obrazy wykonano techniką BSE. Analizując otrzymane obrazy można zauważyć, że wyprodukowane materiały charakteryzują się dużą jednorodnością rozmieszczenia tlenków w skali makroskopowej (rysunki 32A, 33A, 34A oraz 35A). Na żadnym z obrazów nie wykryto stref dużego zagęszczenia nanocząstek lub stref ich silnego zubożenia. Analiza mikrostruktury przeprowadzona przy większych powiększeniach potwierdza, że cząstki wzmacniające (wskazane żółtymi strzałkami na rysunkach 32B, 33B, 34B oraz 35B) są rozmieszczone zarówno na granicach ziaren (wskazanych czerwonymi strzałkami na rysunkach 32B, 33B, 34B oraz 35B), jak i w ich wnętrzu. Rozkład taki jest efektem pożądanym jako czynnika wzmacniającego materiał.



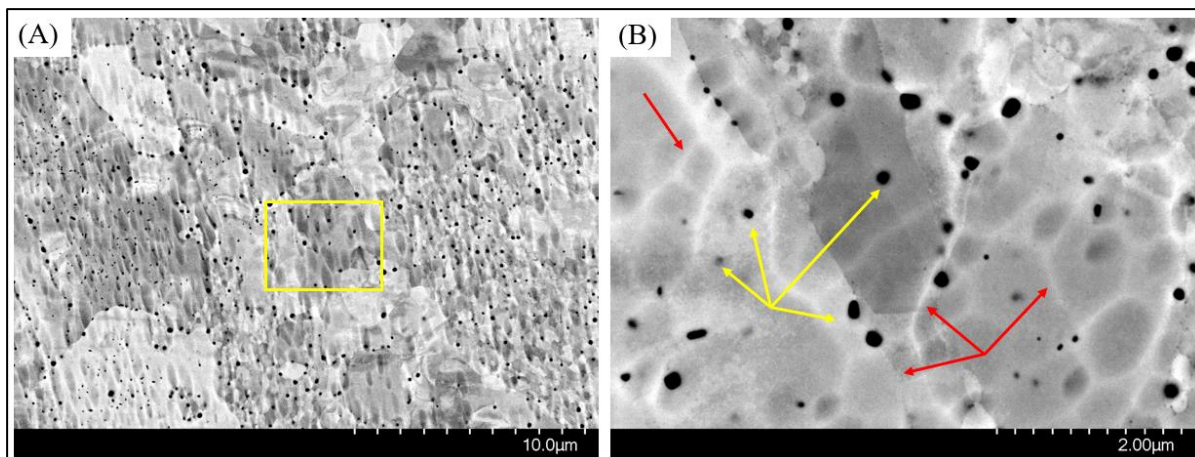
Rysunek 32. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 9%Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)



Rysunek 33. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 12% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

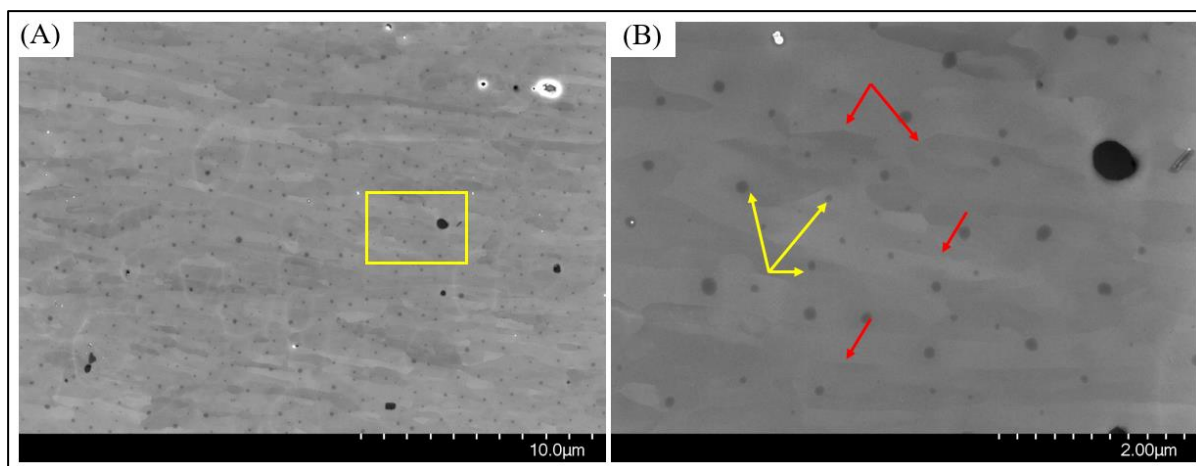


Rysunek 34. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 14% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)



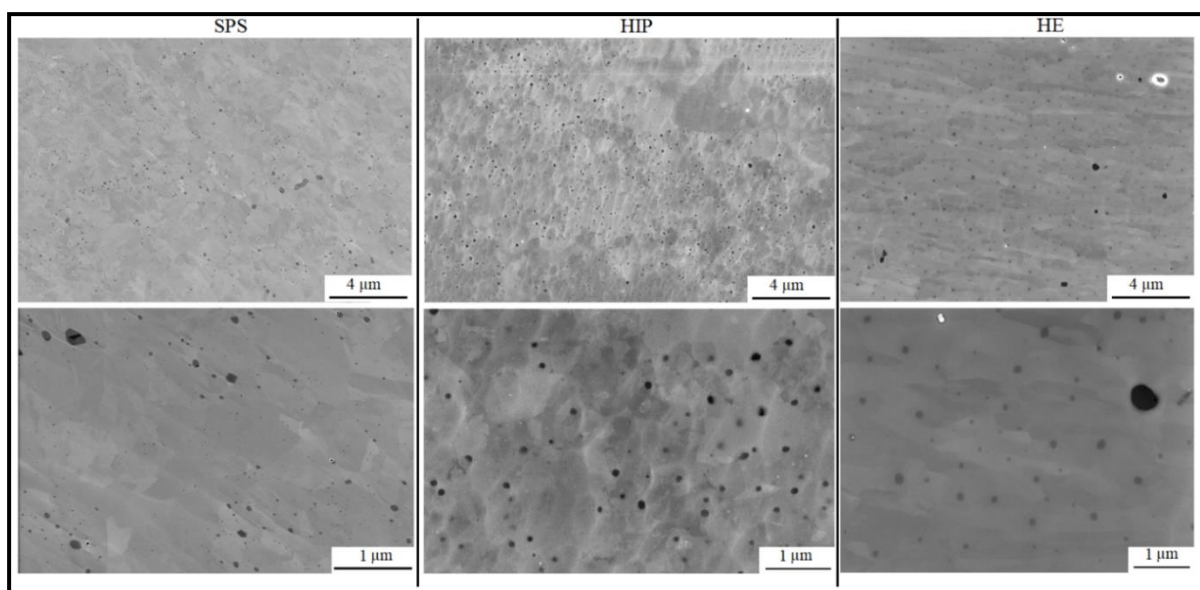
Rysunek 35. Mikrostruktura stali ODS-HIP o zawartości 18% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

Na rysunku 36 zaprezentowano obraz mikrostruktury stali ODS wytworzonej techniką HE. Otrzymany obraz powierzchni pokazuje wydłużenie ziaren w jednym, wspólnym kierunku, co sugeruje silną teksturę krystalograficzną materiału. Przeprowadzona analiza rozmieszczenia tlenków wzmacniających wykazała, że ich położenie jest niezależne od granic – cząstki wzmacniające są rozmieszczone równomiernie w całej objętości ziarna, jak i na jego granicach. Otrzymany wynik potwierdza możliwość wytworzenia materiału z równomiernie rozmieszczonymi cząstkami, lecz o preferencyjnym układzie ziaren. Taka struktura jest źródłem odmiennych właściwości mechanicznych w kierunku ekstruzji materiału oraz w kierunku prostopadłym do kierunku ekstruzji [143].

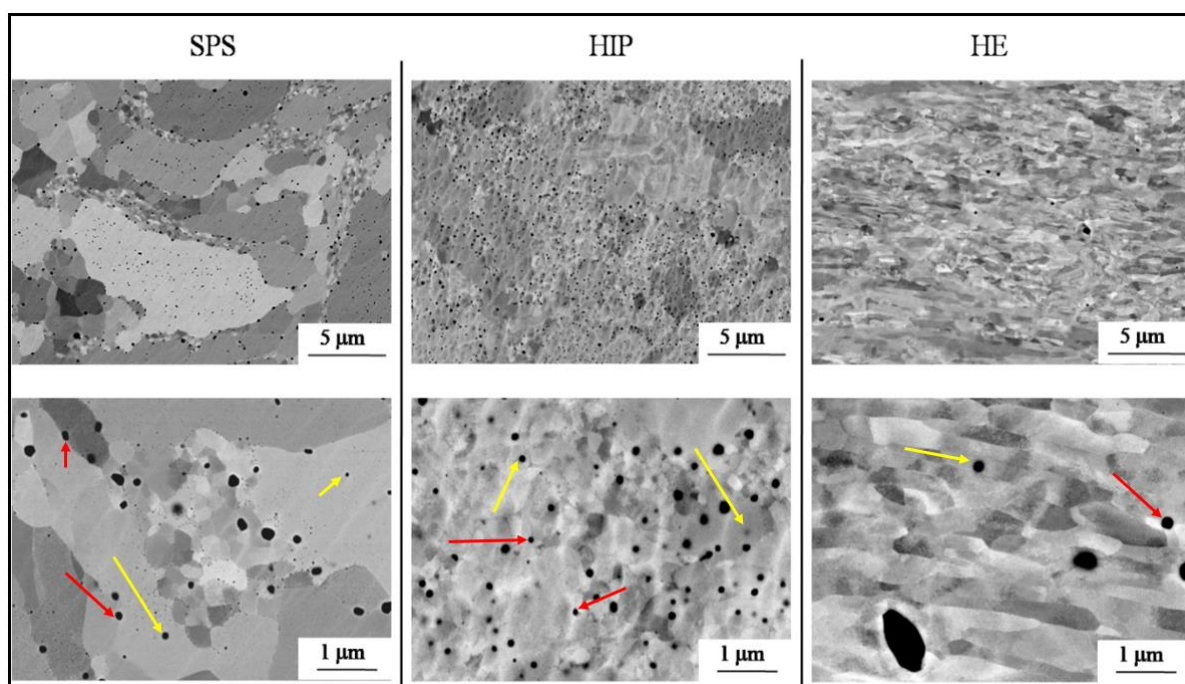


Rysunek 36. Mikrostruktura stali ODS-HE o zawartości 12% Cr (A) obraz ogólny rozmieszczenia cząstek wzmacniających w materiale (żółtym prostokątem zaznaczono obszar powiększony na rysunku (B)) oraz (B) obraz rozmieszczenia cząstek wzmacniających (wskazane żółtymi strzałkami) względem granic ziaren (wskazane czerwonymi strzałkami). Obrazy zostały wykonane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

Rysunki 37 oraz 38 przedstawiają obraz mikrostruktury stali ODS z zawartością 12% Cr. Poszczególne próbki materiałów wytworzone zostały z zastosowaniem trzech różnych metod konsolidacji – SPS, HIP oraz HE. Zobrazowanie mikrostruktury badanych materiałów przygotowane zostały wykorzystując detekcję elektronów wtórnych SE (rysunek 37) oraz wstecznie rozproszonych BSE (rysunek 38). Wszystkie materiały cechuje równomierne rozmieszczenie tlenków na całej obserwowanej powierzchni – zarówno w środku ziaren (wskazane żółtymi strzałkami na rysunku 38), jak i na ich granicach (wskazane czerwonymi strzałkami na rysunku 38). Ponadto, cechą wspólną badanych materiałów jest to, że na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych, nie można wyodrębnić preferencyjnych miejsc rozmieszczenia nanometrycznej wielkości tlenków.

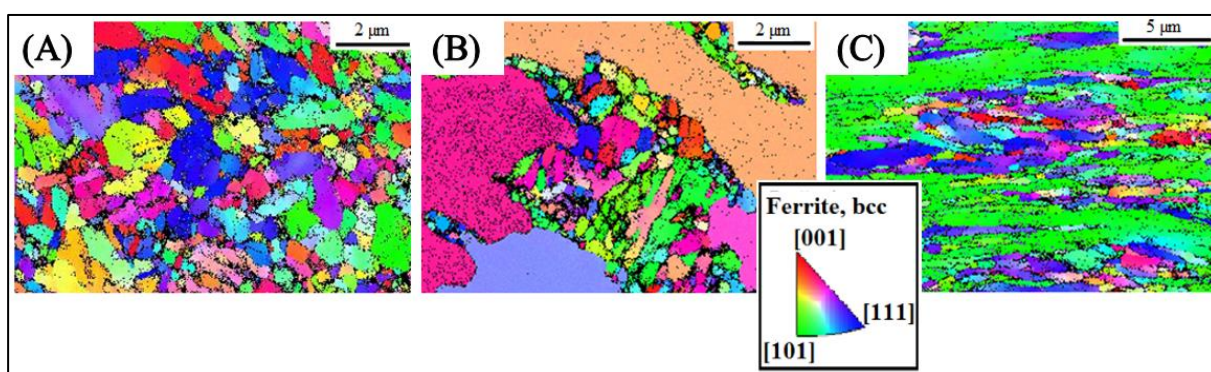


Rysunek 37. Mikrostruktura stali ODS o zawartości 12%Cr wytworzonych różnymi metodami konsolidacji (SPS, HIP oraz HE). Obrazy zostały przygotowane w trybie detekcji elektronów wtórnych (SE)



Rysunek 38. Mikrostruktura stali ODS o zawartości 12%Cr wytworzonych trzema różnymi metodami konsolidacji (SPS, HIP oraz HE). Żółte strzałki wskazują przykładowe cząstki wzmacniające w środku ziarna, natomiast czerwone – na granicy ziarna. Obrazy zostały przygotowane w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

Przeprowadzone badania EBSD (Rysunek 39) pozwoliły na opisową analizę kształtu ziaren i ich zorientowania. Otrzymane wyniki potwierdzają silną teksturę krystalograficzną materiału wytworzonego metodą HE (rysunek 39C). W materiale tym dominują podłużne ziarna, zorientowane zgodnie z kierunkiem krystalograficznym [101]. Kierunek ten jest zgodny z kierunkiem ekstruzji materiału. Jednocześnie, pozostałe materiały badawcze, wytworzone metodami SPS i HIP, charakteryzują się dużym zróżnicowaniem i przypadkowością ułożenia ziaren, które posiadają różne kierunki krystalograficzne. Wielkość zaobserwowanych tlenków oszacowano na około 100 - 120nm (na podstawie dostępnych obrazów SEM). Ponadto, należy zauważyć, że ziarna materiałów wytworzonych metodami SPS oraz HIP charakteryzują się stosunkowo równoosiowym kształtem, których wielkość jest zróżnicowana. Z kolei ziarna materiału wytworzonego za pomocą metody HE cechują się silną anizotropowością, tzn. są wydłużone w kierunku ekstruzji materiału (rysunek 25).



Rysunek 39. Mapa EBSD materiałów ODS wytworzonych różnymi metodami badawczymi: (A) SPS, (B) HIP oraz (C) HE

Na podstawie analizy obrazów mikrostrukturalnych SEM przeprowadzono szacowanie średniej wielkości ziarna poszczególnych materiałów badawczych (tabela 4). Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że materiały konsolidowane technikami HIP oraz SPS cechują się bardzo zbliżoną średnią wielkością ziarna, podczas gdy materiał wyprodukowany metodą ekstruzji na gorąco zdecydowanie posiada największe ziarna. Zjawisko to jest związane z wydłużeniem ziaren w kierunku, który jest zgodny z kierunkiem ekstruzji. W kierunku równoległym do kierunku ekstruzji należy się spodziewać ziaren o znacznie mniejszej wielkości [144]. Zjawisko to zasadniczo utrudnia ocenę wielkości ziarna w materiale wytworzonym za pomocą metody HE. Ze względu na to, że wartość średnia jest parametrem bardzo wrażliwym na obecność wartości znacznie odbiegających od pozostałych wyników (wartości nietypowych), zdecydowano o wyznaczeniu dominanty (wartości

modalnej) wielkości ziarna (tabela 4). Dominanta, jako parametr opisujący wartość najbardziej popularną w danym zbiorze, najlepiej reprezentuje wielkość ziarna badanych materiałów. Przeprowadzone obliczenia jednoznacznie dowodzą, że dominanta dla poszczególnych materiałów badawczych jest zasadniczo mniejsza od obliczonych wartości średnich. Zaobserwowano zauważalny spadek wielkości ziarna na poziomie od 20% dla materiału ODS-HIP do nawet 50% dla materiału ODS-SPS. Ponadto, wartość modalna jest bardziej zróżnicowana w porównaniu do wartości średniej. Otrzymane wyniki dowodzą, że najmniejszym ziarnem charakteryzuje się stal konsolidowana metodą SPS. W porównaniu do niej, próbka materiału ODS-HIP cechuje się ziarnem większym o $0,15\mu\text{m}$, podczas gdy dla stali wytworzonej z wykorzystaniem ekstruzji na gorąco otrzymano wynik $0,90\mu\text{m}$, który jest dwukrotnie większy od wartości zaobserwowanej dla ODS-SPS.

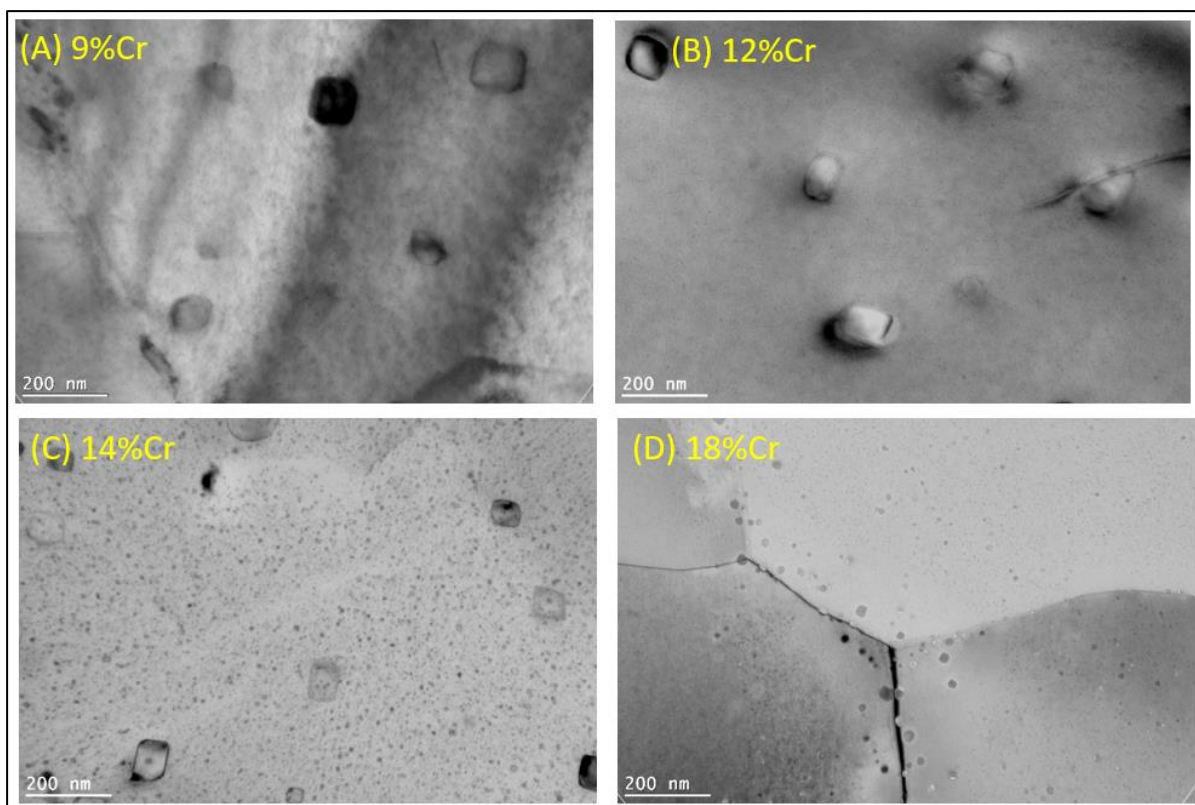
Różnica wynosząca prawie 30% pomiędzy zaobserwowaną wielkością ziarna materiałów ODS-SPS oraz ODS-HIP jest prawdopodobnie spowodowana różnicą w technologii produkcji. Podczas procesu iskrowego spiekania plazmowego materiał poddany był grzaniu w temperaturze spiekania przez około 10 min (rozdział IV.A.21, str. 67). Z kolei proces prasowania na gorąco obejmował konsolidację proszków przez okres 2h w wysokiej temperaturze (rozdział IV.A.2, str. 68). W związku z tym, wydłużony czas trwania procesu technologicznego w wysokiej temperaturze doprowadził do intensywnych procesów dyfuzji atomów, jak również ruchu defektów punktowych i dyslokacji (rozdział II.C.2.1, str. 60). Znaczna mobilność tych elementów struktury przez dłuższy czas, przyczynia się do zwiększenia mobilności granic ziaren, które dążąc do zmniejszenia swojej powierzchni prowadzą do zwiększenia wielkości ziarna [121]. Obserwacje te zgodne są wynikami Chen *et al.* [145] który potwierdził, że długotrwała obróbka cieplna materiału prowadzi do zwiększenia średniej wielkości ziarna. Niemniej jednak, obserwacje mikrostruktury potwierdziły, że każdy z badanych materiałów charakteryzuje się (przynajmniej w pewnym zakresie), drobnym ziarnem, w którym można zaobserwować równomiernie zdyspergowane nanometrycznej wielkości cząstki tlenków trudno topliwych.

Tabela 4. Wielkość ziarna materiałów ODS wytworzonych trzema różnymi metodami konsolidacji

Metoda konsolidacji	SPS	HIP	HE
Oszacowana średnia wielkość ziarna [μm]	0,89	0,77	1,33
Dominanta wielkości ziarna [μm]	0,45	0,60	0,90

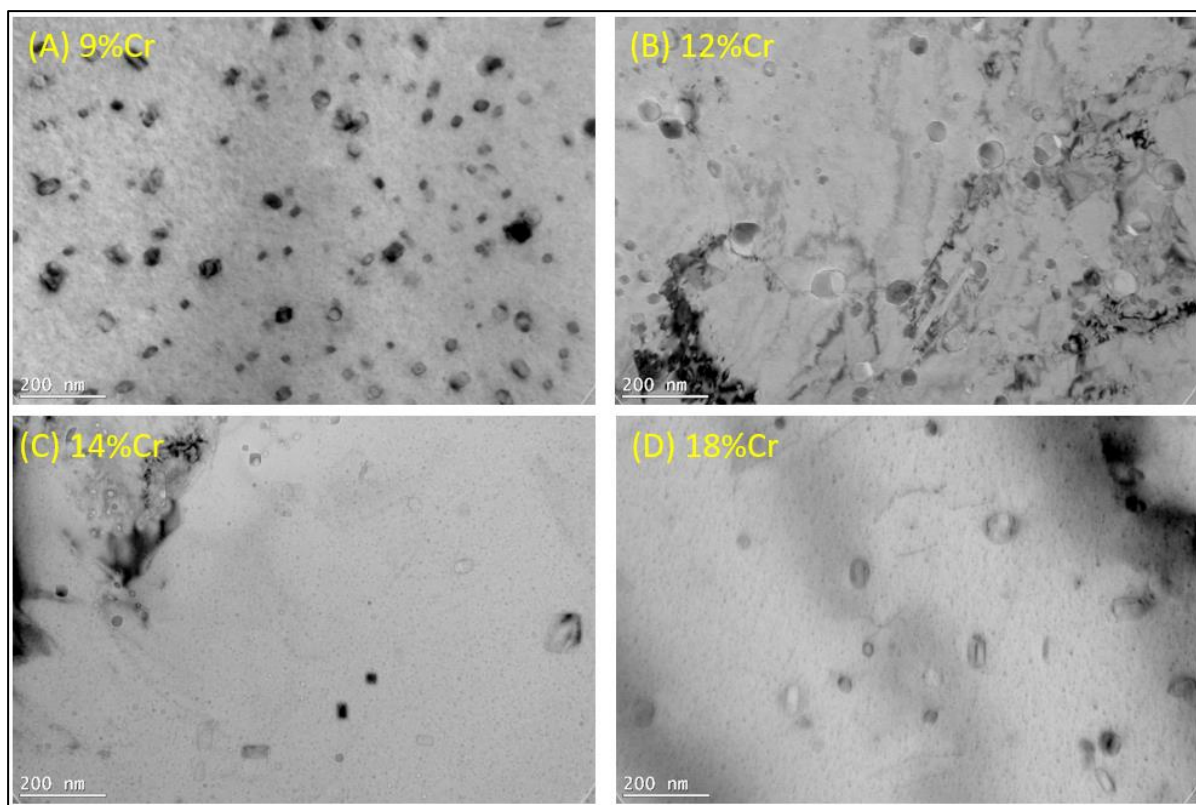
3. *Mikroskopia transmisyjna TEM*

Na rysunku 40 zaprezentowano obrazy mikrostruktury zarejestrowane dla materiałów ODS-HIP z różną zawartością Cr. Dla materiałów ODS-HIP z zawartością Cr na poziomie 9% oraz 12% Cr zidentyfikowano cząstki wzmacniające na bazie tlenku itru o wielkości do 100nm. W przypadku materiałów wyprodukowanych tą samą techniką konsolidacji (HIP), lecz o większej zawartości Cr zaobserwowano zróżnicowany rozkład wielkości cząstek wzmacniających – wykryto obecność zarówno cząstek o wielkości około 80-100nm, jak i znacznie mniejszych o wielkości kilkunastu czy kilkudziesięciu (do około 20-30) nm.

