

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Agata Zaborowska

**Badanie wpływu defektowania radiacyjnego i wysokiej
temperatury na właściwości amorficznych powłok tlenku glinu do
zastosowań w koszulkach paliwowych reaktora typu LFR**

Promotor

Dr hab. inż. Łukasz Kurpaska, prof. NCBJ

Promotor pomocniczy

Dr inż. Magdalena Gawęda

WARSZAWA 2025

*Dziękuję Panu dr. hab. inż., prof. NCBJ Łukaszowi Kurpasce
za zaufanie, które wyprzedzało moją pewność siebie,
za stworzenie przestrzeni, w której mogłam się rozwijać,
oraz za życzliwość, otwartość i poczucie humoru,
które uczyniły tę drogę znacznie lżejszą.*

*Z najszczerzą wdzięcznością dedykuję tę pracę **moim Rodzicom**.*

Streszczenie

Materiały stosowane w konstrukcji reaktorów jądrowych muszą charakteryzować się wyjątkową odpornością na wymagające środowisko eksploatacyjne, obejmujące m.in. działanie wysokiej temperatury, promieniowanie jonizujące oraz kontakt z agresywnym chemicznie chłodziwem. Ponadto materiały te muszą być zdolne do przenoszenia zarówno obciążeń statycznych, jak i dynamicznych, wynikających m.in. z operacji uruchamiania i wyłączania reaktora. Wymienione czynniki prowadzą do postępujących zmian strukturalnych, skutkujących degradacją właściwości materiałów i pogorszeniem ich funkcjonalności.

Szczególnie dużym wyzwaniem inżynierskim pozostaje dobór odpowiednich materiałów dla koncepcji reaktorów IV Generacji typu LFR (z ang. *Lead-cooled Fast Reactor*), w których zastosowanie ciekłego ołowiu, jako chłodziwa wiąże się z intensywną korozją wszystkich dostępnych stopów metalicznych. W związku z tym, rosnącym zainteresowaniem cieszą się powłoki ceramiczne, które dzięki chemicznej obojętności wykazują naturalną odporność na korozję w ołowiu. Przykładem takich rozwiązań są cienkie amorficzne powłoki tlenku glinu (Al_2O_3), osadzone metodą impulsowego osadzania laserowego (PLD), które oprócz odporności chemicznej wykazują szereg innych pożądanых właściwości, takich jak brak typowej dla ceramiki kruchości oraz wysoka adhezja do podłoża.

Pomimo licznych zalet, praktyczne wdrożenie nowych materiałów wymaga uprzedniego potwierdzenia trwałości ich właściwości użytkowych w docelowych warunkach eksploatacyjnych. **W niniejszej pracy przeprowadzono eksperymentalną ocenę wpływu kluczowych czynników degradacyjnych – temperatury oraz defektowania radiacyjnego – na strukturę i właściwości cienkich powłok Al_2O_3 osadzanych metodą PLD, rozpatrywanych, jako potencjalne rozwiązanie materiałowe dla konstrukcji reaktora LFR.** Materiał poddawano warunkom symulującym rzeczywiste środowisko pracy, a zmiany właściwości analizowano przy użyciu technik takich jak nanoindentacja (w temperaturze pokojowej i podwyższonej), dyfrakcja rentgenowska (XRD; w temperaturze pokojowej i podwyższonej), wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM), dyfrakcja elektronów (SAED) oraz analiza funkcji rozkładu radialnego (RDF).

Przeprowadzone badania wykazały, że amorficzne powłoki Al_2O_3 osadzone metodą PLD wykazują wysoką stabilność w warunkach defektowania wiązką jonów (symulującą oddziaływanie strumienia neutronów) w temperaturze pokojowej. Wyniki testów *in situ* w

warunkach podwyższonej temperatury ujawniły natomiast, że wraz ze zwiększaniem temperatury rośnie zdolność amorficznej powłoki do odkształceń plastycznych, co powiązano z mechanizmem reorganizacji wiązań międzyatomowych. Wykazano również, że wraz ze wzrostem temperatury zachodzi stopniowa ewolucja fazowa materiału, prowadząca do przejścia z fazy amorficznej do krystalicznej, przy czym inicjacja krystalizacji następuje w temperaturze około 700 °C po wielogodzinnej ekspozycji materiału na tę temperaturę.

Uzyskane wyniki wskazują, że przy zachowanej wysokiej odporności radiacyjnej, badane powłoki Al_2O_3 wykazują ograniczoną stabilność strukturalną w warunkach wysokotemperaturowych, co może stanowić barierę dla ich bezpośredniego zastosowania w technologii reaktora LFR. Zidentyfikowane ograniczenia wyznaczają kierunek dalszych badań, skoncentrowanych na poprawie trwałości materiału poprzez stabilizację struktury metodą domieszkowania.

Opisane w przedmiotowej pracy doktorskiej badania zainicjowane zostały w wyniku realizowanego projektu GEMMA, finansowanego przez Komisję Europejską.

Słowa kluczowe: powłoki tlenku glinu, materiały amorficzne, defektowanie strumieniem jonów, właściwości mechaniczne, stabilność termiczna, materiały do zastosowań jądrowych

Abstract

Materials dedicated to nuclear applications must exhibit exceptional resistance to demanding service conditions, including exposure to high temperatures, radiation, and chemically aggressive coolants. In addition to that, this material must sustain static and dynamic stresses that occur during standard and abnormal operation of the nuclear reactor. These factors typically lead to progressive structural changes in materials, resulting in property degradation and a consequent loss of functionality.

One of the most significant engineering challenges is the selection of materials for Generation IV reactors, particularly Lead-cooled Fast Reactors (LFRs), where the use of liquid lead as a coolant causes severe corrosion of all currently available metallic alloys. As a result, there is growing interest in ceramic coatings, which offer natural resistance to corrosion in liquid lead environments due to their chemical inertness. A particularly promising solution is the use of thin amorphous aluminum oxide (Al_2O_3) coatings deposited via Pulsed Laser Deposition (PLD), which, in addition to their high chemical inertness, demonstrate other desirable features, such as the absence of typical ceramic brittleness and strong adhesion to metallic substrates.

Despite these advantages, practical implementation requires prior validation of the coatings' structural and functional stability under reactor operating conditions. **This dissertation focuses on the experimental evaluation of two key degradation factors — temperature and radiation — on the structure and properties of PLD-deposited Al_2O_3 coatings, considered as a potential protective solution for LFR components.** For the purpose, material was subjected to conditions simulating reactor environment, and the resulting changes were characterized using techniques such as nanoindentation (at room and elevated temperatures), X-ray diffraction (XRD, at room and elevated temperatures), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), and radial distribution function (RDF) analysis.

The conducted research demonstrated that PLD-grown amorphous Al_2O_3 coatings exhibit high structural and mechanical stability under ion irradiation (used to emulate neutron damage) at room temperature. In turn, the results of *in situ* high-temperature tests revealed that the coating's ability to undergo plastic deformation increases with temperature, which was attributed to the bond switching mechanism. Tests performed at elevated temperatures allowed also to monitor the phase evolution with increasing temperature, including the transition from an amorphous to

a crystalline structure, with crystallization initiating at approximately 700 °C after prolonged exposure to this temperature.

The results suggest that while the coatings maintain excellent radiation resistance, their limited structural stability at high temperatures could hinder their direct implementation in LFR technology. The identified limitations define the direction for further research, focused on improving material durability through structural stabilization by means of controlled element doping.

The described research was initiated as a result of the multinational project GEMMA, financed by the European Commission.

Keywords: aluminum oxide coatings, amorphous materials, ion irradiation, mechanical properties, thermal stability, materials for nuclear applications

Spis treści

Streszczenie	7
Abstract	9
Spis rysunków	13
Spis tabel	15
Spis skrótów i oznaczeń	16
1. Wstęp	19
2. Wprowadzenie	22
2.1. Zmiany klimatyczne wyzwaniem XXI wieku	22
2.2. Energetyka jądrowa, jako źródło czystej energii.....	24
2.3. Motywacja dla rozwoju reaktorów IV Generacji	27
2.4. Systemy LFR	31
2.5. Dojrzałość technologiczna projektów LFR	33
2.6. Koszulka paliwowa, jako wyzwanie materiałowe.....	34
2.7. Promieniowanie jonizujące a materiały.....	35
2.7.1. Rodzaje promieniowania jonizującego w reaktorze.....	35
2.7.2. Mechanizmy degradacji radiacyjnej materiałów.....	37
2.7.3. Strategie projektowania materiałów odpornych radiacyjnie	42
2.8. Problem materiałów dla zaawansowanych technologii.....	44
2.9. Warunki pracy materiału do zastosowań w koszulkach paliwowych reaktora chłodzonego ołowiem.....	45
2.10. Korozja metali w środowisku ciekłego ołowiu.....	48

2.11. Rozwiązanie materiałowe – cienkie amorficzne powłoki Al_2O_3 wytworzone metodą PLD – stan wiedzy.....	51
3. Metodologia badań.....	59
3.1. Materiał badawczy oraz proces nanoszenia powłok metodą ablacji laserowej (PLD) 60	
3.2. Defektowanie wiązką jonów	61
3.3. Nanoindentacja	65
4. Uzasadnienie wyboru tematu, hipoteza, cel badawczy i zakres pracy.....	68
4.1. Uzasadnienie wyboru tematu.....	68
4.2. Hipoteza badawcza	68
4.3. Cel badawczy.....	69
4.4. Zakres pracy	69
5. Podstawa merytoryczna pracy – publikacje naukowe	71
6. Podsumowanie i wnioski	81
7. Perspektywy dalszej pracy	85
Lista konferencji.....	87
Lista publikacji.....	89
Bibliografia.....	91
Załącznik 1	101
Załącznik 2	111
Załącznik 3	123
Załącznik 4.....	131

Spis rysunków

Rysunek 1. Stężenie dwutlenku węgla (CO ₂) w powietrzu (w jednostkach ppm) – dane NASA dla lat 1960-2024 [13]	23
Rysunek 2. Zmiana globalnej temperatury powierzchni Ziemi względem długoterminowej średniej z lat 1951–1980 – dane NASA dla lat 1880-2024 [13]	23
Rysunek 3. Produkcja CO ₂ na jednostkę energii elektrycznych dla różnych źródeł [17].....	24
Rysunek 4. Zebrane dla Kalifornii dane dotyczące wyprodukowanej mocy OZE a także obciążenia sieci w funkcji pory dnia dla 3 przykładowych dni w 2014 roku [18]. Obciążenie netto to różnica między całkowitym zapotrzebowaniem a poziomami Generacji energii z wiatru i słońca, co ukazuje rozbieżność między ogólnym popytem a podażą.	26
Rysunek 5. Całkowita (światowa) produkcja energii elektrycznej pochodzącej z energetyki jądrowej uwzględniająca wiek jednostek wytwórczych [19] – dane Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (MAEA) opublikowane w ramach Raportu „World Nuclear Performance Report 2024” sporządzonego przez World Nuclear Association.....	27
Rysunek 6. Sześć koncepcji reaktorów jądrowych IV Generacji – schematy projektów; wyróżniono reaktor chłodzony ołowiem [26]	30
Rysunek 7. Schematyczny rysunek przedstawiający procesy zachodzące w materiale pod wpływem promieniowania [36]	37
Rysunek 8. Krzywe naprężenie odkształcenie dla materiału F82H (stal martenzytyczna o zawartości chromu na poziomie 8-9%) [35,40]	38
Rysunek 9. Uzyskany metodą APT trójwymiarowy rozkład klastrów wybranych atomów w stopie: a) Fe–9% Cr oraz b) Fe–12% Cr po napromieniowaniu neutronami w temperaturze 300 °C do poziomu 0.6 dpa [42]	39
Rysunek 10. Zjawisko pęcznienia zilustrowane na przykładzie koszulki paliowej (AISI 316 po obróbce plastycznej na zimno) po eksploatacji w reaktorze jądrowym (10% liniowego oraz 33% objętościowego wzrostu) [44]	40

Rysunek 11. Wpływ promieniowania na intensywność oraz zakres temperaturowy występowania pełzania w stali KM6N15 [44]	41
Rysunek 12. Stop niklu X-750 poddany działaniu neutronów (do 55 dpa w 300–330 °C) – a) obraz TEM przedstawiający pęcherzyki gazu w strukturze b) obraz SEM prezentujący przełom pęknięcia międzykrystalicznego [46]	42
Rysunek 13. Porównanie warunków pracy oraz skumulowanego doświadczenia eksploatacyjnego dla reaktorów jądrowych różnych Generacji [43]	45
Rysunek 14. Przekrój przez pręt paliwowy z uwzględnieniem głównych warunków eksploatacyjnych dla reaktora typu LFR	47
Rysunek 15. Przekroje poprzeczne próbek austenitycznych stali 316L (górny rząd) oraz 15-15Ti (dolny rząd) po ekspozycji na środowisko ciekłego ołowiu w 550 °C przez 3000 h (lewa kolumna) oraz jeden rok (prawa kolumna) [65]	49
Rysunek 16. Mapa EBSD pokazująca przemianę fazową austenitu (oznaczonego kolorem czerwonym) w ferryt (oznaczony kolorem niebieskim) w stali 316L, wywołana rozpuszczaniem się niklu (Ni) w ciekłym ołowiu	49
Rysunek 17. Fotografie przekrojów próbek stali T91 po 2 000 h ekspozycji w ciekłym ołowiu w temperaturach 480 °C (górny obraz) oraz 550 °C (dolny obraz). W obu przypadkach widoczna jest typowa, trójwarstwowa warstwa tlenków – (od góry) magnetyt, spinel, warstwa utleniona [66].	50
Rysunek 18. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych powłok Al_2O_3 zdeponowanych przy jednakowej odległości tarcza-podłoże (70 mm) i jednocześnie różniących się ciśnieniach tlenu w procesie: (a) 0.5 Pa, (b) 5 Pa, (c) 25 Pa, (d) 100 Pa [7]	52
Rysunek 19. Zależność twardości oraz zredukowanego modułu sprężystości od ciśnienia tlenu w procesie	53
Rysunek 20. Krzywe naprężenie-odkształcenie uzyskane dla amorficznej powłoki Al_2O_3 w temperaturze pokojowej przy obciążeniu ściskającym: wyniki eksperymentalne i symulacje numeryczne. Obraz w prawym dolnym rogu prezentuje próbkę po teście – brak widocznych pęknięć (skala 100 nm).	54

Rysunek 21. Porównanie (cylindrycznych) próbek stali 1515Ti przed i po testach korozyjnych (ciekły ołów, 550 °C, 10^{-8} O ₂): powierzchnia bez strategii ochronnej (lewa kolumna) oraz powierzchnia pokryta cienką warstwą tlenku glinu (prawa kolumna) [1]	55
Rysunek 22. Porównanie próbek stali EUROFER97 (ciekły stop ołowiu z litem, 550 °C): a) bez (2000 h) oraz b) z powłoką ochronną (8000 h) [76].	58
Rysunek 23. Schematyczny rysunek stanowiska do osadzania powłok metodą PLD	60
Rysunek 24. Schematyczny rysunek przedstawiający nanoindentację zdefektowanej jonowo próbki	66

Spis tabel

Tabela 1. Etapy uruchomienia reaktora ALFRED	46
--	----

Spis skrótów i oznaczeń

ADS – system na bazie akceleratora, z ang. *Accelerator-driven System*

AFA – z ang. *Alumina Forming Austenitic*

BCC – komórka elementarna przestrzennie centrowana, z ang. *Body Centered Cubic*

dpa – z ang. *total number of displacements per atom*

E_d – energia właściwa, z ang. *threshold displacement energy*

ENSP – z ang. *Electronic-to-Nuclear Stopping Power*

FCC – komórka elementarna ściennie centrowana, z ang. *Face Centered Cubic*

FIB – zogniskowana wiązka jonów, z ang. *Focused Ion Beam*

FP – pary Frenkla, z ang. *Frenkel Pair*

GIXRD – dyfrakcja rentgenowska z użyciem kąta ślizgowego, z ang. *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*

HEA – stopy o wysokiej entropii, z ang. *High-Entropy Alloys*

HCP – komórka elementarna heksagonalna zwarta, z ang. *Hexagonal Close-Packed*

HLM – ciekłe metale ciężkie, z ang. *Heavy Liquid Metal*

ISE – efekt skali, z ang. *Indentation Size Effect*

LFR – reaktor prędkie chłodzony ołowiem, z ang. *Lead-cooled Fast Reactor*

LWR – reaktor lekkowodny, z ang. *Light-Water Reactor*

ODS – stale dyspersyjnie umacniane tlenkami, z ang. *Oxide Dispersion Strengthened*

OZE – Odnawialne Źródła Energii

PKA – z ang. *Primarily Knocked-on Atom*

PLD – technika osadzania za pomocą lasera impulsowego (ablacji laserowej) z ang. *Pulsed Laser Deposition*

PRF – współczynnik redukcji przenikania (z ang. *Permeation Reduction Factor*)

PVD – technika fizycznego osadzania z fazy gazowej, z ang. *Physical Vapour Deposition*

RDF – funkcja rozkładu radialnego, z ang. *Radial Distribution Function*

SAED – dyfrakcja elektronów z wybranego obszaru, z ang. *Selected Area Electron Diffraction*

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa, z ang. *Scanning Electron Microscopy*

SMR – mały reaktor modułowy, z ang. *Small Modular Reactor*

(HR) TEM – (wysokorozdzielcza) transmisyjna mikroskopia elektronowa, z ang. *(High Resolution) Transmission Electron Microscopy*

XRD – dyfrakcja rentgenowska, z ang. *X-Ray Diffraction*

1. Wstęp

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest badaniu cienkich amorficznych powłok tlenku glinu (Al_2O_3) wytwarzanych metodą impulsowego osadzania laserowego PLD (z ang. *Pulsed Laser Deposition*). Proponowane rozwiązanie stanowi odpowiedź na lukę w dostępnym „katalogu” materiałów przystosowanych do pracy w ekstremalnych warunkach eksploatacyjnych reaktorów jądrowych. Wiodącą motywacją dla podjęcia badań nad tym rozwiązaniem była potrzeba opracowania nowej strategii materiałowej, która pozwoli na skuteczne ograniczenie lub wręcz wyeliminowanie problemu korozji koszulek paliwowych w reaktorze prędkim chłodzonym ołowiem LFR (z ang. *Lead-cooled Fast Reactor*). Proponowany system materiałowy wykazuje obiecujące dla tego zastosowania właściwości dzięki synergii kilku kluczowych cech: chemicznej obojętności właściwej materiałom ceramicznym (również w środowisku ciekłego ołowiu) [1,2]; plastyczności (niedawno odkrytej i potwierdzonej eksperymentalnie) [3,4] oraz wysokiej odporności na promieniowanie [5], wynikających z amorficznej struktury powłoki; silnej adhezji powłoka–podłoże, uzyskanej poprzez odpowiednią optymalizację parametrów osadzania [6,7]; a także zdolności metalicznego podłoża do skutecznego przenoszenia obciążeń mechanicznych. Badania przeprowadzone w ramach pracy stanowią część szerszego programu badawczego nad materiałem realizowanego w ramach dwóch projektów finansowanych przez Komisję Europejską: GEMMA (2017-2021) i INNUMAT (2022 – 2026). W przedmiotowej pracy w szczególności skoncentrowano się na ocenie wpływu dwóch kluczowych czynników przyczyniających się do degradacji opisanego systemu — defektowania radiacyjnego oraz podwyższonej temperatury — występujących w środowisku pracy elementów rdzenia reaktora jądrowego. Tego rodzaju analizy i zrozumienie mechanizmów, które one implikują są istotnym krokiem w kierunku określenia możliwości długoterminowego wykorzystania opisanego materiału, jako elementu konstrukcyjnego reaktora jądrowego IV Generacji.

Rozprawa została podzielona na siedem głównych rozdziałów.

Rozdział pierwszy (niniejszy) stanowi wstęp do pracy, w którym zarysowano tematykę rozprawy, przedstawiono strukturę pracy oraz wskazano inicjatywy badawcze w ramach, których realizowano badania.

Rozdział drugi pracy zawiera wprowadzenie merytoryczne oraz opisuje szerszy kontekst tematyki badawczej. Omawiane są w nim zagadnienia ogólne – począwszy od aktualnych

wyzwań klimatycznych oraz znaczenia energetyki jądrowej, jako źródła czystej energii, poprzez omówienie rozwoju reaktorów IV Generacji i środowiska pracy materiałów w warunkach reaktora chłodzonego ciekłym ołowiem, aż po opisanie problematyki degradacji materiałów i potencjalnych rozwiązań w postaci powłok ochronnych. Krok po kroku opisana jest motywacja badań, której centralnym elementem są amorficzne powłoki Al_2O_3 – materiał stanowiący przedmiot niniejszej rozprawy.

Rozdział trzeci przedstawia zastosowaną metodologię badawczą. Opisano w nim zarówno proces wytwarzania powłok metodą PLD, jak i procedurę ich defektowania z użyciem strumienia jonów. Uwzględniono również opis techniki nanoindentacji, jako głównego narzędzia służącego do oceny właściwości mechanicznych.

W rozdziale czwartym przedstawiono uzasadnienie wyboru tematu badawczego, sformułowano hipotezę i cele pracy oraz podsumowano zakres zrealizowanych badań.

Rozdział piąty stanowi zasadniczą część merytoryczną pracy i obejmuje autorskie publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy [5,8–10]. Każda z publikacji wchodzących w skład rozprawy została poprzedzona komentarzem wprowadzającym, podkreślającym znaczenie danej publikacji w kontekście całego powiązanego ze sobą cyklu badawczego.

W rozdziale szóstym dokonano podsumowania całości przeprowadzonych badań oraz sformułowano najważniejsze wnioski płynące z przedmiotowej pracy.

Ostatni siódmy rozdział skupia się nad możliwymi kierunkami kontynuacji badań oraz perspektywami dalszego rozwoju cienkich amorficznych powłok Al_2O_3 przeznaczonych dla zastosowań w energetyce jądrowej.

Należy zaznaczyć, że badania, które doprowadziły do uzyskania wyników zaprezentowanych w ramach niniejszej pracy, zostały zapoczątkowane w ramach projektu o akronimie **GEMMA** (z ang. *GEneration iv Materials MAturity*) realizowanego w ramach Programu Ramowego Horyzont Europa finansowanego przez Komisję Europejską w latach 2017-2021. Celem projektu, w jego najszerszym ujęciu, był rozwój, charakteryzacja, kwalifikacja oraz standaryzacja stali austenitycznych przeznaczonych do reaktorów IV Generacji, z uwzględnieniem strategii ochrony materiałów (w tym powłok ochronnych) oraz rozwój technologii spawania. Próbkki materiałowe stanowiące podstawę badań prezentowanych w niniejszej rozprawie zostały dostarczone przez ośrodek IIT (Istituto Italiano di Tecnologia), w

ramach współpracy nawiązanej w ramach projektu GEMMA w obszarze rozwoju powłok osadzanych metodą PLD. Obecnie, prace badawczo-rozwojowe nad tematem kontynuowane są w ramach projektu o akronimie **INNUMAT (z ang. *INnovative strUctural MATerials for fission and fusion*)** będącego częścią programu badawczo-szkoleniowego EUROATOM finansowanego przez Komisję Europejską w latach 2022-2026. W dalszej perspektywie, przygotowywany jest obecnie wniosek ICE-COLD, dotyczący rozwoju kolejnej Generacji przedmiotowych powłok, oceny ich integralności strukturalnej oraz właściwości mechanicznych w wysokiej temperaturze. Finansowanie tego projektu zapewnione będzie ponownie przez Komisję Europejską i związane będzie z pracami platformy Connect-NM, do której należy NCBJ.

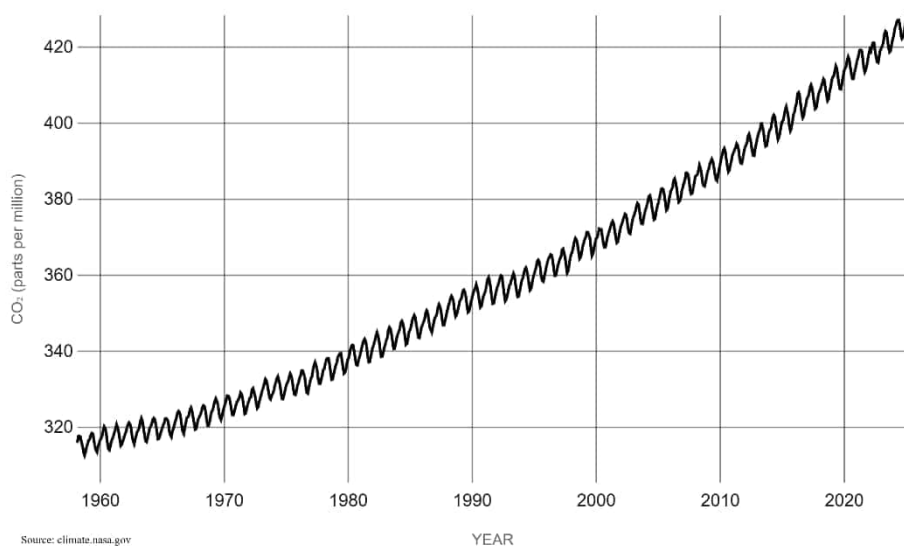
2. Wprowadzenie

2.1. Zmiany klimatyczne wyzwaniem XXI wieku

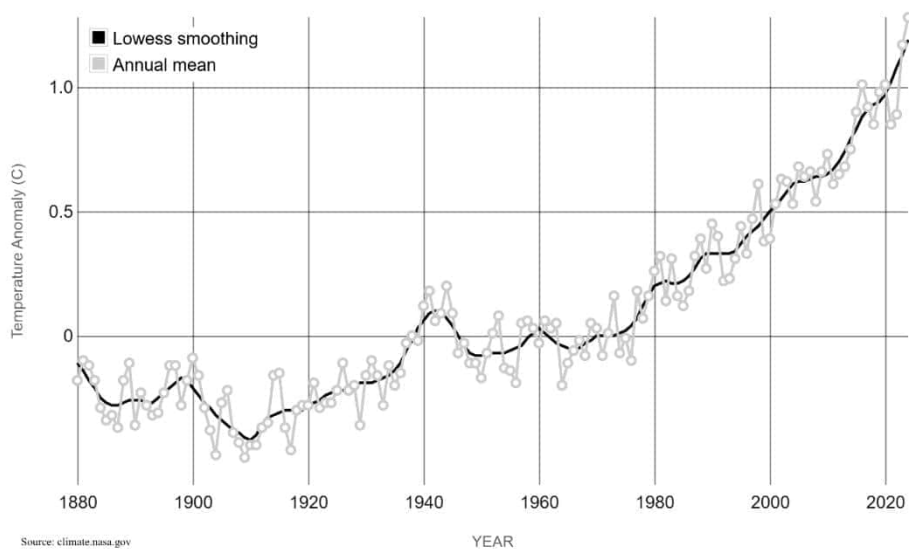
Jednym z głównych czynników odpowiedzialnych za postępujące zmiany klimatyczne jest antropogeniczna emisja gazów cieplarnianych, w szczególności dwutlenku węgla (CO_2), powstającego przede wszystkim w wyniku spalania paliw kopalnych [11]. Sektor energetyczny jest jednym z głównych źródeł produkcji CO_2 , a emisja z tego sektora ciągle rośnie co jest związane ze stale rosnącą konsumpcją energii przy jednoczesnym utrzymaniu dominującego udziału technologii wytwarzania opartych na węglu, ropie i gazie ziemnym [12].

Dwutlenek węgla, jako gaz cieplarniany, przyczynia się do wzrostu średnich temperatur globalnych. Systematyczny wzrost stężenia CO_2 w atmosferze, obserwowany na przestrzeni ostatnich dekad (Rysunek 1 [13]), znajduje swoje odzwierciedlenie w rosnących wartościach temperatury powierzchni Ziemi (Rysunek 2 [13]). Zapobieganie globalnemu ociepleniu jest przedmiotem debaty politycznej oraz działań na całym Świecie co znajduje swoje odzwierciedlenie w licznych inicjatywach takich jak Protokół z Kioto [14], Porozumienie Paryskie [15] czy strategia Europejskiego Zielonego Ładu [16]. Kluczowym pojęciem w tym kontekście jest dekarbonizacja, czyli proces systematycznego ograniczania emisji dwutlenku węgla ze wszystkich sektorów gospodarki, a zwłaszcza z energetyki.

Skutki zmian klimatycznych – takie jak podnoszenie się poziomu mórz, zwiększona częstotliwość ekstremalnych zjawisk pogodowych (huraganów, susz, powodzi, intensywnych opadów) – stanowią realne zagrożenie dla zdrowia, bezpieczeństwa oraz dobrobytu ludności. Wdrażanie skutecznych i trwałych rozwiązań zapobiegającym zmianom klimatu jest zatem wyzwaniem XXI wieku.



Rysunek 1. Stężenie dwutlenku węgla (CO_2) w powietrzu (w jednostkach ppm) – dane NASA dla lat 1960-2024 [13]

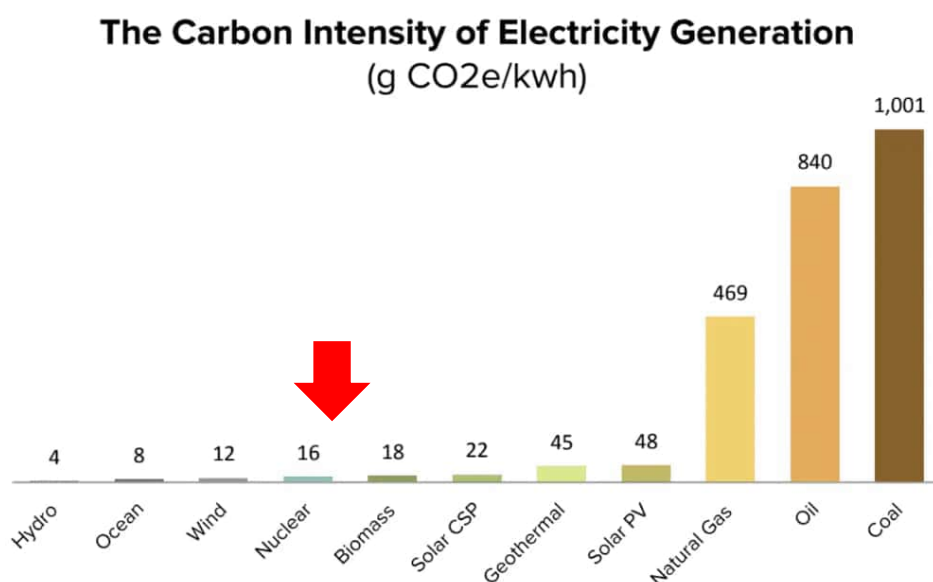


Rysunek 2. Zmiana globalnej temperatury powierzchni Ziemi względem długoterminowej średniej z lat 1951–1980 – dane NASA dla lat 1880-2024 [13]

2.2. Energetyka jądrowa, jako źródło czystej energii

Energetyka jądrowa odgrywa kluczową rolę we współczesnym globalnym systemie energetycznym, pracując jako stabilne, wydajne i czyste źródło energii elektrycznej. W celu zrozumienia korzyści płynących z energetyki jądrowej najlepiej zestawić ją z innymi sposobami pozyskiwania energii – zarówno konwencjonalnymi, które opierają się na spalaniu paliw kopalnych (m.in. węgla kamiennego, brunatnego czy gazu ziemnego), a także z odnawialnymi (OZE).

W porównaniu z konwencjonalnymi źródłami energii, energetyka jądrowa (podobnie jak OZE) ma niekwestionowaną przewagę wynikającą z niskiej emisji dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych (patrz wykres na Rysunku 3), co szczególnie zyskuje na znaczeniu w obliczu globalnych wyzwań związanych z ociepleniem klimatu.



Rysunek 3. Produkcja CO₂ na jednostkę energii elektrycznych dla różnych źródeł [17]

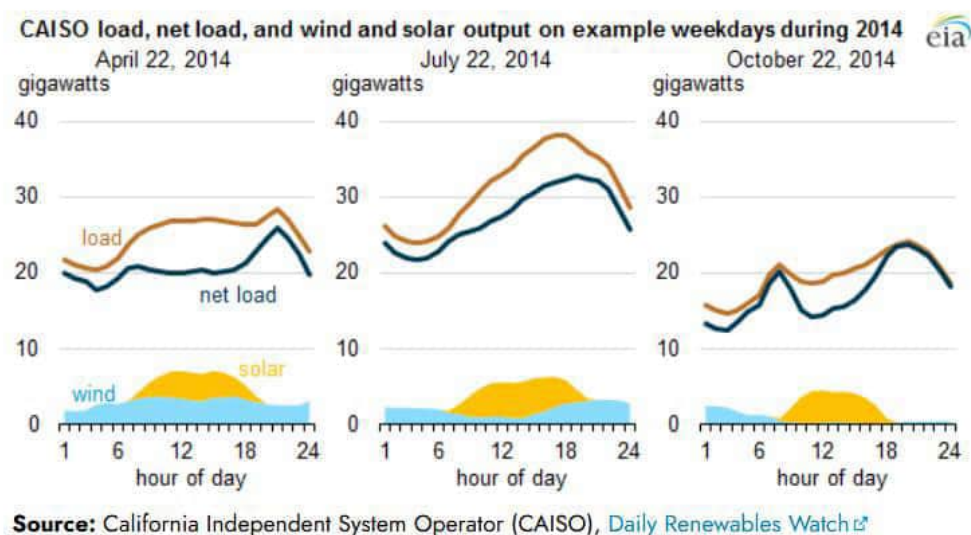
Kolejnym naturalnym krokiem jest porównanie energetyki jądrowej z innymi źródłami czystej energii, a więc przede wszystkim OZE. W tym zestawieniu w szczególności kluczowe okazują się technologie oparte o energię wiatru i słońca, ponieważ geologiczne uwarunkowania w wielu krajach (w tym w Polsce) często ograniczają możliwości rozwoju energetyki wodnej.

Elektrownie jądrowe wymagają dużych wstępnych nakładów finansowych, ale wytwarzają czystą energię przez długi okres czasu (sześćdziesiąt lat lub więcej). Jest to sytuacja odwrotna niż w przypadku instalacji OZE, które posiadają relatywnie krótki czas życia (dla lądowych

turbin wiatrowych jest to około 20 lat), ale za to ich udział w miksie energetycznym można elastycznie zwiększać poprzez stopniowe inwestycje bez konieczności ponoszenia wysokich jednorazowych kosztów. W przeciwieństwie do energetyki jądrowej nie wymagają poszukiwania długoterminowych źródeł finansowania, których efekty są widoczne dopiero po nawet dwóch dekadach inwestycji. Oznacza to, że w rzeczywistości, w której decyzje często podyktowane są względami politycznymi, budowa instalacji OZE jest znacznie łatwiejsza do zrealizowania.