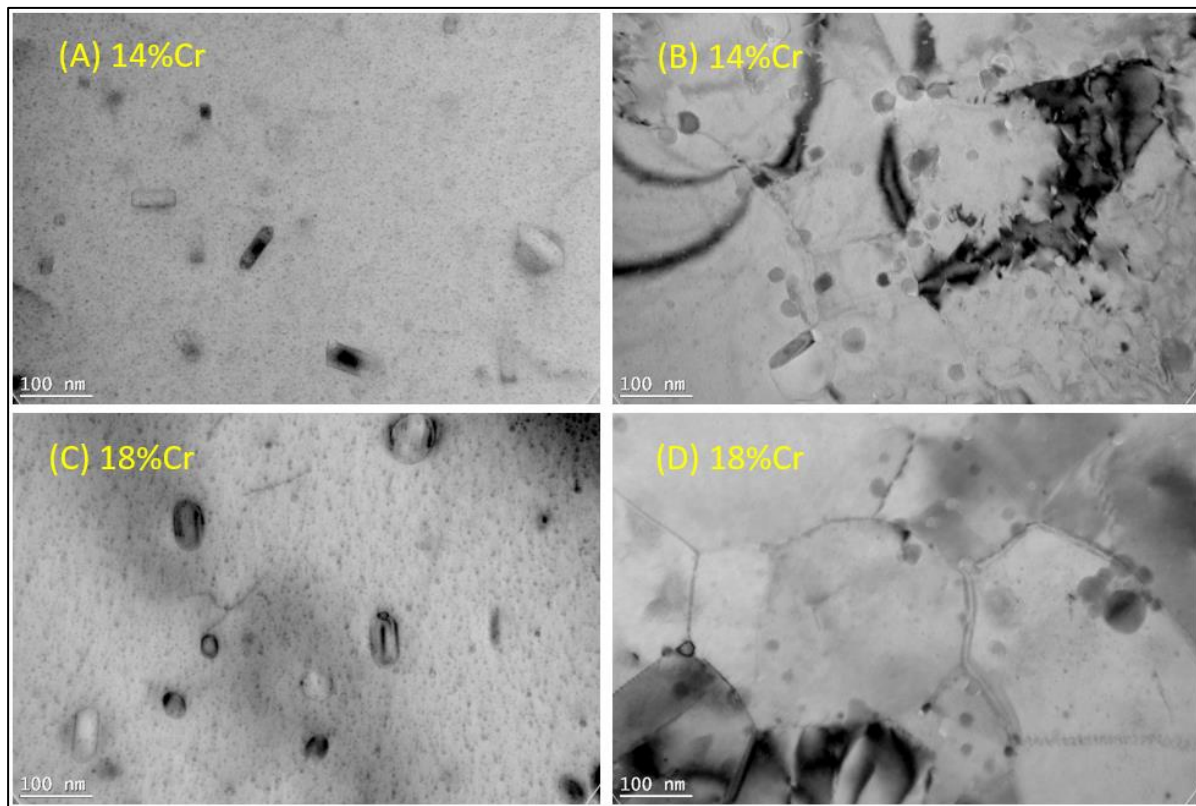


Rysunek 40. Obrazy TEM wykonane na próbkach ODS-HIP z różną zawartością Cr: A) 9%Cr, B) 12%Cr, C) 14%Cr oraz D) 18%Cr

Na rysunku 41 zamieszczono obrazy mikrostruktury materiałów ODS-SPS z różną zawartością Cr. Dla materiałów z zawartością Cr na poziomie 9% i 12% zaobserwowano – tak jak przypadku ich odpowiedników wytworzonych techniką HIP – obecność tlenków wzmacniających o wielkości do 100nm. Dla materiałów o większej zawartości Cr zaobserwowano bimodalny rozkład wielkości cząstek wzmacniających – wykryto tlenki o większym rozmiarze (około 70-80nm) oraz wiele znacznie mniejszych cząstek (o wielkości kilku - kilkunastu nm) – rysunek 42.



Rysunek 41. Obrazy TEM wykonane na próbkach ODS-SPS z różną zawartością Cr: A) 9%Cr, B) 12%Cr, C) 14%Cr oraz D) 18%Cr



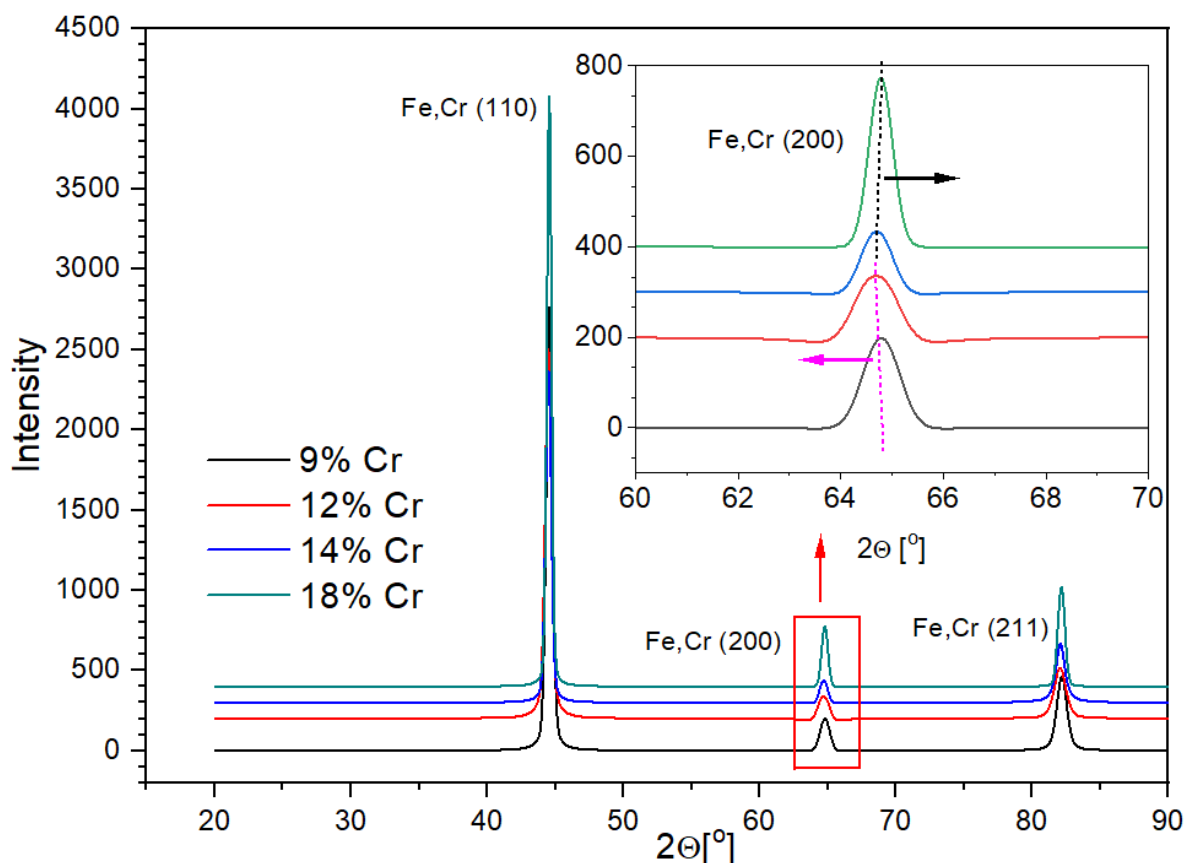
Rysunek 42. Obrazy TEM wykonane dla próbek ODS-SPS z zawartością (A) oraz (B) 14% Cr (C) oraz (D) 18% Cr

4. Nisko-kątowa dyfrakcja rentgenowska GIXRD

Wyniki niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej materiałów ODS-SPS z różną zawartością (9-18%) Cr zaprezentowano na rysunku 43. Analiza zarejestrowanych widm wykazała, że każdy materiał badawczy charakteryzuje się obecnością sygnałów charakterystycznych dla roztworów stałych α Fe-Cr, pochodzących od płaszczyzn krystalograficznych (110), (200) oraz (211). Szczegółowe powiększenie każdego z refleksów sugeruje drobne zniekształcenie obserwowanego sygnału. Zauważyć można (słabo widoczne) przesunięcia poszczególnych refleksów w kierunku mniejszych wartości 2θ wraz ze wzrostem zawartości Cr do 12% (różowa strzałka na powiększeniu refleksu odpowiadającemu płaszczyźnie (200) na rysunku 43). Zjawisko to obserwujemy tylko w przypadku porównania sygnały dyfrakcyjnego zarejestrowanego dla próbki z 9 i 12% Cr. Dalszy wzrost stopowania chromem prowadzi do stopniowego przesuwania rejestrowanych sygnałów w kierunku wyższych wartości 2θ (czarna strzałka na powiększeniu refleksu odpowiadającemu płaszczyźnie (200) na rysunku 43).

Przesunięcia refleksów w kierunku mniejszych wartości 2θ jest związane ze wzrostem odległości międzypłaszczyznowych d , natomiast przesunięcia refleksów w kierunku większych kątów 2θ odzwierciedla zjawisko odwrotne (tzn. zmniejszeniem odległości d) [146]. Roztwór stały Fe-Cr jest roztworem stałym różno-węzłowym, w którym atomy chromu zajmują pozycje węzłowe w sieci α -Fe [147]. Promień atomu Cr jest nieznacznie mniejszy od promienia atomu Fe, skutkiem czego w roztworach Fe-Cr dochodzi do zmian odległości międzypłaszczyznowych w kryształach. Zaobserwowana tendencja zmian – początkowe przesunięcie refleksów w stronę mniejszych, następnie w stronę większych wartości 2θ , może sugerować zmiany strukturalne związane z rozpuszczaniem się atomów Cr w osnowie Fe oraz rozpoczęcie procesów wydzieleń związków Cr. Wyniki prac zespołu Mirebeau *et al.* [148] przeprowadzone na stopach Fe- 5%Cr, Fe-10%Cr oraz Fe-15% Cr wykazały, że ułożenie atomów Cr w sieci względem atomów Fe nie jest przypadkowe. Autorzy w swojej pracy [148] zaobserwowali zmianę parametru uporządkowania krótkiego zasięgu z wartości negatywnych dla stopu z zawartością 5%Cr na wartości pozytywne dla stopów Fe-15%Cr. Oznacza to, że w przypadku stopu Fe-5%Cr, atomy chromu są rozmieszczone w sieci w taki sposób, że sąsiadujące pozycje sieciowe są zajmowane przez atomy żelaza, podczas gdy w przypadku stopu Fe-15%Cr atomy Cr są otoczone przez inne atomy Cr. Segregacja atomów Cr w aspektach uporządkowania krótkiego zasięgu jest elementem sprzyjającym wydzielaniu

się w stopach Fe-Cr bogatych w Cr faz α' [149] – tzn. procesy związane z kruchością 500 (patrz str. 51). Podobne wyniki zaprezentowano w pracy [150], w której stwierdzono – bazując na wynikach analizy Mössbauera i XRD otrzymanych na stopach z zawartością 4% Cr, 9% Cr i 16% Cr - że atomy Cr rozpuszczone w osnowie żelaza wykazują tendencję ułożenia się w taki sposób, aby najbliższymi sąsiadami były atomy żelaza (dla stopu Fe-4% Cr) lub atomy chromu (dla Fe-16% Cr). W przypadku stopu Fe-9%Cr stwierdzono brak preferencji ułożenia atomów Fe i Cr względem siebie, co odpowiada charakterystyce idealnego roztworu stałego. Źródłem tych specyficznych tendencji ułożenia atomów w stopach Fe-Cr mogą być różnice w poziomach Fermiego dla Fe i Cr [149,151]. Ponadto, różnice w charakterze magnetycznym poszczególnych składników również mogą wpływać na zaobserwowane zjawisko. Żelazo jest ferromagnetykiem, podczas gdy chrom wykazuje cechy antyferromagnetyka [152,153]. Oznacza to, że moment magnetyczny atomu Cr jest antyrównoległy w stosunku do momentu magnetycznego atomów Fe. W przypadku rozpuszczenia w osnowie Fe większej liczby atomów Cr, prowadzi to do powstania w kryształach tzw. frustracji magnetycznej, gdyż atomy Cr wykazują momenty magnetyczne antyrównoległe zarówno do atomów Fe, jak i do pozostałych atomów Cr. W takiej sytuacji układ będzie dążył do energetycznej kompensacji tych efektów poprzez ułożenie atomów Cr możliwie daleko od siebie. Zjawisko to w literaturze definiowane jest jako uporządkowanie krótkiego zasięgu (np. zajmowaniem przez atomy Cr stałej, konkretnej pozycji węzłowej, zapewniającej maksymalną odległość od kolejnego atomu Cr). W przypadku rozpuszczenia w sieci większej liczby atomów Cr (min. 10% zawartości Cr bazując na wynikach pracy [148]) nie jest możliwe uniknięcie zjawiska frustracji magnetycznej (poprzez odseparowanie interakcji na linii Cr-Cr). Skutkuje to uzyskaniem dodatniej wartości entalpii tworzenia (co objawia się w dalszym etapie tendencją do segregacji składników stopowych i tworzenia wydzieleń) [149].

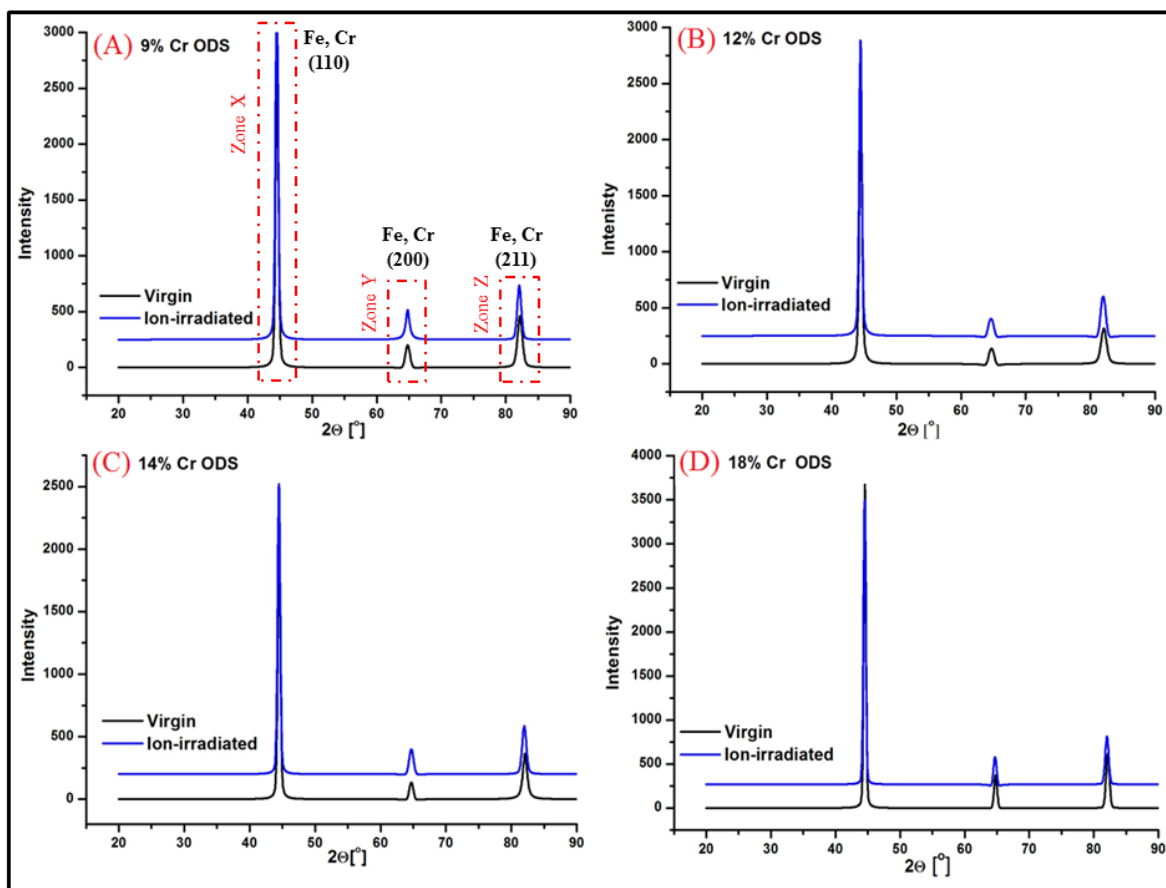


Rysunek 43. Widma GIXRD otrzymane dla stali ODS o zawartości Cr w zakresie 9-18%. Czerwonym prostokątem zaznaczono obszar powiększony w prawym górnym rogu, odpowiadający refleksowi związanemu z płaszczyzną (200). Kolorowymi strzałkami zaznaczono tendencję zmian przesunięć refleksów związaną ze stopniem stopowania materiału

Otrzymane wyniki analizy GIXRD oraz specyficzna charakterystyka zmian przesunięć refleksów sugeruje, że dla stopu z zawartością 9% oraz 12% Cr dominujące są efekty związane z opisanym w literaturze uporządkowaniem krótkiego zasięgu w roztworze stałym. Wzrost zawartości Cr do 14% powoduje, że kompensacja zjawiska frustracji magnetycznej na skutek uporządkowania atomów Cr w osnowie nie jest już wystarczająca i rejestruje się zmiany związane z wydzielaniem się faz bogatych w Cr – a więc obserwowane przesunięcia pików w stronę wyższych wartości kąta 2θ jest prawdopodobnie związane z procesami segregacji atomów Cr oraz wydzielen bogatych w ten składnik. W stalach typu ODS oraz stopach Fe-Cr potwierdzono obecność cząstek typu $M_{23}C_6$ [154–156]. Biorąc pod uwagę wyniki obserwacji SEM (str. 83) i TEM (str. 90) należy się spodziewać, że w przypadku materiałów z zawartością 14% Cr i 18% Cr dochodzi do tworzenia wydzielen węglików chromu o nanometrycznych rozmiarach, co jednocześnie wyjaśnia bimodalny rozkład wielkości cząstek wzmacniających (rysunki 40, 41, oraz 42). Otrzymane wyniki GIXRD, SEM i TEM w świetle

przedstawionej literatury sugerują, że w przypadku stali z zawartością 9% Cr i 12% Cr atomy Cr są w całości rozpuszczone w osnowie Fe, zaś jedynymi cząstkami wzmacniającymi są cząstki tlenku itru. W przypadku stopów o zawartości powyżej 12% Cr, część atomów Cr jest rozpuszczona w osnowie, zaś pozostała część wydziela się w postaci węglików jako nanometryczne cząstki zaobserwowane przede wszystkim w okolicach granic ziaren (rysunki 40, 41 oraz 42).

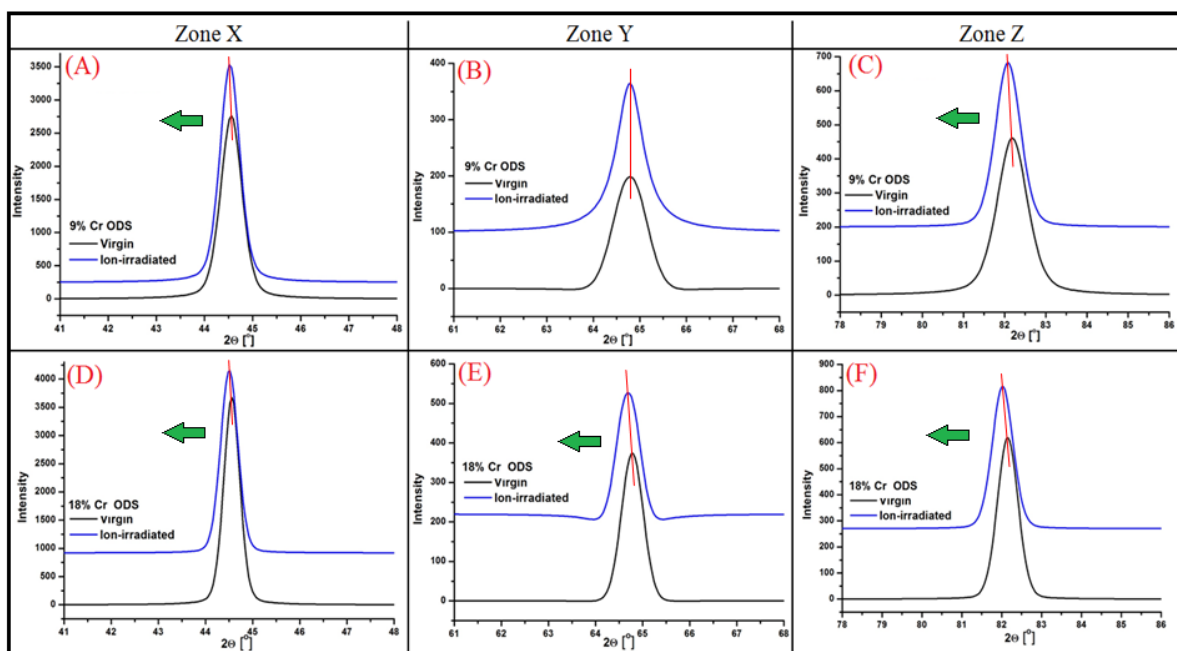
W celu zbadania zmian właściwości strukturalnych wywołanych tworzącymi się w wyniku promieniowania defektów radiacyjnych, materiały ODS-SPS o różnej zawartości Cr poddano defektowaniu jonowemu jonami Ar^+ o energii 160keV. Implantację jonami Ar prowadzono do osiągnięcia fluencji 1×10^{16} jonów/cm². Zarejestrowane widma GIXRD dla poszczególnych materiałów zaprezentowano na rysunku 44. W wyniku implantacji jonowej zaobserwowano przesunięcia refleksów charakterystycznych dla $\alpha\text{Fe-Cr}$, które – w celu łatwiejszej analizy – oznaczono (jako strefa X, Y i Z na rysunku 44). Na rysunku 45 zaprezentowano powiększone strefy, opisujące konkretny refleks. W celu zachowania większej przejrzystości, zaprezentowano jedynie zmiany zanotowane dla stali z najmniejszą (9%) i największą (18%) zawartością Cr. Charakter przesunięć dla poszczególnych płaszczyzn (110), (200) oraz (211) zaznaczono na rysunku 45 zielonymi strzałkami, natomiast czerwone linie zastosowano jedynie dla uwydatnienia zarejestrowanych przesunięć.



Rysunek 44. Widma GIXRD otrzymane dla stali ODS o zawartości Cr w zakresie 9-18%, poddanych implantacji jonowej Ar^+ z energią 160keV i fluencją 1×10^{16} jonów/ cm^2 . Powiększenia zaznaczonych stref X, Y oraz Z zaprezentowano na rysunku 45

Analizując dane zaprezentowane na rysunku 45 można zauważyć 2 zjawiska:

1. Na próbce stali z zawartością 9% Cr nie zaobserwowano znaczących przesunięć refleksów związanych z tworzeniem się defektów radiacyjnych na skutek implantacji jonowej. Bardzo szczegółowa analiza wskazuje, że refleksy odpowiadające płaszczyznom (110) oraz (211) uległy nieznacznemu (będącemu na granicy błędu pomiarowego) przesunięciu w kierunku mniejszych wartości 2θ , natomiast refleks pochodzący od płaszczyzny (200) nie zmienił swojego położenia;
2. Próbką stal ODS z zawartością 18 %Cr charakteryzowała się bardziej widocznymi zmianami – można zauważyć silniejsze przesunięcia refleksów w kierunku mniejszych wartości 2θ . Dodatkowo, szczegółowa analiza widm XRD wykazała, że przesunięciom podlegają wszystkie zarejestrowane refleksy.



Rysunek 45. Przesunięcia pików charakterystycznych na skutek implantacji jonowej dla stali ODS o zawartości Cr: (A-C) 9% oraz (D-F) 18% (powiększenia stref X, Y oraz Z na rysunku 44)

Należy zaznaczyć, że w przypadku materiałów defektowanych radiacyjnie, u źródła zmian widm XRD leży kilka przyczyn. Poszerzenie refleksów odpowiada zwiększeniu liczby defektów w kryształach, natomiast przesunięcia położenia refleksów odpowiadają pojawiającym się naprężeniom i odkształceniom sieci krystalicznej materiału. Naprężenia i odkształcenia sieci są przede wszystkim wywołane tworzeniem się defektów strukturalnych takich jak dyslokacje, błędy ułożenia czy defekty punktowe. Na zmianę położenia refleksów mogą również mieć wpływ naprężenia wewnętrzne powstałe na skutek gradientu temperatury podczas implantacji [146].

Brak wyraźniej zmiany położenia oraz intensywności lub brak wykrycia dodatkowych refleksów XRD na próbkach defektowanych radiacyjnie może mieć swoje podłoże w zmianie mechanizmów procesów zachodzących podczas samego procesu wytwarzania defektów radiacyjnych. Istnieją dwa główne zjawiska odpowiedzialne za spadek liczby defektów generowanych na skutek oddziaływania z promieniowaniem: (i) dyfuzja do innych, bardziej złożonych defektów (takich jak granice ziaren czy dyslokacje) oraz (ii) rekombinacja defektów w osnowie oraz w obszarach przygranicznych [8]. Mechanizmy te są zależne od temperatury i mogą występować jednocześnie, gdy temperatura podczas defektowania jest w przybliżeniu stała [157,158] – tzn. tak jak podczas przeprowadzonych badań. Oznacza to, że podczas prowadzonej implantacji jonowej oba mechanizmy zachodzą niezależnie od siebie.

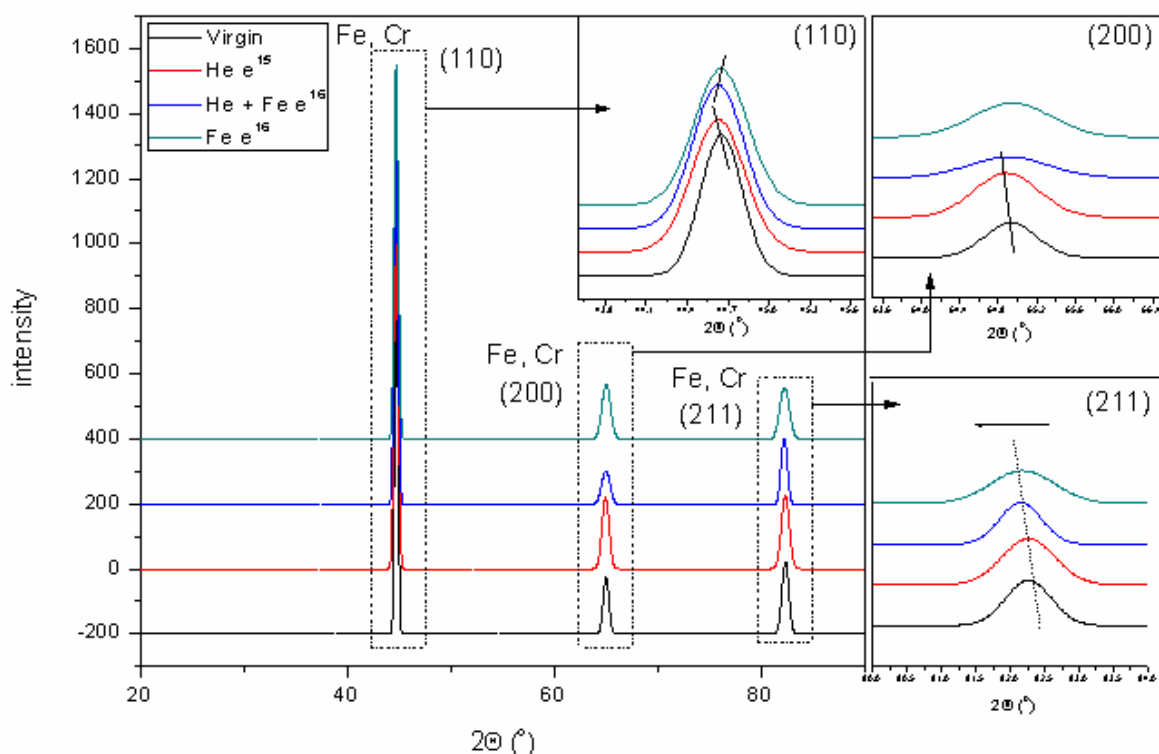
Zaobserwowane zmiany na widmach GIXRD sugerują, że wzrost zawartości chromu prowadzi do zmniejszenia odporności radiacyjnej stali. Jest to prawdopodobnie związane z opisanymi procesami wydzielania węglików chromu zaobserwowanymi dla stali o zawartości 14% Cr i 18% Cr (str. 93). Procesy segregacji atomów Cr i wydzielenia cząstek bogatych w ten składnik skutecznie ograniczają liczbę dostępnych elementów struktury, działających jak studnia defektów. Należy pamiętać, że ruch atomów w sieci krystalicznej jest determinowany ruchem wakansów (rozdział II.A.2b str. 20). W przypadku wydzielania się dodatkowych składników struktury (tzn. węglików chromu) liczba wakansów i innych defektów struktury jest ograniczona na skutek powstania nowej granicy (granicy węglika). Skutkiem tego jest zmniejszenie liczby „dostępnych” defektów strukturalnych, w których może dochodzić do rekombinacji defektów radiacyjnych. Ze względu na ograniczenie tych procesów, efekty związane ze zmianami strukturalnymi na skutek odkształcenia sieci oraz naprężeń są bardziej widoczne dla stali o większej zawartości Cr. W przypadku stali z 9%Cr nie stwierdzono istotnych zmian w położeniach refleksów zarejestrowanych w trackie analizy GIXRD. Zjawisko to może świadczyć o wysokiej skuteczności procesów związanych z rekombinacją defektów radiacyjnych oraz ich anihilacją – co ostatecznie wpływa na zwiększoną odporność radiacyjną tego materiału.

Należy również podkreślić, że szacowana głębokość zbierania sygnałów podczas analizy GIXRD to około 450nm. Jednocześnie, zgodnie z przeprowadzonymi symulacjami SRIM, grubość warstwy zdefektowanej wynosi ok. 100nm (rysunek 29). Oznacza to, że zarejestrowane widma z pewnością uwzględniają sygnał pochodzący od materiału niezmodyfikowanego, znajdującego się pod warstwą implantowaną. Efekt ten z pewnością osłabia charakter zmian będących skutkiem implantacji jonowej, które w rzeczywistości – mogą być znacznie intensywniejsze. Jest to niedoskonałość powstała w wyniku ograniczeń metody badawczej oraz samego procesu defektowania radiacyjnego, który prowadzony jest w relatywnie niskoenergetycznym zakresie energetycznym. Zmniejszenie tych błędów byłoby możliwe poprzez implantację warstwy materiału na głębokość odpowiadającej grubości warstwy badanej podczas pomiarów GIXRD. Taką modyfikację można przeprowadzić poprzez zastosowanie wyższej energii jonów (tj. na poziomie kilku MeV). Ostatnie badania opublikowane przez zespół Vogel *et al.* [159] przeprowadzone na stalach ODS z 9%Cr wykazują, że uzyskanie warstwy zmodyfikowanej podczas procesów implantacji jonowej na grubość 2μm wymaga zastosowania energii jonów Fe⁺ min. 5MeV. Niestety, w Polsce nie ma obecnie funkcjonującego urządzenia pracującego w pożądanym zakresie energii, które

umożliwiłoby uzyskanie warstwy zdefektowanej o odpowiedniej grubości. W związku z tym, powstałe ograniczenia należy mieć na względzie podczas analizy danych generowanych z materiałów poddanych implantacji jonami o niskiej energii. Jednakże, pomimo spodziewanego osłabienia sygnałów, analiza zarejestrowanych sygnałów GIXRD jednoznacznie uwidoczniła zmiany w położeniach charakterystycznych refleksów, dzięki czemu widoczna jest zasadnicza różnica pomiędzy materiałami o różnych zawartościach Cr.

Defektowaniu radiacyjnemu poddano również stal 12% Cr ODS-HE. Materiał ten poddano implantacji jonami Fe^+/He^+ . Podobnie jak w przypadku stali o różnej zawartości Cr, głębokość zbierania danych jest znacznie większa niż grubość zdefektowanej warstwy. Oznacza to, że rejestrowane sygnały są w pewnym stopniu „rozmyte” przez informacje pochodzące od części materiału niezdefektowanego.

Analiza danych zaprezentowanych na rysunku 46 pozwala zauważyć, że implantacja jedynie jonami He^+ prowadzi do przesunięcia wszystkich pików w kierunku niższych wartości 2θ . Z kolei implantacje jonami Fe^+ oraz He^+/Fe^+ skutkują nieznacznym przesunięciem refleksów w stronę wyższych wartości kąta 2θ . Najmniej wrażliwą na implantację płaszczyzną krystalograficzną wydaje się być płaszczyzna (200). Najprawdopodobniej źródłem zarejestrowanych przemieszczeń refleksów są naprężenia wewnętrzne wywołane powstałymi defektami radiacyjnymi, które nie tylko prowadzą do zmian położenia pików, ale również do zmiany ich kształtu (rysunek 46) [160,161]. Zaobserwowane widma GIXRD sugerują, że najbardziej wrażliwe na implantacje jonową są 2 płaszczyzny: (110) oraz (211). Na to zjawisko może mieć wpływ kilka czynników: rozmieszczenie atomów Cr w komórce elementarnej α -Fe, rozmieszczenie nanocząstek wzmacniających, jak również silna tekstura materiału badawczego (rysunek 39). Należy jednak zaznaczyć, że zaobserwowane zmiany powinny być traktowane jako subtelne, dlatego możliwości zdefiniowania jasnej tendencji zmian w widmach GIXRD są bardzo ograniczone – a przez to obarczone są dużą niepewnością pomiarową



Rysunek 46. Widma GIXRD zarejestrowane dla stali 12%Cr wytworzonej metodą ekstruzji na gorąco, poddanej implantacji jonami He⁺, Fe⁺ oraz He⁺ i Fe⁺. Czarnymi przerywanymi liniami zaznaczono tendencję zmian przesunięć refleksów charakterystycznych

5. Nisko-kątowe rozpraszanie neutronowe SANS

Na rysunku 47 zaprezentowano wyniki nisko-kątowego rozpraszania neutronowego przeprowadzonego dla stali ODS konsolidowanych metodą SPS o różnej zawartości Cr (9-18%). Najsilniejszy wpływ magnetycznego rozpraszania chromu jest widoczny przede wszystkim dla wyższych wartości wektora Q . Analiza otrzymanych wyników opiera się przede wszystkim na przybliżeniu Poroda [162], które opisuje zależność pomiędzy intensywnością rozpraszania neutronowego J od wektora rozpraszania Q do postaci:

$$J(Q) \sim Q^{-\alpha} \quad (12)$$

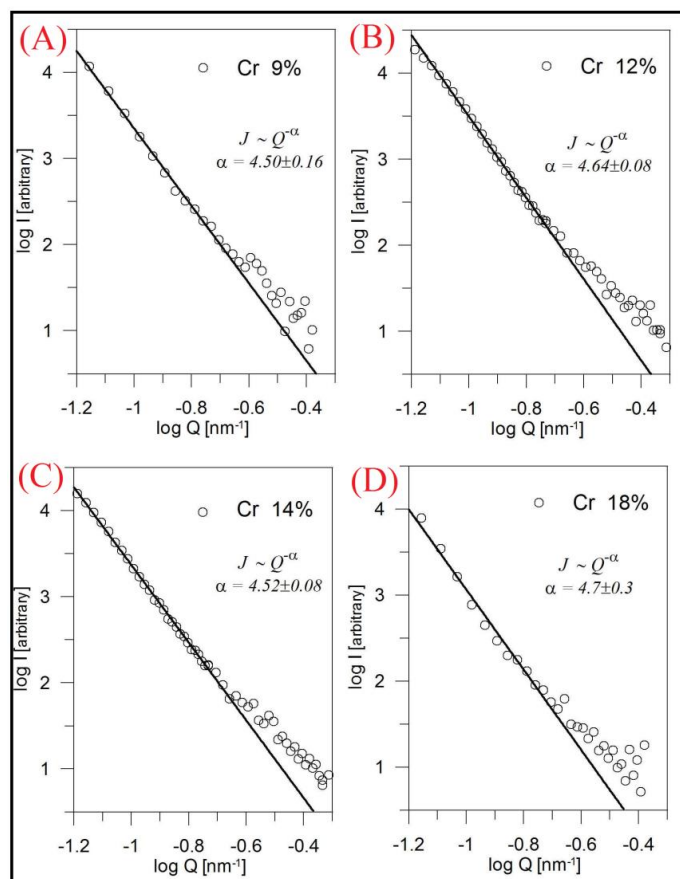
przy czym wyznaczone wartości α zaprezentowano w tabeli 5. Przybliżenie to jest słuszne w przypadku jednorodnie rozmieszczonych obiektów o stosunkowo gładkiej powierzchni międzyfazowej.

Tabela 5. Wartość współczynnika α dla zależności $J(Q)$ dla stali z różną zawartością Cr

Zawartość Cr	9%	12%	14%	18%
Współczynnik α	$4,50 \pm 0,16$	$4,64 \pm 0,08$	$4,52 \pm 0,08$	$4,70 \pm 0,30$

Zaobserwowany charakter zmian jest zbliżony do wyników opublikowanych przez zespół Heintze *et al.* [163], który przeprowadził serię eksperymentów SANS na materiałach typu ODS o zawartości Cr w zakresie 2,5% do 12,5%. W przytoczonej pracy zróżnicowanie zależności $J(Q)$ jest wyjaśnione jako efekt zróżnicowania momentów magnetycznych pomiędzy atomami Fe i Cr. Zróżnicowanie to przy zwiększającej się zawartości Cr jedynie intensyfikuje rozrzut rejestrowany dla większych wartości Q (tak samo jak w uzyskanych wynikach – rysunek 47). Analizując otrzymane krzywe należy przyjąć, że materiał badawczy jest dwufazowy, składający się z niemagnetycznych, sferycznych cząstek, które są przypadkowo rozmieszczone w osnowie materiału i miejscowo posiadają jednorodną wielkość (przynajmniej dla badanych stali z zawartością Cr 9% i 12%).

Udowodniono, że cząstki tlenku itru w stalach ODS mogą zmieniać swoją postać do różnych form, np. Y_2O_3 w postaci kubicznej [50], $Y_2Ti_2O_7$ w strukturze pirochloru [50,51], Y_2TiO_5 ze strukturą heksagonalną [52] lub rombowa [53], $YTiO_3$ [54], $TiCr_2O_4$ [55], $Ti(C,O,N)$ [52,56]. Jednocześnie, należy pamiętać, że intensywność rozpraszania cząstki tlenkowej w stali ODS jest skorelowana z jej postacią stechiometryczną [164] - tabela 6. Otrzymane wyniki w świetle danych literaturowych sugerują, że zaobserwowane efekty rozpraszania neutronów są związane ze zmianą stechiometrii cząstek wzmacniających. Mając na uwadze wyniki analiz SEM, TEM oraz GIXRD słusznym wydaje się założenie, że głównym źródłem tych zmian jest obecność wydzieleni węglkowych, które charakteryzują się odmiennymi parametrami rozpraszającymi promieniowanie neutronowe – co w zasadniczy sposób wpływa na zróżnicowanie wyznaczonych krzywych względem zawartości Cr.



Rysunek 47. Wyniki analizy SANS otrzymane dla stali ODS o różnej zawartości Cr (A) 9% (B) 12% (C) 14% oraz (D) 18%

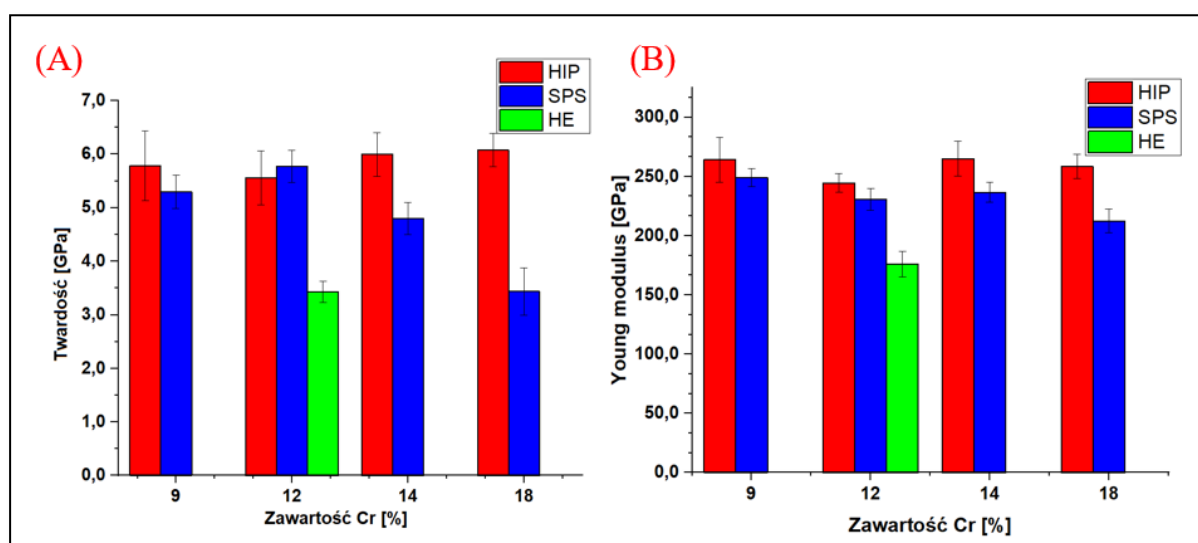
Tabela 6. Efekt składu chemicznego i objętości atomowej cząstek na rozpraszanie neutronów na momentach magnetycznych i na jądrach atomowych [164]

Particle	$V_{at} p$ ($\text{\AA}^3$)	Matrix (wt.%)	$\Delta\rho^2$ nuclear $\times 10^{21}$ (cm^{-4})	$\Delta\rho^2$ magnetic $\times 10^{21}$ (cm^{-4})	A ratio
Y_2O_3	14.90	Fe9%Cr	0.96	2.03	3.1
Y_2O_3	13.71		0.74	2.03	3.8
$(\text{YTi})_2\text{O}_3$	14.9		2.1	2.03	2
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	11.7		1.34	2.03	2.5
$\text{Y}_{12}\text{Ti}_{12}\text{Fe}_{12}\text{O}_{64}$	11.7		0.85	2.03	3.4
$\text{Y}_8\text{Ti}_8\text{Fe}_{20}\text{O}_{64}$	11.7		0.59	2.03	4.45
YTiO	11.7		2.1	2.03	2
FeYTiO	11.7		1.1	2.03	2.85
$\text{Fe}_{60}\text{Y}_{13}\text{Ti}_{13}\text{O}_{13}$	11.7		0.23	0.22	1.95
$\text{Cr}_{12}\text{Ti}_{12}\text{Y}_{12}\text{O}_{64}$	11.7		1.24	2.03	2.64
$\text{W}_{12}\text{Ti}_{12}\text{Y}_{12}\text{O}_{64}$	11.7		1.15	2.03	2.8
TiO_2	10.5		2.4	2.03	1.9
Porosity	-		5.6	2.03	1.36
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	11.7	Fe14%Cr	1.16	1.85	2.54
YTiO	11.7		1.89	1.78	1.9
Y_2O_3	14.9		0.8	1.78	3.2
$(\text{YTi})_2\text{O}_3$	14.9		1.9	1.78	1.95
TiO_2	10.5		2.2	1.78	1.8
Porosity	-		5.2	1.78	1.34

B. Badania mechaniczne

1. *Nanoindentacja NI*

Na rysunku 48 zaprezentowano wyniki pomiarów nanotwardości i modułu Younga dla materiałów ODS z różną zawartością Cr, konsolidowanych technikami HIP, SPS oraz HE.



Rysunek 48. Parametry mechaniczne (A) twardość oraz (B) moduł Younga stali ODS z różną zawartością chromu oraz wytworzonych różnymi technikami konsolidacji

Analizując przedstawione dane można zauważyć niewielkie różnice w parametrach mechanicznych w zależności zarówno od zawartości Cr, jak i od techniki konsolidacji. Wzrost zawartości Cr z 9% do 12% prowadzi do wzrostu twardości z jednoczesnym niewielkim spadkiem modułu Younga. Dalszy wzrost stopowania Cr prowadzi do zróżnicowania tej zależności względem techniki konsolidacji. W przypadku materiałów ODS-HIP rejestruje się niewielki wzrost twardości, podczas gdy dla analogicznych materiałów typu ODS-SPS zaobserwowano znaczny spadek tego parametru. Ponadto, można zauważyć, że dla materiałów z 9% oraz 12% Cr różnica pomiędzy materiałami wytworzonymi techniką HIP oraz SPS jest niewielka i mieści się w błędzie pomiarowym generowanym przez metodę badawczą. Materiały te charakteryzują się zbliżonymi parametrami, np. różnica pomiędzy zmierzoną wartością twardości dla próbki 12%Cr ODS-HIP i ODS-SPS wynosi zaledwie 4%. Wzrost stopowania do wartości 14% i 18% Cr prowadzi do większego zróżnicowania wyników w zależności od

techniki konsolidacji, tzn. twardość stali z zawartością 18% Cr ODS-HIP jest prawie dwukrotnie wyższa w stosunku do analogicznego materiału wytworzonego techniką SPS.

Kolejnym efektem, który można zaobserwować jest to, że materiały ODS-HIP charakteryzują się zbliżonymi parametrami mechanicznym niezależnie od zawartości Cr, natomiast w przypadku stali wytwarzanej techniką SPS – obserwuje się silną zależność względem stopnia stopowania chromem. Biorąc pod uwagę jednocześnie wyniki analizy strukturalnej można wnioskować, że procesy wydzieleniowe węglików chromu zaobserwowane dla materiałów z zawartością Cr 14% i 18% mają pozytywny wpływ na rejestrowane parametry mechaniczne, prowadząc do niewielkiego umocnienia materiału. Należy jednak podkreślić, że pozytywny wpływ tych procesów jest obserwowany tylko dla materiałów ODS-HIP, podczas gdy dla materiałów konsolidowanych techniką SPS zaobserwowano znaczne pogorszenie rozpatrywanych parametrów mechanicznych. Różnice te sugerują, że głównym czynnikiem determinującym pozytywny lub negatywny wpływ procesów wydzieleniowych jest czas konsolidacji – a dokładnie czas wytrzymania materiału w wysokiej temperaturze. Czas wytrzymania poszczególnych materiałów podczas konsolidacji wynosił odpowiednio 2h dla materiałów ODS-HIP oraz 10min dla stali ODS-SPS. Ta diametralna różnica w czasie jednocześnie ogranicza możliwości ujednorodnienia materiałów w aspekcie wydzieleni węglikowych. W przypadku stali ODS-HIP wydzielenia te zaobserwowano w całej objętości ziarna, zaś same wydzielenia charakteryzowały się stosunkowo jednorodnym rozkładem wielkości (rysunek 40).

W przypadku materiałów ODS-SPS zaobserwowano większe wydzielenia węglikowe w okolicach granic ziaren, zaś w objętości ziarna – znacznie mniejsze cząstki (rysunek 42). Na podstawie zaobserwowanych różnic w świetle otrzymanych wyników nanotwardości można wnioskować, że czas konsolidacji jest czynnikiem, który determinuje morfologię i rozmieszczenie cząstek węglikowych. W przypadku procesów stosunkowo krótkich, trwających kilkanaście minut (takich jak SPS) wydzielenia węglikowe w pierwszej kolejności pojawiają się w okolicy granic ziaren (jako miejsc o większej gęstości wakansów i defektów strukturalnych, które – jak wspomniano wcześniej – determinują procesy segregacji atomów Cr i możliwości wydzieleni węglikowych). Dopiero w kolejnym etapie cząstki węglikowe pojawiają się w całej objętości ziarna – stąd zaobserwowano bimodalny rozkład wielkości cząstek dla stali ODS-SPS z zawartością 14% i 18% Cr (rysunek 42). W przypadku procesów dłuższych (takich jak HIP) czas konsolidacji umożliwia wydzielenia cząstek węglikowych w przybliżeniu o takich samych rozmiarach zarówno w okolicy granic ziaren, jak i ich w całej

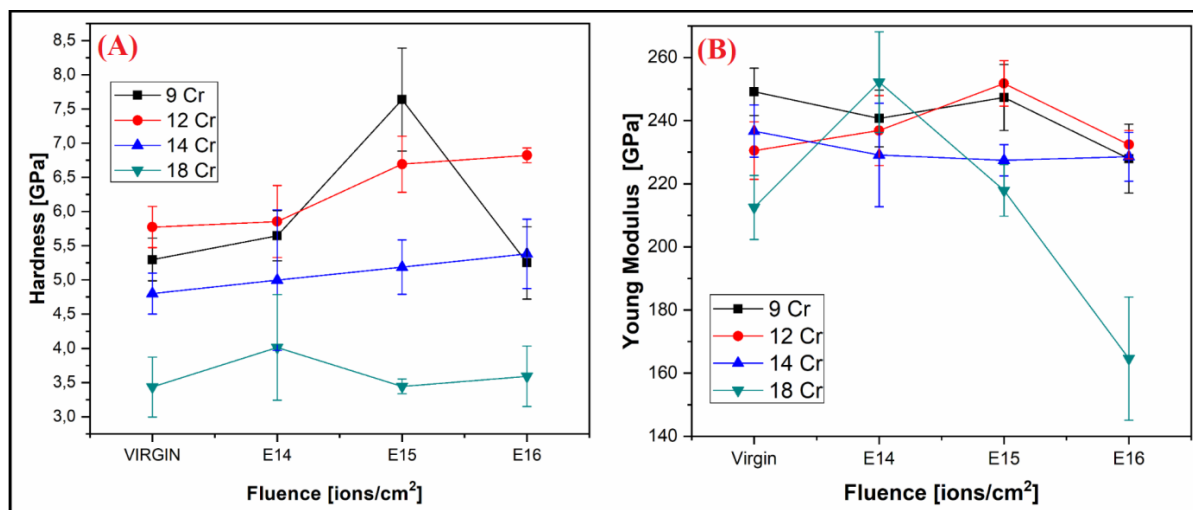
objętości (rysunek 40). Materiały ODS-HIP charakteryzują się zatem znacznie większą jednorodnością, zaś powstałe wydzielenia węglkowe powodują umocnienie materiału, obserwowane poprzez nieznaczny wzrost twardości. Niejednorodna morfologia węglków chromu zaobserwowana w przypadku materiałów ODS-SPS z zawartością 14% i 18% Cr prowadzi do osłabienia materiału poprzez dodatkowe osłabienie granic ziaren gdzie zaobserwowano największą liczbę wydzielen węglkowych. Brak analogicznych wydzielen w całej objętości ziarna (działających jednocześnie jako bariery dla ruchu dyslokacji) prowadzi do osłabienia materiału i wydłużenia drogi swobodnej dyslokacji, które generowane są podczas odkształcania. Ograniczenie czasu konsolidacji ma zatem wpływ nie tylko na wielkość ziarna, ale jednocześnie ogranicza możliwości dyfuzji składników stopowych (takich jak Cr), prowadząc do preferencyjnego wydzielenia się nowych elementów struktury w okolicach granic ziaren. Elementy te mają negatywny wpływ na parametry mechaniczne, prowadząc do osłabienia materiału (rysunek 48). Wydłużenie czasu konsolidacji do 2h (tak jak w przypadku procesu HIP) umożliwia ujednorodnienie materiału pod względem chemicznym (rozkład atomów Cr) oraz morfologicznym (stosunkowo jednorodne rozmieszczenie węglków w całej objętości ziarna). Efekty te mają swoje odzwierciedlenie w nieco większych, zarejestrowanych w trakcie pomiaru parametrach mechanicznych. Należy jednak zauważyć, że obecność jednorodnie rozmieszczonych w strukturze materiałów węglków ma niewielki wpływ na podwyższenie twardości (co objawia się niewielką różnicą pomiędzy parametrami materiału 9%Cr ODS-HIP oraz 18%Cr ODS-HIP). Jednak ograniczenie procesów wydzieleniowych poprzez skrócenie czasu konsolidacji (prowadząc jednocześnie do niejednorodności wydzielen węglków zarówno pod względem morfologii, wielkości jak i rozmieszczenia) prowadzi do diametralnego spadku mierzonych parametrów mechanicznych (co jest odzwierciedlone poprzez znaczące różnice pomiędzy materiałami 14%Cr i 18% Cr wytworzonymi różnymi technikami – HIP oraz SPS). Należy jednocześnie podkreślić, że w przypadku materiałów z niższą zawartością Cr (9% i 12%), w których nie zaobserwowano obecności w strukturze węglków chromu, nie stwierdzono jednocześnie znaczących różnic w twardości – zarówno w funkcji stopnia stopowania Cr, jak i techniki konsolidacji. Efektem tego są zbliżone parametry mechaniczne wyznaczone dla materiałów ODS-HIP oraz ODS-SPS z zawartością Cr w zakresie 9-12%.