Jednak pomimo wszelkich zalet **OZE posiadają ważne ograniczenia, przez które nie mogą stanowić jedyne go całościowego rozwiązania.** Po pierwsze nie jest możliwe dostatecznie szybko rozbudowywać farm instalacji opartych o odnawialne źródła energii żeby zapewnić szybką dekarbonizację. Po drugie, próby zastępowania energii z elektrowni węglowej energią wiatrową lub słoneczną są skomplikowane ze względu na zmienny i niepewny charakter produkowanej przez te źródła energii. Ilość wygenerowanej przez wiatr i słońce mocy zależy nie tylko od pory dnia czy roku, ale również generalnie od pogody w danym roku (np. bywają lata mniej i bardziej wietrzne). Dane, które w sposób jasny obrazują przykład tego zjawiska przedstawiono na wykresach na Rysunku 4. Są to zebrane dla Kalifornii informacje dotyczące wyprodukowanej mocy z OZE oraz obciążenia sieci w funkcji pory dnia dla 3 przykładowych dni w 2014 roku [18]. Można na nim zaobserwować charakterystyczne wahania i nieregularność wytwarzanej przez elektrownie wiatrowe i słoneczne mocy. Paradoksalnie, fluktuacje w wytwarzaniu energii nie oznaczają jedynie, że okresowo jest jej za mało; czasem jest jej za dużo. Pojawia się wtedy problem z przeciążeniami sieci elektroenergetycznych, które dodatkowo nie są przystosowane do pracy przy tak wysokich skokach mocy (sieci elektroenergetyczne na całym świecie produkowane były pod kątem przenoszenia stałego obciążenia). W pewnych przypadkach, zdarza się nawet, że gwałtowny dopływ energii wiatrowej zmusza pobliską jednostkę węglową do wypuszczenia (a zatem zmarnowania) pary, która miała napędzić turbinę i wytworzyć prąd. Wynika to z faktu, że zakłady węglowe mają ograniczoną możliwość spontanicznego regulowania mocy. A w przypadku Polski, wciąż to o jednostki węglowe oparty jest system energetyczny (cechujący się bardzo wysoką emisyjnością). Ponadto nagłe ograniczenia wytwarzania tzw. konieczne shut-down'y powodują wytworzenie bardzo dużych naprężeń termicznych, które drastycznie przyspieszają procesy starzenia materiałów, z których zostały wykonane komponenty instalacji elektrowni. Energia jądrowa w tym aspekcie wyróżnia się w pozytywny sposób – jej charakter wytwórczy nie jest przerywany a ciągły. Energetyka jądrowa doskonale sprawdza się, jako źródło energii

podstawowej ze względu na swoją wysoką stabilność i ciągłość produkcji niezależną od warunków zewnętrznych. Fakt ten czyni ją szczególnie dobrze dopasowaną do współczesnych sieci elektroenergetycznych, zaprojektowanych z myślą o stabilnym źródle mocy podstawowej.



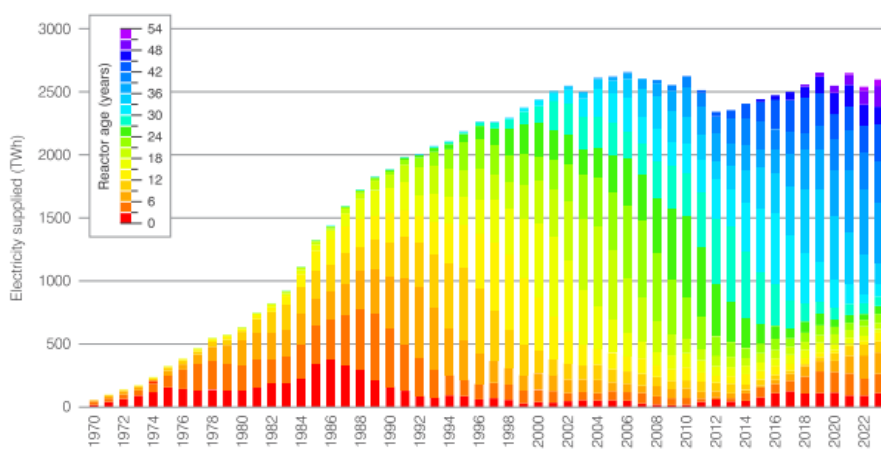
Rysunek 4. Zebrane dla Kalifornii dane dotyczące wyprodukowanej mocy OZE a także obciążenia sieci w funkcji pory dnia dla 3 przykładowych dni w 2014 roku [18]. Obciążenie netto to różnica między całkowitym zapotrzebowaniem a poziomami Generacji energii z wiatru i słońca, co ukazuje rozbieżność między ogólnym popytem a podażą.

Podsumowując, przedstawione informacje pokazują, że choć odnawialne źródła energii mają do odegrania ważną rolę i stanowią kluczowy element zrównoważonego systemu energetycznego, wymagają uzupełnienia o inne źródła. W tym kontekście energetyka jądrowa jawi się, jako jedyne stabilne (moc podstawowa elektrowni dostępna jest przez całą dobę) i konkurencyjne rozwiązanie, które pozwala na niezawodne zaspokojenie rosnącego zapotrzebowania na elektryczność przy minimalnej emisji zanieczyszczeń.

Należy zaznaczyć, że w niniejszej pracy nie podjęto się omówienia wszystkich możliwych aspektów związanych z korzyściami płynącymi z energetyki jądrowej takich jak np. niska terenochłonność, koszt uzyskania energii czy wskaźnik śmiertelności wyrażony na jednostkę energii, a skoncentrowano się na kwestiach, które w omawianym kontekście wydają się absolutnie kluczowe (tj. niskoemisyjność, stabilność, współczynnik wydajności, gęstość mocy).

2.3. Motywacja dla rozwoju reaktorów IV Generacji

Aby w przyszłości kontynuować czerpanie korzyści płynących z zastosowania energetyki jądrowej, obecnie pracujące, starzejące się elektrownie, będą musiały zostać zastąpione nowymi jednostkami. Wyraźnie pokazuje to przedstawiony poniżej wykres (Rysunek 5) na którym jednoznacznie widać jak z roku na rok rośnie odsetek reaktorów starzejących się tj. zbliżających się do końca planowego okresu eksploatacji. Większość reaktorów działa w oparciu o 40-letnie licencje, co zgodnie z danymi na wykresie oznacza, że w ciągu najbliższej dekady wiele z eksploatowanych instalacji albo zostanie naturalnie wyłączonych, ponieważ osiągną przewidywany czas pracy, albo będzie musiało ubiegać się o wydłużenie okresu eksploatacji, umożliwiając ich dalszą pracę o kolejne 10–20 lat. Nie zmienia to faktu, że przed całym przemysłem jądrowym stoją poważne wyzwania, a kompetencje utracone w ubiegłych dekadach należy bardzo szybko odbudować, aby ponownie móc w terminie i budżecie realizować ambitne projekty jądrowe. Najlepszym przykładem takiej działalności są budowy obecnie prowadzone przez chińskie i południowo-koreański spółki energetyczne.



Rysunek 5. Całkowita (światowa) produkcja energii elektrycznej pochodzącej z energetyki jądrowej uwzględniająca wiek jednostek wytwórczych [19] – dane Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (MAEA) opublikowane w ramach Raportu „World Nuclear Performance Report 2024” sporządzonego przez World Nuclear Association

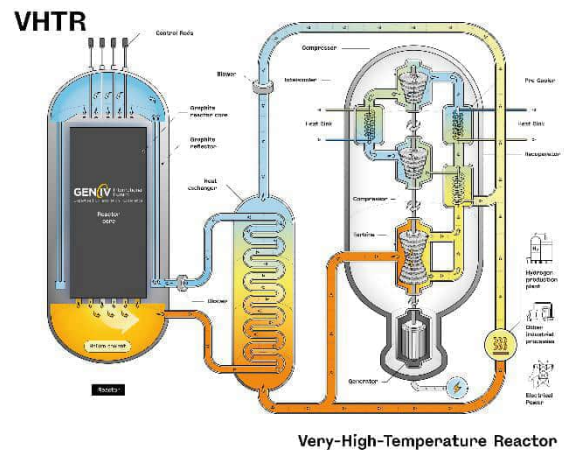
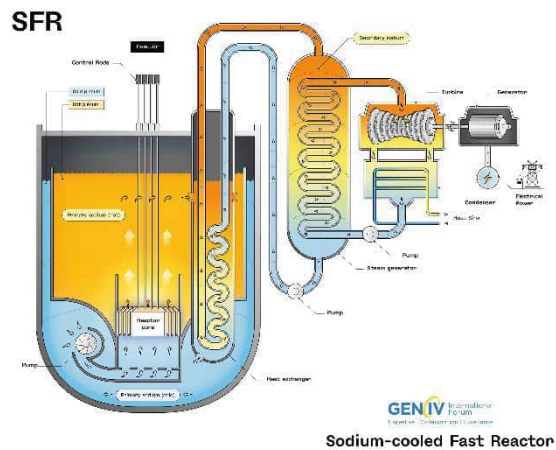
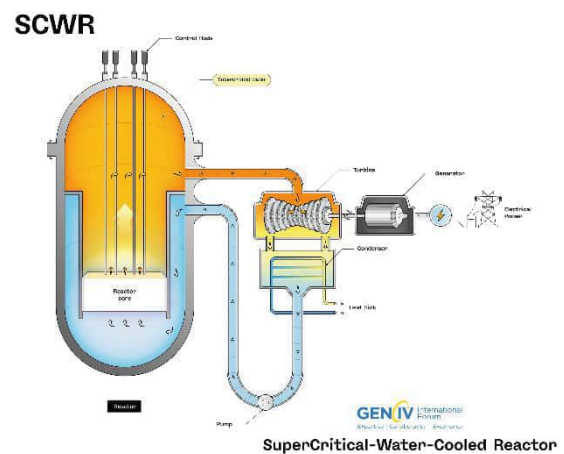
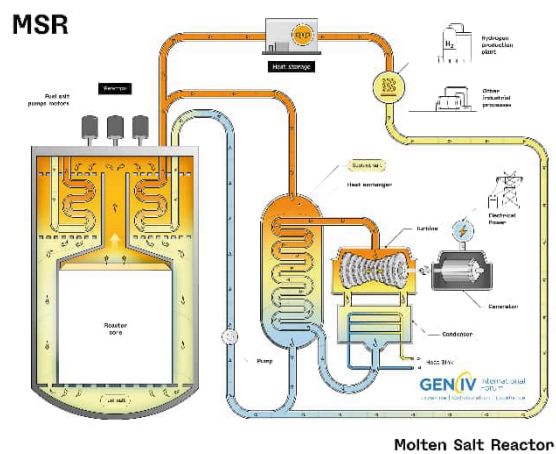
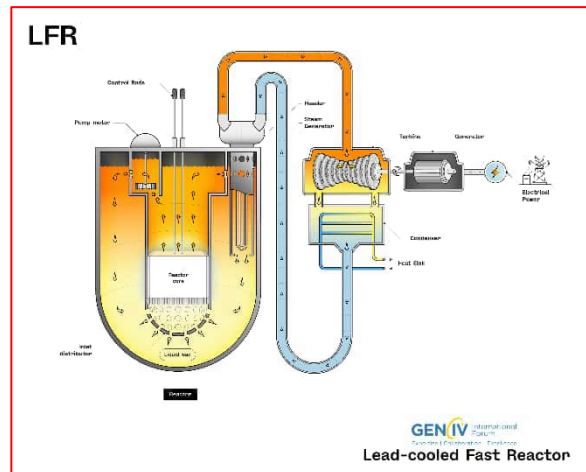
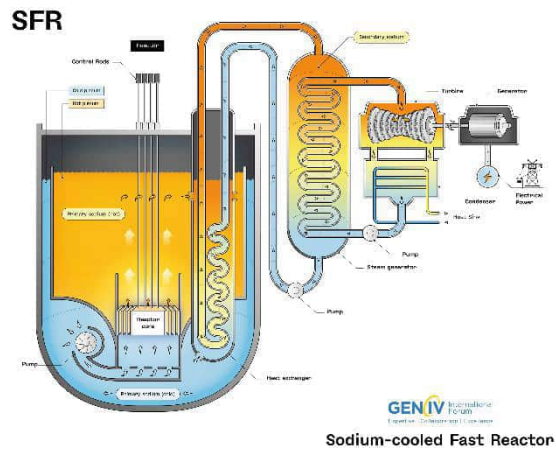
Oczywiście, w najbliższej perspektywie starzejące się jednostki będą zastępowane przez sprawdzone licencjonowane konstrukcje (zwłaszcza technologie III i III+ Generacji). Jednak, aby w dłuższej perspektywie móc korzystać z dobrodziejstw energetyki jądrowej, równolegle należy skoncentrować się na rozwoju nowych technologii. Jedną z głównych motywacji do pracy nad innowacjami jest fakt, że **uran – pomimo jego aktualnej dostępności – pozostaje zasobem nieodnawialnym**. Rozpoznane konwencjonalne zasoby uranu na Świecie (przy

koszcie wydobycia nieprzekraczającym 130 \$/kgU) oceniane są aktualnie na ok. 5.7 Mt. Łatwo zatem obliczyć, że przy obecnym rocznym zapotrzebowaniu na poziomie ok. 67 000 tU/yr [20] konwencjonalnych złóż uranu wystarczy na około 90 lat zaspokojenia potrzeb globalnej energetyki jądrowej [21]. A według prognozy Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej, moc zainstalowana elektrowni jądrowych w 2050 roku wzrośnie 2.5-krotnie względem 2023 roku (osiągając poziom 950 GW netto) [22]. Dlatego, aby zapewnić długofalową stabilność i zrównoważony rozwój energetyki jądrowej, kluczowe jest poszukiwanie dróg umożliwiających **lepsze wykorzystanie potencjału energetycznego dostępnego uranu** – tak, by zapewnić maksymalną efektywność i racjonalne gospodarowanie dostępnymi zasobami.

Dodatkowo, warto zwrócić uwagę na fakt, że aż 75% światowej produkcji uranu pochodzi zaledwie z czterech państw – Kazachstanu, Kanady, Namibii i Australii [7], co ogranicza dywersyfikację dostaw i zwiększa ryzyko zależności geopolitycznej w sektorze energetyki jądrowej. Stąd istotne staje się również **poszukiwanie alternatywnych paliw jądrowych**, które dodatkowo pozwolą zwiększyć globalną niezależność surowcową oraz poprawić długoterminowe bezpieczeństwo energetyczne.

Podsumowując, opracowywanie nowych rozwiązań technologicznych to jedyna droga, aby energetyka jądrowa pozostała pewnym źródłem energii dla wielu pokoleń. Biorąc pod uwagę, że proces od koncepcji do pełnej komercjalizacji może potrwać całe dziesięciolecia – obejmując etapy takie jak projektowanie, budowa demonstratorów (prototypy o niższej mocy), walidację bezpieczeństwa oraz procesy licencyjne – prace nad nowymi, zaawansowanymi systemami muszą zacząć się już teraz. Przyszłe **technologie charakteryzujące się zrównoważonym rozwojem, a także bezpieczeństwem i niezawodnością, konkurencyjnością ekonomiczną oraz odpornością na proliferację nazywane są systemami IV Generacji**. Program ich rozwoju koordynowany jest przez powstały w 2000 r. GIF (Międzynarodowe Forum Reaktorów IV Generacji) [23]. Członkowie tej organizacji wybrali do dalszych badań sześć jądrowych systemów energetycznych: Reaktor prędkiej chłodzący gazem (GFR), Reaktor prędkiej chłodzący sodem (SFR), Reaktor prędkiej chłodzący ołowiem (LFR), Reaktor wysokotemperaturowy (VHTR), Nadkrytyczny reaktor wodny (SWCR) oraz Reaktor chłodzony stopionymi solami (MSR) [23]. Schematy projektów wymienionych koncepcji przedstawiono na Rysunku 6. Reaktory IV Generacji charakteryzują się znacznie wyższą efektywnością wykorzystania paliwa jądrowego w porównaniu do obecnie eksploatowanych technologii, m.in. dzięki możliwości pracy w zamkniętym cyklu paliwowym. Co istotne, wiele

z projektowanych rozwiązań tej generacji uwzględnia wykorzystanie alternatywnych surowców, takich jak tor czy przetworzone paliwo odpadowe. Możliwość wykorzystania wypalonego paliwa jądrowego stanowi bardzo ważny aspekt, ponieważ pozwala na efektywne zagospodarowanie dostępnych zasobów oraz zmniejszenie problemu związanego z długoterminowym składowaniem odpadów. Za jeden z najbardziej obiecujących spośród wymienionych technologii uważany jest reaktor LFR [24,25], którego charakterystykę przybliżono w kolejnym rozdziale.



Rysunek 6. Sześć koncepcji reaktorów jądrowych IV Generacji – schematy projektów; wyróżniono reaktor chłodzony ołowiem [26]

2.4. Systemy LFR

Technologia LFR (z ang. *Lead Cooled Fast Reactor*) to system reaktora prędkiego chłodzonego ciekłym ołowiem lub stopem ołowiu z bizmutem (eutektyka) pracującego w wysokiej temperaturze przy ciśnieniu atmosferycznym.

W jaki sposób reaktor typu LFR spełnia założenia dla reaktorów IV Generacji?

Zrównoważony rozwój

Reaktor typu LFR, w którym reakcje rozszczepienia wywoływane są przez neutrony prędkie oraz wykorzystujący cykl zamknięty pozwala na efektywne wykorzystanie różnorodnych paliw jądrowych [24]. Przekłada się to pozytywnie na odpowiedzialny rozwój, co omówiono w poniższej części pracy.

Koncepcja pracy reaktora jądrowego typu LFR bazuje na wykorzystaniu neutronów prędkich ($E_{\text{kin-neutron}} \gtrsim 0.1 \text{ MeV}$). Dla porównania, w przypadku tradycyjnych reaktorów reakcja podtrzymywana jest przez neutrony termiczne ($E_{\text{kin-neutron}} \cong 0.025 \text{ eV}$). Neutrony prędkie mogą służyć do wykorzystania wypalonego paliwa z reaktorów termicznych [26]. Stosuje się w tym celu zamknięty cykl paliwowy, co oznacza, że wykorzystane paliwo przerabia się w celu odzyskania pierwiastków, które następnie wykorzystuje się, jako składnik w świeżym paliwie do reaktora prędkiego. Dzięki wysokiej energii neutronów w rdzeniu reaktora prędkiego możliwe jest rozszczepianie transuranowców oraz transmutacja długożyciowych nuklidów promieniotwórczych w krótkotrwałe lub stabilne izotopy [27]. Są to składniki wypalonego paliwa, których obecność decyduje zasadniczo o radiotoksyczności tych odpadów i o konieczności ich izolowania od otoczenia. Zastosowanie transmutacji mniejszych aktynowców oraz wybranych długożyciowych produktów rozszczepienia może umożliwić skrócenie czasu składowania odpadów promieniotwórczych nawet 1000 razy oraz redukcję ich objętości do 100 razy [21]. Dodatkowo, recykling oraz wyższy stopień wypalenia paliwa znacząco poprawiają bilans energetyczny całego cyklu, ze względu na lepsze (do 80 razy bardziej efektywne [28]) wykorzystanie zgromadzonej w paliwie energii. Uważa się, że wprowadzenie reaktorów prędkich pozwoli na wydłużenie dostępności zasobów uranu o co najmniej kilka tysięcy lat [27]. Ponadto oznacza to brak konieczności wydobycia nowego surowca, ponieważ paliwo z reaktorów II i III Generacji jest dostępne w tymczasowych składowiskach paliwa jądrowego.

Bezpieczeństwo i niezawodność [26]

Większość korzyści związanych z bezpieczeństwem i niezawodnością reaktorów LFR wynika bezpośrednio z użycia ciekłego ołowiu, jako chłodziwa. Przede wszystkim, ołów pozwala na pracę przy ciśnieniu atmosferycznym i nie reaguje egzotermicznie z wodą ani powietrzem. Jego wysoka temperatura wrzenia minimalizuje ryzyko utraty chłodziwa przez wrzenie. Jest to szczególnie istotne w kontekście faktu, że najbardziej destrukcyjne eksplozje w historii awarii reaktorów jądrowych były wynikiem nagromadzenia wodoru w zamkniętej przestrzeni obudowy bezpieczeństwa. Wodór ten powstawał w wyniku silnie egzotermicznej reakcji cyrkonu (obecnie najczęściej używany materiał na koszulki paliwowe) z parą wodną, do której dochodziło w sytuacjach utraty chłodzenia.

Ekonomia [26]

Koszt budowy reaktora typu LFR może być ekonomicznie konkurencyjny ze względu na konstrukcyjne uproszczenia projektowe wynikające z wyboru ołowiu jako chłodziwa (np. eksploatacja przy ciśnieniu atmosferycznym). Co więcej, wyższa temperatura operacyjna w porównaniu do tradycyjnych reaktorów chłodzonych wodą LWR (z ang. *Light Water Reactor*) oraz zastosowanie zamkniętego cyklu paliwowego pozwalają na uzyskanie wyższych wskaźników wydajności termodynamicznej reaktora oraz poprawę bilansu energetycznego całego cyklu paliwowego przekładając się na korzyści ekonomiczne.

Odporność na proliferację materiałów jądrowych i ochrona fizyczna [26]

Systemy LFR posiadają cechy konstrukcyjne, które sprzyjają odporności na proliferację materiałów jądrowych i ochronie fizycznej np. kompaktowa budowa, niskie ciśnienie pracy, wspomniany już zamknięty cykl paliwowy oraz pasywne mechanizmy bezpieczeństwa. Szczególną cechą technologii związanych z reaktorami LFR jest to, że ciekły ołów stosowany jako chłodziwo może również pełnić funkcję tarczy spallacyjnej w układach typu ADS (z ang. *Accelerator-driven System*). Umożliwia to wykorzystanie takich systemów do transmutacji odpadów promieniotwórczych, a tym samym do ich skutecznej eliminacji.

Należy mieć jednak na uwadze, że, mimo iż technologia LFR oferuje wiele potencjalnych korzyści, towarzyszą jej także pewne wyzwania, na przykład związane z wysoką temperaturą topnienia ołowiu oraz jego toksycznością. **To, co stanowi jednak kluczową barierą dla**

wdrożenia systemów to wyzwania materiałowe wynikające z silnie korozyjnego oddziaływania ciekłego ołowiu na materiały konstrukcyjne [26].

2.5. Dojrzałość technologiczna projektów LFR

Obecnie na Świecie nie funkcjonują jeszcze licencjonowane reaktory typu LFR [26]. Jednak, co ciekawe, historia wykorzystania ciekłego ołowiu jako chłodziwa w konstrukcji jądrowych sięga lat 50. XX wieku. Wówczas, ZSRR rozpoczął montaż chłodzonych stopem ołowiu napędów atomowych w swoich okrętach podwodnych. Za przykład tego typu projektów można podać K-27 czy 705 Lira (kod NATO: Alfa). Doświadczenie zdobyte przy okazji eksploatacji tych jednostek jest cenne, ale nie w pełni transferowalne na aktualne projekty reaktorów LFR. Ponadto z biegiem lat zostało częściowo utracone i aktualnie należy je odbudować.

Współcześnie, jedynym tego typu systemem będącym w budowie jest rosyjski projekt BREST-OD-300 o mocy 300 MWe. Jak podają dostępne źródła Internetowe, uruchomienie reaktora powinno odbyć się już w 2026 roku, a analiza dotychczasowych działań sugeruje, że projekt rozwija się zgodnie z założonym harmonogramem [29]. Jednocześnie, na Świecie rozwijanych jest wiele projektów będących na różnych etapach zaawansowania oraz pokrywających pełne spektrum oferowanej mocy (małe jednostki od kilkudziesięciu MWe do pełnoskalowych powyżej 1000 MWe) [24,26]. Za przykłady takich projektów wymienić można: brytyjski SSTAR, koreański PEACER czy kanadyjski Dual Fluid (DF) – 300 [26].

W ramach rozwoju technologii w Europie prowadzone są dwa główne niekomercyjne projekty – MYRRHA oraz ALFRED. MYRRHA (z ang. *A Multi-purpose hYbrid Research Reactor for High-tech Applications*) to koncepcja prędkiego reaktora badawczego połączonego z akceleratorem protonów ADS [30]. Ponieważ MYRRHA opiera się na technologii HLM (z ang. *Heavy Liquid Metal*) wykorzystując do chłodzenia stop (eutektykę) ołowiu i bizmutu, będzie mogła znacząco przyczynić się do rozwoju koncepcji reaktora szybkiego chłodzonego ołowiem. Z kolei **ALFRED (z ang. *Advanced LFR European Demonstrator*)** to technologia reaktora chłodzonego ołowiem [31,32]. Strategia wdrożenia technologii LFR przewiduje dwuetapowy program rozwoju [1,5]. Pierwszy etap ma na celu demonstrację i rozwój kluczowych rozwiązań niezbędnych do budowy dojrzałych technologicznie reaktorów prędkich, oferując jednocześnie możliwość testowania materiałów i paliw w warunkach zbliżonych do tych panujących w reaktorach IV Generacji. Projekty typu BREST-OD-300 czy ALFRED to prototypy dla bardziej zaawansowanych konstrukcji. Z założenia będą pracować

przy niższej temperaturze oraz gęstości mocy względem docelowych technologii. I tak, europejski ALFRED o mocy 300 MWth stanowi uwiarygodnienie zastosowanych rozwiązań oraz cel przejściowy prowadzący do budowy ELFR (z ang. *European LFR*) o mocy 1500 MWth [26,27]. Analogicznie, rosyjski BREST-OD-300 jest krokiem wstępnym do reaktora BR-1200 LFR o mocy 1200 MWe. Rozmawiając o europejskich postępach w tej dziedzinie, warto również wspomnieć o powstałej w 2021 w Europie firmie Newcleo [33], która rozwija małe reaktory typu LFR z myślą o ich komercjalizacji. W przeciwieństwie do wcześniej omówionych projektów badawczych, Newcleo jest prywatnym przedsiębiorstwem finansującym swoje działania głównie ze środków inwestorów a przykładami ich projektów są LFR-AS-30 oraz LFR-AS-200 o mocy kolejno 30 oraz 200 MWe.

Widać zatem, że temat jest nie tylko aktualny, ale również dynamicznie rozwijany na Świecie, co świadczy o rosnącym zainteresowaniu tą technologią – również w kontekście rozwoju reaktorów małej mocy (z ang. *Small Modular Reactor*, SMR).

2.6. Koszulka paliwowa, jako wyzwanie materiałowe

Koszulka paliwowa (z ang. *fuel cladding*) to zewnętrzna warstwa pręta paliwowego otaczająca rdzeń paliwowy. Zazwyczaj ma kształt cienkościennej rurki cylindrycznej, w której umieszcza się paliwo jądrowe. Główną rolą koszulek paliwowych jest odizolowanie produktów rozszczepienia od chłodziwa/moderatora opływającego pręty paliwowe w rdzeniu reaktora. Rolą chłodziwa jest z kolei odprowadzenie ciepła wydzielonego w procesach zachodzących w rdzeniu. Z punktu widzenia doboru oraz projektowania materiałów – koszulka paliwowa stanowi największe wyzwanie w całej konstrukcji reaktora. Naturalnie, wymagania, które stawia się przed materiałami na koszulki paliwowe ściśle zależą od specyfiki docelowej technologii. Istnieje jednak szereg kryteriów o charakterze uniwersalnym, które można wskazać niezależnie od konkretnej koncepcji, w szczególności [24,34]:

- Odporność korozyjna w środowisku ośrodka chłodzącego
- Odporność radiacyjna (szerzej omówiona w kolejnym rozdziale)
- Stabilność w warunkach wysokiej temperatury
- Odpowiednie właściwości neutronowe (materiał musi być możliwie transparentny dla neutronów, aby zminimalizować straty związane z ich pochłanianiem)
- Wytrzymałość na zadowalającym poziomie (z naciskiem na odporność na pękanie)
- Odpowiednie właściwości termiczne (rozszerzalność, przewodność)

- Możliwość skalowalnej produkcji i dostępność materiałowa (akceptowalny koszt, dostępność oraz możliwość wdrożenia niezbędnych metod wytwarzania).

W praktyce często nie jest możliwe jednoczesne spełnienie wszystkich wymagań stawianych danemu zastosowaniu (w tym przypadku koszulkom paliwowym) przy użyciu jednorodnego materiału. W takich przypadkach wdraża się rozwiązania hybrydowe, np. poprzez zastosowanie powłok nanoszonych na powierzchnię bazowego materiału. Taka powłoka musi nie tylko spełniać ogólne wymagania dotyczące materiałów na koszulki paliwowe, ale również wykazywać właściwości charakterystyczne dla „dobrej” powłoki takich jak doskonała adhezja do podłoża (zapewniająca trwałość i stabilność podczas eksploatacji), kompatybilność mechaniczna z podłożem (aby uniknąć pękania lub delaminacji) czy szczelność (zapobiegająca przenikaniu gazów i produktów rozszczepienia do chłodziwa). Dobór odpowiedniej powłoki oraz metody wytwarzania stanowi więc dodatkowe istotne wyzwanie technologiczne, które wymaga kompromisu pomiędzy ochroną przed degradacją a zachowaniem optymalnych parametrów pracy całego układu paliwowego.

2.7. Promieniowanie jonizujące a materiały

2.7.1. Rodzaje promieniowania jonizującego w reaktorze

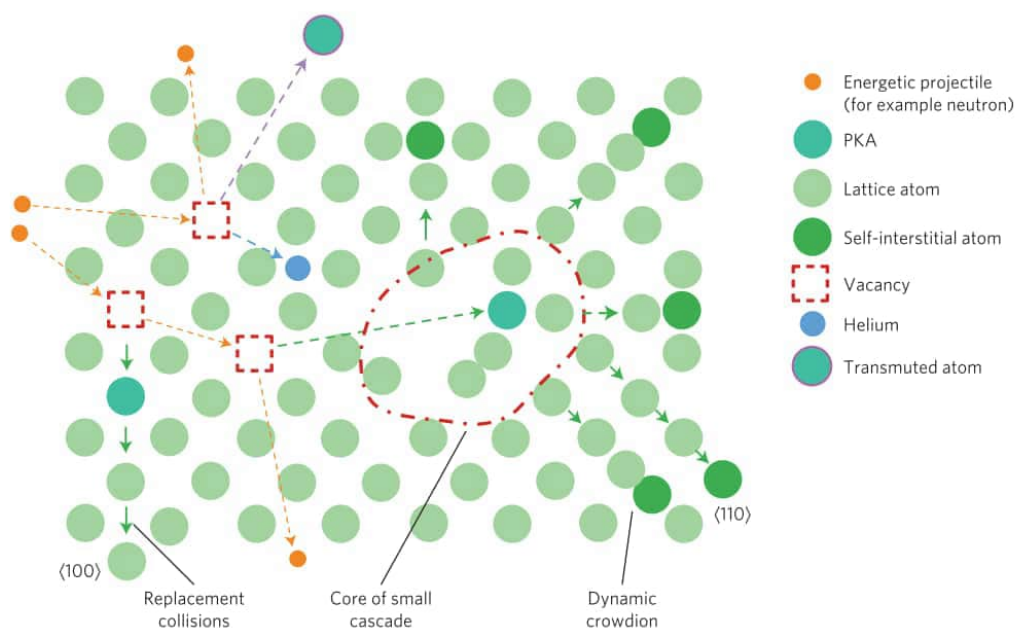
W reaktorach jądrowych materiały muszą być szczególnie odporne na promieniowanie, co sprawia, że wymagania stawiane ich właściwościom są znacznie wyższe niż w innych gałęziach przemysłu. Reakcji rozszczepienia jądrowego towarzyszą różne rodzaje promieniowania, spośród których za najważniejsze z punktu widzenia interakcji materiałowych można wymienić produkty rozpadu, neutrony oraz promieniowanie gamma [35].

Na produkty rozpadu składają się wysokoenergetyczne (~ 100 MeV) nuklidy, których liczby masowe zazwyczaj mieszczą się w przedziale od 90 do 150. Występują w postaci naładowanych jonów, których zasięg wynosi do około $10\ \mu\text{m}$. Oznacza to, że obszar ich oddziaływania ogranicza się do objętości materiału paliwa jądrowego i nie stanowi czynnika istotnego z punktu widzenia uszkodzeń materiałów konstrukcyjnych [35].

Kolejną składową jest promieniowanie gamma, które jako wysokoenergetyczne promieniowanie elektromagnetyczne charakteryzuje się dużą przenikalnością, co powoduje, że w reaktorze jądrowym rozprzestrzenia się na cały rdzeń. Należy jednak podkreślić, że promieniowanie gamma, nie posiadając masy, nie powoduje bezpośrednio wybicia atomów z

ich pozycji sieciowych. Może się to zdarzyć jedynie pośrednio, np. w wyniku zderzenia elektronu wtórnego, powstałego w efekcie Comptona, z atomem sieci – jednak skala tych oddziaływań jest stosunkowo mała. Główne znaczenie promieniowania gamma polega natomiast na jego interakcjach z materią co skutkuje podniesieniem temperatury (fotony gamma oddają energię jądrom i elektronom, zwiększając ich energię kinetyczną). Efekty termiczne wywołane przez promieniowanie gamma potrafią wywołać w komponentach znajdujących się blisko paliwa lokalne wzrosty temperatury wynoszące nawet 60 °C [35]. W sytuacji, gdy rozważamy konstrukcje chłodzone wodą, należy również uwzględnić wpływ promieniowania gamma na chemię wody – może ono, bowiem wywoływać radiolizę, skutkującą powstawaniem reaktywnych rodników oraz nadtlenu wodoru, co wpływa na właściwości (również korozyjne) wody [35].

Ostatnią składową jest promieniowanie **neutronowe**, które, spośród różnych rodzajów promieniowania emitowanego podczas rozszczepienia – dzięki wysokiej energii kinetycznej oraz zdolności do indukowania kolejnych reakcji jądrowych – wykazuje **największy potencjał destrukcyjny**. Powstałe w wyniku reakcji rozszczepienia neutrony posiadają energię na poziomie około 2 MeV, którą wytracają poprzez zderzenia z materią otoczenia takiego jak ośrodek chłodzący czy elementy konstrukcyjne. W wyniku zderzeń przekazują energię atomom sieci krystalicznej, powodując ich wybicie z ustalonych pozycji [36]. W wyniku wybicia atomu z jego pozycji w sieci krystalicznej powstaje wakans, czyli puste miejsce po usuniętym atomie. Przemieszczone atomy uderzają następnie w sąsiednie atomy, inicjując kaskadę zderzeń. W momencie, gdy przemieszczony atom wytraci całą energię zatrzymuje się w pozycji międzywęzłowej, tworząc tzw. atom międzywęzłowy. Parę defektów wakans-atom międzywęzłowy określa się mianem pary Frenkla (z ang. *Frenkel Pair*, FP). Powstałe defekty mogą ewoluować, prowadząc do formowania bardziej złożonych defektów strukturalnych, takich jak dyslokacje czy pustki, skutkując zmianą właściwości funkcjonalnych materiału. Schematyczny rysunek przedstawiający procesy zachodzące w materiale pod wpływem promieniowania przedstawiono na Rysunku 7.



Rysunek 7. Schematyczny rysunek przedstawiający procesy zachodzące w materiale pod wpływem promieniowania [36]

Zmiana właściwości funkcjonalnych, np. mechanicznych materiałów konstrukcyjnych wywołanych promieniowaniem neutronowym jest bezpośrednią konsekwencją opisanej modyfikacji struktury. Należy zaznaczyć, że w warunkach wysokiej temperatury panującej w reaktorze intensywnie zachodzą procesy dyfuzji aktywowanej termicznie. Stąd, znakomita większość defektów powstałych w wyniku oddziaływania z neutronami ulega rekombinacji.

Parametrem powszechnie stosowanym do porównywania stopnia uszkodzeń wywołanych przez różne środowiska napromieniowania w materiałach jest **dpa** (z ang. *total number of displacements per atom*). Zniszczenie na poziomie 1 dpa oznacza, że każdy atom znajdujący się w sieci średnio został wybity ze swojej pozycji jeden raz. W reaktorze typu LFR, przewidziane dpa w trakcie całego cyklu życia koszulki paliwowej szacowane jest na 100 dpa. Oznacza to, że średnio każdy atom tworzący sieć krystaliczną materiału zostanie wybity ze swojej pozycji 100 krotnie. Celem nadrzędnym jest doprowadzenie do sytuacji w której atomy te nie utworzą defektów radiacyjnych, a jeżeli je utworzą zostaną one zanihilowane lub ulegną rekombinacji.

2.7.2. Mechanizmy degradacji radiacyjnej materiałów

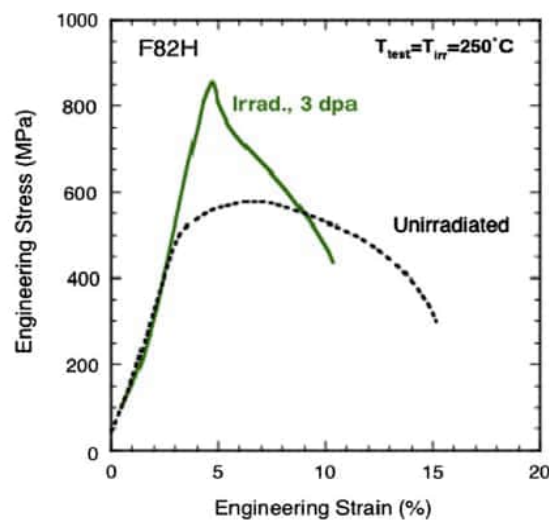
Wyróżnia się pięć głównych mechanizmów degradacji radiacyjnej materiałów [35,37]:

- Utwardzenie i kruchość radiacyjna (ang. *radiation hardening and embrittlement*)

- Segregacja składników stopowych (ang. RIS – *Radiation Induced Segregation*)
- Pęcznienie (ang. *void swelling*)
- Pełzanie (ang. *irradiation creep*) oraz wzrost kierunkowy (ang. *irradiation growth*)
- Kruchość helowa (ang. *helium embrittlement*).