Analizując wpływ techniki konsolidacji na parametry mechaniczne można zauważyć, że twardości stali wytworzonej techniką ekstruzji na gorąco jest prawie dwukrotnie niższa w porównaniu do swoich odpowiedników konsolidowanych technikami SPS i HIP. Należy

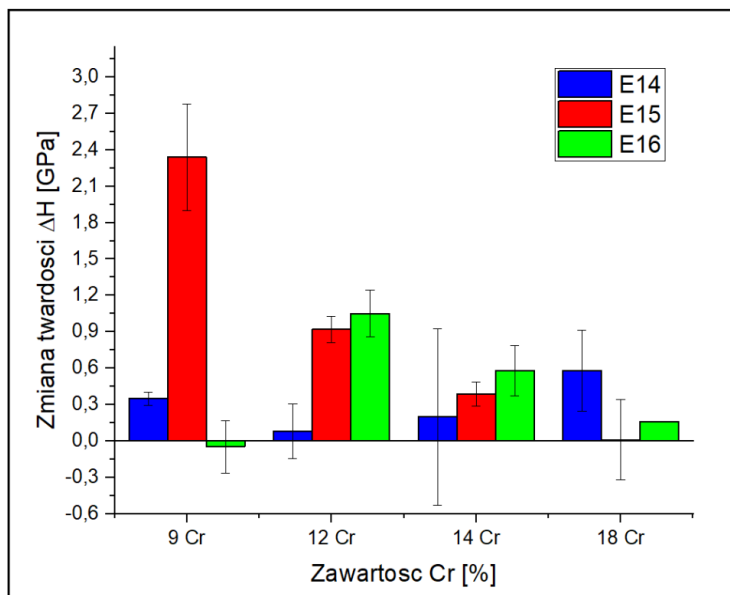
podkreślić, że materiał ODS-HE jako jedyny został poddany złożonej obróbce termo-mechanicznej po procesie konsolidacji, która w ogromnym stopniu wpływa na poziom naprężeń wewnętrznych – a te na rejestrowane parametry mechaniczne. Dodatkowo, materiał do badań został pobrany w kierunku prostopadłym do kierunku ekstruzji (rysunek 25), który ze względu na morfologię ziaren i teksturę strukturalną (rysunek 39) – jest kierunkiem o niższych parametrach [132]. Zaobserwowana różnica w twardości jest zatem związana przede wszystkim z kierunkiem próbkowania materiału oraz historią technologiczną.

Właściwości nanomechaniczne próbek stali ODS-SPS o różnej zawartości Cr poddanych implantacji jonami Ar^+ z różną fluencją w zakresie od 1×10^{14} do 1×10^{16} jonów/ cm^2 określono za pomocą techniki nanoindentacji, stosując zależność Olivera i Pharr'a [136] i zaprezentowano na rysunkach 49 oraz 50. Zrejestrowane dane pokazują wzrost twardości badanych materiałów oraz nieznaczny spadek modułu Younga, który został zaobserwowany wraz ze wzrostem fluencji jonów. Zarejestrowane zjawisko jest typowe dla efektu umocnienia radiacyjnego (opisanego w rozdziale II.A.2.a, str. 43). Jednocześnie, warto zauważyć, że każdy z materiałów badawczych charakteryzuje się odmienną dynamiką umocnienia. Zmiana twardości stali z zawartością 12% Cr, 14% Cr oraz 18% Cr jest stosunkowo stabilna – zarejestrowano stopniowy i łagodny wzrost twardości wraz ze wzrostem stopnia zdefektowania. Z kolei stali z 9% Cr charakteryzuje się wystąpieniem lokalnego ekstremum dla fluencji 1×10^{15} jonów/ cm^2 , po którym następuje drastyczny spadek twardości do wartości zbliżonej materiałowi w stanie wyjściowym (rysunek 49 oraz 50). Podobne fluktuacje można zauważyć analizując wartości modułu Younga. Podczas gdy parametr ten dla stali 9% Cr, 12% Cr oraz 14% Cr stopniowo spada wraz ze wzrostem zdefektowania, to dla stali 18% Cr zaobserwowano lokalne ekstremum przy najmniejszym stopniu zdefektowaniu (tj. dla fluencji 1×10^{14} jonów/ cm^2). Po przekroczeniu tej wartości granicznej zarejestrowano silny spadek wartości YM. Należy zaznaczyć, że zaobserwowane ekstrema widoczne na poszczególnych wykresach twardości i modułu Younga dla stali 9% Cr oraz 18% Cr nie są skorelowane z odpowiadającymi im zmianami na pozostałych próbkach, np. nie rejestruje się zasadniczych odchyleń YM dla stali 9% Cr, dla której występuje lokalny wzrost twardości. Ich istnienie na zaprezentowanych danych jest prawdopodobnie związane z niedoskonałością metody pomiarowej lub próbkowaniem obszaru próbki, który może być lokalnie niejednorodny pod względem fizyko-chemicznym. Jednocześnie, należy zaznaczyć, że gwałtowny wzrost twardości i późniejszy jej spadek może być również spowodowany zmianami poziomu naprężeń, wywołanych defektami radiacyjnymi. Udowodniono, że przy niskich wartościach

zdefektowania, dominującym mechanizmem niszczenia jest powstawanie nanometrycznych klastrów defektów, które wraz ze wzrostem poziomu zdefektowania ewoluują do bardziej skomplikowanych postaci (małe pętle dyslokacyjne, duże pętle dyslokacyjne i sieć dyslokacji splątanych) [165]. Opisana transformacja defektów radiacyjnych wiąże się ze spadkiem naprężeń nimi wywoływanych, a efekt ten objawia się spadkiem utwardzenia wywołanego defektowaniem radiacyjnym [165].



Rysunek 49. Właściwości nanomechaniczne stali ODS-SPS z różną zawartością Cr w funkcji fluencji jonów Ar^+ (A) twardość oraz (B) moduł Younga

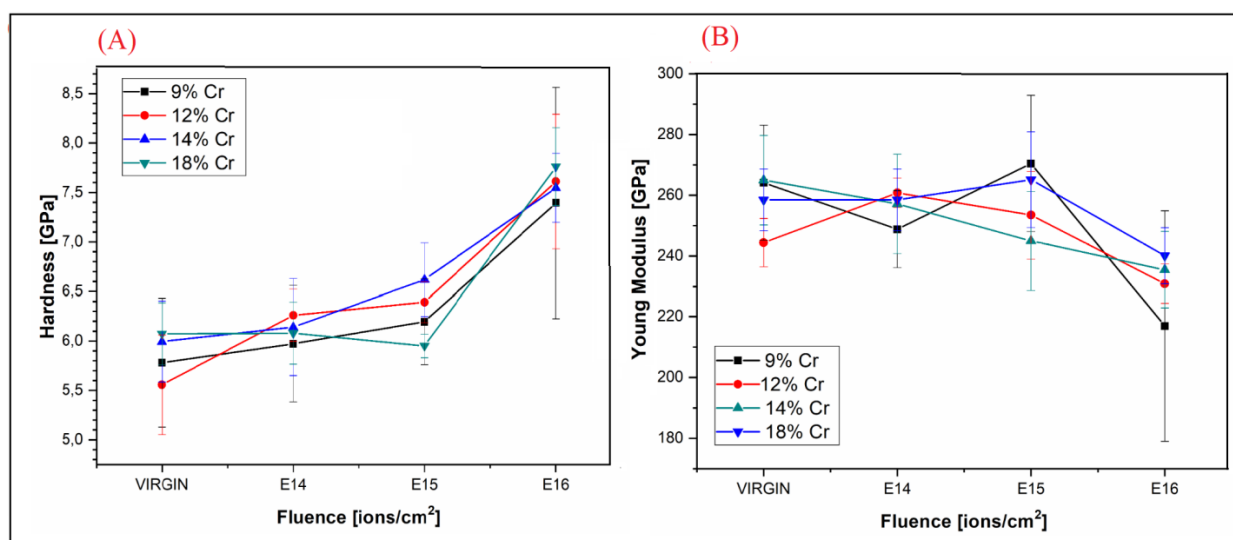


Rysunek 50. Zmiana twardości na skutek wzrastającej fluencji zaimplantowanych jonów Ar^+ dla stali ODS - SPS w funkcji zawartości Cr

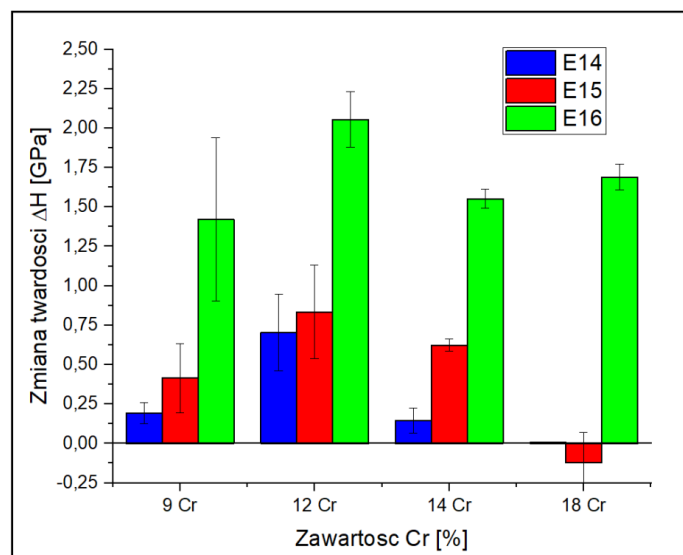
Parametry mechaniczne wyznaczone za pomocą metody nanoindentacji są wyliczane w oparciu o zarejestrowaną krzywą siła – odkształcenie. Technika jest bardzo wrażliwa na jakość wykończenia badanej powierzchni. Zauważono, że rysy, lokalne deformacje materiału, ubytki lub niedoskonałości powierzchni powodują zafałszowanie rejestrowanych danych. Skutki tego są również bezpośrednio związane z powszechnie występującym zjawiskiem ISE (z ang. *Indentation Size Effect*), w którym parametry wyznaczone z zastosowaniem mniejszych sił są znacząco wyższe w porównaniu do parametrów wyznaczonych z wykorzystaniem większych sił, czy w skali makroskopowej [134,166]. Zaprezentowane wyniki otrzymano z zastosowaniem minimalnej siły – 1 mN, co odpowiadało szacowanej głębokości próbkowania ok. 70 nm. Jest to bardzo cienka warstwa, w której niedoskonałości powierzchni, jak również niedoskonałości materiału (wszelkie defekty, granice ziaren, wtrącenia, dyslokacje, zanieczyszczenia czy nawet powierzchniowe umocnienie materiału na skutek preparatyki próbki) mają znaczący wpływ na zarejestrowany wynik. Dodatkowo, na pomiar wpływa tzw. czynnik geometrii indentera – czyli pogorszenie geometrii (utrata ostrych krawędzi wgłębnika) na skutek erozji postępującej wraz z liczbą wykonanych testów. Skutkuje to odchyleniem od założonego układu badawczego. Zmiana geometrii indentera prowadzi do uzyskania zaburzonych wyników [167], ponieważ indenter kalibrowany jest zakładając jego określony (idealny) kształt. Dodatkowo, należy pamiętać, że nanoindentacja jest techniką, która ze względu na głębokość próbkowania rejestruje odpowiedź mechaniczną (odkształcenie) bardzo niewielkiej liczby ziaren. W takim układzie, nie tylko wspomniana wyżej obecność defektów strukturalnych (wakanse, granice ziaren, dyslokacje czy wydzielienia lub dodatki stopowe) czy jakość wykończenia powierzchni (obecność rys czy innych niedoskonałości) ma ogromne znaczenie. Istotna jest również orientacja krystalograficzna poszczególnych ziaren biorących udział w badaniu oraz rozmieszczenie atomów rozpuszczonych (Cr) w osnowie materiału, które lokalnie zmieniają pole naprężeń wewnętrznych – co bezpośrednio wpływa na rejestrowane wyniki. Materiały wytworzone metodami HIP oraz SPS charakteryzują się dużą przypadkowością orientacji ziaren, podczas gdy w materiale po procesie HE dominują ziarna o orientacji zgodnej z kierunkiem ekstruzji (rysunek 39). Taka struktura powoduje, że istnieje znacznie większe prawdopodobieństwo wystąpienia różnic w orientacji krystalograficznej ziaren biorących udział w nanoindentacji w materiałach wyprodukowanych z zastosowaniem procesów HIP oraz SPS niż w przypadku materiału wytworzonego za pomocą metody HE. Wszystkie wspomniane czynniki – w skali badań nanomechanicznych – mają szczególne znaczenie i mogą prowadzić do zaobserwowanych lokalnych zmian – czego odzwierciedleniem

są stosunkowo duże rozrzuty wartości YM przy jednoczesnych niewielkich odchyleniach twardości.

Wyniki pomiarów nanomechanicznych stali ODS-HIP zaprezentowano na rysunku 51. Analizując zaprezentowane dane można zauważyć, że defektowanie struktury tych materiałów prowadzi do sukcesywnego, stabilnego wzrostu twardości oraz spadku modułu Younga – niezależnie od stopnia stopowania Cr (rysunki 51 oraz 52). Nie zaobserwowano lokalnych minimów ani maksimów tak jak w przypadku stali ODS-SPS. Największy wzrost twardości zarejestrowano dla materiału o zawartości 12% Cr (wzrost o minimum 12%), natomiast najmniejszy dla stali z 9% Cr (około 3% dla tych samych warunków implantacji) - rysunek 52. Z kolei największy spadek plastyczności zaobserwowano dla stali z 18% Cr (spadek YM o ponad 20%), podczas gdy najbardziej stabilna plastycznie okazała się stal z 12% Cr, z zaobserwowaną różnicą mieszczącą się poniżej błędu pomiarowego.



Rysunek 51. Właściwości nanomechaniczne stali ODS-HIP z różną zawartością Cr w funkcji fluencji jonów Ar^+ . Zmierzone parametry mechaniczne: (A) twardość oraz (B) moduł Younga



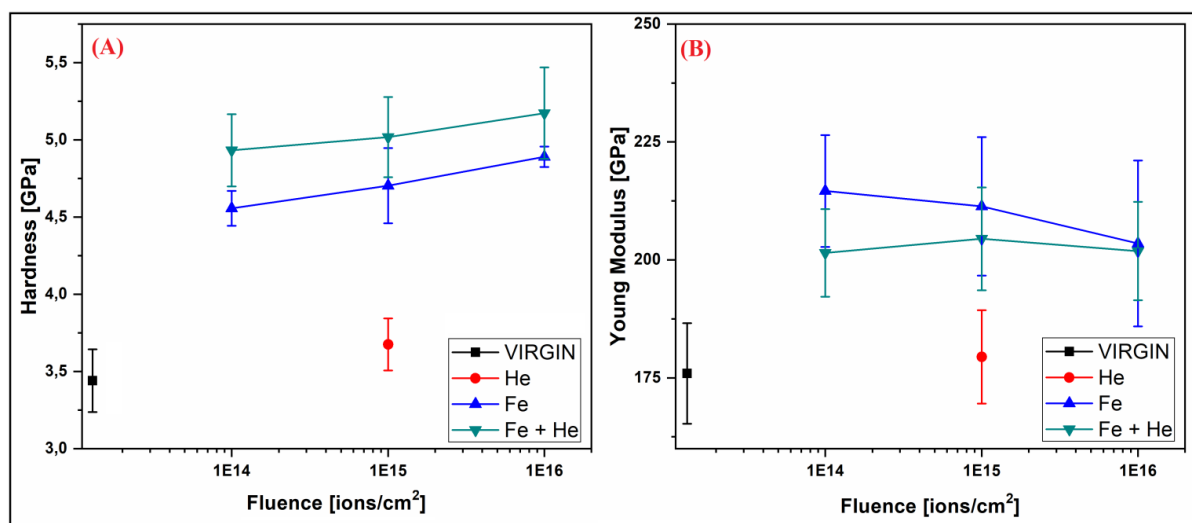
Rysunek 52. Zmiana twardości na skutek wzrastającej fluencji zaimplantowanych jonów Ar^+ dla stali ODS - HIP z różną zawartością Cr

W celu jak najlepszego odwzorowania warunków pracy reaktora jądrowego (tj. środowiska promieniowania neutronowego), próbki stali ODS-HE poddano implantacji dwuskładnikowej jonami He^+/Fe^+ (tabela 3). Celem tego eksperymentu było wytworzenie defektów radiacyjnych (implantacja jonami Fe^+) oraz wprowadzenie do struktury He, który powstaje w wyniku przemian jądrowych elementów stopu.

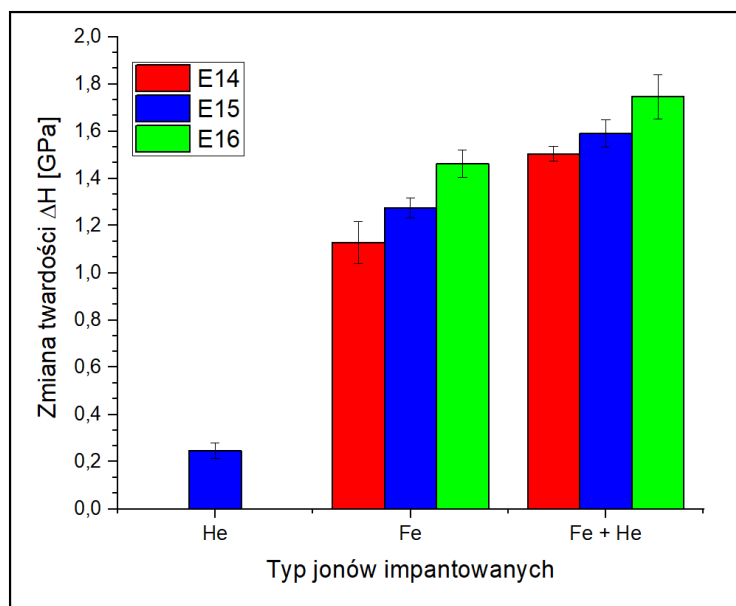
Otrzymane wyniki pomiarów nanomechanicznych zaprezentowano na rysunku 53. Analiza przedstawionych danych pozwala na zdefiniowanie kilku zjawisk, które jednocześnie wpływają na otrzymane wyniki. Przede wszystkim bardzo dobrze widoczny jest efekt umocnienia radiacyjnego, który scharakteryzowany jest wzrostem twardości z jednoczesnym spadkiem modułu Younga (patrz rozdział II.A.2.a, str. 16). Z kolei implantacja jonami He^+ w sposób nieznaczny wpływa na zmianę wartości mechanicznych – wartości twardości i modułu Younga przed i po implantacji są bardzo zbliżone (różnica wartości poniżej 2%). Jest to związane z marginalnym udziałem helu w procesie tworzenia defektów radiacyjnych – co jest potwierdzone danymi uzyskanymi za pomocą symulacji komputerowych (rysunek 30) oraz danymi literaturowymi [67].

Istotne jest jednak to, że pomimo marginalnego wpływu na tworzenie defektów radiacyjnych, implantacja He^+ poprzedzona implantacją jonów Fe^+ skutkuje znacznie silniejszym umocnieniem radiacyjnym niż implantacja jednoskładnikowa jonami Fe^+ . W przypadku defektowania dwoma rodzajami jonów obserwuje się wzrost twardości o

minimum 44%, natomiast defektowanie jedynie jonami Fe^+ skutkuje wzrostem H o minimum 33% (rysunek 54) - wskazane różnice rosną wraz ze wzrostem dawki. Wyniki te sugerują istotną rolę helu w umocnieniu radiacyjnym – jednak nie jako element odpowiadający za tworzenie defektów, ale za ich stabilizację. Należy podkreślić, że w omawianym przypadku implantacja dwuskładnikowa była prowadzona proces po procesie (nie jednocześnie), tzn. w pierwszej kolejności przeprowadzono defektowanie jonami Fe^+ , zaś implantację jonami He^+ przeprowadzono niezależnie, w kolejnym kroku. Ponadto, procesy te prowadzono w temperaturze pokojowej, co ogranicza mobilność helu w strukturze materiału. Biorąc te czynniki pod uwagę (oraz zakres zastosowanych energii) należy przypuszczać, że jony helu zostały wepchnięte w obszary zdefektowane jonami Fe^+ . W związku z tym, najprawdopodobniej, obecność helu w wakansach oraz brak jego mobilności w temperaturze procesu efektywnie stabilizuje defekty oraz uniemożliwia ich anihilację w obszarze przygranicznym (mechanizm omówiony w rozdz. II.B.41 – str. 39). Dodatkowo, hel obecny w obszarze zdefektowanym może wpływać na rozszerzenie komórki elementarnej co skutkuje wyższą twardością materiału.