Znaczenie każdego z mechanizmów wzrasta w konkretnych warunkach zależnych głównie od poziomu napromieniowania i temperatury (warunkującej zdolność do migracji).

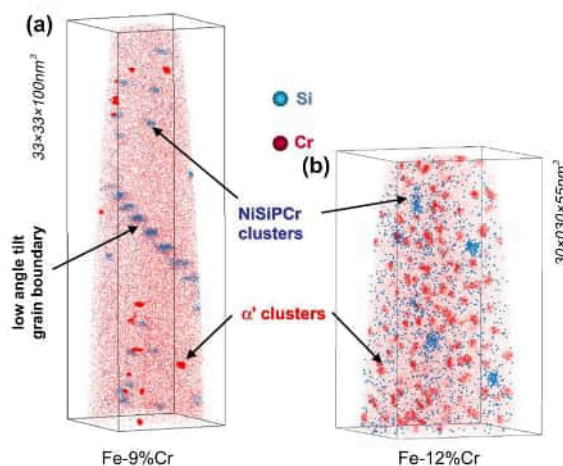
W niskich temperaturach (poniżej ok. $0.35 T_m$, gdzie T_m to temperatura topnienia) dominującym mechanizmem degradacji jest kruchość radiacyjna [35]. Powstałe w wyniku interakcji z promieniowaniem liczne defekty działają jako silne bariery dla ruchu dyslokacji [35,37,38]. Umocnieniu zazwyczaj towarzyszy silny spadek plastyczności przy jednoczesnym wzroście wytrzymałości i kruchości materiału [35,37–39]. Skutki opisanego mechanizmu degradacji wyraźnie widać na Rysunku 8, zaczerpniętym z prac [35,40] gdzie autorzy jednoznacznie wykazali destrukcyjny wpływ promieniowania na charakterystykę naprężenie-odkształcenie dla wybranych stali (na Rysunku 8 konkretnie widzimy stal ferrytyczno-martenzytyczna typu F82H do zastosowań jądrowych).



Rysunek 8. Krzywe naprężenie odkształcenie dla materiału F82H (stal martenzytyczna o zawartości chromu na poziomie 8-9%) [35,40]

W temperaturach pośrednich ($0.3-0.6 T_m$) kluczowe stają się kolejne trzy efekty towarzyszące promieniowaniu tj. segregacja, puchnięcie i pełzanie [35]. W rozpatrywanym zakresie temperatur obserwuje się wzrost intensywności procesów dyfuzyjnych, co sprzyja aktywacji mechanizmów degradacji zależnych od transportu masy.

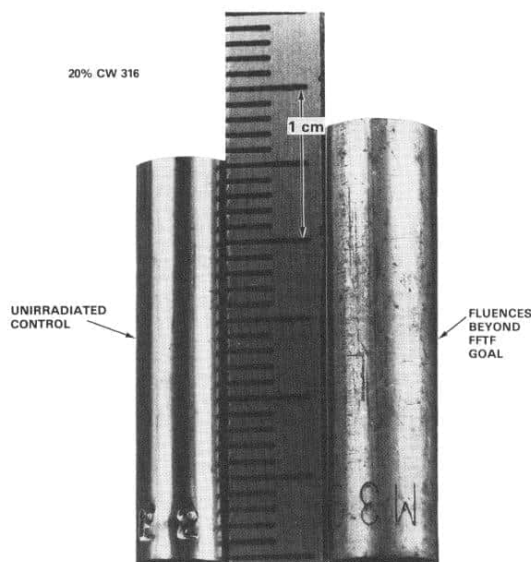
Segregacja radiacyjna (RIS) jest efektem kompensacyjnego przepływu atomów będącego odpowiedzią na migrację defektów sieciowych w kierunku studni defektów. Zjawisko to prowadzi do lokalnego wzbogacenia lub zubożenia w dane pierwiastki (składniki stopowe czy zanieczyszczenia) i zachodzi w szczególności na dyslokacjach, pustkach oraz granicach ziaren lub faz [37,39]. Miejscowe zmiany składu chemicznego powodują lokalną modyfikację struktury oraz właściwości materiału, co może przyczyniać się do procesów degradacyjnych [37,39,41]. Przykładem konsekwencji tego zjawiska może być na przykład powstawanie na granicach ziaren kruchych faz (co sprzyja osłabieniu ziaren i pękaniu międzykrystalicznemu) lub wydzielen (wzbogaconych lub zubożonych w pierwiastki odpowiedzialne za odporność korozyjną) skutkujących atakiem korozyjnym danych elementów mikrostruktury [37,39,41]. Zaprezentowany poniżej Rysunek 9 pochodzi z publikacji [42], gdzie autorzy wykorzystując technikę APT (z ang. *Atom Probe Tomography*) badają efekty promieniowania na pierwotnie homogeniczny materiał, potwierdzając występowanie segregacji pierwiastków. Na zaprezentowanych rekonstrukcjach można dostrzec wyraźną obecność klastrów poszczególnych atomów (w tym zmigrowanych do granic ziaren) wskazujących na zajście zjawiska segregacji w objętości materiału. Podobnie jak w przypadku innych mechanizmów degradacji, na zjawisko segregacji wpływ ma wiele czynników w tym specyfika konkretnych studni defektów; dla granic ziaren będzie to np. kąt dezorientacji [41].



Rysunek 9. Uzyskany metodą APT trójwymiarowy rozkład klastrów wybranych atomów w stopie: a) Fe–9% Cr oraz b) Fe–12% Cr po napromieniowaniu neutronami w temperaturze 300 °C do poziomu 0.6 dpa [42]

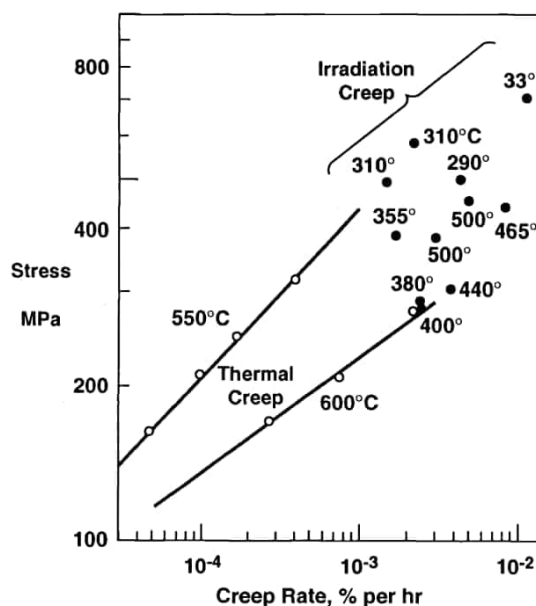
Pęcznienie to wzrost objętości materiału spowodowany migrowaniem i kumulowaniem się defektów [35,37,39,43]. Przykładem, który w dosadny sposób obrazuje to zjawisko, jest przedstawione na Rysunku 10 porównanie koszulki paliwowej w stanie wyjściowym oraz po

ekspozycji w rdzeniu reaktora [44]. Gołym okiem zauważyć można „spęcznienie” elementu powstałe w wyniku działania promieniowania. Opisana zmiana kształtu komponentu, która postępuje w trakcie czasu eksploatacji może mieć katastrofalne skutki w szczególności dla połączeń spawanych i w skrajnych przypadkach może prowadzić do rozszczelnienia instalacji.



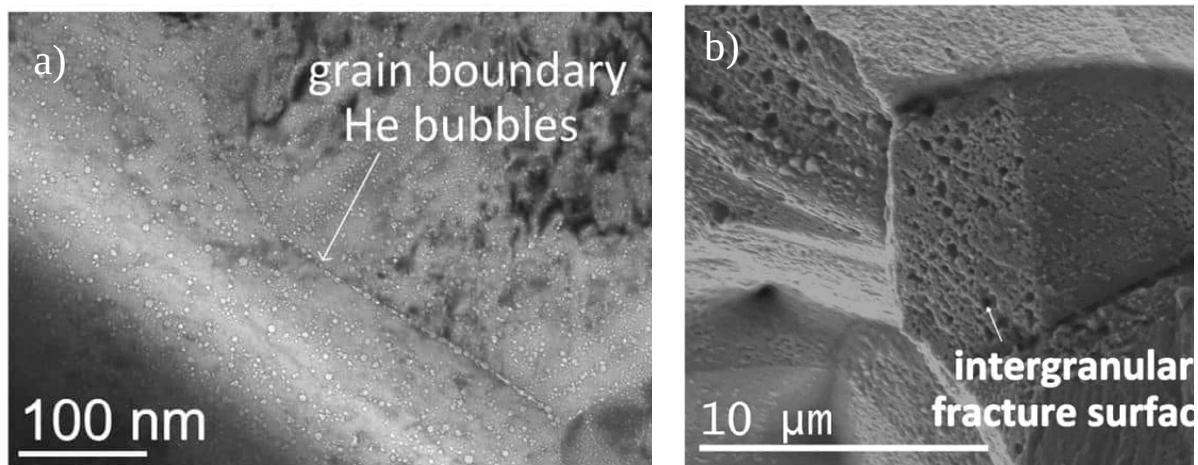
Rysunek 10. Zjawisko pęcznienia zilustrowane na przykładzie koszulki paliowej (AISI 316 po obróbce plastycznej na zimno) po eksploatacji w reaktorze jądrowym (10% liniowego oraz 33% objętościowego wzrostu) [44]

Pełzanie oraz wzrost kierunkowy (ang. *irradiation growth*) stanowią dodatkowe źródło zmian wymiarowych poza puchnięciem, prowadząc do deformacji elementów wzdłuż specyficznych kierunków [35,39]. Wzrost kierunkowy wynika z preferencyjnego tworzenia się lub rozrostu defektów na charakterystycznych płaszczyznach krystalograficznych [35,39]. Zjawisko wzrostu kierunkowego praktycznie wyklucza stosowanie materiałów o strukturze typu HCP w aplikacjach jądrowych [43]. W przypadku pełzania analogiczne zjawisko ujawnia się w wyniku kompensacyjnej migracji atomów, powiązanej z ruchem defektów w kierunku przyłożonego obciążenia. Pełzanie radiacyjne powoduje dodatkowe odkształcenie które nakłada się na odkształcenie wynikające z klasycznie rozumianego pełzania spowodowanego temperaturą. Innymi słowy, materiał w warunkach promieniowania zmienia swoje wymiary szybciej lub bardziej, niż wynikałoby to tylko z działania wysokiej temperatury – potwierdzają to zebrane na Rysunku 11 dane przedstawiające intensywność oraz zakres temperaturowy występowania pełzania w wybranej stali [44].



Rysunek 11. Wpływ promieniowania na intensywność oraz zakres temperaturowy występowania pełzania w stali KM6N15 [44]

W bardzo wysokich temperaturach (powyżej $0.5-0.6 T_m$) zjawiska migracji, rekombinacji i anihilacji defektów stają się na tyle efektywnym środkiem dla rekonstrukcji sieci krystalicznej, że problem zdefektowanej – przez wakanse, atomy międzywęzłowe czy dyslokacje – struktury przestaje odgrywać ważną rolę w procesie zniszczenia. Istotnym czynnikiem w degradacji staje się natomiast zdolny do migracji uwięziony w sieci hel, który determinuje dalsze zmiany w strukturze i właściwościach materiału [35,39,45]. Źródłem helu w strukturze jest transmutacja, czyli reakcja, w której jądro ośrodka wychwytuje neutron a następnie ulega przemianie, której towarzyszy emisja cząstek α [35,37]. Hel jest nierozpuszczalny w strukturze a jego dyfuzja w wysokich temperaturach zachodzi znacznie szybciej; stąd ma tendencję do łączenia się tworząc pęcherzyki gazowe. Aglomeracja helu najczęściej następuje na granicach ziaren – powstałe w konsekwencji jamy gazowe powodują utratę ciągłości strukturalnej i osłabiają granice. W warunkach naprężeń mechanicznych zjawisko to sprzyja pękaniu międzykrystalicznemu, prowadząc do drastycznego obniżenia plastyczności materiału. Efekt ten nazywamy mianem kruchości helowej. Rysunek 12, zaczerpnięty z [46] dobrze ilustruje przykład akumulacji helu w strukturze materiału poddanego ekspozycji neutronów. Autorzy publikacji wykazaną w pracy kruchość poddanego działaniu neutronów stopu niklu przypisują właśnie, obecnym w strukturze, powstałym w efekcie transmutacji, pierwiastkom wodoru i helu.



Rysunek 12. Stop niklu X-750 poddany działaniu neutronów (do 55 dpa w 300–330 °C) – a) obraz TEM przedstawiający pęcherzyki gazu w strukturze b) obraz SEM prezentujący przełom pęknięcia międzykrystalicznego [46]

Oprócz pięciu wymienionych wcześniej głównych mechanizmów degradacyjnych, w niektórych materiałach może występować indukowane promieniowaniem przejścia fazowe, również te z uporządkowanej struktury krystalicznej do stanu amorficznego (lub odwrotnie) [43]. Naturalnie przemiany takie mogą występować na skutek wyżarzania termicznego, jednak literatura wskazuje, że w warunkach promieniowania mogą pojawiać również w sposób beztermiczny.

2.7.3. Strategie projektowania materiałów odpornych radiacyjnie

Rozpoznaje się kilka strategii wykorzystywanych przy projektowaniu materiałów ukierunkowanych na podwyższoną odporność radiacyjną [43,47,48].

Jednym z głównych stosowanych podejść jest celowe wprowadzenie do struktury wewnętrznej materiału centrów służących za miejsca anihilacji defektów punktowych i działających na zasadzie „studni” [43,47]. Za przykłady elementów struktury, które spełniają taką funkcję wymienić można: gęstą sieć dyslokacji, drobnodispersyjne wydzielienia, granice nanoziaren, powierzchnie międzyfazowe w układach wielowarstwowych (np. nanolaminatach). Na bazie tej koncepcji opracowano różne materiały o zwiększonej odporności radiacyjnej – wśród tych wyróżnić można m.in. stale dyspersyjnie umacniane tlenkami ODS (z ang. *Oxide Dispersion Strengthened*) [49,50] czy nanomateriały [51].

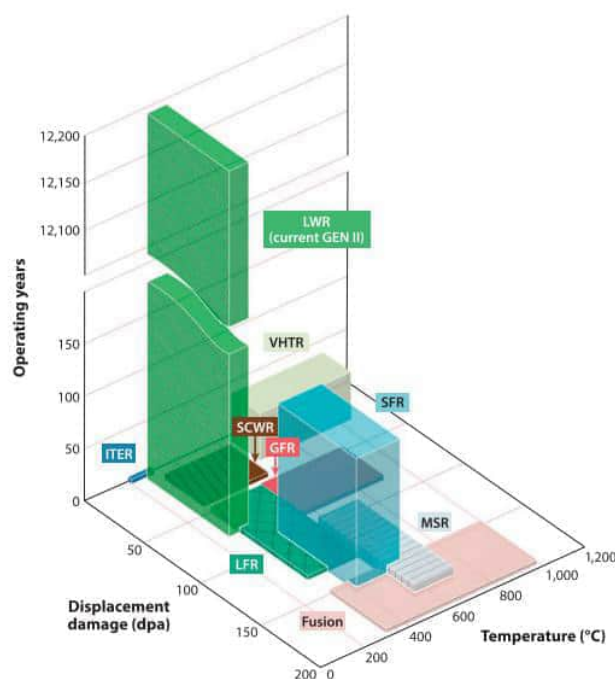
Innym przykładem podejścia w doborze materiałów jest bazowanie na określonej mobilności defektów sieciowych w przewidzianych temperaturach pracy reaktora [43,47]. Materiał dobiera

się tak, aby w danej temperaturze wakanse pozostawały niemobilne, co zapobiega ich łączeniu i powstawaniu nieciągłości w strukturze, natomiast atomy międzywęzłowe zachowywały zdolność do migracji, umożliwiając ich rekombinację z nieruchomymi wakansami [47]. Mechanizm prowadzi do samoograniczania gęstości defektów i zwiększa odporność materiału na degradację radiacyjną. Niestety proponowane podejście ograniczone jest do wąskiej grupy materiałów, ponieważ dla większości pierwiastków wakanse stają się mobilne w temperaturach znacznie niższych niż temperatura pracy reaktora (zwłaszcza IV Generacji). Istnieją jednak wyjątki a najlepszym przykładem może być węglik krzemu (SiC) – w temperaturach typowych dla zastosowań jądrowych, atomy międzywęzłowe Si oraz C wykazują mobilność, podczas gdy ich klastry oraz wakanse pozostają praktycznie nieruchome. Wyjątkową odporność węglika krzemu na degradację radiacyjną wykazano m.in. w pracy [52].

Następną strategią jest stosowanie stopów, które z natury nie wykazują skłonności do akumulacji defektów. Wykorzystanie stali ferrytyczno-martenzytycznych o strukturze BCC zamiast stali austenitycznych o strukturze FCC stanowi najbardziej rozpowszechniony przykład takiego podejścia [43,47,53]. Istnieje szereg materiałów, innych od klasycznych stopów metali, uznawanych za potencjalnie obiecujące pod względem wrodzonej odporności na akumulację defektów radiacyjnych. Warto wskazać tu przykład stopów o wysokiej entropii (z ang. *High-Entropy Alloys*, HEA) [54–56]. Ich unikalna struktura, wynikająca z wysokiej entropii i silnych zniekształceń sieci krystalicznej spowodowanych różnicami w rozmiarach atomów pierwiastków stopowych, przyczynia się do ograniczenia migracji defektów punktowych oraz może sprzyjać tzw. efektowi „samonaprawy” (ang. *self-healing*), który polega na ich efektywnej rekombinacji. Do tej grupy materiałów odpornych na defektowanie radiacyjne zalicza się również szkła metaliczne oraz inne **materiały amorficzne** [5,43,57]. Ponieważ naturalną cechą materiałów amorficznych jest brak uporządkowania dalekiego zasięgu, w ich strukturze nie znajdziemy defektów sieci krystalicznej takich jak wakanse, atomy międzywęzłowe czy dyslokacje. Logicznie implikuje to wyeliminowanie głównego mechanizmu odpowiadającego za uszkodzenia radiacyjne w materiałach tj. produkcja defektów punktowych i ich łączenie w większe defekty. Jak wykazano w kolejnych rozdziałach, przykładem materiału czerpiącego odporność na defektowanie radiacyjne z amorficznej struktury są, badane w ramach niniejszej rozprawy, wytwarzane metodą PLD, powłoki Al_2O_3 [5].

2.8. Problem materiałów dla zaawansowanych technologii

Podsumowując trzy ostatnie rozdziały – na środowisko pracy materiałów, z których wykonane są elementy reaktora jądrowego składają się wysoka temperatura, wysokie ciśnienie, strumień promieniowania jonizującego, a także obecność środowiska korozyjnego i złożone pole naprężeń. Wymienione czynniki mają szkodliwy wpływ na materiały i powodują ich szybką degradację [35]. W porównaniu do konstrukcji poprzednich Generacji reaktorów jądrowych, zaawansowane technologicznie reaktory IV Generacji zakładają jeszcze trudniejsze warunki pracy. Dobrze ilustruje to wykres zaczerpnięty z pracy [43] – Rysunek 13. Przedstawia on porównanie warunków pracy obecnie eksploatowanych reaktorów jądrowych chłodzonych wodą oraz reaktorów IV Generacji i technologii fuzyjnych. Jak wynika z wykresu, o ile udało się opanować eksploatację materiałów w warunkach stosunkowo niskich temperatur i dawek napromieniowania (skumulowane ponad 12 000 reaktoro lat pracy – stan na 2014 rok), o tyle nasze doświadczenie dotyczące pracy materiałów w bardziej wymagających warunkach pozostaje w znacznym stopniu ograniczone. Co więcej, ze względu na trudne warunki pracy oraz rygorystyczne wymagania materiały stosowane w dzisiejszych reaktorach nie zawsze nadają się do stosowania w tego typu technologiach (w szczególności na elementy narażone na najbardziej surowe warunki pracy). W związku z tym, w celu ich wdrożenia decydujące znaczenie ma wyselekcjonowanie nowych materiałów oraz kompleksowe przebadanie zmian ich właściwości pod wpływem wymienionych czynników. Z punktu widzenia bezpieczeństwa eksploatacji instalacji, kluczowe jest zrozumienie zjawisk, które zachodzą w materiałach i prowadzą do ich zniszczenia.



Rysunek 13. Porównanie warunków pracy oraz skumulowanego doświadczenia eksploatacyjnego dla reaktorów jądrowych różnych Generacji [43]

2.9. Warunki pracy materiału do zastosowań w koszulkach paliwowych reaktora chłodzonego ołowiem

W poprzednich rozdziałach w sposób ogólny przedstawiono zagadnienia związane z kierunkiem rozwoju energetyki jądrowej a także z opisano wyzwania stawiane materiałom konstrukcyjnym, które przewidziane są do zastosowań w reaktorach jądrowych. W dalszej części pracy przedmiotem rozważań będzie propozycja konkretnego rozwiązania materiałowego, którym jest zastosowanie nanoszonych metodą PLD cienkich amorficznych powłok Al_2O_3 , które pełnią rolę zewnętrznej warstwy chroniącej koszulki paliwowe przed korozją. Układy te dedykowane są reaktorom IV Generacji, w szczególności układowi typu LFR. Rozważając warunki eksploatacji przyjęto te założone dla rdzenia reaktora ALFRED. Jak wyjaśniono wcześniej reaktor ALFRED stanowi prototyp dla europejskiego projektu ELFR. Obiekt ten ma zostać wybudowany w Rumunii w ciągu najbliższej dekady.

Planowo, instalacja ALFRED ma osiągać kolejne etapy uruchomienia, pełniące rolę kamieni milowych w stopniowym wdrażaniu technologii. Warunki pracy reaktora różnią się dla kolejnych etapów, co przedstawiono w Tabeli 1. Jak można odczytać z tabeli, na trzecim (docelowym) etapie temperatura na wylocie z rdzenia osiągnie $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Równocześnie moc cieplna rdzenia wzrośnie do 300 MW [32]. Zakłada się, że przyjęte warunki przełożą się na

maksymalną temperaturę dla koszulki paliwowej na poziomie **550 °C**, a lokalnie, w tzw. *hot spots*, nawet **600 °C** [32].

Tabela 1. Etapy uruchomienia reaktora ALFRED

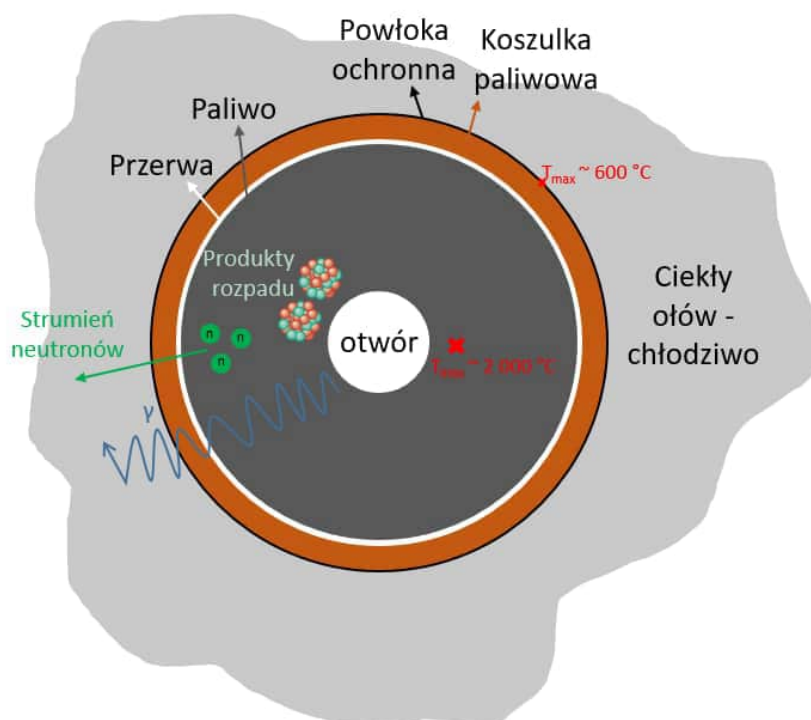
Etap	Etap 0 – Rozruch	Etap 1 – Niska temperatura	Etap 2 – Średnia temperatura	Etap 3 – Prototyp SMR
Temperatura na wejściu do rdzenia (°C)	390	390	400	400
Temperatura na wyjściu z rdzenia (°C)	390	430	480	520
Moc cieplna rdzenia (MW)	0	100	200	300
Ciśnienie pary (bar)	–	170	175	180
Temperatura pary (°C)	–	420	435	450

Ciekawym uzupełnieniem przy omawianiu temperatury pracy reaktora LFR jest uzasadnienie doboru warunków jego eksploatacji. Generalnie w koncepcji chłodzonej czystym ciekłym ołowiem minimalna temperatura zdeterminowana jest przez temperaturę topnienia ołowiu, która w warunkach ciśnienia atmosferycznego wynosi 327 °C. Aby uniknąć skrajnie niepożądanego zestalenia chłodziwa określa się margines bezpieczeństwa. Stąd minimalna temperatura w obiegu pierwotnym musi wynosić około 390 °C [31]. Jednak wyższa temperatura przekłada się na lepszą wydajność systemu, dlatego w założeniach projektowych dla docelowego projektu przyjmuje się minimalną temperaturę wyjściową na poziomie 520 °C. Ta górna granica podyktowana jest bardzo silną korozją materiałów stosowanych na koszulki paliwowe w wysokiej temperaturze w środowisku ciekłego ołowiu.

Czas przebywania paliwa w rdzeniu zaplanowany jest na **5 lat** efektywnej pracy na pełnej mocy (z ang. *Effective Full Power Years*, EPFY), co oznacza, że paliwo (a więc i koszulka paliwowa) pozostaje w eksploatacji przez pięć lat przy założeniu ciągłej pracy reaktora z pełnym obciążeniem. W tym czasie, zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi [16], zniszczenia radiacyjne w koszulce paliwowej osiągną poziom około **100 dpa**. Dodatkowo, przez cały okres użytkowania, zewnętrzna warstwa koszulki paliwowej będzie narażona na oddziaływanie korozyjnego środowiska ciekłego ołowiu, co stanowi jedno z kluczowych wyzwań materiałowych dla tego typu systemów.

Na koniec warto dodać, że w projekcie reaktora ALFRED koszulki paliwowe mają **zewnętrzną średnicę 10.5 mm**, wewnętrzną średnicę 9.3 mm. Szczegółowe parametry geometryczne przedstawiono w pracach [25,31,32]. Jest to parametr istotny z punktu widzenia rozpatrywania możliwości implementacji danej techniki wytwarzania (czy nanoszenia powłok). Podane wymiary podyktowane są rozmiarem typowego paliwa, używanego do zasilania obecnie wykorzystywanych reaktorów jądrowych II i III Generacji.

Podsumowując, warunki eksploatacyjne w rdzeniu reaktora ALFRED obejmują: temperaturę maksymalną 550 °C (lokalnie do 600 °C), poziom zniszczeń radiacyjnych wynoszący 100 dpa, czas przebywania paliwa w rdzeniu równy 5 latom oraz eksploatację w środowisku ciekłego ołowiu przy ciśnieniu atmosferycznym. Schematyczny przekrój przez pręt paliwowy z uwzględnieniem głównych parametrów pracy przedstawiono na Rysunku 14. Na rysunku uwzględniono obecność zewnętrznej powłoki ochronnej koszulki paliwowej.



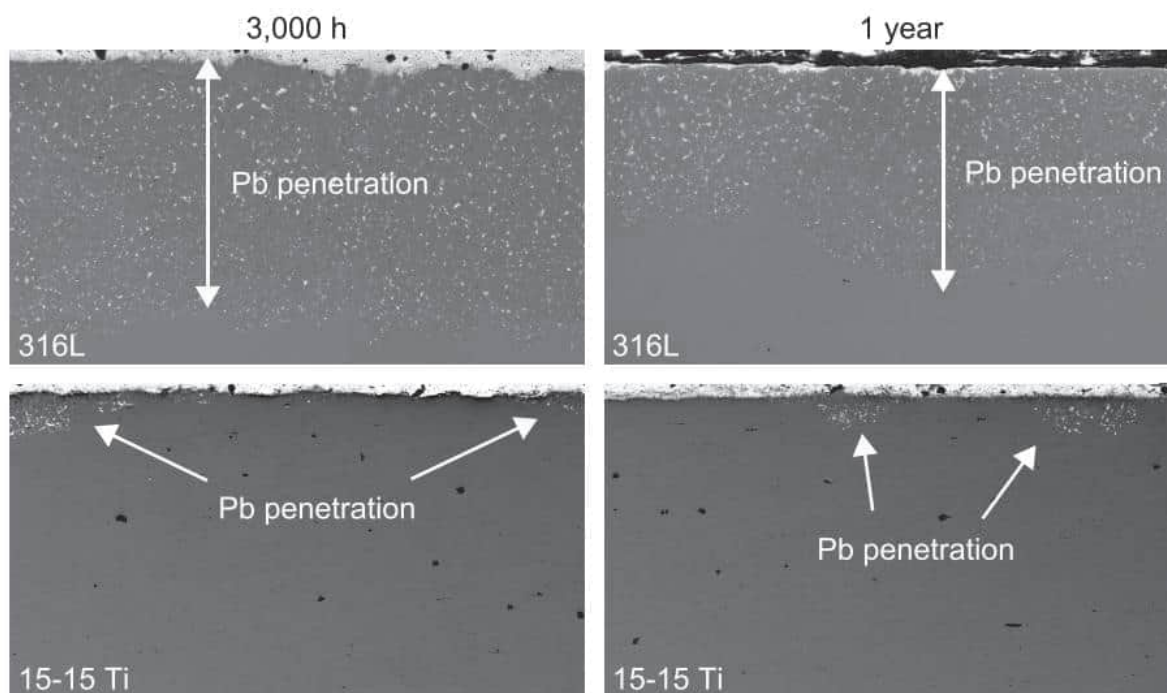
Rysunek 14. Przekrój przez pręt paliwowy z uwzględnieniem głównych warunków eksploatacyjnych dla reaktora typu LFR

Aby umiejscowić te warunki w szerszym kontekście, warto porównać je z eksploatacją koszulek paliwowych w obecnie eksploatowanych reaktorach chłodzonych wodą typu LWR.

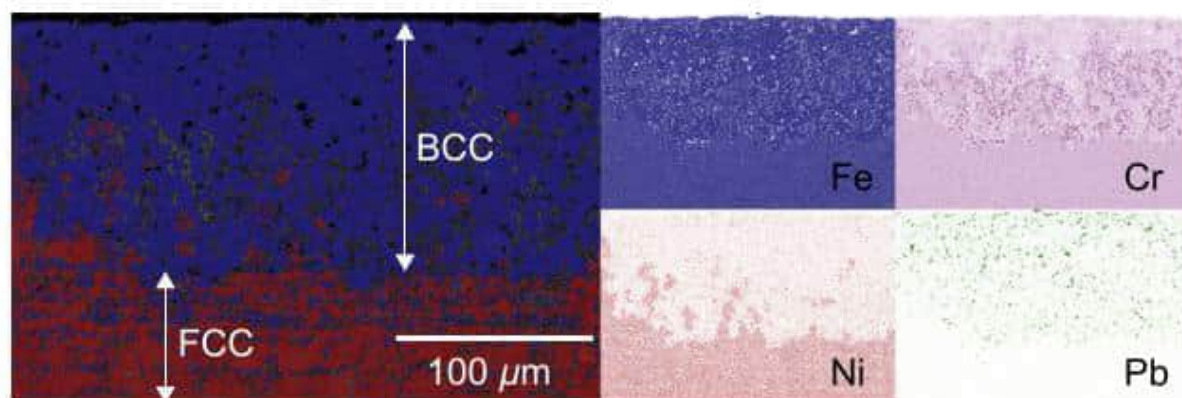
W reaktorach LWR koszulki paliwowe pracują w środowisku wody pod ciśnieniem 15–16 MPa o temperaturze około 350–370 °C, spędzając w rdzeniu 3-5 lat [35,58,59]. Typowe zniszczenia radiacyjne osiągają poziom maksymalnie 20 dpa [60]. Oznacza to, że koszulki paliwowe stosowane w technologii LFR muszą nie tylko charakteryzować się większą odpornością korozyjną ale przede wszystkim powinny zachować integralność strukturalną pomimo blisko 5x większego zniszczenia radiacyjnego.

2.10. Korozja metali w środowisku ciekłego ołowiu

Korozja w środowisku ciekłego ołowiu (oraz stopu ołowiu z bizmutem) zależy przede wszystkim od składu chemicznego materiału, zawartości tlenu w stopionym metalu, temperatury oraz prędkości przepływu [61–64]. Wiele prac [62,63,65–70] wykazało, że potencjalnie atrakcyjne, akceptowalne w zastosowaniach jądrowych, **stopy metali odpornych na korozję – takie jak stale austenityczne (np. 316L, 15-15 Ti) czy stale ferrytyczno-martenzytyczne (np. T91, HT9) – nie zapewniają wymaganej odporności korozyjnej w środowisku ciekłego ołowiu w temperaturach powyżej 500 °C**. Wyklucza to ich skuteczne zastosowanie w warunkach narzuconych przez projekt koncepcyjny reaktora typu LFR. Literatura naukowa opisuje, że w tak wysokich temperaturach stale austenityczne zazwyczaj ulegają korozji selektywnej, spowodowanej przez wysoką rozpuszczalność niklu w środowisku ciekłego ołowiu. Jako przykład badań dotyczących omawianego zagadnienia, można przywołać chociażby pracę [65], w której wybrane stale austenityczne poddano działaniu ciekłego ołowiu w 550 °C (w warunkach statycznych a więc teoretycznie mniej agresywnych). Wyniki eksperymentu jasno dowodzą penetracji ołowiu w głąb materiału (Rysunek 15) oraz wskazują na rozpuszczenie w warstwie przypowierzchniowej niklu skutkujące w konsekwencji przemianą fazową z FCC do BCC w tym obszarze (Rysunek 16).



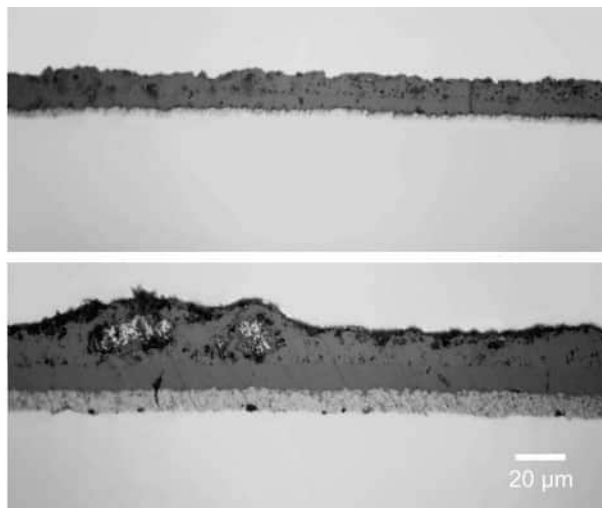
Rysunek 15. Przekroje poprzeczne próbek austenitycznych stali 316L (górny rząd) oraz 15-15Ti (dolny rząd) po ekspozycji na środowisko ciekłego ołowiu w 550 °C przez 3000 h (lewa kolumna) oraz jeden rok (prawa kolumna) [65]



Rysunek 16. Mapa EBSD pokazująca przemianę fazową austenitu (oznaczonego kolorem czerwonym) w ferryt (oznaczony kolorem niebieskim) w stali 316L, wywołana rozpuszczaniem się niklu (Ni) w ciekłym ołowiu

Stale ferrytyczno-martensytyczne z kolei w temperaturach powyżej 500 °C wytwarzają zazwyczaj grube warstwy tlenków [66]. Powstała warstwa posiada niską przewodność cieplną a także wykazuje tendencję do delaminacji. Pierwszy z wymienionych efektów aplikacyjnie przekłada się na obniżoną wydajność termodynamiczną systemu, natomiast drugi może prowadzić do odsłonięcia niechronionego podłoża a także zatkania kanałów chłodzących, co jest incydentem nieakceptowalnym z punktu widzenia bezpieczeństwa eksploatacji reaktora jądrowego. Jako ilustrację tego zjawiska warto przytoczyć wyniki przedstawione w pracy [66]

gdzie wykazano jak wzrost temperatury od 480 °C do 550 °C przekłada się na zintensyfikowanie wzrostu warstwy tlenkowej powstałej na stali T91 w warunkach przepływu ciekłego ołowiu (Rysunek 17).