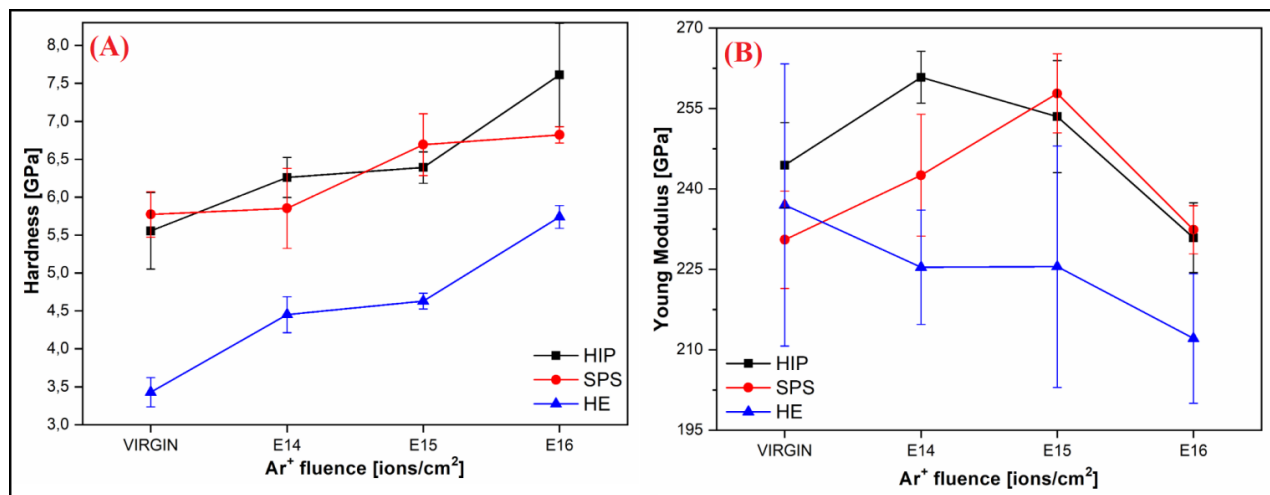
Rysunek 53. Parametry nanomechaniczne stali 12Cr ODS-HE w funkcji fluencji jonów Fe^+ oraz He^+ , (A) twardość oraz (B) moduł Younga



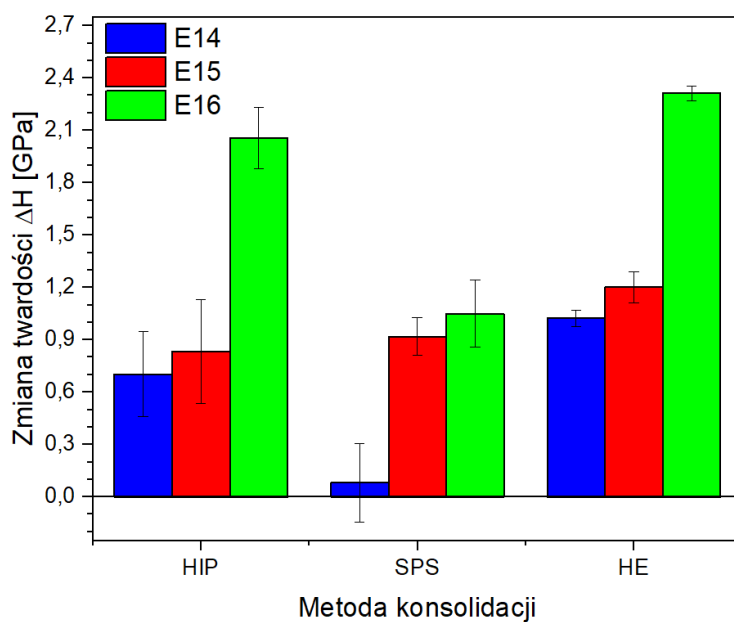
Rysunek 54. Zmiana twardości na skutek oddziaływania jonów He^+ , Fe^+ lub He^+ i Fe^+ na stal ODS-HE

Drugim zaobserwowanym efektem związanym z implantacją jonami Fe^+/He^+ jest tendencja zmian wartości modułu Younga. Tak jak w przypadku zmian twardości, wpływ implantacji jonami He^+ jest marginalny. Jednocześnie, niezależnie od rodzaju implantacji (jedno- lub dwuskładnikowa) można zauważyć silny wzrost wartości YM w stosunku do materiału wyjściowego. Ponadto, spadek wartości modułu Younga jest skorelowany ze wzrostem fluencji jonów aż do uzyskania zbliżonych wartości dla obu rodzajów implantacji. Biorąc pod uwagę efekty związane z saturacją skutecznego wyłapywania defektów (rysunek 17) [25], zarejestrowane zmiany mogą sugerować pełne wykorzystanie tzw. studni defektów przy niższym poziomie zdefektowania. Należy jednocześnie podkreślić, że zmiany zaprezentowane na rysunku 17 zostały zaobserwowane w wyniku procesu defektowania prowadzonego w temperaturze 300-330°C, w której mobilność powstających defektów i procesy od nich zależne (np. anihilacja, redystrybucja, ewoluowanie do postaci dyslokacji) są znacznie większe. W prezentowanych w tej pracy badaniach, defektowanie jonami przeprowadzono w temperaturze pokojowej, co znacznie ogranicza ww. procesy, prowadząc ostatecznie do ich blokowania. Skutkuje to zasadniczym ograniczeniem możliwości stali ODS do wyłapania i redystrybucji defektów radiacyjnych, przez co saturacja wartości YM zachodzi znacznie szybciej niż przedstawiona w literaturze, co zostało zaobserwowane podczas prowadzonych badań.

W celu lepszego zrozumienia wpływu metody konsolidacji na parametry nanomechaniczne oraz odporność radiacyjną, próbki stali 12% Cr poddano implantacji jonami Ar^+ z energią 160 keV. Wyniki tych pomiarów zaprezentowano na rysunek 55.



Rysunek 55. Parametry nanomechaniczne (A) twardość oraz (B) moduł Younga w funkcji fluencji jonów Ar^+ dla stali 12%Cr ODS konsolidowanej różnymi metodami



Rysunek 56. Zmiana twardości stali 12%Cr ODS wytworzonej różnymi metodami konsolidacji

Zaobserwowany sukcesywny wzrost twardości zarejestrowany wraz ze wzrostem zdefektowania materiału jest typowym efektem umocnienia radiacyjnego, który jest widoczny dla każdego materiału badawczego niezależnie od zastosowanej metody konsolidacji. Drugim

zaobserwowanym efektem są parametry stali ODS-HE, które są najniższe ze wszystkich badanych próbek. Jest to spowodowane dwoma czynnikami: (i) materiał po ekstruzji na gorąco został poddany dodatkowej obróbce termiczno-plastycznej, która pozwoliła na relaksację naprężeń wewnętrznych, będących pozostałością po procesie produkcyjnym (rozdział IV.A.2.3, str. 69) oraz (2) zaobserwowano silną anizotropowość materiału HE, która związana jest z kierunkowością procesu produkcyjnego (ekstruzja na gorąco). Należy również podkreślić, że materiał wytworzony za pomocą metody HE jest najbardziej wrażliwy na przeprowadzoną kampanię implantacji – twardość tego materiału wzrosła o ponad 60% (rysunek 56), natomiast wartość modułu Younga spadła o ponad 10% (rysunek 55). Różnice dla próbek wytworzonych w wyniku procesów HIP i SPS wynoszą odpowiednio: dla twardości 17% i 18%, natomiast dla modułu Younga zarejestrowano spadek odpowiednio 6% i 1%. Należy jednak zaznaczyć, że charakterystyka zmian wartości YM tylko w przypadku materiału po ekstruzji jest stała – spada wraz ze wzrostem fluencji jonów. Dla pozostałych materiałów zaobserwowano początkowy wzrost wartości modułu Younga, po którym nastąpił jego spadek. Taka tendencja zmian w połączeniu z charakterystyką zmian twardości prawdopodobnie jest związana z kilkoma, opisanymi wcześniej elementami takimi jak:

- opisany wcześniej efekt ISE;
- zmiana geometrii wgłębnika;
- struktura krystalograficzna materiałów badawczych i związana z nią anizotropowość;
- jednorodność struktury w całej objętości badanej próbki
- opisane wcześniej zmiany w strukturze powstających defektów radiacyjnych w funkcji stopnia zdefektowania oraz skorelowany z nią poziom naprężeń [165].

Materiały wytworzone za pomocą metod HIP oraz SPS - w przeciwieństwie do stali ODS-HE - nie zostały poddane żadnemu procesowi obróbki cieplno-plastycznej po procesie spiekania. Skutkiem tego, ich jednorodność strukturalna jest ograniczona możliwościami dyfuzji i krystalizacji ziaren podczas procesów konsolidacji. W przypadku materiału wytworzonego za pomocą metody HE, obróbka technologiczna z wykorzystaniem rekrytalizacji i odkształcenia plastycznego pozwoliła uzyskać materiał o stosunkowo wysokiej jednorodności w całej jego objętości. Skutki tych procesów (lub ich braku) uwidocznione zostały podczas analizy wyników mechanicznych. Podczas gdy stal ODS-HE wykazuje

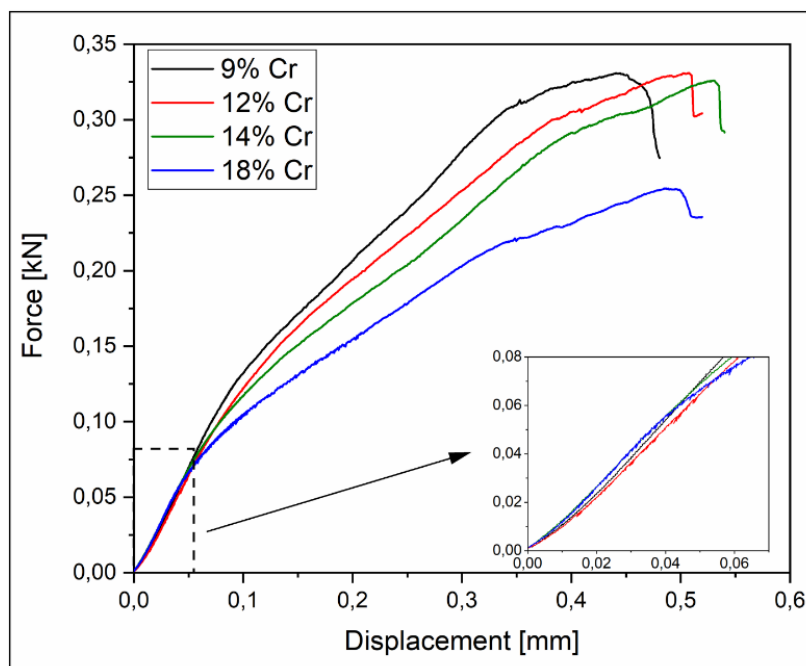
jednoznaczną tendencję ze stosunkowo niskimi wartościami rozrzutu wyników (rysunek 54), to parametry wyznaczone dla stali ODS-HIP oraz ODS-SPS cechują się znacznie większym rozrzutem (rysunki 50 oraz 52).

Drugim, niezwykle ważnym efektem związanym z historią technologiczną próbki, jest wrażliwość analizowanych stali na procesy wywoływane podczas implantacji jonowej. Opisana wyżej obróbka cieplno-plastyczna materiału ODS-HE pozwoliła na uzyskanie materiału jednorodnego w danym kierunku kosztem anihilacji defektów strukturalnych. Obecność tych niedoskonałości działających jak studnia defektów radiacyjnych powoduje znacznie większą wrażliwość tego materiału na implantację jonową. Materiały wytworzone w procesach HIP oraz SPS, które nie zostały poddane żadnej obróbce technologicznej po zakończonych procesach konsolidacji, wykazują znacznie mniejszy wzrost twardości w odpowiedzi na implantację jonową (rysunek 56). Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, łatwo zauważyć, że najmniej wrażliwą na implantację jonową okazała się stal ODS-SPS, którą poddano wysokiej temperaturze podczas konsolidacji przez 10min (rozdział IV.A.21, str. 67). Natomiast wzrost czasu wytrzymania materiału w wysokiej temperaturze do 2h podczas procesu HIP (rozdział IV.A.22, str.68) prowadzi do anihilacji znaczącej liczby defektów strukturalnych (takich jak wakanse, błędy ułożenia, dyslokacje czy granice ziaren), które podczas degradacji radiacyjnej działają jak studnie defektów. Anihilacja i rekombinacja defektów stanowią jednocześnie źródło energii niezbędnej do uruchomienia procesów wydzieleniowych zaobserwowanych dla stali z zawartością 14% i 18% Cr. W przypadku materiałów ODS-HIP zaobserwowano liczne wydzielania, które pozwoliły ujednorodnić strukturę materiału pod względem chemicznym i strukturalnym (wielkość i rozmieszczenie wydzieleni węglkowych). Kosztem tych procesów jest zmniejszenie rezerwuaru wakansów i innych defektów strukturalnych, które stanowiłyby pułapkę dla powstających defektów radiacyjnych. Ograniczenie procesów wydzieleniowych podczas procesów SPS pozwala zachować wysoką gęstość wspomnianych defektów strukturalnych. Efektem tego jest większa zmiana twardości materiału po procesie HIP w porównaniu do stali ODS-SPS, która jest spowodowana ograniczoną gęstością miejsc – pułapek dla defektów radiacyjnych i silniejszą odpowiedzią mechaniczną na oddziaływanie z promieniowaniem. Niezależnie jednak od tych czynników, wszystkie materiały wykazały spadek wartości YM dla największego stopnia zdefektowania jonami Ar^+ .

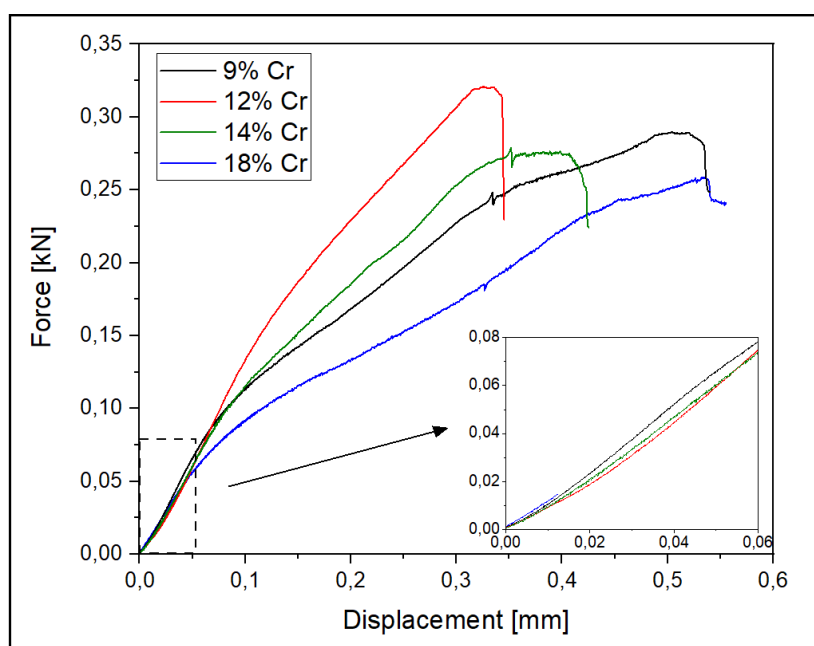
2. *Small Punch Test SPT*

Kolejną serię badań mechanicznych przeprowadzono za pomocą metody typu SPT. Badania wykonane zostały na wszystkich wytworzonych stalach ODS w stanie wyjściowym. Na rysunkach 57 oraz 58 przedstawiono reprezentatywne krzywe siła – odkształcenie uzyskane dla stali ODS z różną zawartością Cr, konsolidowanymi odpowiednio metodą HIP oraz SPS. W przypadku stali ODS-HIP można zauważyć, że niezależnie od zawartości chromu, charakter zarejestrowanej krzywej jest bardzo podobny (rysunek 57). Stale z zawartością 9-14% Cr cechują się bardzo zbliżonymi parametrami siły $P_{\max}$ oraz maksymalnego przemieszczenia. Zdecydowanie niższą wartość $P_{\max}$ zarejestrowano podczas badań materiału z 18% Cr – wartość ta spadła o ponad 20%.

Analizując analogiczne krzywe uzyskane dla materiałów konsolidowanych metodą SPS można zauważyć większą zmienność w zależności od zawartości Cr (rysunek 58). Stale wytworzone tą metodą cechują się zdecydowanie niższymi siłami $P_{\max}$ w porównaniu do swoich odpowiedników konsolidowanych metodą HIP. Wyjątek stanowi stal z zawartością 9% Cr, która charakteryzuje się mniejszą plastycznością w porównaniu do stali z taką samą zawartością Cr wytworzoną techniką HIP.



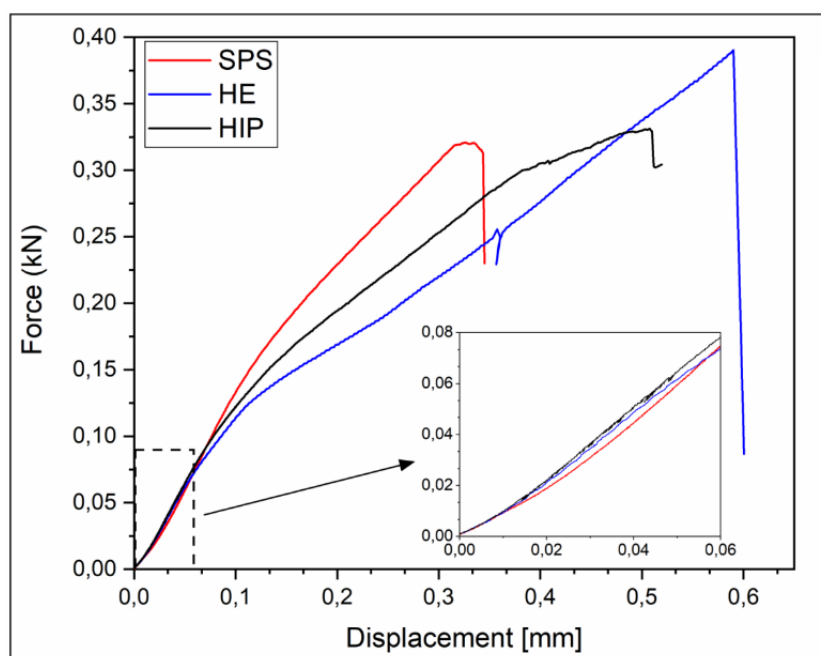
Rysunek 57. Krzywe naprężenie - przemieszczenie uzyskane w próbie SPT dla stali ODS-HIP z różną zawartością Cr



Rysunek 58. Krzywe napężenie - przemieszczenie uzyskane w próbie SPT dla stali ODS z różną zawartości Cr, wytworzonych z zastosowaniem SPS

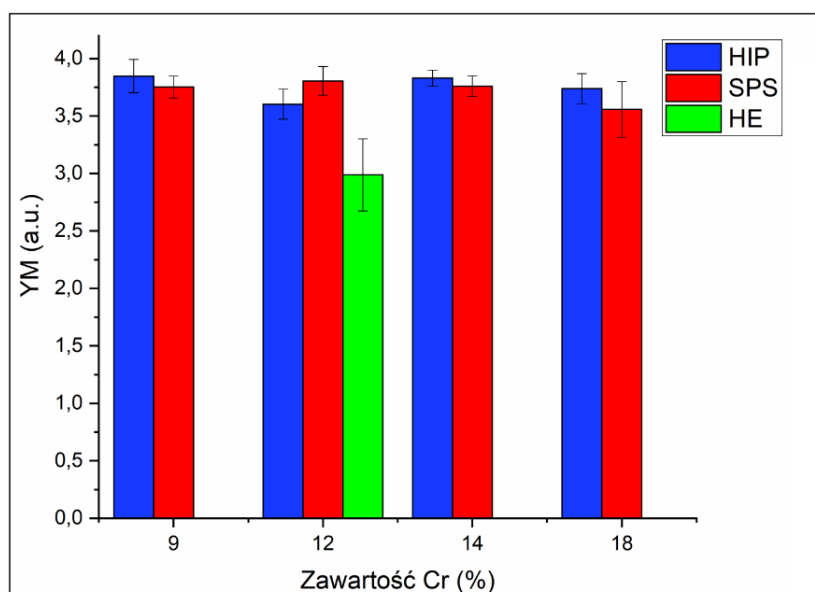
Na rysunku 59 zaprezentowano krzywe uzyskane w próbie SPT dla stali o zawartości 12% Cr, wytworzonych różnymi technikami konsolidacji. Badanie to przeprowadzono w celu oceny wpływu metody konsolidacji na właściwości mechaniczne materiału. Otrzymane dane wskazują, że materiał ODS-HE wykazuje jednocześnie największą plastyczność oraz największą wytrzymałość – materiał ten uległ zniszczeniu przy najwyższej (spośród badanych materiałów) sile oraz przy największym przemieszczeniu puncha. Stale ODS-HIP oraz ODS-SPS cechują się zbliżonymi wartościami P_{max} , przy czym materiał po procesie HIP wykazuje znacznie wyższą plastyczność. Ponadto, należy zwrócić uwagę na zachowanie stali ODS-HE w ostatniej fazie odkształcania (faza IV na rysunku 28) – nie zarejestrowano procesów tworzenia się pęknięć podczas tzw. „rozciągania membrany” (rozdział IV.C.2, str. 75). Zjawisko to jest dobrze widoczne w przypadku próbek ODS-HIP oraz ODS-SPS. W przypadku materiału wytworzonego za pomocą ekstruzji na gorąco, w fazie IV testu SPT, zanotowano natychmiastowe, katastrofalne przerwanie ciągłości próbki, które na wykresie objawia się ostrym spadkiem rejestrowanej siły bez charakterystycznego plateau. Należy przypuszczać, że efekt ten jest związany bezpośrednio ze strukturą materiału – próbki materiału ODS-HE zostały pobrane w kierunku prostopadłym do kierunku ekstruzji (rysunek 25). W takim układzie, podczas testu SPT próbka była poddawana odkształceniu w kierunku osi Z – tzn. prostopadle do kierunku wydłużenia ziarna (rysunek 38). W tym kierunku powierzchnia

granic ziaren jest znacznie mniejsza, dlatego efekt ich umocnienia jest znacznie mniej intensywny niż w kierunku zgodnym z kierunkiem ekstruzji. Silna anizotropia materiałów wytworzonych za pomocą metody HE powoduje, że parametry mechaniczne mierzone w kierunkach prostopadłych względem kierunków uprzywilejowanych są znacznie niższe [132]. W obserwowanym przypadku efektem tego jest brak etapów pośrednich (tzn. brak podczas wspomnianego „rozciągania membrany” – charakterystycznego plateau występującego tuż przed zniszczeniem próbki). Obserwuje się katastrofalną, niemal natychmiastową utratę ciągłości próbki po przekroczeniu naprężenia krytycznego. Należy jednocześnie zaznaczyć, że pomimo tego, że materiał ODS-HE został poddany próbie w kierunku nieuprzywilejowanym, to nadal cechuje się wyższymi parametrami mechanicznymi i oraz wyższą plastycznością w porównaniu do materiałów wytworzonych metodami SPS i HIP. Należy zatem przypuszczać, że u źródła zaobserwowanego efektu leżą technologiczne procesy obróbki cieplno-plastycznej, jakim została poddana stal ODS-HE. Wart uwagi jest również fakt, że podczas badań nanomechanicznych, materiał ten wykazał najniższą twardość, natomiast podczas pracy w znacznie bardziej złożonym polu naprężeń – pomimo silnej anizotropowości i działaniem sił niezgodnych z kierunkiem uprzywilejowanym – materiał ten cechował się znacznie lepszymi parametrami mechanicznymi.



Rysunek 59. Wykresy siła - przemieszczenie uzyskane w próbie SPT dla stali ODS 12% Cr konsolidowanych różnymi metodami

Na rysunku 60 zaprezentowane wartości YM wyznaczone na podstawie zależności (11) (rozdział IV.C.2, str. 75). Zarejestrowane wyniki dla próbek wytworzonych za pomocą metody SPS oraz HIP są bardzo zbliżone. Wyraźnie niższą wartością YM charakteryzuje się materiał wytworzony techniką HE. Różnica w porównaniu do analogicznych stali wytworzonych metodami HIP oraz SPS wynosi odpowiednio 17% oraz 21%. Zmiana ta najprawdopodobniej jest związana z różnicą w historii technologicznej próbek (rozdział IV.A.2, str. 67). Materiał ODS-HE został poddany rozbudowanej, kilkustopniowej obróbce cieplno-mechanicznej, która w istotny sposób wpłynęła zarówno na jednorodność, jak i gęstość defektów strukturalnych, natomiast materiały wytworzone technikami SPS i HIP nie zostały poddane żadnym procesom cieplnym ani mechanicznym po procesie konsolidacji, które mogłyby wpłynąć na strukturę materiałów. W związku z tym można podsumować, że poziom naprężeń wewnętrznych, jednorodność struktury czy liczba defektów są efektem procesu wytwórczego tych materiałów.



Rysunek 60. Parametr YM wyznaczony na podstawie testu SPT w funkcji zawartości Cr stali ODS konsolidowanych różnymi metodami

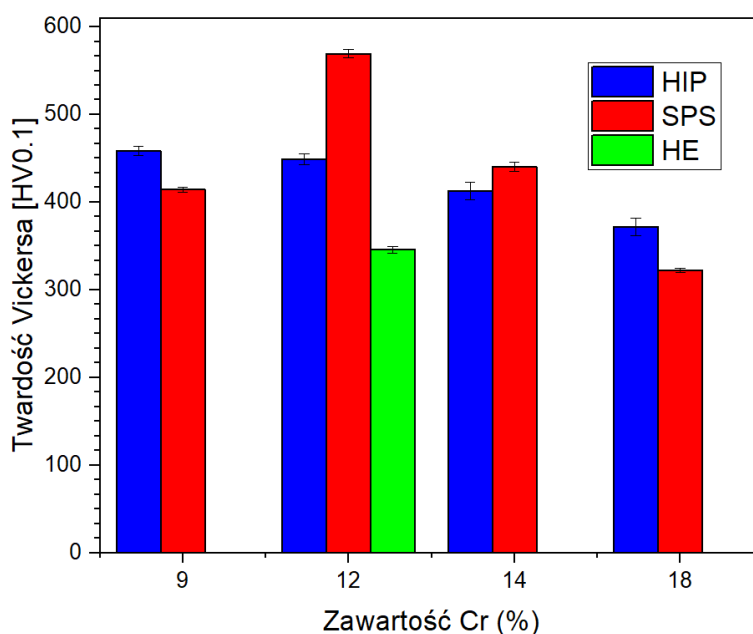
Metoda SPT jest interesującą alternatywą dla standardowych technik pomiarowych parametrów mechanicznych metali, jednak należy podkreślić, że charakteryzuje się ona kilkoma ważnymi ograniczeniami. Aspekty te należy mieć na uwadze podczas planowania eksperymentu i analizy otrzymanych wyników. Pierwszym z nich jest złożone pole naprężeń, któremu poddawana jest próbka podczas testu. W próbie SPT na próbkę działają jednocześnie siły ściskające (bezpośrednio pod punchem) oraz rozciągające (na przeciwległej powierzchni

próbki), co odpowiada procesom rozciągania membrany. Parametry wyznaczone podczas tej próby są konfrontowane z takimi parametrami jak $R_{p0.2}$, YM czy R_m , które w standardowych próbach są wyznaczone na podstawie jednoosiowych prób rozciągania. Różnica związana z polami naprężeń występujących podczas poszczególnych testów jest czynnikiem, który może wzbudzać wątpliwości co do wiarygodności bezpośredniego porównywania parametrów mechanicznych otrzymanych w różnych testach. Drugim elementem dyskusyjnym związanym ze stosowaniem SPT są szerokie możliwości wyznaczania parametru YS na podstawie jednej krzywej (szerzej opisane w rozdz. IV.C.2). Dane literaturowe dowodzą, że parametry wyznaczone różnymi metodami dla danego przypadku znacząco się od siebie różnią [168,169]. Powoduje to powstanie wątpliwości co do prawidłowości metodologii wyznaczania tego parametru i zasadności jego porównywania z wynikami uzyskanymi w standardowych testach mechanicznych, w których metodologia wyznaczania parametrów mechanicznych jest jednoznaczna i ustandaryzowana. Należy nadmienić, że została potwierdzona możliwość wyznaczenia liniowej zależności pomiędzy parametrami wyznaczonymi w próbach SPT oraz wyznaczonymi w testach standardowych, jednak przedstawione współczynniki różnią się dla różnych materiałów [170]. Oznacza to, że nie wyznaczono uniwersalnej zależności pomiędzy wynikami otrzymanymi różnymi technikami (tzn. na chwilę obecną nie istnieje uniwersalna zależność pomiędzy metodami), a jedynie wyznaczane są stałe współczynniki, prawdziwe dla danego materiału badawczego. Niemniej jednak, wyznaczenie tych wartości umożliwia stały, nieinwazyjny monitoring stanu degradacji materiału będącego w ciągłej eksploatacji. W przypadku materiałów w fazie projektowania, których objętości nie pozwalają na wytworzenie próbek do standardowych testów mechanicznych, technika SPT jest doskonałą metodą porównawczą, uwidaczniającą tendencję zmian (zarówno związanych z rodzajem materiału, jak i stanem degradacji).