Rysunek 17. Fotografie przekrojów próbek stali T91 po 2 000 h ekspozycji w ciekłym ołowiu w temperaturach 480 °C (górny obraz) oraz 550 °C (dolny obraz). W obu przypadkach widoczna jest typowa, trójwarstwowa warstwa tlenków – (od góry) magnetyt, spinel, warstwa utleniona [66].

Ze względu na fakt, że dotychczas stosowane materiały nie spełniają wymagań w tych warunkach eksploatacyjnych, prowadzone są intensywne prace nad alternatywnymi rozwiązaniami. Aktualnie, międzynarodowe środowisko naukowe rozważa dwie główne strategie rozwiązania tego problemu [71]. Pierwsza z nich zakłada rozwój nowych stopów typu Fe-Cr-Al nazywanych AFA (z ang. *Alumina Forming Alloys*) [65,72,73]. Stopy AFA w odpowiednich warunkach (np. kontrolowane stężenie tlenu w kontakcie z medium chłodzącym, np. Pb) samoistnie tworzą na swej powierzchni barierę tlenkową, która chroni przed dalszą korozją. W przeciwieństwie do opisywanych wyżej tlenków (żelaza, chromu) uformowanych na stali austenitycznej, tlenek glinu tworzący się na stalach AFA jest zwykle cienki, bardzo stabilny i ściśle związany z podłożem. Dzięki temu stopy AFA zachowują właściwości ochronne przez dłuższy czas i w szerszym zakresie temperatur. **Drugie podejście opiera się natomiast o wykorzystanie zewnętrznej korozyjnie odpornej ochronnej powłoki, która jest naniesiona na materiał.** Oba rozwiązania ostatecznie sprowadzają się do wytworzenia fizycznej bariery między stalowym podłożem a ciekłym metalem – tak, aby zapobiec ich wzajemnej interakcji. Przykładem takiego rozwiązania są badane w ramach niniejszej rozprawy, wytwarzane metodą PLD cienkie powłoki Al_2O_3 , które jak wykazano w literaturze

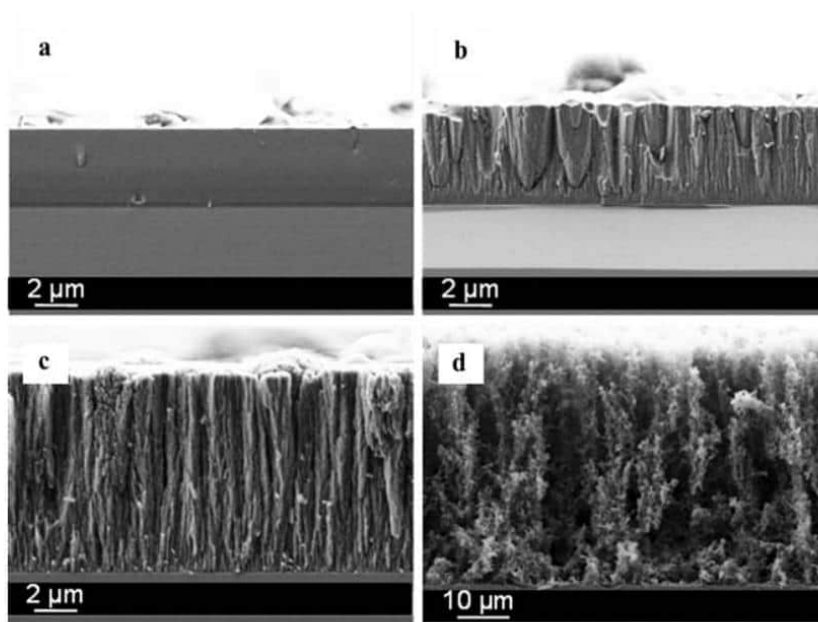
doskonale sprawdzają się w roli bariery ochronnej w silnie korozyjnym środowisku pracy systemów LFR [1,74].

2.11. Rozwiązanie materiałowe – cienkie amorficzne powłoki Al_2O_3 wytworzone metodą PLD – stan wiedzy

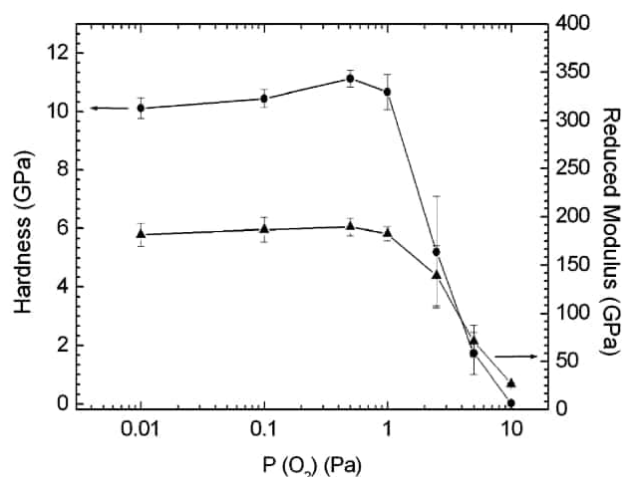
Wartość tlenku glinu jako materiału wynika z kombinacji jego wyjątkowych właściwości [2,75]: wysokiej temperatury topnienia (2054°C), obojętności chemicznej w wielu środowiskach oraz znacznej twardości i odporności na ścieranie. Z tego względu Al_2O_3 znajduje szerokie zastosowanie w elementach pracujących w wysokich temperaturach czy narażonych na intensywne zużycie. Jednak podobnie jak większość materiałów ceramicznych, wyróżnia go także kruchość i niska wytrzymałość na rozciąganie. Właściwości takie zazwyczaj wykluczają użycie w roli klasycznego materiału konstrukcyjnego narażonego na duże lub dynamiczne obciążenia. Jednak, jedną z metod umożliwiających pełne wykorzystanie zalet tlenku glinu przy jednoczesnym ograniczeniu ryzyka jest stosowanie rozwiązań takich jak powłoki czy kompozyty, co pozwala na wykorzystanie całego potencjału leżącego w jego właściwościach. Stąd lista branż, w których tlenek glinu znajduje zastosowanie, jest długa i obejmuje między innymi: mikroelektronikę i przemysł półprzewodnikowy, fotowoltaikę i optoelektronikę, przemysł chemiczny i petrochemiczny, przemysł narzędziowy, motoryzację oraz technologie magazynowania energii, w tym baterie.

Obecnie powłoki z Al_2O_3 wytwarza się wieloma metodami, takimi jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD), natryskiwanie cieplne, metody zol-żel czy też osadzanie elektrochemiczne [76–79]. Właściwości uzyskanej powłoki silnie zależą od wykorzystanej techniki, w tym od parametrów procesu. Pozwala to na wytworzenie materiału w różnych postaciach – od zwartych, twardych powłok znajdujących zastosowanie np. jako okrycia ochronne, po otwarte mikrostruktury o dużej powierzchni właściwej, służące np. jako nośniki katalizatorów. Jedną z technik PVD, która umożliwia wzrost zwartych cienkich powłok tlenku glinu, jest **pulsacyjne osadzanie laserowe PLD** [7,77,80–82]. To, co wyróżnia proces PLD to stosunkowa prostota aparatury oraz możliwość osadzania powłok w niskich temperaturach – nawet w warunkach zbliżonych do pokojowych. To szczególnie istotna zaleta w porównaniu z wieloma innymi technikami, które wymagają wysokiej temperatury procesu, co często ogranicza ich zastosowanie lub wywołuje niepożądane zmiany w strukturze podłoża.

Metoda PLD stwarza możliwość precyzyjnego kształtowania właściwości powłoki poprzez odpowiednie sterowanie parametrami procesu [83,84]. Doskonale widać to na przykładzie pracy [7] gdzie autorzy zbadali wpływ warunków wzrostu powłoki na morfologię, strukturę i właściwości otrzymywanych powłok Al_2O_3 . W przywołanej pracy wykazano, że modyfikując parametry procesu osadzania (a w szczególności ciśnienie w komorze oraz odległość między podłożem a tarczą) można w świadomy sposób kontrolować morfologię wytworzonych powłok, tworząc zarówno w pełni zwarte jednorodne powłoki, jak i struktury kolumnowe czy bardzo porowate otwarte mikrostruktury. Doskonale obrazuje to zestawienie struktur przedstawione na Rysunku 18. Wykres przedstawiony na Rysunku 19 dodatkowo ilustruje, że zmiany w morfologii powłok znajdują bezpośrednie odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych systemu.

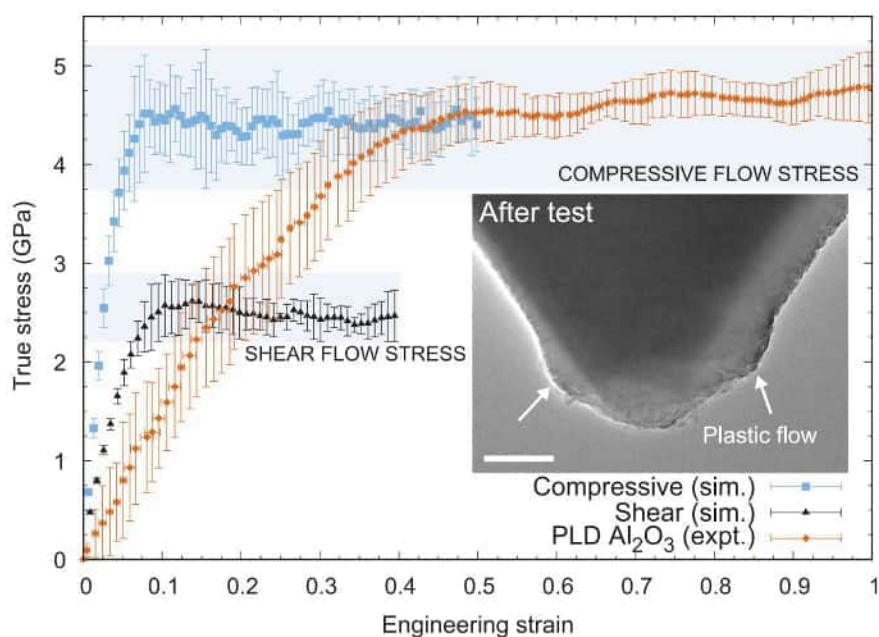


Rysunek 18. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych powłok Al_2O_3 zdeponowanych przy jednakowej odległości tarcza-podłoże (70 mm) i jednocześnie różniących się ciśnieniami tlenu w procesie: (a) 0.5 Pa, (b) 5 Pa, (c) 25 Pa, (d) 100 Pa [7]



Rysunek 19. Zależność twardości oraz zredukowanego modułu sprężystości od ciśnienia tlenu w procesie

Bazując na wynikach opublikowanych w przytoczonej pracy [7], zespół badawczy z Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) z Włoch rozwinął dalsze badania optymalizując parametry procesu a przez to uzyskując w pełni zwartą oraz jednolitą powłokę tlenku glinu o bardzo obiecujących właściwościach. Ustalono, że powłoka ta, osadzona w temperaturze pokojowej, ma strukturę amorficzną i charakteryzuje się doskonałymi parametrami takimi jak: wysoka twardość ($H = 10 \pm 0.3$ GPa), umiarkowana sztywność ($E = 195 \pm 9$ GPa, $\nu = 0.29 \pm 0.02$), duża plastyczność, znakomita odporność na zużycie oraz silna adhezja do podłoża [6]. Zaproponowane później w literaturze wyjaśnienie, poparte wynikami symulacji komputerowych oraz danymi eksperymentalnymi, wskazuje, że źródłem plastyczności powłoki jest jej amorficzna struktura. Wykazano, że odkształcenie w amorficznym tlenku glinu zachodzi głównie poprzez lokalną reorganizację struktury bliskiego zasięgu. Umożliwia to osiągnięcie znacznego stopnia odkształcenia plastycznego (istotnie większego, niż wcześniej zakładano) nie prowadząc do kruchego zniszczenia materiału [3,4]. Zjawisko zdolności materiału do plastycznego odkształcenia dobrze ilustruje zaczerpnięty z pracy [3] wykres (Rysunek 20) odpowiedzi materiału na naprężenia ściskające, który pokazuje, że amorficzny tlenek glinu może osiągać odkształcenia plastyczne sięgające nawet 100%.

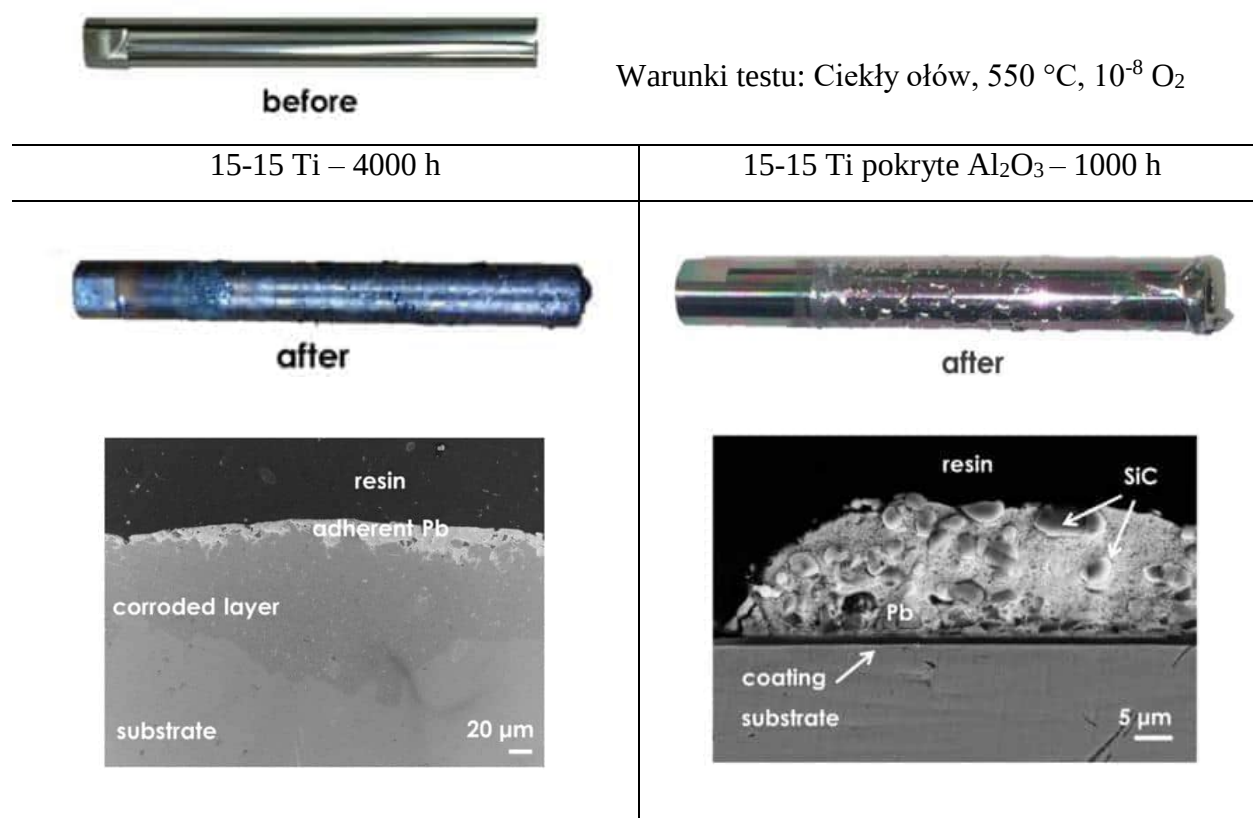


Rysunek 20. Krzywe naprężenie-odkształcenie uzyskane dla amorficznej powłoki Al_2O_3 w temperaturze pokojowej przy obciążeniu ściskającym: wyniki eksperymentalne i symulacje numeryczne. Obraz w prawym dolnym rogu prezentuje próbkę po teście – brak widocznych pęknięć (skala 100 nm).

Połączenie tak zachęcających wyników z powszechnie znaną chemiczną obojętnością Al_2O_3 , a także jej wysoką odpornością korozyjną w wielu środowiskach, przyczyniło się do wzrostu zainteresowania oraz aktywności badawczej związanej z wykorzystaniem tego materiału w zastosowaniach jądrowych [1,32,74,76,85–88].

Jak omówiono w poprzednich rozdziałach, korozja metali w ciekłym ołowiu to główny czynnik ograniczający rozwój technologii LFR, a zarazem kluczowe utrudnienie w wykorzystaniu wielu innych materiałów. W związku z tym, po potwierdzeniu, że podstawowe właściwości mechaniczne powłok wytwarzanych metodą PLD spełniają stawiane wymagania, kolejnym etapem badań mających na celu skomercjalizowanie omawianego rozwiązania była analiza odporności korozyjnej systemu. Aktualne wyniki badań wskazują, że opisywana powłoka doskonale sprawdza się w roli bariery antykorozyjnej w środowisku pracy systemów LFR [1,74]. Przykładem mogą być zaprezentowane na Rysunku 21 dane z testów korozyjnych, w których jednoznacznie wykazano wysoką skuteczność powłoki w ochronie stali 1515Ti przed oddziaływaniem ciekłego ołowiu. Porównanie próbek bez powłoki i z powłoką wyraźnie dowodzi, że element niezabezpieczony w agresywnym środowisku ciekłego ołowiu uległ postępującej korozji (selektywne rozpuszczanie pierwiastków stopowych i penetracja ołowiu

w głąb materiału), podczas gdy próbka z powłoką zachowała się w nienaruszonym stanie nawet po 1000 godzinach ekspozycji.



Rysunek 21. Porównanie (cyldrycznych) próbek stali 1515Ti przed i po testach korozyjnych (ciekły ołów, 550 °C, 10^{-8} O₂): powierzchnia bez strategii ochronnej (lewa kolumna) oraz powierzchnia pokryta cienką warstwą tlenku glinu (prawa kolumna) [1]

Kolejnym krytycznym aspektem niezbędnym do zweryfikowania w przypadku materiałów do zastosowań jądrowych jest oczywiście stabilność w warunkach promieniowania (tzw. odporność radiacyjna). Pierwszą publikacją, w której przedstawiono wyniki badań odporności radiacyjnej amorficznych powłok Al₂O₃ jest praca [87] w której grupa F. di Fonzo przeprowadziła pionierskie badania nad ewolucją mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych cienkich powłok Al₂O₃ poddanych defektowaniu strumieniem jonów w temperaturze 600 °C. Analiza wyników pozwala jednoznacznie stwierdzić, że wysokotemperaturowe defektowanie jonami indukuje krystalizację wyjściowo amorficznej fazy tlenku glinu. Ponieważ krystaliczna postać Al₂O₃ wykazuje wyższą twardość (~25 GPa) niż bezpostaciowa (~10–12 GPa), krystalizacja początkowo prowadzi do wzrostu twardości powłoki. Dalszy wzrost zdefektowania skutkuje jednak rozrostem powstałych ziaren i efektem

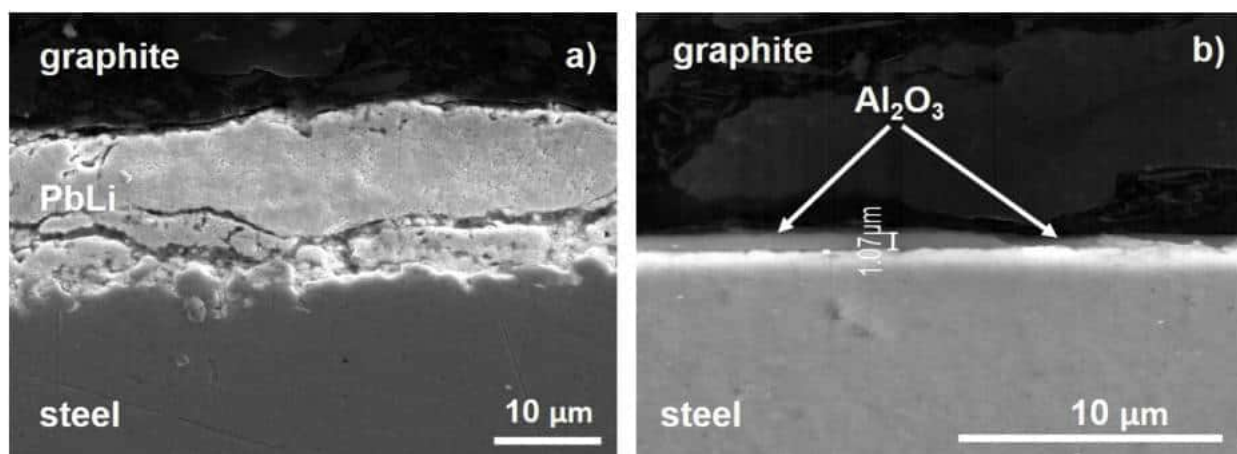
spadku twardości (zgodne z zależnością Hall-Petcha [89]. W celu dokładniejszego wyodrębnienia wpływu promieniowania od czynników termicznych i pełniejszego zrozumienia mechanizmów rządzących zachowaniem materiału w warunkach radiacyjnych, przeprowadzono również dodatkowe badania odporności radiacyjnej w temperaturze pokojowej. Tą część eksperymentów przeprowadzono w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej – autor pracy był jednocześnie pierwszym autorem publikacji [5,8], w których przedstawiono opisane wyniki. W pracach tych zapostulowano wówczas, że samo defektowanie strumieniem jonów – bez udziału podwyższonej temperatury – nie prowadzi ani do krystalizacji, ani do degradacji powłoki. Wskazuje to na wysoką stabilność systemu w warunkach niskotemperaturowego defektowania strumieniem jonów. Podsumowując dotychczasowe obserwacje, wykazano, że przy tym samym poziomie uszkodzeń radiacyjnych, defektowanie prowadzi do krystalizacji amorficznej powłoki Al_2O_3 jedynie wtedy, gdy odbywa się w wysokiej temperaturze. W temperaturze pokojowej struktura pozostaje stabilnie amorficzna. W kolejnych badaniach potwierdzono również, że im niższa temperatura napromieniania, tym większej dawki potrzeba, by zainicjować krystalizację. Zjawisko to jest efektem synergicznego działania promieniowania i temperatury [90].

Jednocześnie wiadomo, że faza amorficzna jest układem metastabilnym, wobec czego sama podwyższona temperatura może zainicjować przemianę fazową. W dalszych badaniach, prowadzonych również przez autora niniejszej rozprawy [10], przeprowadzono szczegółową analizę ewolucji struktury i właściwości tlenku glinu wraz ze wzrostem temperatury, potwierdzając istotny wpływ czynnika cieplnego na przebieg krystalizacji oraz właściwości mechaniczne powłoki. W opublikowanych wynikach po raz pierwszy przedstawiono wysokotemperaturowe badania *in situ* amorficznych powłok Al_2O_3 wytwarzanych metodą PLD. Wykorzystano dyfrakcję rentgenowską do śledzenia przebiegu przemian fazowych oraz nanoindentację do obserwacji zmian w zachowaniu mechanicznym materiału (wyniki przedstawiono w kolejnych rozdziałach).

Każda przemiana fazowa, niezależnie od jej przyczyny (temperaturowej czy radiacyjnej), przekłada się na zmianę właściwości materiału. W przypadku powłok Al_2O_3 , zanikanie amorficznej frakcji – kluczowej dla plastyczności [3] – może prowadzić do wzrostu kruchości i podatności na delaminację. Hipotetycznie – nawet, jeśli powłoka, która ulegałaby postępującej krystalizacji oraz następnym przemianom alotropowym wciąż na każdym z etapów spełniałaby wymogi eksploatacyjne – niestabilność fazowa znacząco utrudnia bieżącą ocenę własności

elementu a co za tym idzie kontrolę bezpieczeństwa konstrukcji. W związku z tym trwają prace badawczo-rozwojowe nad rozszerzeniem zakresu stabilności strukturalnej materiału – tj. podwyższeniu zarówno temperatury, jak i poziomu napromienienia, przy których inicjuje się krystalizacja Al_2O_3 . Cel ten realizuje się m.in. poprzez optymalizację składu na drodze domieszkowania.

Na uwagę zasługuje fakt, że w literaturze naukowej zauważyć można zainteresowanie powłokami również w kontekście zastosowań technologii fuzyjnych. W pracach [76,85,86] poddano ocenie zachowanie materiału istotne z punktu widzenia wymagań stawianych przez projekt reaktora fuzyjnego. Definiują one właściwości takie jak odporność korozyjna w środowisku stopionego stopu ołowiu z litem (eutektyka) czy skuteczność w ograniczaniu przenikania izotopów wodoru. W odniesieniu do odporności korozyjnej wykazano, że powłoki zapewniają skuteczną ochronę materiału EUROFER97 (wyselekcjonowana do zastosowań fuzyjnych stal ferrytyczno-martenzytyczna o zredukowanej aktywności) przed agresywnym działaniem środowiska stopu ciekłego ołowiu z litem. Dobrze ilustruje to zaczerpnięty z pracy [76] Rysunek 22 na którym widać, że w kontakcie ze stopem ciekłego ołowiu (w warunkach statycznych) powierzchnia stali uległa znacznej degradacji, podczas gdy zastosowana powłoka skutecznie zabezpieczyła materiał przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego, zachowując integralność z podłożem. W kontekście ograniczania przenikania izotopów wodoru, przeprowadzone badania [76,85,86] dowodzą wysokiej skuteczności badanych powłok w tym zakresie. Odnotowano istotne wartości współczynnika redukcji przenikania PRF (z ang. *Permeation Reduction Factor*) sięgające do 10^5 . Wartość PRF definiuje się jako stosunek strumienia przenikania przez bazowy materiał do strumienia przenikania przez materiał z zastosowaną barierą ochronną. Ograniczenie przenikania wodoru przez materiał ma kluczowe znaczenie zarówno z punktu widzenia bezpieczeństwa eksploatacji – ze względu na ryzyko akumulacji i wycieków wodoru – jak i efektywności technologii fuzyjnych, w których izotopy wodoru (deuter i tryt) pełnią funkcję paliwa a ich utrata z układu prowadzi do obniżenia sprawności całego systemu. Wysoka zdolność amorficznych powłok Al_2O_3 do ograniczania tego zjawiska świadczy o dużym potencjale tych materiałów w kontekście zastosowań w reaktorach fuzyjnych oraz innych aplikacjach zakładających kontakt materiału z wodorem.



Rysunek 22. Porównanie próbek stali EUROFER97 (ciekły stop ołowiu z litem, 550 °C): a) bez (2000 h) oraz b) z powłoką ochronną (8000 h) [76].

3. Metodologia badań

Szczegółowa metodologia zastosowana w ramach niniejszej pracy została opisana w poszczególnych publikacjach naukowych. W każdej z tych prac przedstawiono metodykę eksperymentalną (zawierającą m.in. opis aparatury czy parametry pomiarowe) oraz sposób analizy uzyskanych wyników w kontekście badanego zagadnienia. Jednakże, aby zapewnić czytelnikowi szerszy kontekst metodologiczny, w niniejszym rozdziale omówiono najważniejsze zagadnienia metodologiczne, na których oparta jest koncepcja pracy, tj.:

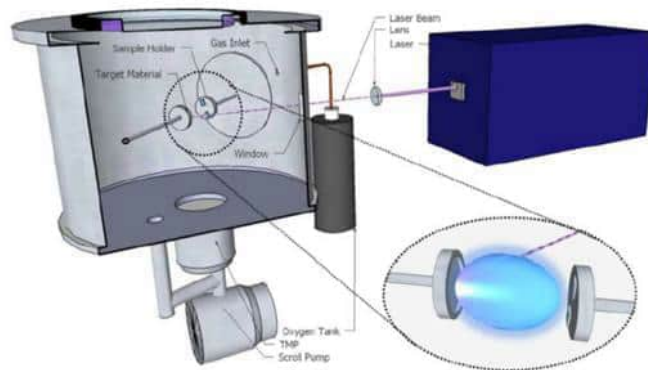
- **Proces nanoszenia powłok metodą ablacji laserowej (PLD)** – technika zastosowana do wytworzenia badanych jednorodnych i amorficznych powłok,
- **Defektowanie wiązką jonów** – metoda służąca do kontrolowanej symulacji oddziaływania promieniowania neutronowego,
- **Nanoindentacja** – główna technika charakteryzacji służąca do wyznaczania właściwości mechanicznych cienkich warstw i powłok (również w warunkach wysokiej temperatury).

Podsumowanie tych zagadnień ma na celu zapewnienie spójnego kontekstu metodologicznego dla dalszych rozważań oraz ułatwienie zrozumienia wyników przedstawionych w kolejnych częściach pracy.

3.1. Materiał badawczy oraz proces nanoszenia powłok metodą ablacji laserowej (PLD)

Materiał do badań stanowiły powłoki tlenku glinu o grubości od 1 do 5 μm . Powłoki naniesiono na austenityczną stal typu 316L metodą ablacji wiązką laserową PLD (z ang. *Pulsed Laser Deposition*). Proces PLD jest rodzajem fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (z ang. *Physical Vapour Deposition*). Wykorzystuje zjawisko ablacji laserowej, które prowadzi do odparowania materiału tarczy (źródło osadzanego filmu). W procesie tym, wysokoenergetyczna impulsowa wiązka laserowa skupiana jest na powierzchni tarczy umieszczonej wewnątrz komory. Dzięki geometrycznie odpowiednio ustawionemu układowi, pary odparowanego materiału poruszają się w kierunku podłoża, gdzie następuje proces osadzania. Schematyczny obraz stanowiska do nanoszenia metodą PLD przedstawiono na Rysunku 23.

Proces osadzania badanych powłok został zrealizowany przez zewnętrzny ośrodek naukowy IIT (Istituto Italiano di Tecnologia). Zadanie to zostało wykonane na potrzeby projektu GEMMA finansowanego przez Komisję Europejską, w którym grupa badawcza z NCBJ brała udział. Do wytworzenia powłok zastosowano impulsowy laser KrF (248 nm) pracujący w zakresie ultrafioletu. Ablacji poddawano polikrystaliczną tarczę tlenku glinu o czystości 99.99%, przy kącie padania wiązki wynoszącym 40° oraz częstotliwości powtarzania impulsów równej 20 Hz. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej, w atmosferze tlenu o ciśnieniu 0.1 Pa, przy odległości między tarczą a podłożem równej 50 mm oraz fluencji lasera wynoszącej 2.38 J/cm^2 . Zastosowane parametry są wynikiem optymalizacji, której wyniki szerzej omówiono w pracach grupy kierowanej przez dr. Di Fonzo [6,7].



Rysunek 23. Schematyczny rysunek stanowiska do osadzania powłok metodą PLD

3.2. Defektowanie wiązką jonów

Konwencjonalna metoda określania skutków oddziaływania promieniowania jonizującego na właściwości materiału polega na jego napromienieniu w reaktorze jądrowym i następne przebadaniu z wykorzystaniem standardowych technik badawczych. Jednakże, taka procedura wiąże się z bardzo wysokimi kosztami i długim czasem napromieniowywania w celu osiągnięcia zauważalnego zniszczenia radiacyjnego (w najlepszych reaktorach badawczych uzyskuje się max. 20 dpa/rok [35], w polskim reaktorze badawczym MARIA max 1 dpa/rok). Co więcej, materiał po naświetlaniu w rdzeniu reaktora staje się aktywny, dlatego do przeprowadzania jego charakterystyki konieczny jest dostęp do specjalistycznego laboratorium gorącego wyposażonego w odpowiednie oprzyrządowanie umożliwiające przeprowadzenie pomiarów przy jednoczesnym zapewnieniu odpowiedniego poziomu ochrony dla personelu wykonującego badanie. W związku powyższym, w praktyce laboratoryjnej alternatywnie stosowane są metody symulujące wpływ neutronów. Jedną z takich metod, jest **defektowanie wiązką jonów, która pod warunkiem dobrania odpowiednich parametrów procesu pozwala na uzyskanie zniszczeń radiacyjnych analogicznych do powstających w materiale pod wpływem promieniowania neutronowego** [91–93]. Wartością dodaną płynącą z wykorzystania wiązki jonowej do symulowania wpływu promieniowania na materiał jest możliwość lepszej kontroli eksperymentu – w przeciwieństwie do badań prowadzonych bezpośrednio w rdzeniu reaktora jądrowego, metoda ta pozwala uniknąć trudnych do kontrolowania zjawisk, takich jak lokalne wzrosty temperatury wywołane promieniowaniem gamma czy fluktuacje gęstości strumienia neutronów, zależne od pozycji próbki w rdzeniu. Dzięki temu możliwe jest bardziej precyzyjne określenie wpływu wybranych czynników na zachowanie materiału. Przykładem mogą być badania nad rolą poszczególnych produktów transmutacji (takich jak wodór czy hel) na ewolucję struktury materiału narażonego na oddziaływanie promieniowania. Innym zastosowaniem jest oddzielenie udziału poszczególnych czynników – temperatury i promieniowania – w mechanizmach degradacji materiałów eksploatowanych w reaktorze.

Wykorzystanie jonów, jako substytutu promieniowania neutronowego niesie ze sobą wiele korzyści, ale nie jest wolne od wyzwań. Pierwszym z nich jest niejednorodny rozkład dawki: poziom uszkodzeń zmienia się wzdłuż głębokości penetracji wykazując zazwyczaj tzw. pik Bragga gdzie poziom zdefektowania materiału jest największy [94]. Druga trudność wiąże się z ograniczoną głębokością penetracji – o ile średni zasięg penetracji neutronami w typowych

metalach konstrukcyjnych liczy kilka centymetrów tak w przypadku większości eksperymentów defektowania strumieniem jonów warstwa zmodyfikowana nie przekracza kilku mikrometrów [93]. Zasięg jonów zależy od ich rodzaju oraz energii z jaką uderzają w powierzchnię materiału. W przypadku wykorzystania jonów o niskiej energii (poniżej około 0.5 MeV) penetracja może sięgnąć zaledwie kilkudziesięciu lub kilkuset nanometrów. Obie te składowe czynią jednoznacznie charakteryzację zmodyfikowanej objętości materiału sporym wyzwaniem. Kolejnym ograniczeniem w pełnym odwzorowaniu rzeczywistych warunków jest różnica w spektrum energii – monoenergetyczne jony nie oddają w pełni efektów wynikających z szerokiego rozkładu energii neutronów. Dodatkowym aspektem wartym uwagi różniącym promieniowanie neutronowe i defektowanie strumieniem jonów jest szybkość deponowania energii w materiale [93]. Zalety i wady defektowania strumieniem jonów zostały bardzo szczegółowo opisane przez prof. G. Wasa oraz S. Zinkle’a wiodących w tej dziedzinie naukowców [93]. W pracy tej wyjaśniono, że pomimo przywołanych powyżej ograniczeń, defektowanie strumieniem jonów pozostaje aktualnie najlepszym rozwiązaniem w badaniach odporności na defektowanie radiacyjne i rozwoju materiałów dedykowanych najnowszym zastosowaniom jądrowym.

Podsumowując, wykorzystanie defektowania strumieniem jonów zamiast napromieniowania neutronowego stanowi kompromis eksperymentalny, który pozwala na szybkie i kontrolowane wprowadzanie defektów, choć nie odwzorowuje dokładnie wszystkich mechanizmów uszkodzeń promieniowania jądrowego. Metoda ta, choć wymaga uważnej interpretacji wyników i ostrożnego wyciągania wniosków, jest doskonałym narzędziem do wstępnej selekcji i screeningu materiałów, umożliwiając identyfikację najbardziej obiecujących rozwiązań. W praktyce, materiały wytypowane na podstawie badań z wykorzystaniem defektowania strumieniem jonów poddaje się następnie docelowemu napromieniowaniu w reaktorach badawczych, co pozwala na pełną ocenę ich zachowania w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych.

Podczas procesu defekowania jony (podobnie jak neutrony w reaktorze) przekazują swoją energię kinetyczną atomom ośrodka poprzez zderzenia sprężyste. PKA (z ang. *Primarily Knocked-on Atom*) to atom wybity z jego pierwotnej pozycji w sieci krystalicznej bezpośrednio poprzez interakcję z rozpędzonym jonom i obdarzony energią przekazaną mu w wyniku zderzenia. Część z tej energii zostaje następnie wytracona w wyniku jonizacji (w wyniku oddziaływania z elektronami atomów ośrodka – co nie występuje w przypadku neutronów).

Pozostała dostępna energia zostaje zużyta na drodze zderzeń elastycznych z jądrami atomowymi. Kluczowym czynnikiem decydującym o wybiciu atomu z jego pozycji w sieci krystalicznej jest spełnienie określonego warunku energetycznego – zjawisko zachodzi powyżej pewnej wartości energii właściwej dla danego pierwiastka, i zapisywanej, jako E_d (ang. *threshold displacement energy*). Wartość charakterystyczna E_d opisuje energię potrzebną do trwałego utworzenia wakuansu oraz atomu międzywęzłowego. W przypadku wielu pierwiastków wartość ta oscyluje w okolicach 20 – 40 eV. W obliczeniach przeprowadzonych w ramach tej pracy przyjęto wartości energii E_d równe 28 i 50 eV kolejno dla aluminium oraz tlenu [95].

W planowaniu eksperymentów defektowania strumieniem jonów najczęściej wykorzystuje się oprogramowanie oparte o kod Monte Carlo – znany szerzej jako **SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*)** [96]. Funkcjonalność tego narzędzia pozwala na oszacowanie ilości energii zdeponowanej przez jony w funkcji głębokości modyfikowanego materiału. Co istotne, program uwzględnia podział energii między różne mechanizmy strat (oddziaływania jonizacyjne i sprężyste). Dzięki temu użytkownicy SRIM mogą dokładnie analizować skutki działania strumienia jonów w kontekście uszkodzeń materiału. Alternatywnym programem, który w podobny sposób pozwala na obliczenie zniszczenia radiacyjnego jest program *Iradina* [97]. Natomiast, w symulacjach przeprowadzonych w ramach tej pracy wykorzystano program SRIM.

Kluczowe znaczenie dla wiernego odwzorowania uszkodzeń wywołanych promieniowaniem neutronowym ma **dobór odpowiednich warunków defektowania strumieniem jonów**, w tym właściwego pierwiastka oraz energii procesu. Wyższe energie procesu przekładają się na głębszą penetrację jonów w materiale oraz równomierny rozkładów defektów (płaski profil zniszczenia w jego początkowej fazie), przez co ułatwiają analizę zmodyfikowanej objętości materiału. Należy jednak zauważyć, że dostęp do instalacji umożliwiających defektowanie strumieniem jonów o bardzo wysokich energiach jest w praktyce mocno ograniczony – tego typu infrastruktura jest nieliczna, dostęp do niej limitowany a wykorzystanie wiąże się z wysokimi kosztami. W związku z tym, zwłaszcza na początkowych etapach badań, często korzysta się z mniejszych energii, co pozwala na przeprowadzenie wstępnej charakterystyki materiału. Taka instalacja znajduje się na przykład na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, z którym grupa z NCBJ aktywnie współpracuje. Jeśli chodzi o rodzaj jonów to musi być on z kolei ściśle dopasowany do mechanizmów degradacji, których możemy spodziewać

się w danym materiale przy narzuconych warunkach eksploatacyjnych. Na przykład w badaniach związanych z kruchością helową stosuje się jony He [93]. Przy symulacji uszkodzeń wynikających głównie z oddziaływań sprężystych preferuje się natomiast jony pierwiastków dominujących w składzie badanego stopu (np. Fe w stali) [93], co pozwala uniknąć niepożądanych efektów takich jak zmiany w składzie chemicznym czy dystorsja sieci krystalicznej. Są one źródłem rozmycia przejrzystości wyników tj. wprowadzają dodatkowe czynniki, co może prowadzić do błędnych wniosków końcowych związanych z wpływem defektowania na zachowanie badanego materiału.

W przypadku materiałów ceramicznych, takich jak amorficzne powłoki Al_2O_3 , planując eksperyment niezwykle ważne jest dodatkowe uwzględnienie efektów jonizacyjnych [88,98–100]. W strukturze materiałów ceramicznych mogą one, bowiem prowadzić do powstawania artefaktów, których nie obserwuje się przy napromienianiu neutronami (jak wspomniano powyżej neutrony nie oddziałują bezpośrednio z elektronami materiału ośrodka). Przykładowo, w pracy [99] wykazano, że w przypadku tlenku glinu (Al_2O_3) implantowanego lekkimi jonami powstawanie pętli dyslokacyjnych było stłumione — co stało w opozycji do obserwacji uzyskanych podczas eksperymentu napromieniania strumieniem neutronów w reaktorze. Zjawisko to przypisano dominującemu oddziaływaniu jonizacyjnemu wiązki energetycznej lekkich jonów i wskazano na ograniczoną reprezentatywność takich jonów przy symulowaniu uszkodzeń powstających w warunkach reaktorowych.

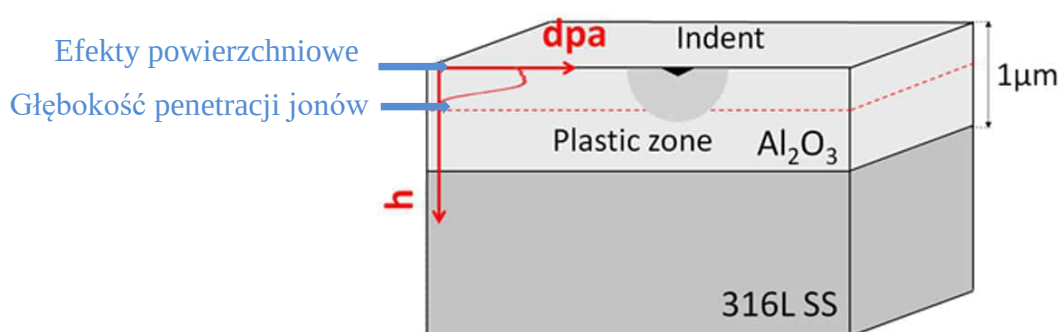
W związku z tym projektując eksperyment dla materiałów ceramicznych kluczowy jest taki dobór parametrów, aby zredukować ilość energii straconej przez jony na oddziaływania jonizacyjne natomiast możliwie zmaksymalizować energię wytraconą na skutek oddziaływań sprężystych. Stosunek pierwszej składowej do drugiej charakteryzuje się poprzez współczynnik ENSP (z ang. *Electronic-to-Nuclear Stopping Power*). Niższe wartości ENSP można uzyskać, stosując jony o większej masie atomowej (im większe jądro tym większe prawdopodobieństwo zderzenia) [88]. Z tego względu, aby jak najwierniej odzwierciedlić uszkodzenia wywoływane przez neutrony w powłokach z tlenku glinu, do procesu defektowania w eksperymentach przeprowadzonych w ramach niniejszej wybrano jony złota (Au). Wybór złota do defektowania ceramiki jest zgodny z praktykami spotykanymi w literaturze [87,88,101,102].

3.3. Nanoindentacja

W ostatnich latach obserwuje się wyraźny trend w kierunku rozwijania metod badawczych, które umożliwiają wiarygodną charakterystykę małych objętości materiału. Zjawisko to jest szczególnie wyraźne w środowisku naukowym zajmującym się materiałami jądrowymi. Wynika to z faktu, że bardzo często materiałem do badań w tej dziedzinie są albo napromieniowane za pomocą strumienia neutronów albo zdefektowane za pomocą strumienia jonów próbki. W pierwszym przypadku miniaturyzacja próbek obniża koszt eksperymentu poprzez zmniejszenie miejsca zajmowanego w rdzeniu reaktora badawczego a także ogranicza aktywność badanego materiału. Ponadto mała próbka badawcza oznacza redukcję ilości odpadów, co ułatwia dalsze postępowanie. W drugiej z rozpatrywanych sytuacji, techniki badawcze operujące w małej skali umożliwiają ocenę właściwości mechanicznych w materiałach zmodyfikowanych, gdy badacz dysponuje jedynie stosunkowo płytko zdefektowaną warstwą (maksymalna głębokość takiej zmodyfikowanej jonami warstwy prawie nigdy nie przekracza kilku μm). Ponadto, nowe rodzaje materiałów często wytwarza się jedynie w skali laboratoryjnej, co jest dodatkowym czynnikiem ograniczającym dostępność odpowiedniej ilości materiału do badań. Przykładowo, w laboratoriach NCBJ można wytworzyć max. 200 g stopu metalu wykorzystując do tego metodę topienia w łuku elektrycznym.

W kontekście projektowania i rozwoju zaawansowanych materiałów dla energetyki jądrowej szczególnie istotne staje się zatem opracowywanie metod badawczych pozwalających na charakteryzację właściwości mechanicznych w skali mikro i nano. Jedną z takich technik jest metoda nanoindentacji. Jest to instrumentalne badanie nanotwardości, czyli metoda wykorzystująca ciągły pomiar siły w funkcji przemieszczenia. W porównaniu z innymi metodami badań umożliwiającymi uzyskanie informacji o właściwościach mechanicznych z bardzo ograniczonej objętości materiału (takimi jak mikro- ściskanie, zginanie czy rozciąganie) nanoindentacja wyróżnia się poprzez stosunkowo: prostą procedurę przygotowania próbek (nieczasochłonna oraz niewymagająca skomplikowanego oprzyrządowania), łatwą w obsłudze aparaturę oraz niskie koszty utrzymania urządzenia badawczego. Dodatkowo – a być może co najważniejsze – umożliwia charakteryzację bardzo cienkich warstw i powłok, co może okazać się niemożliwe do zrealizowania przy zastosowaniu innych dostępnych technik [103]. Stąd niejednokrotnie właśnie to nanoindentacja okazuje się kluczowa przy badaniu próbek zdefektowanych strumieniem jonów. W dwóch publikacjach [5,8] wchodzących w skład

niniejszej rozprawy, zastosowano metodologię polegającą właśnie na modyfikacji próbek przy użyciu strumienia jonów oraz ich późniejszej szczegółowej charakteryzacji mechanicznej z wykorzystaniem metody nanoindentacji. W pracach tych badane powłoki o grubości około 1 μm zostały zmodyfikowane strumieniem jonów na głębokość stanowiącą maksymalnie ok. 30% swojej całkowitej grubości. Zilustrowano to poniżej: na Rysunku 24 gdzie przedstawiono system powłoka–podłoże, profil zniszczenia, przykładowy odcisk zarejestrowany po przeprowadzeniu badania za pomocą metody nanoindentacji oraz przybliżony obszar, z którego zebrano dane (zwykle przyjmuje się około dziesięciokrotność głębokości penetracji wgłębnika).



Rysunek 24. Schematyczny rysunek przedstawiający nanoindentację zdefektowanej jonowo próbki

Już sama analiza niniejszej ilustracji sugeruje, że zastosowanie techniki nanoindentacji w badaniach materiałów zdefektowanych strumieniem jonów nie jest wolne od pewnych złożoności. Wśród głównych trudności badawczych wymienia się niejednorodny profil dawki, efekt skali (z ang. ISE – *Indentation Size Effect*), wpływ niezmodyfikowanego podłoża czy „wbitych” jonów (zmiana składu chemicznego w obszarze wyhamowywania) oraz zjawiska powierzchniowe (np. zanieczyszczanie czy utlenianie) [94,104–106]. Czynniki te wprowadzają wieloaspektowość i wymagają szczególnej uwagi podczas interpretacji wyników, jednak – przy właściwym podejściu – technika nanoindentacji pozwala na uzyskanie wartościowych informacji o właściwościach mechanicznych badanej objętości materiału. Szerzej o tych efektach dyskutowano w pracy [9], która również jest częścią niniejszej rozprawy. W publikacji tej, konkretnie na przykładzie powłok Al_2O_3 zdefektowanych strumieniem jonów kolejno o niskiej oraz wysokiej energii, szczegółowo przeanalizowano wybrane aspekty związane z ograniczeniami i wyzwaniem wykorzystania metody nanoindentacji w badaniach odporności na zniszczenie radiacyjne materiałów.

Obecnie, dzięki intensywnemu rozwojowi aparatury i protokołów badawczych, możliwe jest również prowadzenie eksperymentów nanoindentacji *in situ* w wysokich temperaturach. W przypadku układów takich jak omawiane w niniejszej pracy – czyli cienkie powłoki przeznaczone do pracy w warunkach wysokotemperaturowych – taka metoda może się okazać jedyną wiarygodną drogą do określenia właściwości mechanicznych w warunkach zbliżonych do docelowych warunków eksploatacyjnych. Należy jednak podkreślić, że chociaż takie eksperymenty mają ogromny potencjał, nie są jeszcze bardzo powszechnie stosowane ze względu na brak ugruntowanych standardów, konieczność wykorzystania bardziej zaawansowanego (i kosztownego) sprzętu oraz wymóg skrupulatnej kontroli warunków pomiaru i ostrożnej interpretacji uzyskanych rezultatów. Mimo wspomnianych wyzwań, w ramach niniejszej pracy podjęto się przeprowadzenia tego typu eksperymentów. Zastosowaną metodologię, uzyskane wyniki oraz ich interpretację przedstawiono szczegółowo w publikacji [10] gdzie po raz pierwszy zademonstrowano i wyjaśniono zjawisko zmiany twardości powłoki w funkcji temperatury. Ponadto, badania te, prowadzone były w najbardziej konserwatywnym reżimie głębokości penetracji materiału zapewniając, aby całkowite odkształcenie plastyczne pochodziło tylko i wyłącznie z mierzonej powłoki Al_2O_3 .

4. Uzasadnienie wyboru tematu, hipoteza, cel badawczy i zakres pracy

4.1. Uzasadnienie wyboru tematu

Jak zaprezentowano w części wprowadzającej pracy, technologie reaktorów chłodzonych ołowiem (LFR) należą do jednych z najbardziej perspektywicznych rozwiązań reaktorów jądrowych IV Generacji. Kluczowym wyzwaniem utrudniającym ich wdrożenie pozostaje jednak brak sprawdzonych materiałów konstrukcyjnych, w szczególności koszulek paliwowych, które muszą sprostać ekstremalnym warunkom eksploatacyjnym, takim jak wysoka temperatura, intensywny strumień promieniowania oraz agresywne oddziaływanie ciekłego ołowiu. W odpowiedzi na to wyzwanie trwają intensywne prace nad opracowaniem nowych rozwiązań materiałowych. Jedną z obiecujących koncepcji jest zastosowanie cienkich amorficznych powłok na bazie tlenku glinu (Al_2O_3) nanoszonych na stałe metodą ablacji wiązką laserową (PLD).

Niemniej jednak, ze względu na metastabilny charakter amorficznych struktur, szczególnie w kontekście przewidywanego środowiska pracy, pojawiają się istotne pytania dotyczące ich długoterminowej stabilności oraz niezawodności. W związku z tym konieczne jest przeprowadzenie szczegółowych badań nad ich zachowaniem w warunkach wysokiej temperatury i silnego promieniowania, co stanowi kluczowy element oceny możliwości ich potencjalnego zastosowania w technologii LFR.

Koncepcja badawcza niniejszej rozprawy została opracowana w ramach realizacji projektu GEMMA realizowanego w ramach Programu Ramowego Horyzont Europa finansowanego przez Komisję Europejską w latach 2017-2021.

4.2. Hipoteza badawcza

Główna hipoteza niniejszej rozprawy zakłada, że **cienkie amorficzne powłoki tlenku glinu (Al_2O_3) osadzone metodą PLD na podłożu stalowym wykazują stabilność strukturalną oraz zachowują swoje właściwości mechaniczne i funkcjonalne w szerokim zakresie warunków eksploatacyjnych odpowiadających środowisku pracy koszulek paliwowych w reaktorze jądrowym typu LFR.** Przewiduje się, że odporność tych powłok na działanie wysokiej temperatury oraz promieniowania jonizującego będzie na poziomie umożliwiającym ich potencjalne zastosowanie, jako okrycia ochronne w elementach konstrukcyjnych reaktora ALFRED.

4.3. Cel badawczy

Celem głównym pracy jest **zbadanie wpływu poszczególnych czynników środowiskowych, takich jak promieniowanie i temperatura, na właściwości mechaniczne oraz strukturalne amorficznych powłok tlenku glinu (Al_2O_3) dedykowanych zastosowaniu jako materiał okładzinowy koszulek paliwowych pracujących w reaktorze typu LFR, a konkretnie w projekcie ALFRED**. Przedstawione badania stanowią część szerszych prac nad kwalifikacją materiałów dla tej technologii i wpisują się w ogólną strategię poszukiwania optymalnych rozwiązań materiałowych dla reaktorów chłodzonych ołowiem. Tym samym, uzyskane wyniki mają na celu dostarczenie wkładu w dalszy rozwój badań nad zastosowaniem cienkich powłok ochronnych w ekstremalnych warunkach eksploatacyjnych.

4.4. Zakres pracy

W ramach realizacji zdefiniowanego celu podjęto dwa kluczowe działania eksperymentalne, w których analizowano oddzielnie wpływ dwóch głównych czynników degradacyjnych:

1. **Badanie wpływu promieniowania (wyizolowany czynnik radiacyjny)** poprzez defektowanie strumieniem jonów w temperaturze pokojowej oraz późniejszą charakteryzację materiału pod kątem zmian strukturalnych oraz mechanicznych. Umożliwiło to symulację uszkodzeń powstałych w wyniku promieniowania neutronowego w kontrolowanych warunkach oraz późniejszą analizę potencjalnych mechanizmów zachodzących w materiale poddanym ekspozycji na promieniowanie.
2. **Badanie wpływu wysokiej temperatury (wyizolowany czynnik termiczny)** poprzez obserwacje *in situ* ewolucji strukturalnej i mechanicznej powłok w podwyższonych temperaturach. Celem jest określenie stabilności termicznej materiału, dynamiki potencjalnych zmian strukturalnych oraz ocena trwałości funkcjonalnej właściwości mechanicznych materiału w warunkach temperaturowych zbliżonych do rzeczywistej eksploatacji w reaktorze jądrowym.

Do realizacji powyższych celów wykorzystano następujące metody badawcze:

- **Charakterystyka strukturalna:**

- **Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)** – analiza morfologii powierzchni oraz przekrojów poprzecznych powłok, ocena jakości osadzenia i zmian strukturalnych po defektowaniu strumieniem jonów.
- **Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM) wraz z dyfrakcją elektronową (SAED)** – szczegółowa analiza na poziomie atomowym ukierunkowana na wykrycie śladów krystalizacji.
- **Dyfrakcja rentgenowska (XRD), w tym wysokotemperaturowa (HT-XRD)** – monitorowanie ewolucji fazowej materiału pod wpływem czynników degradacyjnych takich jak np. temperatura.
- **Funkcja rozkładu par (PDF)** – analiza struktury bliskiego zasięgu, wnosząca wkład w zrozumienie potencjalnych zmian zachodzących pod wpływem defektowania na poziomie wiązań atomowym.

- **Charakterystyka właściwości mechanicznych:**

- **Nanoindentacja, w tym wysokotemperaturowa** – precyzyjne pomiary mechaniczne powłok umożliwiające ocenę ich zachowania mechanicznego przed, w trakcie i po ekspozycji na czynniki degradacyjne.

Dodatkowo, w ramach publikacji będących podstawą pracy podjęto próbę modelowania komputerowego z wykorzystaniem **dynamiki molekularnej (MD)**. Rozwój modeli numerycznych jest kluczowy dla lepszego zrozumienia mechanizmów zachodzących w powłokach amorficznych, zwłaszcza w kontekście ich stabilności strukturalnej oraz odpowiedzi na czynniki środowiskowe. Modelowanie pozwala również na przewidywanie zachowania materiału poza zakresem parametrów dostępnych eksperymentalnie, wspierając interpretację wyników i umożliwiając optymalizację projektowanych materiałów.

5. Podstawa merytoryczna pracy – publikacje naukowe

Niniejsza rozprawa doktorska opiera się na wynikach badań zaprezentowanych w czterech publikacji naukowych:

1. A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Jóźwik, A. Kosińska, J. Jagielski, *Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD*, Surf. Coatings Technol. 386 (2020) 125491. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>. (IF=5.4) – Załącznik 1
2. 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*, Ceram. Int. 47 (2021) 34740–34750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>. (IF=5.1) – Załącznik 2
3. A. Zaborowska, Kurpaska, E. Wyszowska, A. Azarov, M. Turek, A. Kosińska, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski, *High versus low energy ion irradiation impact on functional properties of PLD-grown alumina coatings*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 540 (2023) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.03.027>. (IF=1.4) – Załącznik 3
4. A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, Q. Xu, E. Wyszowska, J. O’Connell, J.H. Neethling, F. Di Fonzo, M. Frelek-Kozak, S. Papanikolaou, R. Diduszko, J. Jagielski, *High-temperature behavior of amorphous alumina coatings: Insights from in-situ nanoindentation and X-ray diffraction studies*, Ceram. Int. 51 (2025) 12918–12931. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.134>. (IF=5.1) – Załącznik 4

Każda z wymienionych prac szczegółowo przedstawia zastosowaną metodologię badawczą, uzyskane wyniki oraz ich analizę i interpretację. Ze względu na przejrzystość oraz wygodę czytelnika, przed każdą z publikacji zamieszczono jednostronicowe podsumowanie, w którym przedstawiono kluczowe aspekty poszczególnych artykułów.

Pozostałe publikacje naukowe, których współautorem jest autor rozprawy, zostały zestawione na końcu pracy w rozdziale *Lista publikacji*. Z kolei wystąpienia konferencyjne związane tematycznie z prowadzonymi badaniami ujęto w rozdziale *Lista konferencji*.

Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD

A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Jóźwik, A. Kosińska, J. Jagielski

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>

Pierwsza publikacja, otwierająca cykl prac prezentowanych w niniejszej rozprawie, koncentruje się na wpływie defektowania strumieniem jonów (250 keV Au⁺) na właściwości mechaniczne badanego materiału. W pracy zastosowano podejście oparte na wykorzystaniu jonów do symulacji efektów promieniowania neutronowego występującego w środowisku eksploatacyjnym reaktora jądowego. Efekt defektowania rozpatrywano w szerokim zakresie dawek do 50 dpa włącznie.

Analizę rozpoczęto od charakterystyki materiału pod kątem właściwości mechanicznych w stanie wyjściowym. Wyniki analizy nanomechanicznej połączonej z obserwacjami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wskazały na jednorodne oraz zwarte połączenie powłoki z podłożem. Jednocześnie stwierdzono, że układ charakteryzuje się dobrą kompatybilnością mechaniczną. Uzyskane wyniki potwierdziły wnioski sformułowane w publikacji [6], gdzie oceniano rezultaty optymalizacji procesu nanoszenia i dodatkowo potwierdzono bardzo dobrą adhezję powłoki do podłoża.

W dalszej części pracy skupiono się na ocenie zmian właściwości mechanicznych w warstwie poddanej defektowaniu strumieniem jonów, wykorzystując do tego celu technikę nanoindentacji. Dane wskazujące na nieznaczną zmianę właściwości mechanicznych materiału w odpowiedzi na defektowanie strumieniem jonów stanowiły podstawę do postawienia hipotezy o stabilności materiału w badanym zakresie dawek. Prawdopodobnie również w ujęciu strukturalnym, co sugerują wykonane uzupełniające pomiary dyfrakcji rentgenowskiej z użyciem kąta ślizgowego (GIXRD).

Warto zaznaczyć, że przeprowadzony eksperyment oparty był na wykorzystaniu jonów o stosunkowo niskiej energii, co ograniczyło głębokość warstwy zdefektowanej. W związku z tym pomiary nanoindentacji prowadzono na niewielkich głębokościach, co wiąże się pewnym poziomem trudności interpretacji otrzymanych wyników. Wartością dodaną niniejszej

publikacji jest szczegółowa analiza procesu interpretacji danych, obejmująca zarówno dobór metodologii pomiarowej, jak i omówienie efektów mogących wpływać na końcowe wnioski.

Dodatkowo, w pracy zbadano wpływ defektowania jonami (150 keV Fe^{2+}) na właściwości mechaniczne podłoża wykonanego ze stali 316L. Wyniki badań wykazały efekt umocnienia radiacyjnego – polegającego na wzroście twardości wynikającego z kumulacji defektów strukturalnych działających, jako bariery dla ruchu dyslokacji – zjawisko znane i opisywane w literaturze dla stali austenitycznych.

Postulaty dotyczące stabilności powłok poddanych promieniowaniu, sformułowane na podstawie uzyskanych wyników, oceniono, jako obiecujące z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania w środowisku reaktorów jądrowych. Omawiana publikacja stanowi punkt wyjścia do dalszej pogłębionej analizy w tym obszarze badawczym.

Absolute radiation tolerance of amorphous alumina coatings at room temperature

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

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>

Druga chronologicznie publikacja wchodząca w skład rozprawy stanowi kontynuację badań zaprezentowanych w pierwszym artykule. Również w tej pracy przedmiotem analizy był wpływ defektowania strumieniem jonów (1.2 MeV Au^+) na właściwości mechaniczne badanego materiału. Efekt defektowania rozpatrywano w zakresie dawek do 25 dpa włącznie. Tym, co odróżnia drugą publikację od pierwszej, jest zastosowanie bardziej zaawansowanej infrastruktury badawczej, ze szczególnym naciskiem na implantator jonowy oraz narzędzia charakteryzacji strukturalnej.

Zastosowanie wyższej energii defektowania pozwoliło na uzyskanie warstwy zmodyfikowanej o głębokości około czterokrotnie większej niż w przypadku wcześniejszych badań, co znacząco zwiększyło objętość materiału dostępnego do analizy (eliminując tym samym problemy powierzchniowe). Właściwości mechaniczne powłok po defektowaniu strumieniem jonów ponownie przebadano wykorzystując technikę nanoindentacji, natomiast charakterystyka strukturalna została przeprowadzona z użyciem wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), dyfrakcji elektronów (SAED) wraz z analizą funkcji rozkładu radialnego (RDF) oraz dyfrakcji rentgenowskiej z użyciem kąta ślizgowego (GIXRD).

Wyniki opisanych badań strukturalnych jednoznacznie wykazały, że będąca przedmiotem badań powłoka, w stanie wyjściowym, posiada strukturę amorficzną. To właśnie amorficzny stan eliminuje problem charakterystycznej dla krystalicznej formy Al_2O_3 tendencji do kruchości (silnie niepożądanego z punktu widzenia aplikacyjnego) i czyni badany materiał tak atrakcyjnym. Obserwacje struktury zmodyfikowanych jonami próbek wykazały, że powłoka zachowuje swój amorficzny charakter nawet w warunkach defektowania. Nie zaobserwowano również innych negatywnych skutków defektowania takich jak powstanie pustek, segregacja pierwiastków czy utrata integralności na granicy powłoka-podłoże.

Wyniki badań nanomechanicznych wykazały (podobnie jak w przypadku wcześniejszego eksperymentu) nieznacznie obniżoną (ok. 5-10% w zależności od dawki) twardość próbek

zmodyfikowanych jonowo. Skorelowanie tych danych z wynikami analiz strukturalnych oraz ich odniesienie do dostępnych doniesień literaturowych [107–111] pozwoliło sformułować hipotezę, że obserwowany efekt może być związany z lokalnymi fluktuacjami tzw. wolnej objętości (ang. *free volume*) – przestrzeni występującej w materiałach amorficznych pomiędzy nieregularnie rozmieszczonymi atomami, której wielkość wpływa na podatność materiału na odkształcenie.

Najważniejszym wnioskiem płynącym z tej publikacji jest fakt, że materiał poddany defektowaniu jonowemu w temperaturze pokojowej wykazuje pełną stabilność zarówno pod względem strukturalnym, jak i mechanicznym, co — zgodnie z dostępnym stanem wiedzy — stanowi pierwsze eksperymentalne potwierdzenie takiej trwałości w tego typu materiale.

High versus low energy ion irradiation impact on functional properties of PLD-grown alumina coatings

A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, A. Azarov, M. Turek, A. Kosińska, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski,

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.03.027>

Trzecia publikacja prezentowana w niniejszej rozprawie skupia się w większym stopniu na zagadnieniach metodologicznych. Punktem wyjścia dla tej analizy było porównanie wyników uzyskanych w dwóch niezależnych (opisanych w poprzednich publikacjach) eksperymentach – z wykorzystaniem jonów o niskiej (250 keV) oraz wysokiej energii (1.2 MeV). Oba eksperymenty dotyczyły cienkich amorficznych powłok tlenku glinu i miały na celu ocenę zmian właściwości mechanicznych w funkcji poziomu uszkodzeń radiacyjnych, przy zastosowaniu tej samej techniki badawczej – nanoindentacji.

Zestawienie tych danych pozwoliło na przeprowadzenie oceny jakości informacji uzyskiwanych przy użyciu różnych źródeł promieniowania jonowego, zwracając szczególną uwagę na ograniczoną głębokość penetracji dla niskich energii oraz związane z tym trudności interpretacyjne wyników. Rezultaty przeprowadzonej analizy sugerują, że w przypadku materiałów twardych o niskiej chropowatości powierzchni, takich jak badana powłoka Al_2O_3 , możliwa jest jakościowa ocena zmian mechanicznych materiału nawet w przypadku uzyskania płytko zdefektowanej warstwy. Zaobserwowano wysoką zgodność trendów zależności twardości od poziomu uszkodzeń radiacyjnych, niezależnie od zastosowanej energii jonów.

Zaproponowane podejście nie ma na celu zastąpienia klasycznych wysokoenergetycznych eksperymentów, lecz może stanowić uzupełniające narzędzie pomocne np. we wstępnej ocenie odporności radiacyjnej nowych materiałów (w tym nowych rodzajów warstw ochronnych), szczególnie w warunkach ograniczonego dostępu do zaawansowanej infrastruktury badawczej. Zwrócono przy tym uwagę, że interpretacja wyników uzyskanych w warunkach niskiej energii wymaga ostrożności, a samo podejście może mieć zastosowanie jedynie w ściśle określonych przypadkach.

Podsumowując, analiza przeprowadzona w publikacji sugeruje, że w określonych warunkach eksperymentalnych możliwe jest uzyskanie jakościowo spójnych wyników nawet przy ograniczeniach wynikających z zastosowania niskiej energii defektowania

jonami, co może stanowić cenną wskazówkę dla dalszego projektowania badań w tym zakresie.

High-temperature behavior of amorphous alumina coatings: Insights from in-situ nanoindentation and X-ray diffraction studies

A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, E. Wyszowska, J.E. Oliver, J. O'Connell, J.H. Neethling, F. Di Fonzo, R. Diduszko, I. Jóźwik, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.134>

Czwarta publikacja, zamykająca cykl prac składających się na niniejszą rozprawę, porusza nową problematykę badawczą. W odróżnieniu od wcześniejszych publikacji koncentrujących się na wpływie defektowania radiacyjnego na materiał, głównym przedmiotem analizy tym razem staje się efekt działania temperatury.

W ramach pracy przeprowadzono badania nanoindentacji *in situ* w podwyższonych temperaturach, które pozwoliły zarejestrować bieżącą odpowiedź mechaniczną materiału na bodziec temperaturowy. Uzyskane wyniki potwierdziły, że w warunkach odpowiadających przewidywanej temperaturze pracy w reaktorze LFR (maksymalnie 600 °C) system amorficzna powłoka–podłoże zachowuje mechaniczną kompatybilność. Konkretnie, w rozpatrywanym zakresie temperatur zdolność do odkształceń plastycznych powłoki rośnie wraz z wzrostem temperatury. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z opublikowanymi w czasopiśmie *Science* przełomowymi danymi [3] sugerującymi zjawisko występowania odkształcenia plastycznego w amorficznym tlenku glinu.

Zastosowanie techniki dyfrakcji rentgenowskiej *in situ* w podwyższonych temperaturach (HT-XRD) umożliwiło z kolei śledzenie ewolucji fazowej materiału w czasie. Wykazano, że aktywowane termicznie przejście fazy amorficznej w fazę krystaliczną zachodzi w temperaturze około 700 °C, a więc powyżej przewidywanych warunków pracy w technologii reaktorów LFR. Dodatkowo zidentyfikowano kolejne metastabilne formy przejściowe, prowadzące ostatecznie do termodynamicznie stabilnej fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, która tworzy się w temperaturze powyżej 950 °C.

Uzyskane wyniki zostały poddane krytycznej analizie, z uwzględnieniem możliwych mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska. Zwrócono uwagę, że z perspektywy długoterminowej stabilności powłok stosowanych w środowisku reaktora jądrowego, kontrola przemian fazowych ma kluczowe znaczenie. Zwrócono uwagę na potencjalne zagrożenia związane z zastosowaniem materiału w stanie amorficznym, w

przypadku, którego zachowanie długoterminowej stabilności strukturalnej może być trudne do zagwarantowania.

Z punktu widzenia autora, publikacja ta stanowi najważniejszy element całego cyklu – nie tylko ze względu na nowatorski charakter otrzymanych danych i zastosowanych technik badawczych, ale także ze względu na konsekwencje aplikacyjne płynące z wyciągniętych wniosków.

6. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, zakres przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy badań obejmował ocenę wpływu określonych czynników – temperatury oraz defektowania radiacyjnego – odwzorowujących środowisko eksploatacyjne elementów konstrukcyjnych reaktora jądrowego, na właściwości cienkich amorficznych powłok Al_2O_3 wytworzonych techniką osadzania za pomocą lasera impulsowego. Przeprowadzona analiza miała na celu lepsze poznanie zagadnień związanych z odpornością materiału na degradację, warunkującą trwałość systemu w docelowych warunkach pracy. Przeprowadzone badania były częścią projektu GEMMA realizowanego w ramach Programu Ramowego Horyzont Europa, w którym jednym z zadań było opracowanie strategii ochronnych dla stali dedykowanych zastosowaniom w reaktorach jądrowych. Rozprawa opiera się na wynikach badań zaprezentowanych w czterech publikacji naukowych [5,8–10].

Uważa się, że analizowany materiał wykazuje najbardziej obiecujące właściwości w kontekście zastosowania jako warstwa ochronna koszulek paliwowych w reaktorze typu LFR, dla których obecnie nie istnieją materiały w pełni odporne na intensywną korozję w środowisku ciekłego ołowiu. Warunki eksploatacyjne dla takich elementów obejmują temperaturę roboczą do 550 °C (lokalnie do 600 °C), poziom uszkodzeń radiacyjnych rzędu 100 dpa, czas przebywania w rdzeniu wynoszący 5 lat oraz pracę w kontakcie z ciekłym ołowiem.

Na podstawie przeprowadzonych badań wpływu defektowania strumieniem jonów na właściwości badanego materiału stwierdzono, że w temperaturze pokojowej w pełnym zakresie testowanych dawek (do 50 dpa), materiał zachowuje się stabilnie – zarówno pod kątem strukturalnym jak i mechanicznym. Wykazaną odporność materiału na procesy degradacyjne przypisuje się amorficznej strukturze powłoki. Brak uporządkowanej sieci krystalicznej eliminuje występowanie charakterystycznych dla materiałów krystalicznych mechanizmów degradacji opartych o powstawanie defektów punktowych [43,57]. W konsekwencji amorficzna powłoka cechuje się ograniczoną zdolnością do lokalnej akumulacji uszkodzeń, co przekłada się na jej wysoką odporność na defektowanie.