3. *Mirotwardość Vickersa*

W celu przeprowadzenia kompletnej charakteryzacji mechanicznej i uzupełnienia danych otrzymanych za pomocą metody SPT, dodatkowo przeprowadzono badania mikrotwardości. Otrzymane wyniki w funkcji zawartości Cr, materiałów wytworzonych trzema różnymi metodami konsolidacji zaprezentowano na rysunku 61. Zarejestrowane zmiany wskazują, że dla materiałów wytworzonych technikami SPS oraz HIP, wartości H_v są zbliżone. Wyjątek stanowi materiał z 12% Cr wytworzony za pomocą metody SPS, dla którego

zaobserwowano wzrost mikrotwardości o ponad 25% w stosunku do analogicznego materiału wytworzonego metodą HIP. Ponadto, można zauważyć taką samą tendencję zmian Hv, jaką zaobserwowano podczas badań za pomocą metody nanoindentacji (rysunek 51A). Zaobserwowano lokalne maksimum twardości dla stali z 12% Cr. Ponadto, należy zauważyć, że najmniejszą twardością charakteryzuje się materiał wytworzony za pomocą metody ekstruzji na gorąco. Jest to związane z dwoma czynnikami: (i) różnicami w historii technologicznej materiałów (rozdział IV.A.2), która zasadniczo zmienia poziom naprężeń wewnętrznych i gęstość defektów oraz (ii) kierunkiem pobierania próbek (rysunek 25). Jak wcześniej wyjaśniono, próbki materiału konsolidowanego techniką HE charakteryzują się wysoką anizotropią strukturalną, w związku z czym należy się spodziewać związanej z tym anizotropii mechanicznej. Orientacja wyciętych próbek względem kierunku ekstruzji (rysunek 25) oraz charakterystyka strukturalna (rozdział V.A.2) sugerują, że zmiana orientacji próbkowania zasadniczo zmieniłyby rejestrowane parametry. Zgodne jest to z danymi literaturowymi, które jednoznacznie wskazują na zmianę parametrów mechanicznych w zależności od kierunku pobierania próbek [143].



Rysunek 61. Mikrotwardość HV0,1 stali ODS z różną zawartości Cr, wytworzonych z zastosowaniem 3 różnych metod konsolidacji

VI. Analiza i dyskusja

Zarówno strukturalne jak i mechaniczne właściwości ferrytycznych stali ODS są zależne od wielu czynników. Do najważniejszych z nich można wymienić: (i) skład chemiczny, (ii) parametry procesu mechanicznej syntezy oraz (iii) technikę konsolidacji i późniejsze parametry obróbki technologicznej. Przeprowadzone badania i zaprezentowane wyniki miały na celu wyjaśnienie dwóch głównych zjawisk: określenia optymalnej zawartości Cr w funkcji parametrów mechanicznych oraz zdefiniowania wpływu zastosowanej metody konsolidacji na właściwości funkcjonalne badanych materiałów. Dodatkowo, oba powyższe cele uwzględniały ocenę zachowania materiału w symulowanym środowisku radiacyjnym i określenia ich odporności radiacyjnej.

Otrzymane dane XRD jednoznacznie potwierdzają uzyskanie roztworu stałego $\alpha\text{Fe-Cr}$ dla wszystkich składów chemicznych (rysunek 43) niezależnie od metody wytwarzania. Obecność refleksów charakterystycznych dla $\alpha\text{Fe-Cr}$ dla każdego z wytworzonych materiałów potwierdza prawidłowość dobranych parametrów mechanicznej syntezy, w wyniku której z proszków metali podstawowych uzyskano proszek stopowy. Jednocześnie, należy zwrócić uwagę na brak sygnałów pochodzących od takich pierwiastków jak Ti, W czy związek Y_2O_3 . Jest to związane przede wszystkim z ograniczeniami samej metody badawczej – relatywnie wysokie tło oraz stosunkowo niewielka ilość tych pierwiastków powodują, że intensywność ich sygnału jest zbyt niska, aby możliwa była ich pełna charakteryzacja.

Szczegółowa analiza rysunku 43 pokazuje słabe przesunięcia refleksów w stronę mniejszych wartości kąta 2θ wraz ze wzrostem zawartości Cr z 9% do 12%. Dalszy wzrost zawartości Cr do 18% powoduje odwrócenie tendencji, prowadząc do przesunięcia położenia refleksu charakterystycznego dla wartości kąta 2θ do praktycznie tej samej pozycji jak dla materiału z 9%Cr. Zjawisko to związane jest z ilością i rozmieszczeniem atomów Cr w sieci krystalograficznej αFe . Dane literaturowe potwierdzają, że żelazo i chrom cechują się przeciwnymi właściwościami magnetycznymi, tj. ferromagnetyczne właściwości żelaza i antyferromagnetyczne właściwości chromu [152,153]. Jest to główny czynnik decydujący o lokalnym uporządkowaniu krótkiego zasięgu atomów rozpuszczonych w osnowie ferrytycznej. W materiałach o stosunkowo małej zawartości Cr (9-12%) atomy Cr są w sieci rozmieszczone możliwie daleko od siebie, przez co ułożenie atomów stopowych charakteryzuje

się uporządkowaniem krótkiego zasięgu [148]. Wzrost liczby atomów Cr rozpuszczonych w ferrytycznej osnowie uniemożliwia energetycznie korzystne odseparowanie atomów Cr. W efekcie dochodzi do wywołania tzw. lokalnego pola frustracji magnetycznej. Prowadzi to w dalszym kroku do wzrostu entalpii tworzenia, co z kolei prowadzi do segregacji chemicznej (atomów Cr). Zmniejszenie energii układu jest realizowane poprzez wydzielenia faz bogatych w chrom [149], co skutkuje zmniejszeniem liczby atomów rozpuszczonych w osnowie. Jest to zjawisko znane w literaturze jako kruchość 500 i typowe dla stopów Fe-Cr [98,100–102]. Biorąc pod uwagę dane literaturowe oraz otrzymane wyniki zarówno analizy mikrostruktury (obrazy SEM oraz TEM), jak i zaprezentowane widma GIXRD można założyć, że opisane procesy leżą również u podłoża zaobserwowanych zmian. Dla materiałów z zawartością 14 i 18% Cr stwierdzono obecność w mikrostrukturze dodatkowych (nie tlenku itru) nanometrycznych cząstek, najprawdopodobniej węglików chromu. Ich obecność jest związana z dążeniem układu do minimalizacji efektów związanych z frustracją magnetyczną wywołaną odmiennymi cechami składników stopowych. Siłą napędową omówionych procesów jest przede wszystkim temperatura i czas, co ma swoje odzwierciedlenie w wynikach nanotwardości (rysunek 48). Wzrost stopnia stopowania Cr z 9% do 12% prowadzi do wzrostu twardości, co jest związane z umocnieniem roztworowym materiału. Tendencje zmian związane ze wzrostem stopowania kolejno do 14% i 18% Cr są zależne od techniki wytwarzania. Dla materiałów konsolidowanych techniką HIP można zauważyć dalszy niewielki wzrost twardości, podczas gdy dla analogicznych materiałów wytworzonych techniką SPS rejestruje się intensywny spadek tego parametru. Różnice te są związane z morfologią i rozmieszczeniem wspomnianych cząstek węglkowych. Stosunkowo długi czas konsolidacji (typowy dla procesu HIP) prowadzi do wydzielenia się stosunkowo jednorodnych w wielkości i morfologii wydzieleni węglików chromu w całej objętości ziarna. Cząstki te działają jako dodatkowe bariery dla ruchu dyslokacji, co objawia się w niewielkim wzroście nanotwardości. Krótkie procesy konsolidacji (takie jak SPS) umożliwiają przede wszystkim wydzielenie się i wzrost węglików w obszarach przygranicznych, podczas gdy wydzielenia w całej objętości ziarna są ograniczone. Efektem tego zjawiska nie jest umocnienie materiału, a osłabienie granic ziaren, co jest odzwierciedlone w spadku parametrów mechanicznych. Podobny charakter zmian można zauważyć na rysunku 61, na którym zamieszczono wyniki mikrotwardości. Badanie to umożliwia uzyskanie bardziej makroskopowej odpowiedzi materiału na obciążenie. Stosowane obciążenie jest o ok 1000x większe niż te stosowane w przypadku metody nanoindentacji. Pomimo znaczącej różnicy pomiędzy objętościami próbkowanego materiału, porównano obie zarejestrowane charakterystyki. Celem tego badania było porównanie

właściwości mechanicznych zmierzonych w skali nano i mikro. Badanie to pozwala stwierdzić, że wytworzony materiał pod względem parametrów mechanicznych mierzonych globalnie są jednorodne.

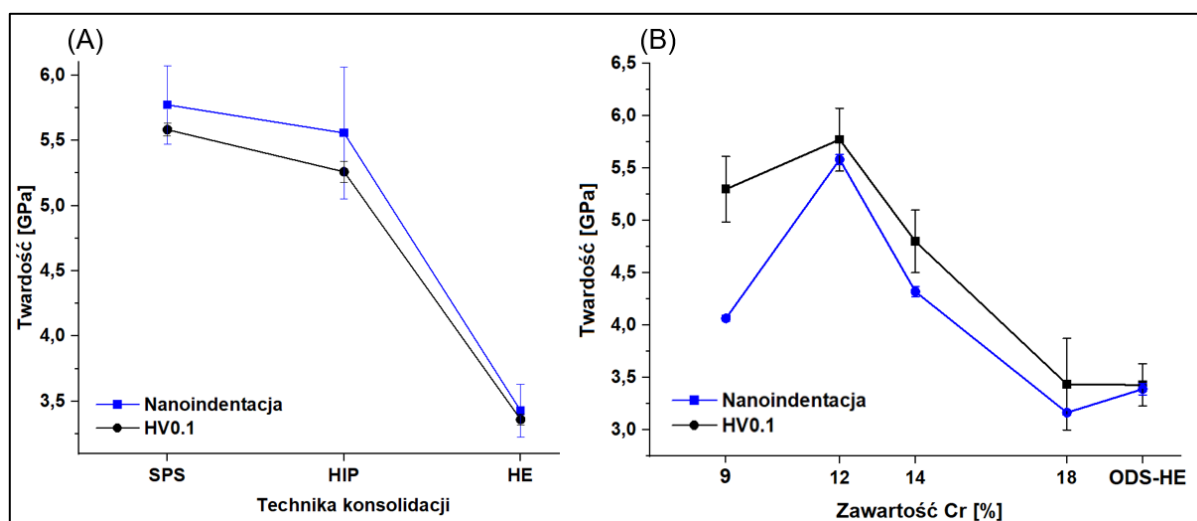
Ponadto, otrzymane wyniki zmierzone w trakcie próby SPT jednoznacznie wskazują, że w odpowiedzi na przyłożone obciążenie (rysunek 59), materiał z 12% Cr wykazuje najbardziej optymalne właściwości mechaniczne. Dodatek 12% Cr zapewnia bardzo wysoki poziom sił, które materiał jest w stanie zakumulować przy zachowaniu zadowalającej plastyczności. Wyznaczony na podstawie próby SPT parametr YM [a.u.] (rysunek 60) zasadniczo nie wyróżnia się na tle pozostałych składów chemicznych z inną zawartością Cr. Potwierdza to jedynie, że zawartość 12% Cr jest najbardziej optymalną wartością stopowania wytworzonych ferrytycznych stali ODS.

Kolejnym elementem przeprowadzonych badań była ocena odporności radiacyjnej wyprodukowanych materiałów. Defektowanie radiacyjne, którego celem jest zasymulowanie środowiska pracy reaktora jądrowego, zostało przeprowadzone za pomocą implantacji jonowej. Jednym z podstawowych parametrów, będących odzwierciedleniem stabilności materiału, jest zmiana jego twardości w funkcji dpa. Analizując dane zaprezentowane na rysunkach 50, 52 oraz 54 można zauważyć, że uzyskane zmiany parametrów mechanicznych zmierzonych w skali nano są złożone i niejednoznaczne. W przypadku stali ODS-SPS (rysunek 50) można zauważyć, że wzrost zawartości Cr prowadzi do spadku twardości. Oznacza to, że im większa liczba atomów Cr w materiale, tym mniejszy efekt kruchości radiacyjnej. W przypadku stali wyprodukowanych metodą HIP (rysunek 52), zależność ta nie jest tak jednoznaczna. Można zauważyć, że wzrost zawartości Cr do 12% powoduje większą zmianę twardości materiału. Dalsze wzbogacenie materiału w Cr do wartości 14% oraz 18% powoduje zmniejszenie wrażliwości materiału na efekty związane z umocnieniem radiacyjnym. Należy pamiętać, że prowadzone badania realizowane były na próbkach modyfikowanych w zakresie niskich energii, co związane jest z niewielką grubością zmodyfikowanej warstwy materiału. Z tego powodu, błąd pomiarowy towarzyszący tego typu badaniom może w znaczący sposób wpływać na zarejestrowane właściwości mechaniczne. Pomimo tych niepewności, przeprowadzone badania pozwalają przynajmniej w ograniczonym stopniu zrozumieć wpływ defektów radiacyjnych na właściwości mechaniczne stali ODS wytworzonych za pomocą dwóch różnych metod konsolidacji.

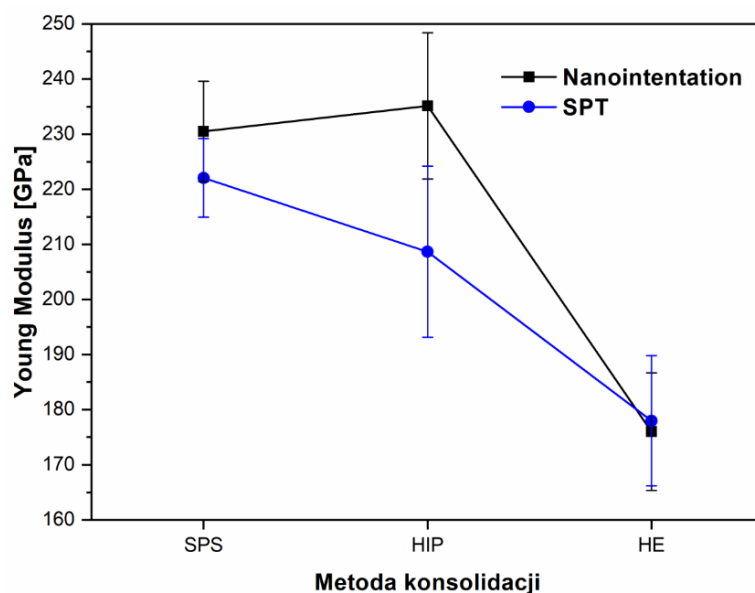
Przeprowadzona analiza jednocześnie wskazuje na silną zależność między odpornością radiacyjną stali ODS a procesem wytwarzania i historią technologiczną próbki. Materiał wytworzony za pomocą metody HE, w którym stal poddano wyżarzaniu w wysokiej temperaturze przez długi czas oraz późniejszej obróbce cieplno-plastycznej (na skutek czego doszło do anihilacji znacznej liczby defektów strukturalnych), wykazuje najwyższą wrażliwość na degradację radiacyjną. Ograniczenie procesów anihilacji defektów podczas konsolidacji poprzez skrócenie czasu działania wysokiej temperatury (w procesach HIP oraz SPS) znacząco podwyższyło odporność na procesy wywoływane implantacją jonową. Jednocześnie, materiały te cechowały się znaczną niejednorodnością w objętości próbki, co jest niekorzystnym zjawiskiem.

Kolejnym, zaobserwowanym podczas analizy wyników badań zjawiskiem, jest zbieżność rezultatów uzyskanych różnymi technikami badawczymi. Korelacja wyników oraz potwierdzenie tendencji zmian zarejestrowanych z zastosowaniem różnych - z punktu widzenia skali - metod badawczych jest niezwykle istotnym elementem badań. Badania mające na celu opis zachowania materiału o ograniczonej objętości – takim jak grubość warstwy zmodyfikowanej na skutek implantacji jonowej – niesie ze sobą ryzyko wyciągnięcia wniosków prawdziwych jedynie dla tego ograniczonego układu badawczego. Metoda nanoindentacji oraz inne badania pozwalające na analizę cienkich warstw skupiają się na pomiarze małej (w porównaniu do standardowej objętości próbek) liczby ziaren. W układzie składającym się z kilku lub kilkunastu tysięcy ziaren poddanych badaniom za pomocą metody nanoindentacji wszelkie błędy ułożenia, niedoskonałości przygotowania powierzchni oraz wady struktury wpływają w diametralnie większy sposób na rejestrowane wyniki w porównaniu do próbek o standardowej objętości. Doskonałym przykładem tego zjawiska jest opisany wcześniej efekt ISE (*Indentation Size Effect*). Charakteryzacja całego materiału na podstawie jedynie jego cienkiej warstwy jest zatem obarczona dużym ryzykiem wyciągnięcia wniosków nieprawdziwych dla całego materiału. Z tego powodu, konfrontacja wyników uzyskanych za pomocą metodą nanoindentacji z wynikami zarejestrowanymi metodami angażującymi znacznie większą objętość materiału jest niezwykle istotna z punktu widzenia prawidłowości wnioskowania. Korelacja rezultatów uzyskanych z zastosowaniem różnych – z punktu widzenia skali - metod badawczych stanowi swoiste potwierdzenie prawidłowości wniosków wyciągniętych na podstawie parametrów wyznaczonych w skali nano. Przeprowadzone pomiary mikroskopowe (jak mikrotwardość czy SPT) potwierdzają tendencje zarejestrowane

podczas badań nanoindentacji. Zgodność tych wyników zaprezentowano na rysunkach 62 oraz 63.



Rysunek 62. Twardość wyznaczona za pomocą metody nanoindentacji (NI) oraz mikrotwardości Vickersa (HV 0,1) wyznaczone dla stali (A) wytworzonych różnymi technikami konsolidacji oraz (B) dla stali o różnej zawartości Cr wytworzoną techniką SPS (dla porównania zamieszczono również wyniki uzyskane dla materiału ODS-HE)



Rysunek 63. Moduł Younga wyznaczony metodą nanoindentacji (NI) oraz Small Punch Test (SPT) w zależności od metody konsolidacji materiału

VII. Podsumowanie i wnioski

Cel niniejszej pracy uwzględniał dwa problemy: (i) ocenę wpływu zawartości Cr na właściwości mechaniczne stali ferrytycznej typu ODS oraz (ii) określenie wpływu metody konsolidacji proszku metali na właściwości funkcjonalne materiału. W obu przypadkach przeprowadzone testy miały na celu zbadanie zachowania materiału w symulowanym środowisku pracy reaktora jądrowego. Zostało to osiągnięte poprzez zmodyfikowanie próbek stali za pomocą implantacji jonowej. Proces ten jest szeroko stosowany w literaturze jako czynnik wywołujący degradację struktury materiału na skutek tworzenia się defektów radiacyjnych, które uznawane są za tożsame (lub bliskie) defektom tworzącym się w wyniku działania na materiał promieniowania neutronowego.

Realizując powyższe cele w pierwszym kroku wytworzono stale ODS o różnej zawartości Cr w zakresie 9-18% Cr, stosując metodę mechanicznej syntezy (MA) oraz dwie różne metody konsolidacji proszków: SPS oraz HIP. W celu określenia wpływu metody konsolidacji proszków na ich właściwości strukturalne i mechaniczne badaniom poddano stale o zawartości 12% Cr, wytworzone ww. metodami. Do badań w tym etapie włączono również próbkę stali ODS 12% Cr konsolidowaną techniką ekstruzji na gorącą (HE). Materiał ten został opracowany i wytworzony w ramach europejskiego projektu GETMAT.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury naukowej, jak i przeprowadzonych prób konsolidacji technikami HIP oraz SPS, wytypowano parametry procesów, które zagwarantowały uzyskanie materiałów o wysokiej gęstości – bliskiej gęstości teoretycznej stali. Przeprowadzone badania strukturalne za pomocą metody XRD potwierdziły prawidłowe stopowanie materiałów oraz wykazały przesunięcia refleksów charakterystycznych, których położenie jest zależne od ilości Cr w materiale. Zastosowanie mikroskopii skaningowej wraz z techniką EBSD pozwoliły opisać wielkość ziarna poszczególnych stopów oraz rozmieszczenie tlenków wzmacniających. Na podstawie uzyskanych obrazów nie stwierdzono miejsc preferencyjnego rozmieszczenia cząstek wzmacniających – ich obecność potwierdzono zarówno na granicach ziaren, jak i w ich wnętrzu. Przeprowadzone badania EBSD pokazały stosunkowo dużą przypadkowość orientacji ziaren materiałów ODS-HIP oraz ODS-SPS. Natomiast w materiale ODS-HE zanotowano silną anizotropię, co związane jest z kierunkiem ekstruzji materiału. Analiza wielkości nanocząstek

za pomocą metody TEM ujawniła zróżnicowanie wielkości i rozmieszczenia cząstek względem ziaren. W przypadku stali o zawartości 9% i 12% Cr stwierdzono jednorodny rozkład cząstek wzmacniających o wielkości do 100nm. W przypadku stali o zawartości powyżej 12% Cr stwierdzono bimodalny rozkład wielkości cząstek wzmacniających. Wielkość i rozmieszczenie mniejszych cząstek (tj. do 20-30nm) jest zależna od techniki konsolidacji stali. W przypadku stali ODS-HIP mniejsze cząstki zarejestrowano zarówno w objętości ziarna, jak i przy jego granicach, podczas gdy w przypadku stali ODS-SPS zaobserwowano obecność większych cząstek w obszarach przygranicznych. Na podstawie literatury stwierdzono, że najprawdopodobniej są to wydzielenia węglików chromu, zaś ich morfologia i rozmieszczenie jest skorelowane z czasem konsolidacji, który ogranicza możliwości dyfuzji atomów Cr i wzrostu cząstek węglkowych.

Właściwości mechaniczne określono stosując metodę nanoindentacji, mikrotwardości oraz SPT. Stwierdzono, że najwyższą twardością charakteryzuje się stal z 12% Cr, która jednocześnie zachowuje zadowalającą plastyczność oraz wysoką wytrzymałość podczas prób SPT. Analizując natomiast wpływ techniki konsolidacji, można zauważyć, że stale wytworzone technikami SPS oraz HIP wykazują bardzo podobne właściwości, podczas gdy stal po procesie HE cechuje się znacznie niższymi parametrami mechanicznymi.

Odporność radiacyjną wytworzonych próbek oceniono poprzez wywołanie zmian strukturalnych (defektów radiacyjnych) w materiale za pomocą implantacji jonowej. Do tego celu zastosowano jony Ar^+ o energii 160keV. Stal ODS-HE poddano dodatkowo implantacji dwuskładnikowej jonami He^+/Fe^+ . W każdym przypadku – niezależnie od składu chemicznego oraz techniki konsolidacji – zaobserwowano zjawiska związane z umocnieniem radiacyjnym, które zaobserwować można poprzez wzrost twardości materiału oraz spadek jego plastyczności. W przypadku implantacji dwuskładnikowej, potwierdzono niski wpływ helu na tworzenie defektów strukturalnych. Zauważono natomiast, że w połączeniu z implantacją cięższymi jonami (Fe^+), defekty powstałe w wyniku implantacji jonami He^+ wywierają zdecydowanie większy wpływ na właściwości mechaniczne niż w przypadku jednoskładnikowej implantacji. Stwierdzono, że pomimo marginalnego efektu na degradację struktury, hel ma duże znaczenie w stabilizacji powstałych defektów radiacyjnych (najprawdopodobniej dyslokacji i defektów punktowych). Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników zauważono, że intensywność zmian parametrów mechanicznych jest zależna przede wszystkim od techniki konsolidacji i historii technologicznej badanego materiału.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że najbardziej optymalną z punktu widzenia wybranych właściwości mechanicznych zawartością Cr jest 12%. Jest to ilość, która poprzez rozpuszczenie w strukturze krystalograficznej Fe wywołuje efekt umocnienia roztworowego. Większa ilość atomów Cr rozpuszczonych w sieci Fe prowadzi do wywołania efektów związanych z lokalną frustracją magnetyczną oraz wydzieleniami węglików chromu. Ich obecność w strukturze ma pozytywny wpływ tylko w przypadku, gdy procesy technologiczne pozwalają na ich ujednorodnienie w całej objętości materiału. Ograniczenie czasu konsolidacji prowadzi do negatywnego w skutkach bimodalnego rozkładu wielkości węglików. Należy jednak podkreślić, że fundamentalnym celem obecności Cr w stalach ODS jest zapewnienie odporności korozyjnej, która nie była oceniana w ramach niniejszej pracy. Efekt umocnienia należy traktować jako dodatkowy i poboczny, dlatego decyzja związana ze stopniem stopowania Cr materiału powinna być kompromisem pomiędzy pożądaną odpornością korozyjną a oczekiwanymi parametrami mechanicznymi.

Analizując wpływ konsolidacji na właściwości stali ODS można wywnioskować, że głównym czynnikiem determinującym parametry materiału jest czas jego wytrzymania w wysokiej temperaturze podczas procesów produkcyjnych oraz następująca po nich obróbka technologiczna. Przeprowadzone badania wykazały, że materiał poddany długim procesom cieplnym, w których w wysokiej temperaturze doszło do częściowej anihilacji defektów strukturalnych i relaksacji naprężeń, charakteryzowały się zdecydowanie niższymi parametrami mechanicznymi. Jednocześnie, procesy te zapewniały uzyskanie jednorodności strukturalnej, co objawiało się m.in. w znacznie niższych rozrzutach rejestrowanych wyników, jak i jednoznacznymi tendencjami zmian właściwości mechanicznych po implantacji jonowej. Należy podkreślić, że relaksacja struktury oraz anihilacja części defektów zasadniczo obniża odporność radiacyjną stali ODS, dlatego materiał po procesie ekstruzji na gorąco charakteryzuje się najwyższą wrażliwością na działanie promieniowania jonizującego. Jest to związane przede wszystkim ze skutecznym ograniczaniem miejsc, które podczas defektowania radiacyjnego działają jak studnia dla powstających defektów. Efektem tego procesu jest bardzo szybka saturacja generowanych defektów (np. dyslokacji) i szybsza odpowiedź materiału na promieniowanie w postaci znacznie wyższej zmiany twardości w porównaniu do materiałów niepoddanych długotrwałej obróbce termicznej. Z tego powodu, stal ODS-HE po długotrwałym procesie wyciskania oraz poddaniu jej szerokiej, wysokotemperaturowej obróbce cieplno-plastycznej wykazuje najwyższą podatność na efekty związane z oddziaływaniem

z wiązką promieniowania. Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, materiał o pośredniej odporności radiacyjnej jest stal ODS-HIP, w której proces konsolidacji uwzględniał czas wytrzymania w wysokiej temperaturze na poziomie 2h. Najbardziej odporną na degradację radiacyjną stalą okazała się stal ODS-SPS, która poddana była wysokiej temperaturze jedynie przez około 10min, co skutecznie ograniczyło procesy związane z dyfuzją defektów, ich redystrybucją i anihilacją. Zwiększona gęstość defektów strukturalnych w postaci dyslokacji, wakansów, granic ziaren, jak i sub-ziaren zapewnia jednocześnie dużą gęstość miejsc-studni dla powstających defektów radiacyjnych. Należy podkreślić, że stale ODS-HIP oraz ODS-SPS, niepoddane żadnej obróbce technologicznej pod procesie spiekania, charakteryzowały się stosunkowo wysoką niejednorodnością parametrów mechanicznych.

W świetle wykonanych badań, otrzymanych wyników i wykonanej analizy oraz w oparciu o dane literaturowe potwierdzono prawdziwość hipotezy badawczej mówiącej, że na parametry mechaniczne, jak i odporność radiacyjną ferrytycznej stali typu ODS mają wpływ zarówno poziom stopowania Cr, jak i technika konsolidacji proszku metali. Biorąc pod uwagę przedstawione wnioski, projektowanie tego typu materiału musi się przede wszystkim opierać na przewidywanym środowisku eksploatacyjnym. Uwarunkowania pracy materiału pozwalają zdefiniować krytyczne - z punktu widzenia bezpieczeństwa i niezawodności - parametry funkcjonalne materiału, co umożliwia odpowiedni dobór zarówno składu chemicznego materiału (z punktu widzenia zawartości Cr), jak i optymalnego procesu wytwórczego.

VIII. Perspektywy dalszej pracy

Niniejsza praca miała na celu przeprowadzenie szerokiej charakterystyki strukturalno-mechanicznej kilku stali różniących się zawartością Cr i wytworzonych różnymi technikami konsolidacji proszków. Wszystkie wytworzone i poddane badaniom materiały zostały wzmocnione tlenkiem itru (Y_2O_3), który jest powszechnie stosowany do wytwarzania stali typu ODS. Nie jest to jednak jedyny tlenek wzmacniający, który może efektywnie stabilizować strukturę stali, zapewniając jej wysokie parametry mechaniczne w trudnym środowisku pracy. W związku z tym kontynuacja prowadzonych badań uwzględnia wypracowaną ścieżkę technologiczną, która jest realizowana w ramach projektu PRELUDIUM 18 pt. „*Wpływ rodzaju tlenku wzmacniającego na właściwości strukturalne i mechaniczne stali typu ODS*”. W aktualnie prowadzonych pracach wytworzono próbki materiału ODS, które zostały wzmocnione tlenkami typu ZrO_2 oraz Al_2O_3 , które również zachowują stabilność w wysokiej temperaturze. Z tego powodu, podejrzewa się, że związki te równie skutecznie mogą stabilizować strukturę stali, pozwalając na zachowanie wysokich parametrów mechanicznych w szerokim zakresie temperaturowym. Przeprowadzone obliczenia termodynamiczne wykazały, że związki te również mogą tworzyć tlenki kompleksowe z obecnym w stali Ti, Cr oraz Fe [171]. Wyniki te sugerują, że zastosowanie tlenku glinu lub cyrkonu również może zapewnić wysoką stabilność stali typu ODS. Pomimo szeregu prac teoretycznych i powszechnej dostępności opisanych tlenków metali, opisana teoria nigdy nie została sprawdzona w praktyce. Opierając się na uzyskanych danych literaturowych i stosując wcześniej opisaną ścieżkę technologiczną, wytworzono próbki stali 12% Cr ODS wzmocnianych tlenkami Al_2O_3 oraz ZrO_2 . Do konsolidacji wykorzystana została technika SPS. Realizowane badania uwzględniają wykonanie testów na próbkach poddanych obróbce cieplnej po procesie konsolidacji w celu uzyskania większej jednorodności struktury i właściwości fizykochemicznych. Wytworzone próbki materiałów są charakteryzowane w analogiczny sposób, implementując techniki opisujące strukturę oraz wybrane parametry mechaniczne. Dodatkowo, przeprowadzone zostaną badania odporności radiacyjnej poprzez poddanie próbek wyprodukowanych stali promieniowaniu jonizującemu w temperaturze pokojowej.

Zaplanowany program badawczy pozwoli odpowiedzieć na szereg pytań:

1. W jaki sposób tlenki trudno topliwe typu Al_2O_3 oraz ZrO_2 oddziałują z osnową Fe-Cr podczas procesów wytwarzania?;

2. Czy tworzą się tlenki kompleksowe typu Al-Fe-O, Al-Ti-O, Zr-Fe-O lub Zr-Ti-O lub inne? Jeśli tak, to jaka jest ich postać?;
3. W jaki sposób rodzaj tlenku (Y_2O_3 , Al_2O_3 oraz ZrO_2) wpływa na strukturę i wybrane właściwości mechaniczne stali ODS?;
4. W jaki sposób rodzaj tlenku wzmacniającego wpływa na odporność radiacyjną wytworzonych stali ODS?

Przedstawiony plan badań opiera się o ww. zagadnienia, które w literaturze naukowej są opisane w sposób bardzo ograniczony. Rezultaty opisanych prac pozwolą zatem na lepsze zrozumienia procesów zachodzących podczas wytwarzania oraz eksploatacji stali typu ODS, w szczególności skupiając się na oddziaływaniu pomiędzy tlenkiem wzmacniającym a stopową osnową. Procesy te, pomimo silnie lokalnego zasięgu uwzględniającego jedynie interfejs pomiędzy tlenkiem a osnową, są fundamentalnym czynnikiem determinującym globalne właściwości materiału, takie jak parametry mechaniczne, właściwości korozyjne czy odporność radiacyjną. Z tego powodu, ich poznanie oraz pełne zrozumienie, jest kluczowe z punktu widzenia projektowania materiału do konkretnego, założonego zastosowania.

Literatura

- [1] Emisje gazów cieplarnianych w Unii Europejskiej - Parlament Europejski, (2018). <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20180301STO98928/infografika-emisje-gazow-cieplarnianych-w-unii-europejskiej> (accessed December 3, 2020).
- [2] IAEA Annual Report for 2018 | IAEA, (n.d.). <https://www.iaea.org/opic/annual-report-2018> (accessed May 15, 2020).
- [3] Nuclear Power in a Clean Energy System – Analysis - IEA, (n.d.). <https://www.iea.org/reports/nuclear-power-in-a-clean-energy-system> (accessed May 15, 2020).
- [4] International Atomic Energy Agency, Nuclear Power Reactors in the World, 2020th ed., INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2020.
- [5] S.J. Zinkle, J.T. Busby, Structural materials for fission & fusion energy, *Materials Today*. 12 (2009) 12–19. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70294-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70294-9).
- [6] L. Stratil, F. Siska, H. Hadraba, D. Bartkova, S. Fintova, V. Puchy, Fracture behavior of the ODS steels prepared by internal oxidation, *Fusion Engineering and Design*. 124 (2017) 1108–1111. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.03.008>.
- [7] G.S. Was, *Fundamentals of radiation materials science: Metals and alloys*, Springer New York, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6>.
- [8] X.M. Bai, A.F. Voter, R.G. Hoagland, M. Nastasi, B.P. Uberuaga, Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission, *Science* (1979). 327 (2010) 1631–1634. <https://doi.org/10.1126/science.1183723>.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, Wiley & Sons, New York, NY. (2004).
- [10] G.H. Kinchin, R.S. Pease, The displacement of atoms in solids, *Reports on Progress in Physics*. 18 (1955) 1–51.
- [11] C. Leroy, P.G. Rancoita, *Principles of radiation interaction in matter and detection*, 2nd Edition, World Scientific Publishing Co., 2009. <https://doi.org/10.1142/6872>.
- [12] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, *Nuclear Engineering and Design*. 33 (1975) 50–54. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(75\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0029-5493(75)90035-7).
- [13] M.T. Robinson, O.S. Oen, On the use of thresholds in damage energy calculations, *Journal of Nuclear Materials*. 110 (1982) 147–149. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90139-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90139-8).

- [14] L.R. Greenwood, Neutron interactions and atomic recoil spectra, *Journal of Nuclear Materials*. 216 (1994) 29–44. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90004-3).
- [15] M. Głowacka, *Metaloznawstwo*, 3rd ed., Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1996.
- [16] L. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo.pdf*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2002.
- [17] G.J. Dienes, A.C. Damask, Radiation enhanced diffusion in solids, *Journal of Applied Physics*. 29 (1958) 1713–1721. <https://doi.org/10.1063/1.1723032>.
- [18] Kai Nordlund, A.E. Sand, F. Granberg, S.J. Zinkle, R. Stoller, R.S. Averback, T. Suzudo, L. Malerba, F. Banhart, W.J. Weber, F. Willaime, S. Dudarev, D. Simeone, Primary Radiation Damage in Materials. Review of Current Understanding and Proposed New Standard Displacement Damage Model to Incorporate in Cascade Defect Production Efficiency and Mixing Effects, *Nuclear Science NEA/NSC/DOC(2015)9*. (2015) 87.
- [19] J.E. Pawel, A.F. Rowcliffe, D.J. Alexander, M.L. Grossbeck, K. Shiba, Effects of low temperature neutron irradiation on deformation behavior of austenitic stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*. 233–237 (1996) 202–206. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00218-8).
- [20] A.F. Rowcliffe, J.P. Robertson, R.L. Klueh, K. Shiba, D.J. Alexander, M.L. Grossbeck, S. Jitsukawa, Fracture toughness and tensile behavior of ferritic-martensitic steels irradiated at low temperatures, *Journal of Nuclear Materials*. 258–263 (1998) 1275–1279. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00163-9).
- [21] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Materialia*. 61 (2013) 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [22] K. Farrell, T.S. Byun, N. Hashimoto, Deformation mode maps for tensile deformation of neutron-irradiated structural alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 335 (2004) 471–486. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.08.006>.
- [23] M.D. McMurtrey, B. Cui, I. Robertson, D. Farkas, G.S. Was, Mechanism of dislocation channel-induced irradiation assisted stress corrosion crack initiation in austenitic stainless steel, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 19 (2015) 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2015.04.001>.
- [24] Z. Jiao, G.S. Was, Impact of localized deformation on IASCC in austenitic stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*. 408 (2011) 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.087>.

- [25] B. van der Schaaf, C. Petersen, Y. De Carlan, J.W. Rensman, E. Gaganidze, X. Averty, High dose, up to 80 dpa, mechanical properties of Eurofer 97, *Journal of Nuclear Materials*. 386–388 (2009) 236–240. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.329>.
- [26] G.S. Was, Radiation-Induced Segregation, in: *Fundamentals of Radiation Materials Science*, Springer New York, 2017: pp. 255–299. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6_6.
- [27] H. Schroeder, High Temperature Embrittlement of Metals By Helium., *Radiat Eff.* 78 (1983) 297–314. <https://doi.org/10.1080/00337578308207379>.
- [28] B.H. Sencer, S.A. Maloy, M.L. Hamilton, F.A. Garner, Microstructural evolution of both as-irradiated and subsequently deformed microstructures of 316 L stainless steel irradiated at 30–160 °c at LANSCE, *Journal of Nuclear Materials*. 345 (2005) 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.05.005>.
- [29] G.R. Odette, On mechanisms controlling swelling in ferritic and martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 155–157 (1988) 921–927. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90442-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90442-4).
- [30] M.P. Surh, J.B. Sturgeon, W.G. Wolfer, Void nucleation, growth, and coalescence in irradiated metals, *Journal of Nuclear Materials*. 378 (2008) 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.05.009>.
- [31] W. Wu, G. Ran, Y. Li, S. Cong, C. Ye, R. Zhang, Y. Sun, Early corrosion behaviour of irradiated FeCrAl alloy in a simulated pressurized water reactor environment, *Corrosion Science*. 174 (2020) 108824. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108824>.
- [32] S. Perrin, L. Marchetti, C. Duhamel, M. Sennour, F. Jomard, Influence of irradiation on the oxide film formed on 316 L stainless steel in PWR primary water, in: *Oxidation of Metals*, 2013: pp. 623–633. <https://doi.org/10.1007/s11085-013-9401-3>.
- [33] B.N. Popov, *Corrosion Engineering*, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00009-4>.
- [34] Y. Chen, O.K. Chopra, E.E. Gruber, W.J. Shack, Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in, Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission, Argonne, 2010.
- [35] A.J. Jacobs, G.P. Wozadlo, Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking as a Factor in Nuclear Power Plant Aging, *Journal of Materials Engineering*. 9 (1988) 345–351.
- [36] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, *Journal of Nuclear Materials*. 385 (2009) 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.026>.

- [37] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth, Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels, *Annual Review of Materials Research*. 38 (2008) 471–503. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130315>.
- [38] A. de Bremaecker, Past research and fabrication conducted at SCK•CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins, in: *Journal of Nuclear Materials*, 2012: pp. 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.060>.
- [39] S. Seils, A. Kauffmann, F. Hinrichs, D. Schliephake, T. Boll, M. Heilmaier, Temperature dependent strengthening contributions in austenitic and ferritic ODS steels, *Materials Science and Engineering A*. 786 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139452>.
- [40] R.L. Klueh, A.T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, *Journal of Nuclear Materials*. 371 (2007) 37–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.005>.
- [41] D. Dulieu, K.W. Tupholme, G.J. Butterworth, Development of low-activation martensitic stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*. 141–143 (1986) 1097–1101. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90148-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90148-0).
- [42] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, I. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Editio, ASM International, 1990.
- [43] E. Klar, P.K. Samal, *Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties*, First, ASM International Materilas Park, Ohio, 2007.
- [44] J. Breyer, J. Diez, V. Leroy, L. Habraken, J. Huet, Ferritic Stainless Alloys Containing Titanium and Molybdenum as Major Alloying Additions, *Metallurgical Reportc CRM*. 36 (1973) 68–75.
- [45] G. Verdijck, *De invloed van interstitiele elementen op de stabiliteit van de chi-phase in dispersie-verstevigd ferrietisch staal*, KULeuven, 1976.
- [46] J.J. Huet, Possible fast-reactor canning material strengthened and stabilized by dispersion, *Powder Metallurgy*. 10 (1967) 208–215. <https://doi.org/10.1179/pom.1967.10.20.010>.
- [47] J.J. Huet, V. Leroy, Dispersion-strengthened ferritic steels as fast-reactor structural materials, *Nuclear Technology*. 24 (1974) 216–224. <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=6171166> (accessed July 3, 2020).
- [48] M. Jurczyk, *Nanomateriały: wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2001.
- [49] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*. 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).

- [50] J. Ribis, Y. De Carlan, Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials, *Acta Materialia*. 60 (2012) 238–252. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.09.042>.
- [51] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel, *Acta Materialia*. 57 (2009) 5571–5581. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.054>.
- [52] J. Shen, Y. Li, F. Li, H. Yang, Z. Zhao, S. Kano, Y. Matsukawa, Y. Satoh, H. Abe, Microstructural characterization and strengthening mechanisms of a 12Cr-ODS steel, *Materials Science and Engineering A*. 673 (2016) 624–632. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.030>.
- [53] 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, *Journal of Nuclear Materials*. 386–388 (2009) 533–536. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.169>.
- [54] P. Unifantowicz, T. Płociński, C.A. Williams, R. Schäublin, N. Baluc, Structure of complex oxide nanoparticles in a Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y 2O₃ ODS RAF steel, *Journal of Nuclear Materials*. 442 (2013) 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.048>.
- [55] C. Lu, Z. Lu, R. Xie, C. Liu, L. Wang, Microstructure of a 14Cr-ODS ferritic steel before and after helium ion implantation, *Journal of Nuclear Materials*. 455 (2014) 366–370. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.065>.
- [56] Y. Li, J. Shen, F. Li, H. Yang, S. Kano, Y. Matsukawa, Y. Satoh, H. Fu, H. Abe, T. Muroga, Effects of fabrication processing on the microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthening steels, *Materials Science and Engineering A*. 654 (2016) 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.032>.
- [57] R.L. Klueh, Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors, *International Materials Reviews*. 50 (2005) 287–310. <https://doi.org/10.1179/174328005X41140>.
- [58] F. Siska, L. Stratil, H. Hadraba, S. Fintova, I. Kubena, V. Hornik, R. Husak, D. Bartkova, T. Zalezak, Strengthening mechanisms of different oxide particles in 9Cr ODS steel at high temperatures, *Materials Science and Engineering A*. 732 (2018) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.109>.

- [59] J.W. Wyrzykowski, E. Pleszakow, J. Sieniawski, *Odkształcanie i pękanie metali*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 1999.
- [60] J.H. Schröder, E. Arzt, Weak beam studies of dislocation/dispersoid interaction in an ods superalloy, *Scripta Metallurgica*. 19 (1985) 1129–1134. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(85\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(85)90022-5).
- [61] R. Rahmanifard, H. Farhangi, A.J. Novinrooz, Optimization of mechanical alloying parameters in 12YWT ferritic steel nanocomposite, *Materials Science and Engineering A*. 527 (2010) 6853–6857. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.048>.
- [62] J.H. Kim, T.S. Byun, D.T. Hoelzer, S.W. Kim, B.H. Lee, Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part I- Mechanical and microstructural observations, *Materials Science and Engineering A*. 559 (2013) 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.042>.
- [63] E.O. Hall, *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*, IOP Publishing, 1951.
- [64] Y. Tang, E.M. Bringa, M.A. Meyers, Inverse Hall-Petch relationship in nanocrystalline tantalum, *Materials Science and Engineering A*. 580 (2013) 414–426. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.024>.
- [65] D.J. Fisher, *The Inverse Hall-Petch Problem*, Materials Research Forum LLC, 2019. <https://doi.org/10.21741/9781644900352>.
- [66] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandim, A.F. Padilha, D. Raabe, High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic-martensitic oxide dispersion strengthened-steels, *Journal of Nuclear Materials*. 385 (2009) 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.029>.
- [67] G.S. Was, Emulating Neutron Irradiation Effects with Ions, in: *Fundamentals of Radiation Materials Science*, Springer New York, 2017: pp. 631–665. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6_11.
- [68] A.D. Whapham, M.J. Makin, The hardening of lithium fluoride by electron irradiation, *Philosophical Magazine*. 5 (1960) 237–250. <https://doi.org/10.1080/14786436008235839>.
- [69] N. V. Luzginova, H.S. Nolles, P. Ten Pierick, T. Bakker, R.K. Mutnuru, M. Jong, D.T. Blagoeva, Irradiation response of ODS Eurofer97 steel, *Journal of Nuclear Materials*. 428 (2012) 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.030>.

- [70] R. Schäublin, A. Ramar, N. Baluc, V. de Castro, M.A. Monge, T. Leguey, N. Schmid, C. Bonjour, Microstructural development under irradiation in European ODS ferritic/martensitic steels, *Journal of Nuclear Materials*. 351 (2006) 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.005>.
- [71] J. Brodrick, D.J. Hepburn, G.J. Ackland, Mechanism for radiation damage resistance in yttrium oxide dispersion strengthened steels, *Journal of Nuclear Materials*. 445 (2014) 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.045>.
- [72] G. Ackland, Controlling radiation damage, *Science* (1979). 327 (2010) 1587–1588. <https://doi.org/10.1126/science.1188088>.
- [73] C. Heintze, F. Bergner, M. Hernández-Mayoral, R. Kögler, G. Müller, A. Ulbricht, Irradiation hardening of Fe-9Cr-based alloys and ODS Eurofer: Effect of helium implantation and iron-ion irradiation at 300 °C including sequence effects, *Journal of Nuclear Materials*. 470 (2016) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.041>.
- [74] J. Ribis, Structural and chemical matrix evolution following neutron irradiation in a MA957 oxide dispersion strengthened material, *Journal of Nuclear Materials*. 434 (2013) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.11.038>.
- [75] D.S. Gelles, Microstructural examination of commercial ferritic alloys at 200 dpa, *Journal of Nuclear Materials*. 233–237 (1996) 293–298. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00222-X).
- [76] M.B. Toloczko, F.A. Garner, S.A. Maloy, Irradiation creep and density changes observed in MA957 pressurized tubes irradiated to doses of 40–110 dpa at 400–750 °C in FFTF, in: *Journal of Nuclear Materials*, North-Holland, 2012: pp. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.04.005>.
- [77] M.B. Toloczko, F.A. Garner, V.N. Voyevodin, V. v. Bryk, O. v. Borodin, V. v. Mel'Nychenko, A.S. Kalchenko, Ion-induced swelling of ODS ferritic alloy MA957 tubing to 500 dpa, *Journal of Nuclear Materials*. 453 (2014) 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.011>.
- [78] I.S. Kim, J.D. Hunn, N. Hashimoto, D.L. Larson, P.J. Maziasz, K. Miyahara, E.H. Lee, Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe⁺ ion irradiation with simultaneous helium injection, *Journal of Nuclear Materials*. 280 (2000) 264–274. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00066-0).
- [79] J. Ohta, T. Ohmura, K. Kako, M. Tokiwai, T. Suzuki, Hardness of 12Cr–8Mo ferritic steels irradiated by Ni ions, *Journal of Nuclear Materials*. 225 (1995) 187–191. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00016-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00016-X).