Zauważono jednak, że stan amorficzny jest stanem metastabilnym, co oznacza, że odpowiedni bodziec energetyczny może wytrącić materiał z tego stanu, inicjując proces krystalizacji i przebudowę struktury. W takim przypadku utracone zostają pierwotne własności materiału. W analizowanym systemie zmiana może objąć na przykład wynikającą z nieuporządkowanej

struktury odporność na defektowanie, ale również plastyczność. Wiadomo, bowiem, że stabilna krystaliczna forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ charakteryzuje się typową dla ceramiki kruchością, niepożądaną w kontekście zastosowań eksploatacyjnych. Bodźcem energetycznym zdolnym do destabilizacji struktury może być zarówno energia dostarczana przez promieniowanie (takie jak strumień jonów lub promieniowanie neutronowe), jak i podwyższona temperatura, bądź synergiczne oddziaływanie obu tych czynników (wtedy proces zachodzi szybciej oraz jest inicjowany w niższej temperaturze i przy niższym poziomie zniszczeń) [112].

W kontekście uzyskanych wyników, potwierdzających wysoką stabilność strukturalną materiału w warunkach defektowania strumieniem jonów w temperaturze pokojowej, kolejnym naturalnym krokiem badawczym była analiza wpływu czynnika temperaturowego na właściwości badanego systemu. Uzyskane dane wykazały, że w warunkach temperaturowych odpowiadających przewidywanej eksploatacji reaktorów LFR system amorficzna powłoka – podłoże utrzymuje mechaniczną kompatybilność. Zaobserwowany spadek twardości oraz wzrost plastyczności amorficznej powłoki wraz z temperaturą przypisano intensyfikacji mechanizmu reorganizacji wiązań (ang. *bond switching*) [3]. *Bond switching* to mechanizm plastycznego odkształcenia charakterystyczny dla materiałów niekrystalicznych, polegający na lokalnej reorganizacji sieci wiązań atomowych (zamiana miejscami sąsiadujących atomów i rotacja wiązań) bez zmiany liczby koordynacyjnej oraz gęstości materiału. Z punktu widzenia zastosowania, wzrost plastyczności wraz z temperaturą należy uznać za zjawisko korzystne, ponieważ umożliwia skuteczniejsze przenoszenie obciążeń mechanicznych i zmniejsza ryzyko kruchego pękania powłoki w warunkach wysokotemperaturowej eksploatacji.

Realizacja eksperymentów w wysokiej temperaturze pozwoliła również na szczegółowe zbadanie przebiegu przemian fazowych oraz określenie progu inicjacji krystalizacji pierwotnie amorficznego stanu. Wykazano, że przejście od struktury amorficznej do krystalicznej następuje w temperaturze około 700 °C (po ok 17 h oddziaływania ww. temperatury), a więc powyżej zakładanych warunków pracy reaktorów typu LFR. Dodatkowo zaobserwowano obecność przejściowych metastabilnych faz, prowadzących ostatecznie do wytworzenia stabilnej termodynamicznie fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturach przekraczających 950 °C.

Zauważono, że w świetle uzyskanych wyników szczególnego znaczenia nabiera zagadnienie kontroli przemian fazowych w amorficznych powłokach tlenku glinu. Potencjalna ewolucja struktury w podwyższonych temperaturach może, bowiem istotnie wpływać na zachowanie materiału w czasie eksploatacji. Pomimo, że przeprowadzone badania wykazały, iż ani

promieniowanie, ani sama ekspozycja na wysoką temperaturę — rozpatrywane oddzielnie w zakresie wartości przewidzianych dla konstrukcji reaktora LFR — nie prowadzą do krystalizacji powłoki, to jednak dostępne dane literaturowe sugerują, że synergiczne oddziaływanie obu tych czynników może skutkować utratą amorficzności [87,112]. Należy zauważyć, że wyznaczona temperatura inicjacji krystalizacji jest niewiele wyższa od temperatur przewidzianych przez projekt reaktora LFR, a dodatkowy bodziec energetyczny w postaci intensywnego promieniowania może znacząco przyspieszyć proces utraty amorficznej struktury, tzn. spowodować obniżenie temperatury, w której następuje inicjacja procesu krystalizacji.

W związku z tym zarządzanie stabilnością strukturalną staje się kluczowym wyzwaniem. Jednym z obiecujących kierunków badawczych w tym obszarze jest stabilizacja amorficznej struktury poprzez odpowiednie domieszkowanie, polegające na wprowadzeniu do materiału wybranych pierwiastków hamujących inicjację krystalizacji. Dotychczasowe badania wskazują [113–116], że takie podejście może skutecznie zwiększyć stabilność termiczną materiału, a dalsze rozwijanie tej strategii uznaje się za jedno z perspektywicznych rozwiązań w kontekście zastosowań wysokotemperaturowych.

Wartością dodaną przeprowadzonych badań jest wskazanie, że wysokotemperaturowe testy mogą skutecznie wspierać proces rozumienia zachowania materiałów w warunkach zbliżonych do rzeczywistej pracy, co z kolei stanowi ważny element przy projektowaniu systemów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach. Wyniki uzyskane w ramach tej pracy mogą stanowić punkt wyjścia dla dalszych badań nad udoskonalaniem cienkich powłok Al_2O_3 poprzez stabilizację struktury za pomocą odpowiednio dobranych domieszek pierwiastków.

Podsumowując analizę, warto wyróżnić następujące kluczowe wnioski:

- Badane powłoki wykazują wysoką odporność (w analizowanym zakresie dawek – pełną) na defektowanie strumieniem jonów w temperaturze pokojowej.
- Zdolność amorficznej powłoki do odkształcenia plastycznego zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.
- Materiał nie jest stabilny termicznie – inicjacja krystalizacji następuje w temperaturze około 700 °C, a dalszy wzrost temperatury prowadzi do kolejnych przemian fazowych, ostatecznie dążących do wytworzenia stabilnej termodynamicznie fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Techniki pomiarowe umożliwiające badania w warunkach podwyższonej temperatury stanowią skuteczne narzędzie w charakteryzacji materiałów dedykowanych zastosowaniom wysokotemperaturowym.

Przypomnijmy, że główna hipoteza niniejszej rozprawy zakładała, iż cienkie amorficzne powłoki tlenku glinu (Al_2O_3) osadzone metodą PLD będą wykazywać strukturalną i mechaniczną stabilność w szerokim zakresie warunków eksploatacyjnych typowych dla środowiska pracy koszulek paliwowych w reaktorze typu LFR. Częściowe potwierdzenie hipotezy uzyskano w odniesieniu do wpływu promieniowania, jednak stabilność w warunkach termicznych okazała się ograniczona. W kontekście przeprowadzonych analiz, zdaniem autora, zidentyfikowane ograniczenia wykluczają możliwość bezpośredniego wdrożenia proponowanego rozwiązania materiałowego (w obecnym kształcie).

Na koniec warto podkreślić, że potencjalne zastosowania opracowywanych powłok nie ograniczają się wyłącznie do sektora jądrowego. Dzięki swoim właściwościom, takim jak odporność na korozję oraz wysoką temperaturę (uwzględniając zidentyfikowane ograniczenia), mogą one znaleźć zastosowanie również w innych wymagających środowiskach eksploatacyjnych — na przykład w magazynach energii opartych o stopione sole, których rozwój również jest ograniczony ze względu na brak odpowiednich materiałów konstrukcyjnych odpornych na to środowisko korozyjne lub w szerokorozumianym przemyśle chemicznym.

7. Perspektywy dalszej pracy

Zidentyfikowane ograniczenia otwierają pole do dalszych analiz w zakresie ukierunkowanej optymalizacji właściwości powłok. W tym zakresie coraz większe zainteresowanie budzi koncepcja domieszkowania – celowego wprowadzania wybranych pierwiastków stabilizujących strukturę amorficzną. Z dotychczasowych badań wynika, że odpowiednio zaprojektowane domieszkowanie może skutecznie opóźniać inicjację krystalizacji [113–116]. W literaturze temat ten został poruszony m.in. w pracy [114], gdzie w procesie napyłania magnetronowego amorficznych powłok Al_2O_3 wprowadzono do struktury domieszki Si, co spowodowało znaczną poprawę stabilności termicznej wytwarzanego materiału. Tym samym kierunek ten wydaje się szczególnie obiecujący w kontekście dalszego rozwoju technologii. Projektowanie i optymalizacja procesów wytwarzania amorficznych powłok tlenku glinu stabilizowanych domieszkami będzie w najbliższych latach istotnym wyzwaniem badawczym o dużym znaczeniu aplikacyjnym.

Poprawa stabilności termicznej powłok Al_2O_3 otrzymywanych metodą PLD stanowi jeden z priorytetów europejskiego projektu INNUMAT (*INnovative strUctural MATerials for fission and fusion*), zainicjowanego w 2023 roku. Opracowywane modyfikacje (udział i rodzaj domieszek) zostały zaprojektowane w taki sposób, aby nie wpływać na doskonałą odporność korozyjną materiału w środowisku ciekłego ołowiu, a także nie zwiększać przekroju czynnego na neutrony. Wstępne wyniki wskazują, że modyfikacja składu może istotnie podnieść stabilność fazową powłoki w warunkach temperatury oraz promieniowania, co znalazło odzwierciedlenie we wniosku patentowym. Rok 2022 przyniósł również powstanie startupu X-nano [117] ukierunkowanego na transfer opracowanej technologii do zastosowań komercyjnych oraz dynamiczny rozwój firmy Newcleo [33], która obecnie jest jednym z liderów w komercyjnym rozwoju materiałów dla technologii LFR.

Każda nowa propozycja wymaga jednak kompleksowej charakteryzacji, obejmującej m.in. badania korozyjne, testy mechaniczne, ocenę adhezji, a także analizę odporności na napromienianie i wysoką temperaturę. Zakres tych prac badawczych jest planowany w ramach kontynuacji badań, stanowiąc zarazem naturalne rozwinięcie niniejszej rozprawy. Aktualnie w tej tematyce przygotowany jest jeszcze jeden projekt europejski, którego celem będzie przeprowadzenie szczegółowych badań mechanicznych i strukturalnych in-situ w wysokiej temperaturze. O finansowanie tego projektu w ramach europejskiej platformy CONNECT-NM,

zespół NCBJ będzie ubiegać się wspólnie z innymi partnerami naukowymi np. z wspomnianym już zespołem X-nano (projekt ICE-COLD).

Należy zaznaczyć, że wiarygodna ocena właściwości mechanicznych powłok (nie tylko tych na bazie tlenku glinu, ale szerzej, wszystkich powłok stosowanych w przemyśle) pozostaje dużym wyzwaniem badawczym. W najbliższych latach autor rozprawy zamierza kontynuować wysiłki związane z rozwojem infrastruktury badawczej oraz implementacją zaawansowanych technik badawczych służących do charakteryzacji cienkich powłok ochronnych, z uwzględnieniem warunków wysokiej temperatury. W największym stopniu nacisk zostanie położony na badania wytrzymałości w skali mikro (ściskanie oraz rozciąganie) [103]. Próbkę do takich badań tzw. pilary (kształt słupka), wycinane za pomocą zogniskowanej wiązki jonów FIB (z ang. *Focused Ion Beam*), poddawane są obciążeniu za pomocą precyzyjnych manipulatorów w komorze mikroskopu typu SEM. Dzięki połączeniu mechanicznego obciążania z rejestracją obrazu w SEM możliwa jest nie tylko analiza krzywych naprężenie–odkształcenie, ale także identyfikacja dominujących mechanizmów deformacji. Innym rodzajem badania mającym na celu ocenę wpływu powłok na właściwości mechaniczne systemu może być standardowe rozciąganie, ale wykorzystujące zminiaturyzowane próbki np. typu SS-J3 [118] które wcześniej zostały pokryte powłoką. Wyzwaniem w tej drugiej metodzie pozostaje analiza wyników a w szczególności wyekstrahowanie wpływu powłoki na właściwości materiału. Wspomniane kierunki rozwoju otwierają drogę NCBJ do dalszej współpracy z wiodącymi w tym obszarze jednostkami naukowymi na całym Świecie.

Lista konferencji

Poniżej przedstawiono listę wystąpień konferencyjnych autora związanych z tematyką rozprawy.

1. Nuclear Materials Conference (NuMat 2024, Singapur): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, E. Wyszowska, M. Frelek-Kozak, F. Di Fonzo, J. Jagielski, *Performance of PLD-grown alumina coatings dedicated for advanced nuclear applications* (plakat)
2. International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental System (CMCEE-14, Węgry): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, E. Wyszowska, M. Frelek-Kozak, F. Di Fonzo, J. Jagielski, *Outstanding performance of PLD-grown amorphous alumina coatings dedicated for advanced nuclear applications* (wystąpienie)
3. International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-2023, Japonia): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, E. Wyszowska, M. Frelek-Kozak, F. Di Fonzo, J. Jagielski, *Performance of PLD-grown alumina coatings dedicated for advanced nuclear applications* (plakat)
4. Advanced Materials and Technologies Conference (AMT-2023, Polska): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Zieliński, F. Di Fonzo, Q. Xu, M. Gawęda, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski, *Performance of PLD-grown alumina coatings dedicated for advanced nuclear applications* (wystąpienie)
5. The International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM-2022, Portugalia): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, F. Di Fonzo, A. Azarov, M. Turek, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski, *Higher vs lower energy ion implantation impact on functional properties of alumina coatings* (plakat)
6. Conference on Applied Surface Science (ICASS-2021, online): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Clozel, E.J. Oliver, 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* (plakat)

7. The Nuclear Materials Conference (NuMat2020, online): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Clozel, J.E. Oliver, J.H. Neethling, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, A. Azarov, R. Diduszko, J. Jagielski, *High vs low energy ion implantation impact on functional properties of alumina coatings* (plakat)
8. International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB-2019, Rosja): A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, J. Jagielski, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, *Influence of ion irradiation on the nanomechanical and structural properties of thin alumina coatings* (plakat)

Lista publikacji

Poniżej przedstawiono listę publikacji autora niezawartych bezpośrednio w rozprawie, obejmujących zarówno pozycje tematycznie powiązane z jej zakresem, jak i pozostałe prace.

1. M. Gawęda, P. Jeleń, A. Zaborowska, R. Diduszko, Ł. Kurpaska, *Study of amorphous alumina coatings for next-generation nuclear reactors: High-temperature in-situ and post-mortem Raman spectroscopy and X-ray diffraction*, Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 321 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124680>.
2. D. Kalita, K. Mulewska, I. Jóźwik, A. Zaborowska, M. Gawęda, W. Chromiński, K. Bochenek, Ł. Rogal, *Metastable β -Phase Ti–Nb Alloys Fabricated by Powder Metallurgy: Effect of Nb on Superelasticity and Deformation Behavior*, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 55 (2024) 707–723. <https://doi.org/10.1007/s11661-023-07285-5>.
3. Q. Xu, A. Zaborowska, K. Mulewska; W. Y. Huo, K. Karimi, J. Dominguez-Gutierrez, Ł. Kurpaska, M. J. Alava, S. Papanikolaou, *Atomic insights into deformation mechanisms of α -Al₂O₃ single crystals during nanoindentation*, Vacuum, Volume 219, 2024, 112733, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112733>.
4. M. Frelek-Kozak, K. Mulewska, M. Wilczopolska, D. Kalita, W. Chromiński, A. Zaborowska, Kurpaska, J. Jagielski, *The effects of high-temperature ion-irradiation on early-stage grain boundaries serrations formation in Ni-based alloys*, Mater. Charact. 203 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113060>.
5. M. Frelek-Kozak, Kurpaska, K. Mulewska, M. Zieliński, R. Diduszko, A. Kosińska, D. Kalita, W. Chromiński, M. Turek, K. Kaszyca, A. Zaborowska, J. Jagielski, *Mechanical behavior of ion-irradiated ODS RAF steels strengthened with different types of refractory oxides*, Appl. Surf. Sci. 610 (2023) 10–12. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155465>.
6. T. Mäkinen, A. Zaborowska, M. Frelek-kozak, I. Jóźwik, Ł. Kurpaska, S. Papanikolaou, M.J. Alava, *Detection of the onset of yielding and creep failure from digital image correlation*, Phys. Rev. Mater. 103601 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.103601>.

7. A. Kosińska, J. Jagielski, D.M. Bieliński, O. Urbanek, M. Wilczopolska, M. Frelek-Kozak, A. Zaborowska, E. Wyszowska, I. Jówik, *Structural and chemical changes in He+bombarded polymers and related performance properties*, J. Appl. Phys. 132 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0099137>.
8. L. Kurpaska, M. Frelek-Kozak, M. Wilczopolska, W. Bonicki, R. Diduszko, A. Zaborowska, E. Wyszowska, M. Clozel, A. Kosińska, I. Cieřlik, M. Duchna, I. Jóźwik, W. Chmurzyński, G. Olszewski, B. Zając, J. Jagielski, *Structural and mechanical properties of different types of graphite used in nuclear applications*, J. Mol. Struct. 1217 (2020) 128370. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128370>.

Bibliografia

- [1] F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, *Corros. Sci.* 124 (2017) 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.011>.
- [2] J.F. Shackelford, R.H. Doremus, red., *Ceramic and Glass Materials - Structure, Properties and Processing*, Springer, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3>.
- [3] E.J. Frankberg, J. Kalikka, F.G. Ferré, L. Joly-Pottuz, T. Salminen, J. Hintikka, M. Hokka, S. Koneti, T. Douillard, B. Le Saint, P. Kreiml, M.J. Cordill, T. Epicier, D. Stauffer, M. Vanazzi, L. Roiban, J. Akola, F. Di Fonzo, E. Levänen, K. Masenelli-Varlot, Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate, *Science* (80-.). 366 (2019) 864–869. <https://doi.org/10.1126/science.aav1254>.
- [4] E.J. Frankberg, A. Lambai, J. Zhang, J. Kalikka, S. Khakalo, B. Paladino, M. Cabrioli, N.G. Mathews, T. Salminen, M. Hokka, J. Akola, A. Kuronen, E. Levänen, F. Di Fonzo, G. Mohanty, Exceptional Microscale Plasticity in Amorphous AluminumOxide at Room Temperature, *Adv. Mater.* 35 (2023) 1–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202303142>.
- [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, *Ceram. Int.* 47 (2021) 34740–34750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>.
- [6] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, The mechanical properties of a nanocrystalline Al₂O₃/a-Al₂O₃composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy, *Acta Mater.* 61 (2013) 2662–2670. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.050>.
- [7] F. Di Fonzo, D. Tonini, A. Li Bassi, C.S. Casari, M.G. Beghi, C.E. Bottani, D. Gastaldi, P. Vena, R. Contro, Growth regimes in pulsed laser deposition of aluminum oxide films, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 93 (2008) 765–769. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4720-y>.
- [8] A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Jóźwik, A. Kosińska, J. Jagielski, Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD, *Surf. Coatings Technol.* 386 (2020) 125491. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>.
- [9] A. Zaborowska, Kurpaska, E. Wyszowska, A. Azarov, M. Turek, A. Kosińska, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski, High versus low energy ion irradiation impact on functional properties of PLD-grown alumina coatings, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 540 (2023) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.03.027>.
- [10] A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, Q. Xu, E. Wyszowska, J. O’Connell, J.H. Neethling, F. Di Fonzo, M. Frelek-Kozak, S. Papanikolaou, R. Diduszko, J. Jagielski,

- High-temperature behavior of amorphous alumina coatings: Insights from in-situ nanoindentation and X-ray diffraction studies, *Ceram. Int.* 51 (2025) 12918–12931.
- [11] J. Goldstein, S.A. Qvist, *Energia dla klimatu. Jak niektóre kraje poradziły sobie ze zmianami klimatu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020.
- [12] International Energy Agency, *CO2 Emissions in 2023*, Paris, 2024.
- [13] National Aeronautics and Space Administration, *Climate Change*, (2025). <https://climate.nasa.gov/> (udostępniono 30 maj 2025).
- [14] United Nations Framework Convention on Climate Change, *What is the Kyoto Protocol?*, (2025). https://unfccc.int/kyoto_protocol (udostępniono 30 maj 2025).
- [15] Council of the European Union, *Paris Agreement on climate change*, (2025). <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/paris-agreement-climate/> (udostępniono 30 maj 2025).
- [16] Council of the European Union, *The European Green Deal Striving to be the first climate-neutral continent*, (2025). https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl (udostępniono 30 maj 2025).
- [17] Shrink That Footprint, *Electricity Emissions Around The World – 2023*, (2025). <https://shrinkthatfootprint.com/electricity-emissions-around-the-world-2/> (udostępniono 30 maj 2025).
- [18] U.S. Energy Information Administration, *Increased solar and wind electricity generation in California are changing net load shapes*, (2014). <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=19111> (udostępniono 30 maj 2025).
- [19] World Nuclear Association, *World Nuclear Performance Report 2024*, 2024.
- [20] World Nuclear Association, *Uranium Mining Overview*, (2025). <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/uranium-mining-overview> (udostępniono 30 maj 2025).
- [21] Departament Energii Jądrowej Ministerstwa Energii, *Wypalone paliwo jądrowe - do recyklingu? - Materiał informacyjny*, 2017.
- [22] International Atomic Energy Agency, *IAEA Outlook for Nuclear Power Increases for Fourth Straight Year, Adding to Global Momentum for Nuclear Expansion*, (2024). <https://www.iaea.org/newscenter/pressreleases/iaea-outlook-for-nuclear-power-increases-for-fourth-straight-year-adding-to-global-momentum-for-nuclear-expansion> (udostępniono 30 maj 2025).
- [23] Generation IV International Forum, *Welcome to the Generation IV International Forum*, (2025). <https://www.gen-4.org/> (udostępniono 30 maj 2025).
- [24] T.R. Allen, D.C. Crawford, *Lead-Cooled Fast Reactor Systems and the Fuels and Materials Challenges*, *Sci. Technol. Nucl. Install.* 2007 (2007) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2007/97486>.

- [25] D. Jaramillo-Sierra, G. Grasso, E. Dorval, A. Magni, A. Cammi, A. Del Nevo, ALFRED-burner: Core design, safety and performance, Nucl. Eng. Des. 432 (2025) 113826. <https://doi.org/10.1016/J.NUCENGDES.2025.113826>.
- [26] Generation IV International Forum, Lead Fast Reactors (LFR), (2025). <https://www.gen-4.org/generation-iv-criteria-and-technologies/lead-fast-reactors-lfr> (udostępniono 30 maj 2025).
- [27] L. Cinotti, C.F. Smith, H. Sekimoto, L. Mansani, M. Reale, J.J. Sienicki, Lead-cooled system design and challenges in the frame of Generation IV International Forum, J. Nucl. Mater. 415 (2011) 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.042>.
- [28] P. Yvon, M. Le Flem, C. Cabet, J.L. Seran, Structural materials for next generation nuclear systems: Challenges and the path forward, Nucl. Eng. Des. (2015) 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2015.09.015>.
- [29] World Nuclear News, Second tier of containment installed for BREST-OD-300, (2024). <https://www.world-nuclear-news.org/Articles/Middle-tier-of-containment-installed-for-Brest-OD> (udostępniono 30 maj 2025).
- [30] H. Aït Abderrahim, P. Baeten, D. De Bruyn, R. Fernandez, MYRRHA - A multi-purpose fast spectrum research reactor, Energy Convers. Manag. 63 (2012) 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.025>.
- [31] G. Grasso, C. Petrovich, D. Mattioli, C. Artioli, P. Sciora, D. Gugiu, G. Bandini, E. Bubelis, K. Mikityuk, The core design of ALFRED, a demonstrator for the European lead-cooled reactors, Nucl. Eng. Des. 278 (2014) 287–301. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.032>.
- [32] A. Alemberti, M. Caramello, M. Frignani, G. Grasso, F. Merli, G. Morresi, M. Tarantino, ALFRED reactor coolant system design, Nucl. Eng. Des. 370 (2020) 110884. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2020.110884>.
- [33] newcleo, newcleo Group, (2025). <https://www.newcleo.com/> (udostępniono 30 maj 2025).
- [34] C.R.F. Azevedo, Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors, Eng. Fail. Anal. 18 (2011) 1943–1962. <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2011.06.010>.
- [35] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, Acta Mater. 61 (2013) 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [36] J. Knaster, A. Moeslang, T. Muroga, Materials research for fusion, Nat. Phys. 12 (2016) 424–434. <https://doi.org/10.1038/NPHYS3735>.
- [37] G.S. Was, P.L. Andresen, Radiation damage to structural alloys in nuclear power plants: mechanisms and remediation, w: Struct. Alloy. Power Plants, 2014: ss. 355–420. <https://doi.org/10.1533/9780857097552.2.355>.
- [38] O.K. Chopra, A.S. Rao, A review of irradiation effects on LWR core internal materials - Neutron embrittlement, J. Nucl. Mater. 412 (2011) 195–208.

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.059>.

- [39] S.J. Zinkle, Radiation-induced effects on microstructure, w: Compr. Nucl. Mater., Elsevier Inc., 2012: ss. 65–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00003-3>.
- [40] 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, J. Nucl. Mater. 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).
- [41] M. Nastar, F. Soisson, Radiation-induced segregation, Elsevier Inc., 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.
- [42] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe-Cr model alloys, Artic. J. Nucl. Mater. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021>.
- [43] S.J. Zinkle, L.L. Snead, Designing radiation resistance in materials for fusion energy, Annu. Rev. Mater. Res. 44 (2014) 241–267. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113627>.
- [44] F. Garner, Irradiation Performance of Cladding and Structural Steels in Liquid Metal Reactors, Mater. Sci. Technol. (2006). <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0110>.
- [45] H. Schroeder, H. Ullmaier, Helium and hydrogen effects on the embrittlement of iron- and nickel-based alloys, J. Nucl. Mater. 179–181 (1991) 118–124. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90025-3).
- [46] M.A. Stopher, The effects of neutron radiation on nickel-based alloys, Mater. Sci. Technol. (United Kingdom). 33 (2016) 518–536. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1187334>.
- [47] P. Yvon, Woodhead Publishing Series in Energy: Number 106 Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors, 2016.
- [48] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth, Recent developments in irradiation-resistant steels, Annu. Rev. Mater. Res. 38 (2008) 471–503. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130315>.
- [49] S. Ukai, M. Fujiwara, Perspective of ODS alloys application in nuclear environments, J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 749–757. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01043-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01043-7).
- [50] M. Frelek-Kozak, Kurpaska, K. Mulewska, M. Zieliński, R. Diduszko, A. Kosińska, D. Kalita, W. Chromiński, M. Turek, K. Kaszyca, A. Zaborowska, J. Jagielski, Mechanical behavior of ion-irradiated ODS RAF steels strengthened with different types of refractory oxides, Appl. Surf. Sci. 610 (2023) 10–12. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155465>.
- [51] I.J. Beyerlein, A. Caro, M.J. Demkowicz, N.A. Mara, A. Misra, B.P. Uberuaga, Radiation damage tolerant nanomaterials, Mater. Today. 16 (2013) 443–449.

<https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2013.10.019>.

- [52] Y. Katoh, T. Nozawa, L.L. Snead, K. Ozawa, H. Tanigawa, Stability of SiC and its composites at high neutron fluence, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 400–405. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2010.12.088>.
- [53] F.A. Garner, M.B. Toloczko, B.H. Sencer, Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 123–142. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00225-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00225-1).
- [54] O. El-Atwani, N. Li, M. Li, A. Devaraj, J.K.S. Baldwin, M.M. Schneider, D. Sobieraj, J.S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, S.A. Maloy, E. Martinez, Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys, *Sci. Adv.* 5 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav2002>.
- [55] S. qin Xia, Z. Wang, T. fei Yang, Y. Zhang, Irradiation Behavior in High Entropy Alloys, *J. Iron Steel Res. Int.* 22 (2015) 879–884.
- [56] Z. Cheng, J. Sun, X. Gao, Y. Wang, J. Cui, T. Wang, H. Chang, Irradiation effects in high-entropy alloys and their applications, *J. Alloys Compd.* 930 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.166768>.
- [57] M. Nastasi, Q. Su, L. Price, J.A. Colón Santana, T. Chen, R. Balerio, L. Shao, Superior radiation tolerant materials: Amorphous silicon oxycarbide, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.039>.
- [58] D.D. Baron, L. Hallstadius, 2.19 - Fuel Performance of Light Water Reactors (Uranium Oxide and MOX), Elsevier Inc., 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00040-9>.
- [59] K.A. Terrani, S.J. Zinkle, L.L. Snead, Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 420–435. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2013.06.041>.
- [60] International Energy Agency, Development of Radiation Resistant Reactor Core Structural Materials, (2007) 1–8.
- [61] G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00211-1).
- [62] W. Wang, C. Yang, Y. You, H. Yin, A Review of Corrosion Behavior of Structural Steel in Liquid Lead–Bismuth Eutectic, *Crystals.* 13 (2023) 1–16. <https://doi.org/10.3390/cryst13060968>.
- [63] J. Zhang, A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1207–1227. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.013>.
- [64] M. Del Giacco, A. Weisenburger, A. Jianu, F. Lang, G. Mueller, Influence of composition and microstructure on the corrosion behavior of different Fe-Cr-Al alloys in molten LBE, *J. Nucl. Mater.* 421 (2012) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.049>.

- [65] J. Ejenstam, P. Szakálos, Long term corrosion resistance of alumina forming austenitic stainless steels in liquid lead, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.011>.
- [66] A. Weisenburger, A. Heinzl, G. Müller, H. Muscher, A. Rusanov, T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.026>.
- [67] A. Heinzl, A. Weisenburger, G. Müller, Corrosion behavior of austenitic steels in liquid lead bismuth containing 10-6wt% and 10-8wt% oxygen at 400-500°C, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.01.046>.
- [68] Y. Kurata, Corrosion behavior of cold-worked austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.006>.
- [69] J. Zhang, N. Li, Y. Chen, A.E. Rusanov, Corrosion behaviors of US steels in flowing lead-bismuth eutectic (LBE), *J. Nucl. Mater.* 336 (2005) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.08.002>.
- [70] O. Yeliseyeva, V. Tsisar, G. Benamati, Influence of temperature on the interaction mode of T91 and AISI 316L steels with Pb-Bi melt saturated by oxygen, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1672–1683. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.006>.
- [71] J.B. Vogt, I.P. Serre, A review of the surface modifications for corrosion mitigation of steels in lead and LBE, *Coatings*. 11 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.3390/coatings11010053>.
- [72] J. Lim, H.O. Nam, I.S. Hwang, J.H. Kim, A study of early corrosion behaviors of FeCrAl alloys in liquid lead-bismuth eutectic environments, *J. Nucl. Mater.* 407 (2010) 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.018>.
- [73] J. Lim, I.S. Hwang, J.H. Kim, Design of alumina forming FeCrAl steels for lead or lead-bismuth cooled fast reactors, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 650–660. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.04.006>.
- [74] F. García Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi, Advanced Al₂O₃ coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: A preliminary study, *Corros. Sci.* 77 (2013) 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.039>.
- [75] A.M. Abyzov, Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃, *Refract. Ind. Ceram.* 60 (2019) 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>.
- [76] D. Iadicco, M. Vanazzi, F.G. Ferré, B. Paladino, S. Bassini, M. Utili, F. Di Fonzo, Multifunctional nanoceramic coatings for future generation nuclear systems, *Fusion Eng. Des.* 146 (2019) 1628–1632. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.004>.
- [77] G. Balakrishnan, P. Kuppusami, S.T. Sundari, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Sastikumar, Structural and optical properties of γ -alumina thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 3898–3902.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.001>.

- [78] E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, D. Giuranno, E. Ricci, M. Pedroni, V. Spampinato, E. Vassallo, S.M. Deambrosis, Al rich PVD protective coatings: A promising approach to prevent T91 steel corrosion in stagnant liquid lead, *Surf. Coatings Technol.* 377 (2019) 124890. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124890>.
- [79] M. Natali, G. Carta, V. Rigato, G. Rossetto, G. Salmaso, P. Zanella, Chemical, morphological and nano-mechanical characterizations of Al₂O₃ thin films deposited by metal organic chemical vapour deposition on AISI 304 stainless steel, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 4615–4620. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.097>.
- [80] J. Gottmann, E.W. Kreutz, Pulsed laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coatings, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 1189–1194. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00191-7).
- [81] B. Hirschauer, S. Söderholm, G. Chiaia, U.O. Karlsson, Highly oriented α -alumina films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films.* 305 (1997) 243–247. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00151-X).
- [82] R. Boidin, T. Halenkovič, V. Nazabal, L. Beneš, P. Němec, Pulsed laser deposited alumina thin films, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1177–1182. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048>.
- [83] D. Riabinina, M. Chaker, F. Rosei, Correlation between plasma dynamics and porosity of Ge films synthesized by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 30–33. <https://doi.org/10.1063/1.2356689>.
- [84] F. Di Fonzo, A. Bailini, V. Russo, A. Baserga, D. Cattaneo, M.G. Beghi, P.M. Ossi, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, Synthesis and characterization of tungsten and tungsten oxide nanostructured films, *Catal. Today.* 116 (2006) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.080>.
- [85] D. Iadicicco, S. Bassini, M. Vanazzi, P. Mu, A. Moro, Efficient hydrogen and deuterium permeation reduction in Al₂O₃ coatings with enhanced radiation tolerance and corrosion resistance, *Nucl. Fusion.* 58 (2018) 126007. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aadd1d>.
- [86] P. Muñoz, T. Hernández, I. García-Cortés, F.J. Sánchez, A. Maira, D. Iadicicco, M. Vanazzi, M. Utili, F. Di Fonzo, A. Morono, Radiation effects on deuterium permeation for PLD alumina coated Eurofer steel measured during 1.8 MeV electron irradiation, *J. Nucl. Mater.* 512 (2018) 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.008>.
- [87] F. García Ferré, A. Mairov, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, C. Baumier, O. Kaïtasov, R. Brescia, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, L. Beck, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Radiation endurance in Al₂O₃ nanoceramics, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep33478>.
- [88] F. García Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Leprêtre, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartier, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: Influence of the irradiation spectrum, *Acta Mater.* 143 (2018) 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.011>.

- [89] N. Hansen, Hall–Petch relation and boundary strengthening, *Scr. Mater.* 51 (2004) 801–806. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2004.06.002>.
- [90] D. Loiacono, M. Vanazzi, B. Paladino, W.Y. Chen, M. Cabrioli, M. Li, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, In-situ kinetic study of irradiation induced crystallization in amorphous Al₂O₃, *J. Nucl. Mater.* 588 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154805>.
- [91] G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Material Science*, 2007. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>.
- [92] G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A.M. Monterrosa, S.A. Maloy, O. Anderoglu, B.H. Sencer, M. Hackett, Emulation of reactor irradiation damage using ion beams, *Scr. Mater.* 88 (2014) 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.003>.
- [93] G.S. Was, S.J. Zinkle, *Toward the Use of Ion Irradiation to Predict Reactor Irradiation Effects*, w: *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, 2020: ss. 468–484. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12053-3>.
- [94] P. Hosemann, D. Kiener, Y. Wang, S.A. Maloy, Issues to consider using nano indentation on shallow ion beam irradiated materials, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 136–139. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.070>.
- [95] C.J. McHargue, Ion beam modification of ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 253 (1998) 94–105. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00714-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00714-X).
- [96] Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), (b.d.). <http://www.srim.org/> (udostępniono 21 wrzesień 2022).
- [97] J.-P. Crocombette, C. Van Wambeke, Quick calculation of damage for ion irradiation: implementation in Iradina and comparisons to SRIM, *EPJ Nucl. Sci. Technol.* 5 (2019) 7. <https://doi.org/10.1051/epjn/2019003>.
- [98] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, Defect production in ceramics, *J. Nucl. Mater.* (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00224-9).
- [99] S.J. Zinkle, Effect of irradiation spectrum on the microstructural evolution in ceramic insulators, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 113–127. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00662-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00662-8).
- [100] K. Jin, Y. Zhang, H. Xue, Z. Zhu, W.J. Weber, Ion distribution and electronic stopping power for Au ions in silicon carbide, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.02.051>.
- [101] Y. Zhong, Q. Li, Y. Zhao, Y. Zhou, W. Zhang, J. Yang, C. Zhu, J. Deng, Q. Chen, S. Zhao, H. Liu, N. Liu, X. Qiu, J. Yang, Irradiation effects on microstructure, mechanical properties, and lead-bismuth eutectic corrosion resistance of alumina coating, *J. Mater. Res. Technol.* 25 (2023) 2014–2028. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.235>.
- [102] K. Jin, *Electronic Energy Loss of Heavy Ions and Its Effects in Ceramics*, (2015).
- [103] P. Hosemann, Small-scale mechanical testing on nuclear materials: bridging the experimental length-scale gap, *Scr. Mater.* 143 (2018) 161–168.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.04.026>.