- [80] Z. Jiao, N. Ham, G.S. Was, Microstructure of helium-implanted and proton-irradiated T91 ferritic/martensitic steel, *Journal of Nuclear Materials*. 367-370 A (2007) 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.118>.
- [81] G.S. Was, J.T. Busby, T.R. Alllen, J. Gan, Assessment of materials for accelerator applications using proton irradiation, in: *International Meeting on Nuclear Applications of Accelerator Technology: Accelerator Application in a Nuclear Renaissance*, 2003: pp. 864–873.
- [82] E.H. Lee, J.D. Hunn, G.R. Rao, R.L. Klueh, L.K. Mansur, Triple ion beam studies of radiation damage in 9Cr-2WVTa ferritic/martensitic steel for a high power spallation neutron source, *Journal of Nuclear Materials*. 271–272 (1999) 385–390. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00722-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00722-3).
- [83] L.K. Mansur, Mechanisms and kinetics of radiation effects in metals and alloys, in: G.R. Freeman (Ed.), *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, 1st ed., Wiley, 1987: p. 873.
- [84] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, B. Jouffrey, Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels, *Journal of Nuclear Materials*. 335 (2004) 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.018>.
- [85] M.L. Lescoat, J. Ribis, Y. Chen, E.A. Marquis, E. Bordas, P. Trocellier, Y. Serruys, A. Gentils, O. Kaïtasov, Y. De Carlan, A. Legris, Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose, *Acta Materialia*. 78 (2014) 328–340. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.060>.
- [86] W. Gale, T. Totemeier, *Smithells metals reference book*, (2003).
- [87] I. Monnet, T. Van Den Berghe, P. Dubuisson, A comparison between different oxide dispersion strengthened ferritic steel ongoing in situ oxide dissolution in High Voltage Electron Microscope, *Journal of Nuclear Materials*. 424 (2012) 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.011>.
- [88] S. Pasebani, I. Charit, J. Burns, S. Alsagabi, D.P. Butt, J.I. Cole, L.M. Price, L. Shao, Microstructural stability of a self-ion irradiated lanthana-bearing nanostructured ferritic steel, *Journal of Nuclear Materials*. 462 (2015) 191–204. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.040>.
- [89] J.P. Wharry, M.J. Swenson, K.H. Yano, A review of the irradiation evolution of dispersed oxide nanoparticles in the b.c.c. Fe-Cr system: Current understanding and future directions, *Journal of Nuclear Materials*. 486 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.009>.

- [90] M.L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaïtasov, Y. De Carlan, A. Legris, In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation, in: *Journal of Nuclear Materials*, North-Holland, 2012: pp. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.009>.
- [91] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki, Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature, *Journal of Nuclear Materials*. 367-370 A (2007) 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.145>.
- [92] T. Chen, J.G. Gigax, L. Price, D. Chen, S. Ukai, E. Aydogan, S.A. Maloy, F.A. Garner, L. Shao, Temperature dependent dispersoid stability in ion-irradiated ferritic-martensitic dual-phase oxide-dispersion-strengthened alloy: Coherent interfaces vs. incoherent interfaces, *Acta Materialia*. 116 (2016) 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.042>.
- [93] S. V. Rogozhkin, A.A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi, A.A. Nikitin, N.A. Iskandarov, P. Vladimirov, R. Lindau, A. Möslang, Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel, *Journal of Nuclear Materials*. 409 (2011) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.021>.
- [94] 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, *Journal of Materials Research*. 30 (2015) 2210–2221. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.183>.
- [95] 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, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 374 (2016) 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.089>.
- [96] Y. Yu, S. Shironita, K. Souma, M. Umeda, Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution, *Heliyon*. 4 (2018) e00958. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00958>.
- [97] H.S. Cho, A. Kimura, S. Ukai, M. Fujiwara, Corrosion properties of oxide dispersion strengthened steels in super-critical water environment, *Journal of Nuclear Materials*. 329–333 (2004) 387–391. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.040>.

- [98] M. De Lyon, X. Boulnat, A. Deschamps, M. Perez, FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : process, microstructure, precipitation, properties., (2014).
- [99] P. Dubuisson, Y. De Carlan, V. Garat, M. Blat, ODS Ferritic/martensitic alloys for Sodium Fast Reactor fuel pin cladding, in: Journal of Nuclear Materials, North-Holland, 2012: pp. 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.037>.
- [100] W. Sang, P. Dou, A. Kimura, Early-stage thermal ageing behavior of 12Cr, 12Cr–7Al and 18Cr–9Al ODS steels, Journal of Nuclear Materials. 535 (2020) 152164. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152164>.
- [101] J.S. Lee, C.H. Jang, I.S. Kim, A. Kimura, Embrittlement and hardening during thermal aging of high Cr oxide dispersion strengthened alloys, Journal of Nuclear Materials. 367–370 A (2007) 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.007>.
- [102] A.L. Rouffié, J. Crépin, M. Sennour, B. Tanguy, A. Pineau, D. Hamon, P. Wident, S. Vincent, V. Garat, B. Fournier, Effect of the thermal ageing on the tensile and impact properties of a 18%Cr ODS ferritic steel, Journal of Nuclear Materials. 445 (2014) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.030>.
- [103] W. Han, K. Yabuuchi, A. Kimura, S. Ukai, N. Oono, T. Kaito, T. Torimaru, S. Hayashi, Effect of Cr/Al contents on the 475°C age-hardening in oxide dispersion strengthened ferritic steels, Nuclear Materials and Energy. 9 (2016) 610–615. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.05.015>.
- [104] C. Capdevila, M.K. Miller, K.F. Russell, J. Chao, J.L. González-Carrasco, Phase separation in PM 2000TM Fe-base ODS alloy: Experimental study at the atomic level, Materials Science and Engineering A. 490 (2008) 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.029>.
- [105] S. Kobayashi, T. Takasugi, Mapping of 475 °c embrittlement in ferritic Fe-Cr-Al alloys, Scripta Materialia. 63 (2010) 1104–1107. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.015>.
- [106] P. Dou, Y. Zhang, Y. Fang, Q. Ye, A. Kimura, S. Ukai, EFTEM Study on the Effect of Al Content on the Phase Separation Behavior in 18 Cr-ODS Steels, Material Sciences. 08 (2018) 917–927. <https://doi.org/10.12677/ms.2018.89107>.
- [107] T. Gräning, M. Rieth, J. Hoffmann, A. Möslang, Production, microstructure and mechanical properties of two different austenitic ODS steels, Journal of Nuclear Materials. 487 (2017) 348–361. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.02.034>.

- [108] A.J. Brooks, Z. Yao, M.R. Daymond, H. Yu, M.A. Kirk, Z. Zhou, G. Zhang, Quasi in-situ energy dispersive X-ray spectroscopy observation of matrix and solute interactions on Y-Ti-O oxide particles in an austenitic stainless steel under 1 MeV Kr²⁺ high temperature irradiation, *Acta Materialia*. 141 (2017) 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.047>.
- [109] A. Mori, H. Mamiya, M. Ohnuma, J. Ilavsky, K. Ohishi, J. Woźniak, A. Olszyna, N. Watanabe, J. Suzuki, H. Kitazawa, M. Lewandowska, Manufacturing and characterization of Ni-free N-containing ODS austenitic alloy, *Journal of Nuclear Materials*. 501 (2018) 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.025>.
- [110] M. Frelek-Kozak, L. Kurpaska, E. Wyszowska, J. Jagielski, I. Jozwik, M. Chmielewski, Evaluation of consolidation method on mechanical and structural properties of ODS RAF steel, *Applied Surface Science*. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.163>.
- [111] I. Börner, J. Eckert, Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders, *Materials Science and Engineering A*. 226–228 (1997) 541–545. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)80063-9](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)80063-9).
- [112] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Mechanical alloying of brittle materials, *Metallurgical Transactions A*. 19 (1988) 2867–2874. <https://doi.org/10.1007/BF02647712>.
- [113] C.C. Koch, The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review, *Nanostructured Materials*. 2 (1993) 109–129. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90016-5).
- [114] D.L. Zhang, T.B. Massalski, M.R. Paruchuri, Formation of metastable and equilibrium phases during mechanical alloying of Al and Mg powders, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 25 (1994) 73–79. <https://doi.org/10.1007/BF02646676>.
- [115] A. Tonejc, A.M. Tonejc, D. Bagović, C. Kosanović, Comparison of the transformation sequence from γ -AlOOH (boehmite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by heating and by ball milling, *Materials Science and Engineering A*. 181–182 (1994) 1227–1231. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90836-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90836-2).
- [116] Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzumi, K. Yoshioka, Nitriding of Transition Metal Powders by Ball Milling in Nitrogen Gas, *Materials Transactions, JIM*. 34 (1993) 1212–1216. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.1212>.

- [117] A. Calka, J.S. Williams, Synthesis of Nitrides by Mechanical Alloying, *Materials Science Forum*. 88–90 (1992) 787–794. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.787>.
- [118] J. Li, S. Wu, P. Ma, Y. Yang, E. Wu, L. Xiong, S. Liu, Microstructure evolution and mechanical properties of ODS FeCrAl alloys fabricated by an internal oxidation process, *Materials Science and Engineering A*. 757 (2019) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.088>.
- [119] H.-D.D. Steffens, J. Lebk u chner-Neugebauer, B. Wielage, Hot Isostatic Pressing. *Hei Pressen, Materwiss Werksttech*. 21 (1990) 28–31.
- [120] H.V. Atkinson, B.A. Rickinson, *Hot Isostatic Processing*, 1st ed., Springer Netherlands, 1991.
- [121] H. v. Atkinson, S. Davies, Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 31 (2000) 2981–3000. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2>.
- [122] E. Arzt, M.F. Ashby, K.E. Easterling, Practical applications of hotisostatic Pressing diagrams: Four case studies, *Metallurgical Transactions A*. 14 (1983) 211–221. <https://doi.org/10.1007/BF02651618>.
- [123] N.L. Loh, K.Y. Sia, An overview of hot isostatic pressing, *Journal of Materials Processing Tech*. 30 (1992) 45–65. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(92\)90038-T](https://doi.org/10.1016/0924-0136(92)90038-T).
- [124] Z.Y. Hu, Z.H. Zhang, X.W. Cheng, F.C. Wang, Y.F. Zhang, S.L. Li, A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications, *Materials and Design*. 191 (2020) 108662. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>.
- [125] F. Lemoisson, L. Froyen, Understanding and improving powder metallurgical processes, *Fundamentals of Metallurgy*. (2005) 471–502. <https://doi.org/10.1533/9781845690946.2.471>.
- [126] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering R: Reports*. 63 (2009) 127–287. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
- [127] E.A. Olevsky, W.L. Bradbury, C.D. Haines, D.G. Martin, D. Kapoor, Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: I. Experimental Analysis of Scalability, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 2406–2413. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05203.x>.

- [128] J.K. Tien, T. Caulfield, Superalloys, Supercomposites and Superceramics, Elsevier, 2012.
- [129] M. Bauser, G. Sauer, K. Siegert, Extrusion:, 2nd ed., ASM International, 2006.
- [130] S. Foner, C.L.H. Thieme, S. Foner, Hot extrusion and fabrication of powder metallurgy processed superconductors, IEEE Transactions on Magnetics. 23 (1987) 988–990. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1064946>.
- [131] C. Fazio, D.G. Briceno, M. Rieth, A. Gessi, J. Henry, L. Malerba, Innovative materials for Gen IV systems and transmutation facilities: The cross-cutting research project GETMAT, Nuclear Engineering and Design. 241 (2011) 3514–3520. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.03.009>.
- [132] E. Altstadt, M. Serrano, M. Houska, A. García-Junceda, Effect of anisotropic microstructure of a 12Cr-ODS steel on the fracture behaviour in the small punch test, Materials Science and Engineering A. 654 (2016) 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.055>.
- [133] C.K. Dolph, D.J. da Silva, M.J. Swenson, J.P. Wharry, Plastic zone size for nanoindentation of irradiated Fe—9%Cr ODS, Journal of Nuclear Materials. 481 (2016) 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.033>.
- [134] P. Hosemann, D. Kiener, Y. Wang, S.A. Maloy, Issues to consider using nano indentation on shallow ion beam irradiated materials, in: Journal of Nuclear Materials, North-Holland, 2012: pp. 136–139. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.070>.
- [135] K.L. Johnson, The correlation of indentation experiments, Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 18 (1970) 115–126. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(70\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0022-5096(70)90029-3).
- [136] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research. 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [137] H. Xu, Z. Lu, D. Wang, C. Liu, Microstructure Refinement and Strengthening Mechanisms of a 9Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel by Zirconium Addition, Nuclear Engineering and Technology. 49 (2017) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.01.002>.
- [138] I.I. Cuesta, J.M. Alegre, Hardening evaluation of stamped aluminium alloy components using the Small Punch Test, Engineering Failure Analysis. 26 (2012) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.06.004>.

- [139] X. Mao, H. Takahashi, Development of a further-miniaturized specimen of 3 mm diameter for tem disk ($\varnothing$ 3 mm) small punch tests, *Journal of Nuclear Materials*. 150 (1987) 42–52. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90092-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90092-4).
- [140] V. Vorlicek, L.F. Exworthy, P.E.J. Flewitt, Evaluation of a miniaturized disc test for establishing the mechanical properties of low-alloy ferritic steels, *Journal of Materials Science*. 30 (1995) 2936–2943. <https://doi.org/10.1007/BF00349666>.
- [141] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, SRIM - The stopping and range of ions in matter, (2008). <http://www.srim.org/> (accessed October 10, 2019).
- [142] Iron, Fe, (n.d.). <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=654ca9c358264b5392d43315d8535b7d> (accessed February 3, 2021).
- [143] M. Serrano, A. García-Junceda, R. Hernández, M.H. Mayoral, On anisotropy of ferritic ODS alloys, *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems*. 9 (2014) 1664–1668. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.00000000552>.
- [144] E. Macía, A. García-Junceda, M. Serrano, L.A. Dia, M. Campos, Microstructural evolution and mechanical properties in a four group element 14Cr-ODS steel (Y-Al-Ti-Zr) fabricated by SPS, Euro PM 2018 Congress and Exhibition. (2020).
- [145] R.C. Chen, C. Hong, J.J. Li, Z.Z. Zheng, P.C. Li, Austenite grain growth and grain size distribution in isothermal heat-treatment of 300M steel, *Procedia Engineering*. 207 (2017) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.1038>.
- [146] M. mohammadreza Seyedhabashi, M.A. Tafreshi, B. Shirani bidabadi, S. Shafiei, A. Abdisaray, Damage study of irradiated tungsten and copper using proton and argon ions of a plasma focus device, *Applied Radiation and Isotopes*. 154 (2019) 108875. <https://doi.org/10.1016/J.APRADISO.2019.108875>.
- [147] S. Prowans, *Struktura Stopów, Drugie Pop*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000.
- [148] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, First Measurement of Short-Range-Order Inversion as a Function of Concentration in a Transition Alloy, n.d.
- [149] L. Malerba, A. Caro, J. Wallenius, Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 382 (2008) 112–125. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2008.08.014>.
- [150] N.P. Filippova, V.A. Shabashov, A.L. Nikolaev, Mössbauer study of irradiation-accelerated short-range ordering in binary Fe-Cr alloys, *Physics of Metals and Metallography*. 90 (2000) 145–152.

- [151] P. Olsson, I.A. Abrikosov, J. Wallenius, Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe-Cr alloys, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 73 (2006) 104416. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.73.104416/FIGURES/8/MEDIUM>.
- [152] T.P.C. Klaver, R. Drautz, M.W. Finnis, Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe-Cr alloys, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 74 (2006) 094435. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.74.094435/FIGURES/12/MEDIUM>.
- [153] J.H. Shim, H.J. Lee, B.D. Wirth, Molecular dynamics simulation of primary irradiation defect formation in Fe-10%Cr alloy, *Journal of Nuclear Materials*. 351 (2006) 56–64. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2006.02.021>.
- [154] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)23C6 precipitates and impact behavior of ODS steels, *Journal of Nuclear Materials*. 367–370 (2007) 173–178. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2007.03.150>.
- [155] P. Olier, J. Malaplate, M.H. Mathon, D. Nunes, D. Hamon, L. Toualbi, Y. de Carlan, L. Chaffron, Chemical and microstructural evolution on ODS Fe-14CrWTi steel during manufacturing stages, *Journal of Nuclear Materials*. 428 (2012) 40–46. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2011.10.042>.
- [156] A. García-Junceda, M. Hernández-Mayoral, M. Serrano, Influence of the microstructure on the tensile and impact properties of a 14Cr ODS steel bar, *Materials Science and Engineering: A*. 556 (2012) 696–703. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2012.07.051>.
- [157] L.K. Mansur, Theory of transitions in dose dependence of radiation effects in structural alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 206 (1993) 306–323. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90130-Q](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90130-Q).
- [158] L.K. Mansur, Correlation of neutron and heavy-ion damage. II. The predicted temperature shift if swelling with changes in radiation dose rate, *Journal of Nuclear Materials*. 78 (1978) 156–160. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90514-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90514-7).
- [159] K. Vogel, C. Heintze, P. Chekhonin, S. Akhmadaliev, E. Altstadt, F. Bergner, Relationships between depth-resolved primary radiation damage, irradiation-induced nanostructure and nanoindentation response of ion-irradiated Fe-Cr and ODS Fe-Cr alloys, *Nuclear Materials and Energy*. 24 (2020) 100759. <https://doi.org/10.1016/J.NME.2020.100759>.
- [160] L. Kurpaska, M. Gapinska, J. Jasinski, M. Lesniak, M. Sitarz, K. Nowakowska-Langier, J. Jagielski, K. Wozniak, Influence of Ar-irradiation on structural and nanomechanical properties of pure zirconium measured by means of GIXRD and nanoindentation

- techniques, *Journal of Molecular Structure*. 1126 (2016) 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.053>.
- [161] P. Litwa, Ł. Kurpaska, R.A. Varin, K. Perkowski, J. Jagielski, S. Jóźwiak, T. Czujko, The effect of He + irradiation on hardness and elastic modulus of Fe-Cr–40 wt.% TiB 2 composite rod designed for neutron absorbing, *Journal of Alloys and Compounds*. 711 (2017) 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.350>.
- [162] L. Pająk, B. Bierska-Piech, Nanoniejednorodności materiałów a efekt małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich i neutronów, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2010.
- [163] C. Heintze, F. Bergner, A. Ulbricht, H. Eckerlebe, The microstructure of neutron-irradiated Fe-Cr alloys: A small-angle neutron scattering study, *Journal of Nuclear Materials*. 409 (2011) 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.010>.
- [164] M.H. Mathon, M. Perrut, S.Y. Zhong, Y. de Carlan, Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 428 (2012) 147–153. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2011.12.010>.
- [165] J. Jagielski, L. Thomé, Multi-step damage accumulation in irradiated crystals, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 97 (2009) 147–155. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5294-z>.
- [166] G.M. Pharr, E.G. Herbert, Y. Gao, The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations, *Annual Review of Materials Research*. 40 (2010) 271–292. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104456>.
- [167] L. Kurpaska, M. Frelek-Kozak, K. Nowakowska-Langier, M. Lesniak, J. Jasinski, J. Jagielski, Structural and mechanical properties of Ar-ion irradiated YSZ single-crystals grown in different crystallographic orientations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 409 (2017) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.05.008>.
- [168] A. Janča, J. Siegl, P. Haušild, Small punch test evaluation methods for material characterisation, *Journal of Nuclear Materials*. 481 (2016) 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.09.015>.
- [169] T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, C. Suárez, Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test, *Journal of Alloys and Compounds*. 582 (2014) 708–717. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.009>.

- [170] I. Klevtsov, A. Dedov, A. Molodtsov, Using of small punch test for determination of tensile properties for power plant steels, Proceedings of the International Conference of DAAAM Baltic. (2008).
- [171] Materials Project, (n.d.).
<https://materialsproject.org/#search/materials/{%22nelements%22%3A3%2C%22elements%22%3A%22Zr-Fe-O%22}> (accessed June 1, 2022).

Lista publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej

1. **M. Frelek-Kozak**, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, J. Jagielski, I. Jozwik, M. Chmielewski: *Evaluation of consolidation method on mechanical and structural properties of ODS RAF steel*; Applied Surface Science 446 (2018) 215–221,
DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.163
Impact Factor – 6.707;
liczba punktów ministerialnych: 140
2. **M. Frelek-Kozak**, Ł. Kurpaska, M. Lesniak, I. Jozwik, J. Jagielski: *Mechanical and structural properties of ODS RAF steels submitted to low energy ions irradiation*; Fusion Engineering and Design 127 (2018) 54–59,
DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.12.006
Impact Factor – 1.453;
liczba punktów ministerialnych: 100
3. **M. Frelek-Kozak**, Ł. Kurpaska, W. Pawlak, R. Diduszko, J. Jasiński, M. Chmielewski, J. Milczarek, J. Zoladek-Nowak: *Implementation of GIXRD analysis and nanoindentation technique to study functional properties of materials - ODS case study*; Journal of Molecular Structure 1166 (2018) 34–39,
DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.04.006
Impact Factor – 3.196;
liczba punktów ministerialnych: 70
4. **M. Frelek-Kozak**, L. Kurpaska, E. Wyszowska, J. Jagielski, W. Pawlak, I. Jozwik, M. Chmielewski, K. Perkowski, M. Lewandowska: *Influence of consolidation process on functional properties of steels*; Surface & Coatings Technology 355 (2018) 234–239,
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.049
Impact Factor – 4.158;
liczba punktów ministerialnych: 100

Publikacje nie wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej

1. E. Wyszowska, L. Kurpaska, **M. Frelek-Kozak**, I. Jozwik, K. Perkowski, J. Jagielski: *Investigation of the mechanical properties of ODS steels at high temperatures using nanoindentation technique*; Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 444 (2019) 107–111,
DOI: 10.1016/j.nimb.2019.02.021
Impact Factor – 1.377; liczba punktów ministerialnych: 70
2. L. Kurpaska, **M. Frelek-Kozak**, M. Wilczopolska, W. Bonicki, R. Diduszko, A. Zaborowska, E. Wyszowska, M. Clozel, A. Kosinska, I. Cieslik, M. Duchna, I. Jozwik, W. Chmurzynski, G. Olszewski, B. Zajac, J. Jagielski: *Structural and mechanical properties of different types of graphite used in nuclear applications*, Journal of Molecular Structure 1217 (2020) 128370,
DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128370
Impact Factor – 3.196; liczba punktów ministerialnych: 70
3. L. Kurpaska, **M. Frelek-Kozak**, K. Nowakowska-Langier, M. Lesniak, J. Jasinski, J. Jagielski: *Structural and mechanical properties of Ar-ion irradiated YSZ singlecrystals grown in different crystallographic orientations*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 409 (2017) 81–85,
DOI: 10.1016/j.nimb.2017.05.008
Impact Factor – 1.377; liczba punktów ministerialnych: 70
4. L. Kurpaska, **M. Frelek-Kozak**, J-L. Grosseau-Poussard, I. Jozwik, L. Lahoche, J. Favergeon, J. Jagielski: *Identification of the Zirconia Phases by Means of Raman Spectroscopy for Specimens Prepared by FIB Lift-Out Technique*, Oxidation of Metals (2017) 88:521–530
DOI: 10.1007/s11085-016-9675-3
Impact Factor – 2.057; liczba punktów ministerialnych: 70

5. A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Clozel, E.J. Olivier, J.H. O'Connell, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, A. Azarov, I. Jóźwik, **M. Frelek-Kozak**, R. Diduszko, J.H. Neethling, J. Jagielski: *Absolute radiation tolerance of amorphous alumina coatings at room temperature*; Ceramics International 47 (2021) 34740–34750,
DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.013
Impact Factor – 4.527; liczba punktów ministerialnych: 100

Lista wystapien konferencyjnych

1. SURF 2022: Advances in Surfaces, Interfaces and Interphases 2022, 15-18.05.2022, organizator: Elsevier (on-line):
 - a. Poster: "Microstructural and mechanical characterization of ODS Reduced Activation Ferritic steels strengthened with alternative types of oxides"
2. ICASS 2022: 5th International Conference on Applied Surface Science 2022, 25-28.04.2022, organizator: Elsevier, Palma de Mallorca, Hiszpania:
 - a. Poster: "Mechanical behavior of ion-irradiated ODS RAF steels strengthened with different types of refractory oxides"
3. NuMat 2020: The Nuclear Materials Conference, 26-29.10.2020, organizator: Elsevier (on-line):
 - a. Prezentacja: "Effects of high temperature ion-irradiation on microstructural and mechanical properties of tungsten and its alloys"
4. 3rd Seminar on Development of HTGR Technology for Cogeneration and Heat Applications, 21-23.10.2020, organizator: Japan Atomic Energy Agency (on-line):
 - a. Prezentacja: "Methods for diagnostics of structural materials in the HTR construction"
5. NANOSMAT 2017 "12th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials" - 11-13.09.2017, Paryż, Francja:
 - a. Prezentacja: "Evaluation of consolidation method on mechanical and structural properties of ODS RAF steel"
6. SMMIB 2017: 20th International Conference On Surface Modification Of Materials By Ion Beams, 09-14.07.2017, Lizbona, Portugalia:
 - a. Poster: "Influence of consolidation process on functional properties of ODS steels"

7. ICMS 2017: XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy – 03 - 07.09.2017, Białka Tatrzańska, Polska
 - a. Poster “Implementation of GIXRD analysis and nanoindentation technique to study functional properties of materials - ODS case study”

8. ODDISEUS “Oxide Dispersion Strengthened Steels group of young EUropean Scientists” 19.04-20.04.2016, organizer: Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Drezno, Niemcy:
 - a. Poster: “Mechanical (nano vs micro) and structural properties of ODS RAF steels submitted to low-energy ions irradiation”

Lista realizowanych projektów związanych z tematem rozprawy doktorskiej

1. „*Wpływ rodzaju tlenku wzmacniającego na właściwości strukturalne i mechaniczne stali typu ODS*” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu PRELUDIUM 18 zgodnie z decyzją nr DEC-2019/35/N/ST5/00010 z dn. 18.05.2020, okres realizacji: 14.07.2020-13.12.2022

2. „Wpływ implantacji jonowej na właściwości mechaniczne i strukturalne stali ODS, przeznaczonych do przyszłych zastosowań fizyki jądrowej”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań Jądrowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Projekt Młodego Naukowca zgodnie z decyzją nr 212727/E-78/M/2016 z dnia 16 marca 2016 r., termin realizacji: 01.07.2016 - 30.11.2017