- [104] C.D. Hardie, S.G. Roberts, A.J. Bushby, Understanding the effects of ion irradiation using nanoindentation techniques, *J. Nucl. Mater.* 462 (2015) 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.066>.
- [105] C. Heintze, F. Bergner, S. Akhmadaliev, E. Altstadt, Ion irradiation combined with nanoindentation as a screening test procedure for irradiation hardening, *J. Nucl. Mater.* 472 (2016) 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.023>.
- [106] A.C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4153–4165. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [107] Y.H. Qiu, C. Xu, E.G. Fu, P.P. Wang, J.L. Du, Z.Y. Hu, X.Q. Yan, X.Z. Cao, Y.G. Wang, L. Shao, Mechanisms for the free volume tuning the mechanical properties of metallic glass through ion irradiation, *Intermetallics*. 101 (2018) 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.08.006>.
- [108] X.L. Bian, G. Wang, H.C. Chen, L. Yan, J.G. Wang, Q. Wang, P.F. Hu, J.L. Ren, K.C. Chan, N. Zheng, A. Teresiak, Y.L. Gao, Q.J. Zhai, J. Eckert, J. Beadsworth, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation, *Acta Mater.* 106 (2016) 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.002>.
- [109] L.Y. Chen, A.D. Setyawan, H. Kato, A. Inoue, G.Q. Zhang, J. Saida, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang, Free-volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature, *Scr. Mater.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.025>.
- [110] R. Raghavan, B. Kombariah, M. Döbeli, R. Erni, U. Ramamurty, J. Michler, Nanoindentation response of an ion irradiated Zr-based bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A*. 532 (2012) 407–413. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.004>.
- [111] J. Brechtel, S. Agarwal, M.L. Crespillo, T. Yang, H. Bei, S.J. Zinkle, Evolution of the microstructural and mechanical properties of BAM-11 bulk metallic glass during ion irradiation and annealing, *J. Nucl. Mater.* 523 (2019) 299–309. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2019.06.010>.
- [112] D. Loiacono, M. Vanazzi, B. Paladino, W.-Y. Chen, M. Cabrioli, M. Li, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, In-situ kinetic study of irradiation induced crystallization in amorphous Al₂O₃, *J. Nucl. Mater.* 588 (2023) 154805. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154805>.
- [113] A. Mavrič, M. Valant, C. Cui, Z.M. Wang, Advanced applications of amorphous alumina: From nano to bulk, *J. Non. Cryst. Solids*. 521 (2019) 119493. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2019.119493>.
- [114] H. Bolvardi, M. To Baben, F. Nahif, D. Music, V. Schnabel, K.P. Shaha, S. Mráz, J. Bednarcik, J. Michalikova, J.M. Schneider, Effect of Si additions on thermal stability and the phase transition sequence of sputtered amorphous alumina thin films, *J. Appl. Phys.* 117 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4905296>.

- [115] W. Gu, M. Shen, X. Chang, Y. Wang, J. Wang, Gelification process to prepare phosphate modified alumina: Study on structure and surface properties, *J. Alloys Compd.* 441 (2007) 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.102>.
- [116] D.D. Ragan, T. Mates, D.R. Clarke, Effect of yttrium and erbium ions on epitaxial phase transformations in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 541–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03338.x>.
- [117] X-nano, X-nano invisible matters, (2025). <https://x-nano.it/> (udostępniono 30 maj 2025).
- [118] M.N. Gushev, J.T. Busby, K.G. Field, M.A. Sokolov, S.E. Gray, Role of scale factor during tensile testing of small specimens, *ASTM Spec. Tech. Publ. STP 1576* (2015) 31–49. <https://doi.org/10.1520/STP157620140013>.

Załącznik 1

A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M.
Turek, I. Jóźwik, A. Kosińska, J. Jagielski

*Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings
deposited on 316L SS by PLD*

Surf. Coatings Technol. 386 (2020) 125491

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>



Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD

A. Zaborowska^{a,*}, Ł. Kurpaska^a, E. Wyszowska^a, M. Clozel^a, M. Vanazzi^{b,c}, F. Di Fonzo^b, M. Turek^d, I. Jóźwik^{a,e}, A. Kosińska^a, J. Jagielski^{a,e}

^a National Center for Nuclear Research, NOMATEN CoE MAB+ Division, A. Soltana 7, 05-400 Otwock-Swierk, Poland

^b Center for Nano Science and Technology @Polimi, Istituto Italiano di Tecnologia, Via Giovanni Pascoli 70/3, 20133 Milano, Italy

^c Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via Ponzio 34/3, 20133 Milano, Italy

^d Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland

^e Institute of Electronic Materials Technology, st. Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland



ARTICLE INFO

Keywords:

Nanoindentation
Ion irradiation
Nanoceramic coating
Alumina
Stainless steel

ABSTRACT

In terms of nuclear applications, ceramics are seen as a particularly promising class of materials due to their chemical inertness and relatively high radiation resistance. However, since ceramics exhibit high brittleness at low homologous temperatures, the application of monolithic ceramics as structural components of nuclear power plants is rather limited. On the other hand, deposition of ceramic coatings on a metallic substrate may result in an excellent combination of mechanical, corrosion and radiation properties (especially at high temperature). In this work, Al₂O₃ coatings deposited by Pulsed Laser Deposition (PLD) on 316L SS substrate at room temperature were investigated. In order to simulate the influence of neutrons, alumina-coated and 316L SS samples were irradiated at room temperature with 250 keV Au⁺ and 150 keV Fe²⁺ ions, respectively. The influence of ion irradiation on nanomechanical properties of the studied materials was investigated by means of Nanoindentation (NI) technique. Based on the obtained results, nanomechanical properties as a function of radiation damage level were determined and linked to the results of Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) analysis and other structural data available in the literature. Irradiation-induced softening and hardening were observed, respectively, in the alumina coating and 316L SS. Reported differences, which are induced by the irradiation effects, are considered to be due to the different microstructures of the pristine materials.

1. Introduction

Generation IV nuclear reactors have many advantages over currently operated reactors and are foreseen to help to meet the world's future energy needs. Aforesaid advantages include improvements in four broad areas: (i) sustainability, (ii) economics, (iii) safety and reliability and (iv) proliferation resistance and physical protection [1]. Among Generation IV fast reactor systems, Lead-Cooled Fast Reactor (LFR) is considered to be one of the most promising technologies [1]. One of the issues associated with its deployment (and the deployment of other technologies, too) is the lack of sufficiently reliable materials capable of withstanding extremely harsh operating conditions, particularly for core components. These conditions, determined by design, include high temperatures, intense neutron radiation field and contact with highly corrosive non-aqueous coolant. For example, several groups

[1–3] pointed out that fuel cladding under nominal operating conditions in ALFRED (Advanced Lead-cooled Fast Reactor European Demonstrator) and ELFR (European Lead-cooled Fast Reactor) will be exposed to temperatures reaching 550 °C, whereas neutron fields will cause clad damage up to 100–200 dpa.

The majority of materials selected for components of ALFRED and ELFR are austenitic steels (AISI316L and 15-15Ti) [1,2]. Specifically, 15-15Ti SS and T91 (ferritic/martensitic steel) were selected for the fuel cladding in ALFRED and ELFR, respectively [2]. However, it is well known that the dominant steel elements (like Fe, Cr or Ni) in liquid lead are highly susceptible to the dissolution effect [1,2]. Therefore, direct contact between liquid lead and steel components must be prevented during the whole operation cycle of the component. The common corrosion mitigation strategy for the considered steels consists in the controlled addition of oxygen to the liquid metal, to cause the in-situ

Abbreviations: PLD, pulsed laser deposition; HLM, heavy liquid metal

* Corresponding author.

E-mail address: agata.zaborowska@ncbj.gov.pl (A. Zaborowska).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>

Received 18 November 2019; Received in revised form 21 January 2020; Accepted 18 February 2020

Available online 19 February 2020

0257-8972/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

formation of an oxide scale during operation [2]. However, it has been shown that for 316L SS at temperatures above approx. 480 °C, this protection method becomes ineffective [2]. Likewise 15-15Ti steel, despite oxide formation, is expected to suffer from dissolution during long-term operation at 550 °C in Pb [2]. At the same time, the T91 f/m steel is resistant to dissolution attack in foreseen operating conditions, but in turn oxidation (resulting in a reduction of heat conductivity) becomes a major problem [2]. Hence, for fuel cladding in LFR an alternative approach to protect against HLM corrosion is required.

A very promising solution is the use of ceramic coatings, most of which are practically insoluble in liquid lead and lead alloys. Among others, the Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) has developed thin alumina coatings deposited by PLD technique. In [4], authors have shown that Al₂O₃-coated 15-15Ti steel samples exposed to LFR relevant corrosion conditions (i.e. 550 °C, 10⁻⁸ wt% oxygen) during 1000 h and 4000 h (for ion-irradiated and pristine samples, respectively) do not interact with liquid lead. In addition to that, further research of this group has shown that the PLD-grown alumina coating is characterized by a number of other excellent features, namely: (i) uniform, fully dense and compact structure [4–8]; (ii) electrical insulating properties [6]; (iii) unusual combination of metal-like mechanical properties (Young's modulus $E = 195 \pm 9$ GPa, $\nu = 0.29 \pm 0.02$) and ceramic hardness ($H = 10 \pm 1$ GPa) [5]; (iv) great wear resistance (0.051 value of H/E ratio is comparable with the ratios of superhard nanocomposite coatings dedicated to tribological applications) [5]; (v) strong interfacial bonding between coating and substrate [4,5]; (vi) resistance to thermal cycling [4]; (vii) high hydrogen and deuterium permeation reduction factors (PRFs) which are close to 10⁵ at 650 °C (even after electron irradiation) [6,7]; (viii) excellent behavior under ion radiation (up to 450 dpa) [4,9,10].

The determination of the radiation resistance of materials dedicated to nuclear applications is one of the crucial issues. Only few works in the literature have investigated the radiation endurance in PLD-grown Al₂O₃. Previously published data [9,10] suggest that irradiation induces full crystallization of the as-deposited structure (consisting of amorphous matrix and γ -Al₂O₃ nanocrystalline domains) which is followed by grain growth. Crystallization results in a prominent hardness increase. Subsequent grain growth induces softening of the material, thereby partially reducing the initial hardness increase. To summarize, the phenomena here reported result in a general hardening, due to appearance of crystalline phases (in comparison to the virgin specimen).

Traditionally, radiation effects studies consist in material irradiation in nuclear test reactors and subsequent characterization of irradiated samples. However, this procedure is associated with extraordinarily high costs and long exposure times (radiation damage rate in test reactors does not exceed 20 dpa/year) [11]. Furthermore, as expected, samples become activated after being kept in the core, and hence access to special facilities (i.e. hot cells) and compliance with strict radioactive material handling regulations are required. This involves additional costs. Consequently, methods of simulating neutron irradiation damage in materials have been developed in recent decades. Among them, the best-developed, widely and successfully applied technique is ion irradiation. Utilization of ions brings a number of benefits compared to neutron radiation, namely: cost reduction, shorter time needed to modify the materials (damage rates can reach up to 10⁴ times that of the reactor), no or negligible activation of samples, and better control of irradiation conditions [11–14].

Due to the limited available data concerning radiation response of the discussed coating and of amorphous ceramics in general, further systematic studies on the behavior of PLD-grown Al₂O₃ under irradiation are highly desired. Furthermore, in the planned operating environment, neutrons will penetrate material significantly below the thin coating. Thus, the evaluation of irradiation resistance of the substrate and the interface between coating and substrate is equally indispensable. There are numerous published reports on the microstructural

evolution of 300 series stainless steels subjected to ion irradiation. On the other hand, according to our knowledge, only few works [15–17] were focused on the assessment of the evolution of mechanical properties of stainless steels exposed to ion irradiation. Such deficiencies relate in particular to comprehensive investigations, over a wide range of doses, including high levels of damage.

In spite of the many advantages, using ion irradiation as a surrogate for neutron radiations does have some serious drawbacks. One of these is the very limited volume of the affected material. The thickness of the layer penetrated by ions (which depends on the material and the nature and energy of selected ions) usually does not exceed a hundreds of nanometers [18]. For this reason, conventional methods of determination of mechanical properties in the case of ion irradiated materials are clearly inapplicable. Therefore, the use of other (predominantly challenging) methods to reliably extract mechanical properties from such small volumes is required. One of such methods designed for the investigation of small or/and thin samples, layers and coatings is nanoindentation. Over the past three decades nanoindentation became a viable and widely used non-destructive technique [19,20]. There have been a number of studies [16,17,21–24] successfully using the combination of described techniques (ion irradiation and nanoindentation) as a means to evaluate the influence of neutron irradiation on mechanical properties of various materials.

For this reason, in this study, the influence of ion irradiation on nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited by PLD at RT on 316L SS and bulk 316L SS was investigated. Afterwards, obtained nanomechanical characteristics of the materials were critically compared with the available structural data. It is believed that the obtained results will contribute to the current knowledge related to the materials foreseen as structural components in future advanced nuclear reactors.

2. Materials and methods

2.1. Materials preparation

Steel samples (10 × 10 mm) were cut by means of WEDM (Wire Electrical Discharge Machining) from an annealed sheet with a thickness of 0.9 mm provided by Goodfellow. After cutting, samples were polished by using SiC abrasive grinding papers (grit size up to 1200), liquid diamond suspensions (with grain sizes 9 μm, 6 μm and 3 μm) and a finally colloidal silica suspension (0.06 μm grain size). As the success of nanoindentation investigations of thin layers depends to a large extent from the quality of the surface, particular attention was paid to obtain flat and smooth sample. Half of the samples prepared in this way were used as substrates for alumina coatings. Thin coatings were grown by PLD technique at room temperature. Details of the deposition process can be found elsewhere [5]. Surface roughness of materials was evaluated using Hommelwerke LV-50 device. One SS sample and one alumina-coated sample were selected. Five measurements on 0.5 mm distance on each sample were performed. The average roughness values R_a of the alumina and steel samples were 15 and 10 nm, respectively. Since ion irradiation can modify the surface roughness, measurements were repeated after the implantation process. The average roughness values R_a of the alumina-coated and steel samples after ion-irradiation up to 50 dpa were 20 and 10 nm, respectively. It is worth mentioning that the resolution of the device is ~10 nm, so either the sputtering effect does not play a role at this energy, or is well below the instrumental resolution.

2.2. Ion irradiation

2.2.1. 316L SS

The as-prepared bulk samples of 316L SS were irradiated at room temperature with 150 keV Fe²⁺ ions. The use of self-ion irradiation allowed to eliminate the effect of impurity. Ion beam current density

was limited to 100 nA/cm² to minimize heating of the samples. During irradiation, the pressure in irradiation chamber was kept $\sim 10^{-6}$ mbar.

2.2.2. Al₂O₃ coating on 316L SS

The as-deposited Al₂O₃ coated samples on 316L SS were irradiated at room temperature with 250 keV Au⁺ ions. The type and energy of ions were selected so that the microstructural evolution under ion irradiation is comparable to structure modifications induced by neutron irradiation. Other studies [10,25] have shown that in order to simulate neutron damage in oxide ceramics, ions characterized by low ENSP (electronic-to-nuclear stopping) ratio should be used. The calculated ENSP ratio in fast fission reactor is around 4 [10,25]. In addition, a low absolute electronic energy loss component (preferably below 9.5 ± 1.5 keV/nm) is desirable [10,26–28]. This is related to the high sensitivity of ceramic insulators to ionizing radiation. For the given irradiation conditions, the maximum ionizing component of the irradiation spectrum is below 2.5 keV/nm, while the ENSP ratio through the irradiation depth is below 1.5. Implantations were performed using an ion implanter equipped with an arc discharge plasma ion source with internal evaporator. In order to avoid significant heating of the samples during the irradiation, ion current density was kept below 100 nA/cm². The pressure inside the target chamber was $\sim 10^{-6}$ mbar during the irradiation.

2.2.3. SRIM calculations

For both alumina-coated and steel samples, irradiation fluences were chosen so that they correspond to damage levels of about 0.5; 1; 3; 5; 10; 25 and 50 dpa. The nominal displacement damages were taken at their peak damages. The damage profiles (Fig. 1) were obtained by using SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) software. The radiation damage ranges were calculated to be 180 and 60 nm for steel and alumina-coated samples, respectively.

2.3. SEM

Scanning Electron Microscopy (SEM) observations were performed using Hitachi SU8230, Zeiss Auriga 60 and Zeiss EVO systems. The alumina-coated samples were examined for surface morphology and thickness of the layer, while the steel samples were etched and microstructure was observed. The alumina-coated samples chosen for surface observations prior the testing were covered with a thin layer of conductive material (chromium).

2.4. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD)

GIXRD method was used to study the phase stability of PLD-grown alumina coating under ion-irradiation. X-ray diffraction measurements were carried out with Cu-K α radiation ($\lambda \approx 15,418$ Å) by Rigaku

SmartLab X-ray diffractometer. The X-ray tube was operated at 40 kV and 30 mA. The diffraction patterns were collected in parallel beam (PB) mode with an incidence angle α of 0.5° and in the range from 20° to 80° of 2 θ angle. Phase analysis was carried out using the Rigaku PDXL program and the ICDD database PDF4 + 2018. The mean penetration depth τ was calculated based on the equation [29]:

$$\tau_x = \frac{-\ln(1 - G_x)}{\mu \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right)^{-1}}$$

where τ_x and G_x correspond to the fraction of the radiation absorbed. Here G_x is defined as $G_x = 1 - 1/10 = 0.9$.

For the selected measurement parameters, the mean penetration depth in alumina was estimated to be about 2 μ m. Therefore, given the thickness of the investigated coating and the depth of the ion-modified layer, a signal contribution from steel substrate and unmodified coating volume is expected. Nevertheless, in the event of phase transition, the differences between virgin and irradiated samples would be visible.

2.5. Nanoindentation

The goal of the nanomechanical tests was to evaluate the influence of ion irradiation on mechanical properties of studied materials. Both materials in eight states (virgin and ion irradiated to damage levels of 0.5; 1; 3; 5; 10; 25 and 50 dpa) were tested. Studies were performed by using NanoTest Vantage System provided by Micro Materials Ltd. (MML). Measurements were done at room temperature with a diamond Berkovich indenter using load-controlled mode in line type experiment, with 10 forces (in the range from 0.2 to 4 mN and 20 mN for 316L SS and alumina-coated samples, respectively). Each indentation was repeated 15 times, with an interval of 50 μ m. Before performing the main measurements, in order to minimize errors related to imperfect shape of the indenter, for each depth, the diamond area function (DAF) was determined using fused-silica as a reference. Hardness (H) and reduced Young's modulus (E_r) were calculated from the unloading data, according to the Oliver and Pharr model [30]. To convert reduced Young's modulus to Young's modulus, Poisson ratios of 0.27 [31] and 0.29 [5] were taken for 316L SS and Al₂O₃ coating, respectively. For presentation purposes, all recorded load-displacement curves set out in this paper were fitted by using MML software.

In order to conduct nanoindentation research in a reliable manner, it is essential to follow the best-practice guidelines. The general rule adopted from the literature states that the indenter penetration depth in nanoindentation test shall be within 10–20% of the thickness of the measured layer [18,23]. However, this value depends from the yield strength of the material [32] and can be equal even to 40–50% of the penetration depth [12,33,34]. This should ensure that the recorded response comes only from the measured layer. However, in case of

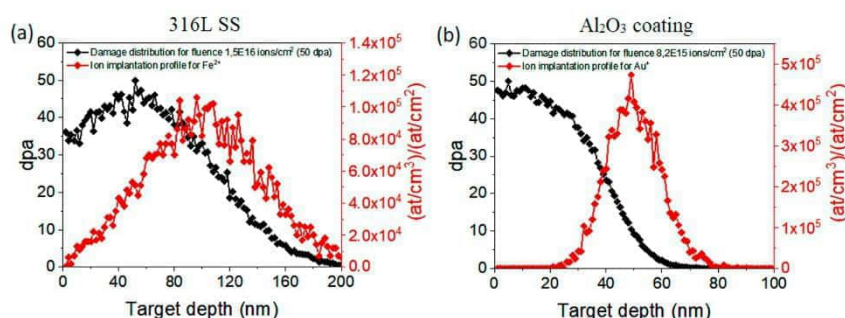


Fig. 1. Simulated irradiation damage (in dpa) as a function of target depth for: (a) 150 keV Fe²⁺ ions in 316L SS; (b) 250 keV Au⁺ ions in Al₂O₃ coating (1 μ m thickness).

nanoindentation studies of irradiated layers this limitation often leads to penetration depths of several nanometers and thus to high measurements errors. For this reason, in certain cases the above limit is exceeded. In such cases, the aim is to ensure that nanoindentation meets two criteria: (i) the indents are as deep as possible to minimize the indentation size effect (ISE), the impact of surface roughness, as well as the impact of indenter tip shape imperfection; and (ii) the indents are as shallow as possible to reduce the signal from the unmodified volume of the material [18]. This approach requires preliminary nanoindentation tests over a wide range of indentation depths. Based on the performed studies, the optimal indentation depth and force were selected. It should be noted that in case of exceeding of described percent limit, plastic zone associated to the indentation is not contained entirely within the tested layer. Therefore, some contribution from the substrate may appear. For this reason, obtained mechanical results are somewhat affected and a very careful data interpretation is required. It is advisable that measurements carried out in this way are used for comparative research rather than for determining the actual properties of the tested materials. There are also some alternative methods which rely on mathematical modeling of the film-substrate systems and enable extraction of the film-only hardness value [35].

3. Results and discussion

3.1. SEM

The microstructure of 316L SS consisting of fine austenitic grains is shown in Fig. 2a. Fig. 2b presents the cross-section of the investigated Al_2O_3 coating. Fig. 2c and d show the surface morphology of virgin and ion-irradiated coating. The thickness of the as-deposited coating was estimated based on the cross-sectional view as equal to $\sim 1 \mu\text{m}$. No cracks or delamination on the interface between coating and substrate were observed. The coating is uniform and fully dense, its surface is smooth (as mentioned in Section 2.1, the average roughness value R_a of the as-deposited alumina is 15 nm) and free of discontinuities.

Observations are consistent with [4–6] and confirm that PLD process is fairly mature and characterized by high reproducible results. No significant differences are observed between virgin and ion-modified surface.

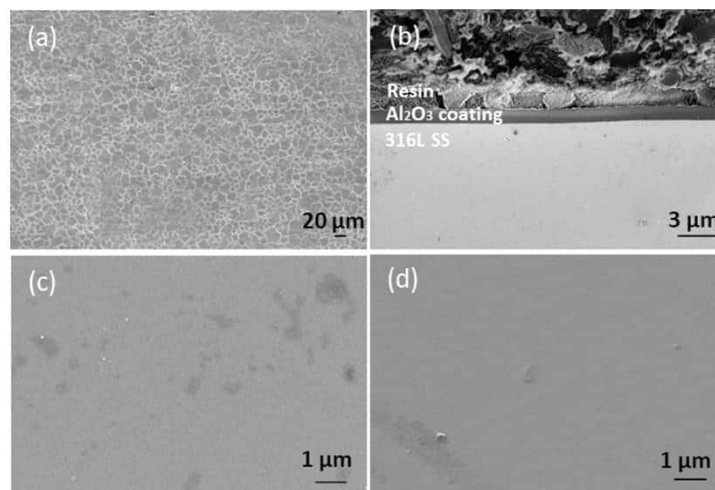


Fig. 2. SEM images of: (a) etched 316L SS surface; as-deposited PLD-grown Al_2O_3 coating on 316L SS; (b) cross-section, (c) surface; (d) surface of PLD-grown Al_2O_3 coating after ion-irradiation (50 dpa).

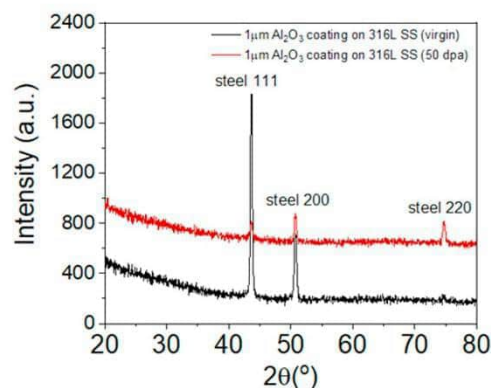


Fig. 3. GIXRD patterns of virgin and ion-irradiated alumina-coated sample.

3.2. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD)

Fig. 3 presents GI XRD results of alumina coating recorded on the specimens in virgin state and after ion-irradiation to maximum dose (50 dpa). One can notice that in the diffraction patterns only peaks of austenitic steel are present. This indicates that both the as-deposited and ion-irradiated coatings are mainly amorphous (i.e. the volume fraction of crystalline nanodomains – assuming their existence – is too low to be recognized by GIXRD). The spectrum gathered from the virgin sample is consistent with the work of Garcia Ferré et al. [10].

Obtained results clearly suggest that phase composition of the coating subjected to even high ion-irradiation like 50 dpa at RT remains stable. Therefore, one can conclude that the alumina coating deposited by PLD technique remains amorphous even in the wide range of damage, at least for the room temperature tests.

3.3. Nanoindentation

3.3.1. 316L

Fig. 4 compares the indentation depth dependence of nanohardness

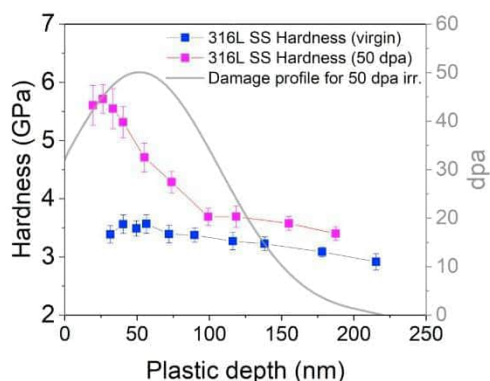


Fig. 4. Nanohardness of virgin and irradiated up to 50 dpa 316L SS plotted versus the plastic indentation depth. The gray line is the dose profile calculated by SRIM.

of 316L SS before and after irradiation (up to 50 dpa). Each point represents an average value of at least 10 indents performed at a certain force (starting from the left side of the Fig. 4, single points correspond respectively to forces of 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2; 3 and 4 mN). It is clear, that the hardness of the ion-modified sample is much higher than that of the pristine material across the whole range of forces.

One can see that the depth profile of the virgin sample shows well-known indentation size effect (ISE), wherein the hardness increases with decreasing indentation depth. This phenomenon can be observed in the whole indentation depths. The most widely used explanation of ISE is included in Nix-Gao model [36], which assumes that ISE is caused by the creation of geometrically necessary dislocations. It is particularly pronounced for sub-micrometer indentation depths, typically used to investigate ion-irradiated layers. Additionally, slightly lower values of hardness recorded at forces in the range 0,2 to 0,4 mN compared to the hardness recorded under force 0,5 mN can be observed. This is most likely associated with surface conditions like roughness. The indentation depth profile of irradiated sample, intrinsically include three effects:

- Similarly to the hardness profile of non-irradiated material, there is an indentation size effect (ISE), but it overlaps with two following effects.
- Damage gradient effect (DGE) – due to non-uniform distribution of damage induced by irradiation (see Fig. 1); the hardness initially increases with increasing level of damage, and after reaching a

maximum level of damage decreases.

- Softer substrate effect (SSE) – after exceeding a certain indentation depth threshold, at which the plastic zone under the indenter tip begins to extend into the unirradiated volume of the material, measured values of the hardness starts to drops down.

Therefore, in the presented work overlapping of these effects should be taken into account. In order to determine the quantitative changes caused only by irradiation hardening, CSM (Continuous Stiffness Measurement) technique followed by application of suitable model [12,13,37–39] should be used. However, since presented research is preliminary and has comparative character and, finally, all measurements are affected by similar effects, this was not a concern of this study.

The comparison of curves allowed the selection of the optimum force to investigate the relationship between the irradiation dose and nanohardness of studied steel. One can see that the measurements performed at 0,3 mN load represent response of the damaged material. The measurements correspond to approximately 40 nm and 26 nm of plastic indentation depth for virgin and 50 dpa sample, respectively. One should note that all indentation depths performed at 0,3 mN, regardless of the material state are within approx. 20% thickness of the irradiated layer. Thus, we assumed that the presented results represent mainly the response of irradiated layer (no or minor influence of the unmodified bulk material is expected).

Fig. 5a presents the nanohardness and elastic modulus of 316L SS as a function of irradiation dose expressed in dpa. The representative L-D curves of nanoindentation measurements are shown in Fig. 5b. As can be seen in Fig. 5a, the hardness of 316L steel increases with increasing level of damage, while the relationship for elastic modulus is opposite. The average hardness of the unirradiated sample is $3,55 \pm 0,17$ GPa, while for the sample irradiated up to 50 dpa, the hardness increases up to $5,71 \pm 0,25$ GPa. Obtained results are consistent with the investigation of T. Miura et al. [15] who reported hardness values of the virgin 316L SS to be (depending on grain orientation) around 3,0–3,5 GPa for unirradiated and 4,7–5,2 GPa for the irradiated up to 10 dpa material. In this study, the hardness after 10 dpa irradiation is $4,72 \pm 0,16$ GPa. Observed changes in mechanical properties are the reflection of the changes introduced by the ions into microstructure. According to the literature [14,40], irradiation-induced hardening in fcc (face centered cubic) metals is attributed to the formation of various defects (including defect clusters, dislocation loops, dislocation lines, voids, bubbles and precipitates) which act as obstacles to the free movement of dislocations. The type, size, and density of the created defects depend, among other things, on irradiation temperature and dose [41–43]. Previously reported results on structural investigations of 300 series austenitic steels exposed to irradiation, revealed that typical

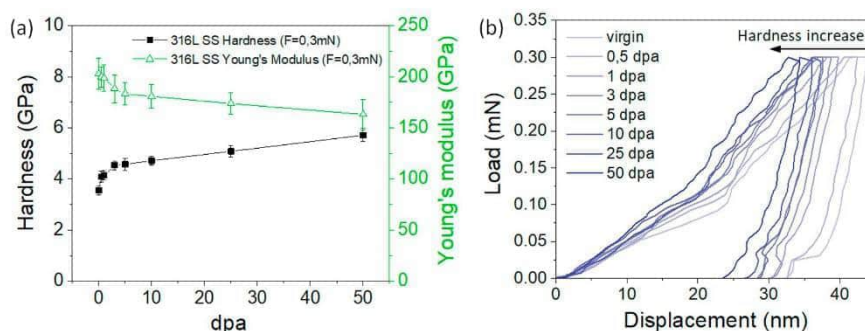


Fig. 5. (a) Nanohardness and Young's modulus versus irradiation dose for 316L SS. (b) Load versus displacement curves recorded before and after ion irradiation. Measurements performed at 0,3 mN.

microstructure features formed due to irradiation at temperatures below 350 °C are nano-scale black dots (small defect clusters, considered by many as small dislocation loops) [40,42–45], network dislocations [40,42] and dislocation loops [40,42–45].

It is well known that irradiation hardening of austenitic steel saturates at a few dpa [46–48]. This is linked to the microstructural evolution. Many authors [40,43,45] reported that both the loop number density and mean loop diameter increase up to a certain level of dpa (depending on irradiation conditions) and eventually saturate for higher doses. Mechanical results obtained in this study fit into this tendency. The hardness increase is rapid for doses under 3 dpa, and tends to saturate once this limit is achieved. The gradual hardness increase recorded for material irradiated in the range of 5 to 50 dpa has been attributed to minor microstructure alterations and to introduction of small quantities of carbon to the material during imperfect ion irradiation process. At the same time, the relatively high error in the recorder data (especially for Young modulus) most likely is related to the grain orientations and surface roughness. Finally, one cannot exclude stress introduced into the sample during polishing process. Despite these controversies, recorded results are in agreement with the literature and should be regarded as a first step in understating of the behavior of 316L/Al₂O₃ system upon irradiation.

3.3.2. Al₂O₃

The average nanoindentation hardness of alumina-coated samples before and after ion irradiation (to 50 dpa) is plotted as a function of the plastic depth, as shown in Fig. 6. Each plot data represents an average value of at least 10 indents performed at a certain force (starting from the left, single points correspond respectively to loads of 0,2; 0,4; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 10 and 20 mN). When analyzing the curve representing the unirradiated sample (the blue curve), one can note that all measurements recorded below ~120 nm (i.e. forces lower than 5 mN) are affected by the surface artefacts, which is reflected in underestimated values of H. At the same time, application of higher forces (10–20 mN), led to plastic depths deep enough to start recording the response of the softer steel substrate. Therefore, if one wants to examine the mechanical properties of the 1 µm unirradiated coating itself, the use of 5 mN force would be recommended. The average values of hardness and Young's modulus of virgin Al₂O₃ coating determined in our tests at 5 mN are $9,9 \pm 0,2$ and $198,5 \pm 4,1$ GPa, respectively. The obtained results are in excellent agreement with the data of F. García Ferré et al. [5], who reported values of hardness and Young's modulus equal to 10 ± 1 GPa and 195 ± 9 GPa, respectively. At this point, the compatibility between mechanical properties of 316L SS and alumina

coating is particularly notable. However, the aim of this study is to investigate the nanomechanical properties of the ion-irradiated coating. According to SRIM calculations (Fig. 1), the radiation damage range for Au⁺ 250 keV irradiation is about 60 nm. Therefore, if one wants to meet the requirement of keeping the indentation depths within 10–20% of the thickness of the measured layer, indentation to a maximum depth of 6–12 nm is necessary. However, the surface roughness of the studied coating was approx. 15–20 nm, so that 12 nm deep indents (0,2 mN load) are associated with significant errors and an underestimate measured H, see Fig. 6 (first from the left two points). Therefore, the second lowest applied force of 0,4 mN was selected for analysis. However, one should bear in mind two consequences of this choice. Firstly, the recorded values of hardness (H) and Young's modulus (E) are still slightly undervalued (for the virgin sample $H = 8,7 \pm 0,2$ GPa and $E = 186 \pm 9,7$ GPa). Secondly, the measurements at 0,4 mN result in plastic depths of about 26 nm, so some influence of unirradiated volume of the material may be expected. Interestingly, in the region 100–150 nm depth, H of the irradiated specimen matches H of the virgin sample and in the region 50–100 nm is slightly lower. Taking into account irradiation depth of the alumina coated specimen, and impact of the unmodified substrate, one can postulate that at higher depths we record response of the unmodified bulk material. While recorded at lower depths data suggest softening. However, since the presented investigations are comparative and only a qualitative analysis was carried out, this hypothesis will be verified by investigating samples irradiated with higher energy.

The results of hardness and Young's modulus of alumina-coated samples as a function of irradiation dose are shown in Fig. 7a. The representative L-D curves of nanoindentation measurements are presented in Fig. 7b. It is found that the hardness of all irradiated samples drops, but to a different extent depending on the dose. The initial rather significant decrease of hardness under irradiation at lower doses (up to 3 dpa) is followed by a slight and gradual increase under irradiation to higher doses. Concerning the Young's modulus values, the dependence is quite opposite; an initial rise under lower doses (up to 1 dpa) is followed by a significant drop under higher doses. Interestingly, the observed trends and scale of changes are completely different than those observed for 316L SS. Since amorphous materials do not possess long range order, irradiation does not generate vacancies and interstitials the way it does with crystalline materials. According to previous studies [49–53], changes in mechanical behavior of amorphous materials due to irradiation are predominantly caused by: (i) fluctuations in free volume (which is a loosely packed region on the atomic scale), (ii) radiation-induced crystallization and (iii) changes in bonding topology.

F. García Ferré et al. proved [4,9,10] that in PLD-grown Al₂O₃ coatings, irradiation initially induces an amorphous-to-crystalline transformation, while extended irradiation induces a grain growth which increases with increasing dpa. As for the nanomechanical properties, it was found that the initial transformation is accompanied by a significant hardness increase (from $H_{\text{virgin}} = 9,9 \pm 0,2$ GPa to $H_{20\text{dpa}} = 17,8 \pm 0,2$ GPa), while subsequent grain growth results in a softening of the material ($H_{40\text{dpa}} = 17,2 \pm 1,2$ GPa, $H_{150\text{dpa}} = 15,9 \pm 1,6$ GPa), in accordance to the Hall-Petch relationship. The (reduced) Young's modulus was shown to increase monotonically with increasing dose (from $E_{r,20\text{dpa}} = 205 \pm 0,7$ GPa to $E_{r,150\text{dpa}} = 245 \pm 10$ GPa). However, since no evidence of significant hardening was observed in this study, we assume that crystallization did not occur. This finding is fully consistent with GIXRD analysis (see Fig. 3). According to [9,10], the onset of crystallization depends on the dose, dose rate and temperature. The temperature component plays a crucial role, because it can trigger phase transformation entirely independently. α -Al₂O₃ is the only thermodynamically stable phase of alumina [54–56]. Any other forms i.e. amorphous or crystalline polymorphs (γ , δ , η , χ , θ and κ) are metastable. Therefore, once the certain thermal activation energy is achieved, metastable material commences phase transformation. In the study performed by N. Yu et al. [57] it has

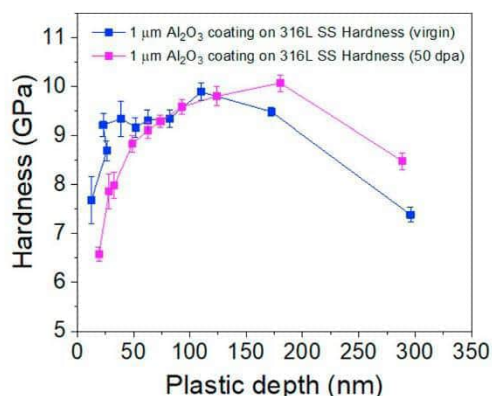


Fig. 6. Nanohardness of virgin and irradiated up to 50 dpa 1 µm Al₂O₃ coating on 316L SS plotted versus the plastic indentation depth.

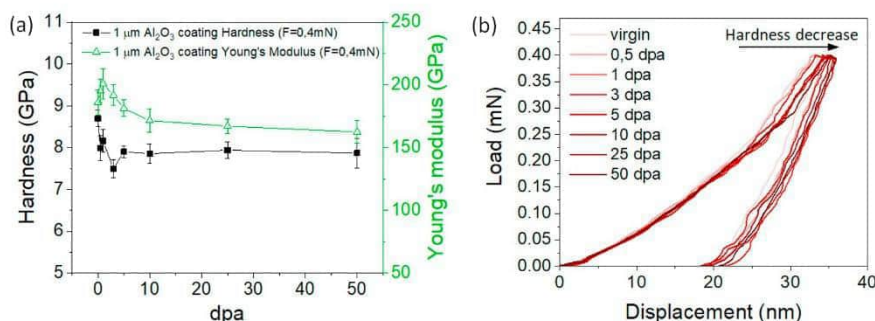


Fig. 7. (a) Nanohardness and Young's modulus versus irradiation dose for 1 μm Al_2O_3 coating on 316L SS. (b) Load versus displacement curves recorded before and after ion irradiation. Measurements performed at 0.4 mN.

been demonstrated that the recrystallization rate of thin alumina films (which is induced by ion beam) is the temperature dependent factor. The higher the temperature (in the range of 400 to 600 °C) the faster the regrowth process under irradiation. One must remember that in the investigations of F. García Ferré et al., irradiations were carried out at 600 °C, while RT ion implantations were performed in this study. Therefore, we believe that the disparities observed between our and reported studies arise from different irradiation conditions. In order to answer this question, TEM studies on samples irradiated at room temperature with high energy Au-ions have been started.

A similar mechanical response to irradiation was observed in ion irradiated metallic glass $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}\text{Cu}_{2.5}$ obtained by Y.H. Qiu et al. [58], where Positron annihilation Doppler broadening results showed that low dose irradiation destroys the short range order and introduce extensive free volume, while high dose irradiation promote the formation of local order structure consuming the free volume (in order to confirm this hypothesis, TEM studies are ongoing). The comparison of positron annihilation DB with nanoindentation measurements reveals a close relationship between changes in free volume and mechanical properties in metallic glasses. One can conclude that increase in free volume results in a decrease in hardness. These fluctuations in the free volume content are one of the possible explanations for the alteration of mechanical properties observed in this study. On the other hand, it should be pointed out that TEM studies of the investigated Al_2O_3 [4,5,9,10] showed that as-deposited coatings are composed of a dual phase structure, and that although the overall structure is predominantly amorphous, some very low fraction of γ - Al_2O_3 can be present. This may lead to other mechanisms of plastic deformation and alternative behavior under irradiation. Results reported in the work of Wei et al. [50] concerning the evolution of microstructure and mechanical properties in bulk metallic glass composite (BMGC) ($\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ consisting of a glassy matrix and crystalline phases) due to irradiation suggest that in BMGCs, simultaneous softening (caused by increase of the free volume) and hardening effects (linked to phase transformation) in amorphous and crystalline regions, respectively, may occur. However in that study the increase of hardness in amorphous regions was accompanied by the rise of Young's modulus, while in our results the direction of hardness and elastic modulus changes were opposite. There is also a possibility that observed changes in hardness are simply due to the sputtering of light alumina elements by gold ions during irradiation process, resulting in the decrease of density of near-surface region. This would mean that irradiation up to 50 dpa at RT in no way affects the mechanical properties of alumina grown by PLD.

As the investigated alumina possesses a complex and unusual structure, and because of the lack of comprehensive understanding (especially from the structural point of view) of the response of amorphous materials to irradiation, proposed explanations of the observed

trends should not be considered as the only reasonable ones. Additional data are needed to understand this subject matter. Reported results should be taken as a starting point and background for further complex structural and mechanical investigations such as combinations of higher energy irradiation, new nanoindentation campaign (both in room and at high temperature), Raman analysis, GI XRD and finally HR TEM measurements. Actually, such research is currently ongoing. GI XRD, Raman spectroscopy and HR TEM are complementary to each other and serve us to develop deeper understanding of irradiation triggered microstructural changes and to design optimized methodology for further studies. In case of low energy (and therefore usually shallow) ion irradiated non-metallic samples, Raman analysis appears to be a promising method, because spectra can be collected from a very small volume of the material. Transmission Electron Microscopy (TEM) seems to be suitable for initial verification of the validity of the postulated phenomena. If assumptions concerning the microstructural ordering/disordering are correct, we expect that TEM images of ion-irradiated samples will not reveal any obvious changes compared to images of virgin material. This was the case in the study performed by A. G. Perez-Bergquist et al. [59] concerning the effects of ion irradiation of $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (BAM-11) metallic glass. In the future, authors will consider implementation of the Positron Annihilation Spectroscopy technique which in terms of detecting changes in free volume concentrations in amorphous materials, gives satisfactory results [58,60–62].

Since the investigated coating is meant for fuel cladding applications, its tribological behaviour needs to be assessed as well. In this study, two parameters commonly regarded as reliable indicators of wear resistance are considered. These are: the ratio of hardness and elastic modulus (H/E) [5,63–65] and the ratio of plastic to total indentation work (W_{pl}/W_{tot}) [5,64,65] also called “microhardness dissipation parameter” (MDP). One must remember that the choice of H/E or MDP for wear resistance evaluation is more justified in stable and adhesive wear conditions, respectively [5].

Presented studies (Fig. 8) shows that the MDP varies from 0.566 ± 0.024 for as-deposited condition, to 0.71 ± 0.017 for 3 dpa. These results indicate that the robustness of the PLD-grown alumina against adhesive wear is good and can be noticeably improved by irradiation. Regarding the H/E ratio, one can see that the parameter decreases under lower dose irradiation (from 0.047 ± 0.003 for as-deposited condition, to 0.039 ± 0.002 for 3 dpa), and restores to the level of unirradiated sample under higher dose irradiation. Reported data indicate good coating performance in stable wear conditions, even despite slight degradation under modest irradiation doses.

4. Conclusions

In the present study, examinations of nanomechanical properties of

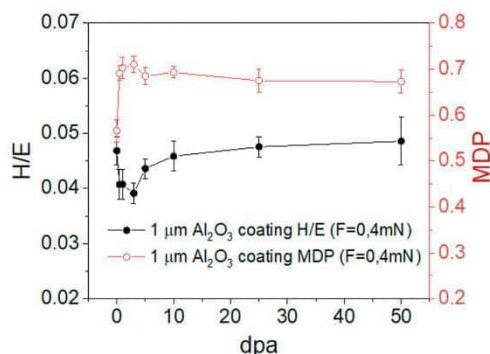


Fig. 8. H/E and MDP parameters versus irradiation dose for 1 μm Al_2O_3 coating on 316L SS.

both the PLD-grown Al_2O_3 coating on 316L SS and the 316L SS substrate itself, in virgin and irradiated states, have been performed. Irradiations were carried out (250 keV Au^+ and 150 keV Fe^{2+} for alumina coating and steel, respectively) at room temperature leading to damage doses ranging from 0.5 to 50 dpa. Nanoindentation investigations revealed that the hardness of the studied nanocrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ composite coating drops slightly due to irradiation. However, the scale of the decrease depends from the dose. The only minor changes recorded even for high dpa levels suggest that PLD-grown Al_2O_3 coating can maintain stable mechanical properties over a wide range of doses, which makes it attractive in terms of nuclear applications (especially in the IV Generation systems). At the same time, the well-known radiation hardening effect of 316L SS was observed. These results suggest that radiation response mechanisms of amorphous materials are quite different from those found and relatively well known for crystalline materials, for examples as proved by GI XRD data, irradiation even to high doses does not affect the structure of the coating.

CRedit authorship contribution statement

A. Zaborowska:Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Visualization.
L. Kurpaska:Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.
E. Wyszowska:Investigation.
M. Clozel:Investigation.
M. Vanazzi:Resources, Writing - review & editing.
F. Di Fonzo:Resources, Writing - review & editing.
M. Turek:Investigation.
I. Jóźwik:Investigation.
A. Kosińska:Investigation.
J. Jagielski:Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The research leading to these results was carried out in the frame of EERA Joint Programme on Nuclear Materials and is partly funded by the European Commission Horizon 2020 Framework Programme under grant agreement No. 755269.

References

- [1] P. Lorusso, S. Bassini, A. Del Nevo, I. Di Piazza, F. Giannetti, M. Tarantino, M. Utili,

- GEN-IV LFR development: status & perspectives, Prog. Nucl. Energy 105 (2018) 318–331, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2018.02.005>.
- [2] A. Weisenburger, A. Gessi, A. Jianu, M. Del Giacco, R. Fetzter, A. Heinzl, G. Müller, P. Agostini, Materials for ALFRED and ELFR selection and challenges, in: n.d. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:45089566 (accessed July 4, 2019).
- [3] G. Grasso, C. Petrovich, D. Mattioli, C. Artoli, P. Sciora, D. Gugli, G. Bandini, E. Bubelis, K. Mikityuk, The core design of ALFRED, a demonstrator for the European lead-cooled reactors, Nucl. Eng. Des. 278 (2014) 287–301, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.032>.
- [4] F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, Corros. Sci. 124 (2017) 80–92, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.011>.
- [5] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, The mechanical properties of a nanocrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy, Acta Mater. 61 (2013) 2662–2670, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.050>.
- [6] D. Iadicicco, M. Vanazzi, F.G. Ferré, B. Paladino, S. Bassini, M. Utili, F. Di Fonzo, Multifunctional nanoceramic coatings for future generation nuclear systems, Fusion Eng. Des. (2019) 0–1, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.004>.
- [7] D. Iadicicco, S. Bassini, M. Vanazzi, P. Mu, A. Moro, Efficient Hydrogen and Deuterium Permeation Reduction in Al_2O_3 Coatings With Enhanced Radiation Tolerance and Corrosion Resistance, (2018), <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aadd1d>.
- [8] F. García Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi, Advanced Al_2O_3 coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study, Corros. Sci. 77 (2013) 375–378, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.039>.
- [9] F. García Ferré, A. Mairov, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, C. Baumier, O. Kaitasov, R. Brescia, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, L. Beck, K. Sridharan, F.D. Fonzo, Radiation endurance in Al_2O_3 nanoceramics, Sci. Rep. 6 (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1038/srep33478>.
- [10] F. García Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Leprêtre, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartier, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: influence of the irradiation spectrum, Acta Mater. 143 (2018) 156–165, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.011>.
- [11] G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A.M. Monterrosa, S.A. Maloy, O. Anderoglu, B.H. Sencer, M. Hackett, Emulation of reactor irradiation damage using ion beams, Scr. Mater. 88 (2014) 33–36, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.003>.
- [12] A. Karer, A. Prasithipiyong, D. Krumwiede, D.M. Collins, P. Hosemann, S.G. Roberts, An analytical method to extract irradiation hardening from nanoindentation hardness-depth curves, J. Nucl. Mater. 498 (2018) 274–281, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.049>.
- [13] X. Xiao, Q. Chen, H. Yang, H. Duan, J. Qu, A mechanistic model for depth-dependent hardness of ion irradiated metals, J. Nucl. Mater. 485 (2017) 80–89, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.12.039>.
- [14] G.S. Was, Fundamentals of Radiation Material Science, (2007), <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>.
- [15] T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, K. Takashima, Influence of crystal orientation on hardness and nanoindentation deformation in ion-irradiated steels, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 984–987, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.197>.
- [16] C. Heintze, C. Recknagel, F. Bergner, M. Hernández-Mayoral, A. Kolitsch, Ion-irradiation-induced damage of steels characterized by means of nanoindentation, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms. 267 (2009) 1505–1508, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.122>.
- [17] H.F. Huang, J.J. Li, D.H. Li, R.D. Liu, G.H. Lei, Q. Huang, L. Yan, TEM, XRD and nanoindentation characterization of xenon ion irradiation damage in austenitic stainless steels, J. Nucl. Mater. 454 (2014) 168–172, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.033>.
- [18] J. Jagielski, L. Thomé, P. Aubert, O. Maciejak, A. Piatkowska, M. Romaniec, S. Moll, Nanomechanical measurements of irradiated layers: methodology, possibilities and pitfalls, Vacuum. 83 (2009) 12–15, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.013>.
- [19] L. Meng, B. Raghavan, O. Bartier, X. Heentarmot, G. Mauvoisin, P. Breitenkopf, An objective meta-modeling approach for indentation-based material characterization, Mech. Mater. (2017), <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.01.011>.
- [20] L. Meng, P. Breitenkopf, B. Raghavan, G. Mauvoisin, O. Bartier, X. Hemot, On the study of mystical materials identified by indentation on power law and voce hardening solids, Int. J. Mater. Form. 12 (2019) 587–602, <https://doi.org/10.1007/s12289-018-1436-1>.
- [21] M. Frelek-Kozak, L. Kurpaska, M. Lesniak, I. Jozwik, J. Jagielski, Mechanical and structural properties of ODS RAF steels submitted to low-energy ions irradiation, Fusion Eng. Des. 127 (2018) 54–59, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.12.006>.
- [22] 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, J. Mol. Struct. 1126 (2016) 226–231, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.053>.
- [23] L. Kurpaska, Nanomechanical investigation of ion implanted single crystals – challenges, possibilities and pitfall traps related to nanoindentation, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 409 (2017) 171–174, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.052>.

- [24] A. Lupinacci, K. Chen, Y. Li, M. Kunz, Z. Jiao, G.S. Was, M.D. Abad, A.M. Minor, P. Hosemann, Characterization of ion beam irradiated 304 stainless steel utilizing nanoindentation and Laue microdiffraction, *J. Nucl. Mater.* 458 (2015) 70–76, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.050>.
- [25] S.J. Zinkle, Effect of irradiation spectrum on the microstructural evolution in ceramic insulators, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 113–127, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00662-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00662-8).
- [26] T. Aruga, Y. Katano, T. Ohmichi, S. Okayasu, Y. Kazumata, Amorphization behaviors in polycrystalline alumina irradiated with energetic iodine ions, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* (2000), [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00800-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00800-9).
- [27] V.A. Skuratov, S.J. Zinkle, A.E. Efimov, K. Havancsak, Swift heavy ion-induced modification of Al₂O₃ and MgO surfaces, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2003, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02197-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02197-3).
- [28] N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Haas, C. Traumann, A. Meftah, M. Toulemonde, Damage creation threshold of Al₂O₃ under swift heavy ion irradiation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2012, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.11.047>.
- [29] P. Angerer, S. Strobl, Equi-penetration grazing incidence X-ray diffraction method: stress depth profiling of ground silicon nitride, *Acta Mater.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.015>.
- [30] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583, <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [31] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi, Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 163–164 (2003) 541–545, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00619-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00619-9).
- [32] P. Hosemann, D. Kiener, Y. Wang, S.A. Maloy, Issues to consider using nano indentation on shallow ion beam irradiated materials, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 136–139, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.070>.
- [33] A.H. Mir, I. Monnet, M. Toulemonde, S. Bouffard, C. Jegou, S. Peugeot, Mono and sequential ion irradiation induced damage formation and damage recovery in oxide glasses: stopping power dependence of the mechanical properties, *J. Nucl. Mater.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.004>.
- [34] S. Peugeot, P.Y. Noel, J.L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, A. Chenet, Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of R7T7-type containment glass, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* (2006), <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.12.053>.
- [35] A.C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4153–4165, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [36] W.D. Nix, H.J. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solids.* 46 (1998) 411–425, [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0).
- [37] K. Yabuuchi, Y. Kuribayashi, S. Nogami, R. Kasada, A. Hasegawa, Evaluation of irradiation hardening of proton irradiated stainless steels by nanoindentation, *J. Nucl. Mater.* 446 (2014) 142–147, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.009>.
- [38] C. Heintze, F. Bergner, S. Akhmadaliev, E. Altstadt, Ion irradiation combined with nanoindentation as a screening test procedure for irradiation hardening, *J. Nucl. Mater.* 472 (2016) 196–205, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.023>.
- [39] P.P. Liu, F.R. Wan, Q. Zhan, A model to evaluate the nano-indentation hardness of ion-irradiated materials, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 342 (2015) 13–18, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.09.012>.
- [40] G.S. Was, P.L. Andresen, Radiation Damage to Structural Alloys in Nuclear Power Plants: Mechanisms and Remediation, (2014), <https://doi.org/10.1533/9780857097552.2.355>.
- [41] R.J.M. Konings, Comprehensive Nuclear Materials, Volume 4, Radiation Effects in Structural and Functional Materials for Fission and Fusion Reactors 4, (2012), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.11001-4>.
- [42] S.J. Zinkle, P.J. Maziasz, R.E. Stoller, Dose dependence of the microstructural evolution, *J. Nucl. Mater.* 206 (2008) 266–286.
- [43] A. Etienne, M. Hernández-Mayoral, C. Genevois, B. Radiguet, P. Pareige, Dislocation loop evolution under ion irradiation in austenitic stainless steels, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 56–63, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.009>.
- [44] N. Hashimoto, E. Wakai, J.P. Robertson, Damage structure in austenitic stainless steel 316LN irradiated at low temperature in the HFIR, *J. Electron Microsc.* 48 (1999) 575–580, <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023718>.
- [45] C. Pokor, Y. Brechet, P. Dubuisson, J.P. Massoud, A. Barbu, Irradiation damage in 304 and 316 stainless steels: experimental investigation and modeling. Part I: evolution of the microstructure, *J. Nucl. Mater.* 326 (2004) 19–29, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.11.007>.
- [46] K. Yabuuchi, Y. Kuribayashi, S. Nogami, R. Kasada, A. Hasegawa, Evaluation of irradiation hardening of proton irradiated stainless steels by nanoindentation, *J. Nucl. Mater.* 446 (2014) 142–147, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.009>.
- [47] J.P. Robertson, I. Ioka, A.F. Rowcliffe, M.L. Grossbeck, S. Jitsukawa, 316 Stainless Steel After Low Temperature Neutron, (1997).
- [48] C. Pokor, Y. Brechet, P. Dubuisson, J.P. Massoud, X. Averty, Irradiation damage in 304 and 316 stainless steels: experimental investigation and modeling. Part II: irradiation induced hardening, *J. Nucl. Mater.* 326 (2004) 30–37, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.12.008>.
- [49] Y.H. Qiu, C. Xu, E.G. Fu, P.P. Wang, J.L. Du, Z.Y. Hu, X.Q. Yan, X.Z. Cao, Y.G. Wang, L. Shao, Mechanisms for the free volume tuning the mechanical properties of metallic glass through ion irradiation, *Intermetallics* 101 (2018) 173–178, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.08.006>.
- [50] Y. Wei, K. Zhang, B. Wei, Z. Zhao, J. Yuan, Microstructural evolution and mechanical properties in Cu₄₈Zr₄₈Al₄ bulk metallic glass composites induced by He⁺ ion irradiation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 428 (2018) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.05.003>.
- [51] Q. Su, S. Inoue, M. Ishimaru, J. Gigax, T. Wang, H. Ding, M.J. Demkowicz, L. Shao, M. Nastasi, Helium irradiation and implantation effects on the structure of amorphous silicon oxycarbide, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04247-x>.
- [52] X.L. Bian, G. Wang, H.C. Chen, L. Yan, J.G. Wang, Q. Wang, P.F. Hu, J.L. Ren, K.C. Chan, N. Zheng, A. Teresiak, Y.L. Gao, Q.J. Zhai, J. Eckert, J. Beadsorth, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation, *Acta Mater.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.002>.
- [53] M. Nastasi, Q. Su, L. Price, J.A. Colón Santana, T. Chen, R. Balero, L. Shao, Superior radiation tolerant materials: amorphous silicon oxycarbide, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 200–205, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.039>.
- [54] I. Levin, D. Brandon, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2010) 1995–2012, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>.
- [55] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, C. Mitterer, Thermal stability of sputtered Al₂O₃ coatings, *Surf. Coatings Technol.* (2010), <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.002>.
- [56] P. Zeman, Š. Zuzjaková, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, Thermally activated transformations in metastable alumina coatings prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 240 (2014) 7–13, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.004>.
- [57] N. Yu, M. Nastasi, Ion beam induced epitaxial recrystallization of alumina thin films deposited on sapphire, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* (1995), [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00773-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00773-3).
- [58] Y.H. Qiu, C. Xu, E.G. Fu, P.P. Wang, J.L. Du, Z.Y. Hu, X.Q. Yan, X.Z. Cao, Y.G. Wang, L. Shao, Mechanisms for the free volume tuning the mechanical properties of metallic glass through ion irradiation, *Intermetallics* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.08.006>.
- [59] A.G. Perez-Bergquist, H. Bei, K.J. Leonard, Y. Zhang, S.J. Zinkle, Effects of ion irradiation on Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (BAM-11) bulk metallic glass, *Intermetallics* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.04.016>.
- [60] L. Yang, H.Y. Li, P.W. Wang, S.Y. Wu, G.Q. Guo, B. Liao, Q.L. Guo, X.Q. Fan, P. Huang, H.B. Lou, F.M. Guo, Q.S. Zeng, T. Sun, Y. Ren, L.Y. Chen, Structural responses of metallic glasses under neutron irradiation, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–13, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17099-2>.
- [61] L.Y. Chen, A.D. Setyawan, H. Kato, A. Inoue, G.Q. Zhang, J. Saida, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang, Free-volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature, *Scr. Mater.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.025>.
- [62] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty, Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Mater.* 55 (2007) 4067–4109, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.052>.
- [63] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* 246 (2000) 1–11, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9).
- [64] B.D. Beake, J.F. Smith, A. Gray, G.S. Fox-rabinovich, S.C. Veldhuis, J.L. Endrino, Investigating the Correlation Between Nano-impact Fracture Resistance and Hardness/Modulus Ratio From Nanoindentation at 25–500 °C and the Fracture Resistance and Lifetime of Cutting Tools With Ti_{1-x}Al_xN (x = 0.5 and 0.67) PVD Coatings in, 201 (2007), pp. 4585–4593, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.118>.
- [65] G.S. Fox-rabinovich, B.D. Beake, J.L. Endrino, S.C. Veldhuis, R. Parkinson, Effect of Mechanical Properties Measured at Room and Elevated Temperatures on the Wear Resistance of Cutting Tools With TiAlN and AlCrN Coatings, 200 (2006), pp. 5738–5742, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.132>.

Załącznik 2

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

Ceram. Int. 47 (2021) 34740–34750

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Absolute radiation tolerance of amorphous alumina coatings at room temperature

A. Zaborowska^{a,*}, Ł. Kurpaska^a, M. Clozel^{a,1}, E.J. Olivier^b, J.H. O'Connell^b, M. Vanazzi^{c,d},
F. Di Fonzo^c, A. Azarov^{a,e}, I. Jóźwik^{a,f}, M. Frelek-Kozak^a, R. Diduszko^f, J.H. Neethling^b,
J. Jagielski^{a,f}

^a National Center for Nuclear Research, A. Soltana 7, 05-400, Otwock-Swierk, Poland

^b Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Physics Department, Nelson Mandela University, PO Box 77000, Port Elizabeth, 6031, South Africa

^c Center for Nano Science and Technology @Polimi, Istituto Italiano di Tecnologia, Via Giovanni Pascoli 70/3, 20133, Milano, Italy

^d Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via Ponzio 34/3, 20133, Milano, Italy

^e Department of Physics, Centre for Material Science and Nanotechnology, University of Oslo, P.O. Box 1048, Blindern, N 0316, Oslo, Norway

^f Institute of Electronic Materials Technology, st. Wólczyńska 133, 01-919, Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Alumina coating
Amorphous materials
Nanoindentation
Ion irradiation
Transmission electron microscopy

ABSTRACT

In this study structural and mechanical properties of a 1 µm thick Al₂O₃ coating, deposited on 316L stainless steel by Pulsed Laser Deposition (PLD), subjected to high energy ion irradiation were assessed. Mechanical properties of pristine and ion-modified specimens were investigated using the nanoindentation technique. A comprehensive characterization combining Transmission Electron Microscopy and Grazing-Incidence X-ray Diffraction provided deep insight into the structure of the tested material at the nano- and micro-scale. Variation in the local atomic ordering of the irradiated zone at different doses was investigated using a reduced distribution function analysis obtained from electron diffraction data. Findings from nanoindentation measurements revealed a slight reduction in hardness of all irradiated layers. At the same time TEM examination indicated that the irradiated layer remained amorphous over the whole dpa range. No evidence of crystallization, void formation or element segregation was observed up to the highest implanted dose. Reported mechanical and structural findings were critically compared with each other pointing to the conclusion that under given irradiation conditions, over the whole range of doses used, alumina coatings exhibit excellent radiation resistance. Obtained data strongly suggest that investigated material may be considered as a promising candidate for next-generation nuclear reactors, especially LFR-type, where high corrosion protection is one of the highest prerogatives to be met.

1. Introduction

Successful development of materials for next generation nuclear systems continues to be a major challenge. Among the six approved by the GIF (Generation IV International Forum) reactor concepts, LFR (Lead-Cooled Fast Reactor) seems to be among prime candidates to be built in the next decade. This particular solution offers also great improvements over existing nuclear energy systems in terms of sustainability and economics [1,2]. It is characterized by an advanced fuel cycle and an increase of fuel burnup levels will aid greatly towards sustainability goals. However, in order to reach high fuel burnup, it is necessary to maximize the time during which the fuel remains in the reactor core.

In this way the amount of generated specific energy can be raised, and the long-term radiotoxicity of irradiated nuclear fuel be significantly reduced.

In order to deploy this technology and construct first operational units one must select materials, from which these systems will be built. During the last decade, a number of investigations have been carried out regarding corrosion resistance, mechanical and structural properties or radiation resistance [2–8]. Among many critical parts of the LFR type reactor, special attention should be given to understand the performance of the fuel cladding. For example, it is anticipated that these parts will receive in relatively short amount of time very high irradiation fluencies (~100–200 dpa), will have to retain its structural integrity at high

* Corresponding author.

E-mail address: agata.zaborowska@ncbj.gov.pl (A. Zaborowska).

¹ Present address: Institut für Materialphysik im Weltraum, Cologne, Germany.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>

Received 10 June 2021; Received in revised form 25 August 2021; Accepted 1 September 2021

Available online 2 September 2021

0272-8842/© 2021 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

temperature and operate under highly corrosive media attack [9]. Unfortunately, there is currently a lack of suitable materials able to withstand the expected harsh operating conditions (high levels of neutron fluence, high temperatures and contact with liquid lead) [7].

Taking into account all these requirements, ceramics represent a very promising class of materials due to their high temperature strength and excellent corrosion resistance combined with their structural integrity up to large dpa's [10]. However, the main issue with ceramics is their limited plasticity at low temperatures [11]. In addition to that, this behaviour must be well documented and understood for irradiated material. One may consider necessity to cool down the reactor quickly. Therefore, no delamination, cracking or peeling from the metallic substrate should take place.

Such studies have been started recently and they suggest that for Lead-cooled Fast Reactor (LFR) systems the use of alumina nanocrystalline coatings can offer a potential solution to these issues [10–12]. However, the implementation of new materials solutions requires a series of systematic tests (preferably at simulated irradiation conditions) to assess the material performance. The purpose of these tests is to ensure that the material will retain its structural integrity within specified tolerances throughout its service lifetime. The traditional approach consisting of material irradiation in a test-reactor core and subsequent post-irradiation characterization using standard methods can be time-consuming and costly. This is due to the limited amount of neutron sources and radioactivity of an investigated sample [13]. An alternative procedure involves the use of ion irradiation (as a surrogate for neutron irradiation) followed by small-scale testing [14–18]. Partially, that was performed in previous work [19] where the influence of room temperature (RT) ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited by PLD (Pulsed Laser Deposition) was investigated. Broadly speaking, nanomechanical investigations revealed a minor decrease of the hardness of the studied coatings upon ion irradiation. It should be noted that the knowledge about the behavior of the alumina under room temperature irradiation is of vital importance for complete understanding of its behavior under irradiation. This is due to the fact that the phenomena occurring in the material are considered to be the result of the synergistic effect of high and room temperature irradiations [11]. Therefore, the only way to understand a whole picture of the in-service behavior of alumina is to investigate its properties in different irradiation and temperature conditions, and study them independently.

This paper aims to corroborate the findings presented in Ref. [19]. Previous work was mainly focused on nanomechanical investigations and was limited to low-energy ion irradiation (250 keV). For this study, high energy (1.2 MeV) ion beam implantation was performed, resulting in more clarity of the nanoindentation data obtained. Furthermore, the research was expanded by conducting a comprehensive structural analysis of irradiated layers using TEM and GIXRD. Additionally, for the first time the local atomic-ordering of irradiated layers were investigated by performing a reduced distribution function [20] analysis on electron diffraction data obtained from irradiated zones. This approach provided a deeper understanding of the structural evolution of alumina under applied high energy irradiation. We also compared obtained mechanical and structural data, which provided new insight into the understanding of the amorphous alumina coating radiation resistance.

2. Experimental

2.1. Materials preparation

Thin film of alumina coating was grown on 316L stainless steel (SS) substrates using the PLD (Pulsed Laser Deposition) technique. Steel substrates (1 cm² plates) were cut by WEDM (Wire Electrical Discharge Machining) from an annealed sheet with a thickness of 0.9 mm. It is known that PLD-grown coatings generally reproduce the roughness of the substrate surface [21], which for certain measurement techniques

(nanoindentation) may constitute a challenge in delivering credible data. For that reason, to obtain a smooth and suitable coating for further investigation, the steel samples were mirror-polished before the deposition process started. Polishing included standard metallographic steps, i.e. the use of SiC abrasive papers (up to 1200 grade) followed by using a colloidal silica suspension (0.06 µm grain size). Detailed information regarding the deposition process can be found elsewhere [21]. The thickness of the investigated coating was approx. 1 µm. However, for the methodological purposes, one extra specimen with a 5 µm thick coating was prepared and tested.

2.2. Ion irradiation and SRIM calculations

As-manufactured alumina-coated samples were ion-irradiated at room temperature with 1.2 MeV Au⁺ ions at six fluences varying from approx. $8.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Fluences corresponded to damaging levels of 0.5; 1; 3; 5; 10 and 25 dpa (displacement per atom [22]) were calculated by using SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) software [23]. When designing irradiation conditions, importance was placed on limiting the contribution of electronic energy loss. This is considered to be a key factor for reliable simulations of neutron-induced damage in ceramic insulators [24–26]. In order to properly express the amount of ionization, the electronic-to-nuclear stopping power (ENSP) ratio was used. Generally speaking, lower ENSP ratios are obtained for heavier ions, contrary to lighter ions of the same energy [24]. Therefore, in order to properly simulate the impact of neutron damage in alumina coating, gold ions with a high atomic mass were selected. The calculated ratio of ENSP is below 5, while the maximum ionizing component of the irradiation spectrum in this case is below 3.7 keV/nm. It should be noted that SRIM predictions for heavy ions in lighter targets are affected by large errors arising from an over-estimation of the electronic stopping power [27]. Experimental studies show that ion ranges obtained after heavy ions implantation with MeV initial energy into light targets can be higher than TRIM predicted values by 20 to even 50% [27]. Therefore, all of the above mentioned values could be burdened with some dose of an unavoidable uncertainty. As can be seen from Fig. 1, for the given irradiation conditions, the radiation and projected ranges in the investigated coating are approx. 270 nm and 300 nm, respectively. The ion implantation campaign was carried out at the Norwegian Micro- and Nano- Fabrication Facility, NorFab in 9SDH-2 NEC Pelletron Tandem accelerator.

2.3. Scanning electron microscopy (SEM)

The scanning electron microscopy observations were carried out

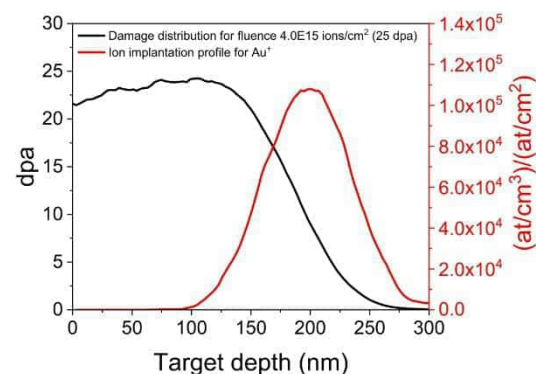


Fig. 1. Damage and ion implantation profiles of alumina coating submitted to irradiation up to $4.0 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$.

using a Hitachi SU8230 and Carl Zeiss Auriga CrossBeam Workstation, both equipped with advanced in-lens detection systems. By using the high-resolution low-kV imaging, the topographical contrast and the surface morphology of the virgin and 25 dpa ion irradiated samples were revealed. Studied specimens were sputter-coated with a sub-nanometer-thick conductive layer to avoid charging during observations. In order to avoid uncertainty, structural investigations and conductive layer deposition were performed after nanoindentation tests.

2.4. Nanoindentation

In order to investigate the influence of ion irradiation on the nano-mechanical properties of the investigated coatings, series of nano-indentation tests were performed using NanoTest Vantage system (Micro Materials Ltd). All tests were performed at room temperature using a Berkovich-shaped diamond indenter. To minimize the errors arising from rounding (and other deviations) from the ideal shape of the indenter tip, the actual diamond area function (DAF) of the indenter tip at different indentation depths was determined before testing commences. Nanohardness (H) and reduced Young's modulus (E_r) were extracted from the unloading data, using well known Oliver and Pharr model [28]. To convert reduced Young's modulus to Young's modulus, a Poisson ratio of 0.29 [21] was used.

The volume of the plastically deformed zone surrounding the indentation tip is an important parameter for nanoindentation data interpretation, particularly when testing thin films [16]. The knowledge about plastic zone size allows for the design of nanoindentation test parameters so that the contribution from substrate deformation is negligible. Admittedly, the commonly accepted rule states that the plastic zone associated with nanoindentation extends to a maximum of about 10 times of the plastic penetration depth. However, this is a somewhat simplified assumption, since this factor can range from 2 to 10 and is dependent on several aspects such as the material type, crystal orientation, tip geometry, indentation depth, surface residual stress and yield strength of the material [16]. Rather than following the above-mentioned rule, an alternative approach can be applied. One possibility is to perform preliminary indentations at increasing penetration depths. This approach gives the relation between the plastic penetration depth and size of the plastic zone which extends beneath the indenter tip [17,29].

For this purpose, as the first step, the 5 μm virgin coating was tested by using Multiple Load Cycle mode with increasing load. The use of the thicker coating was intentional and aimed to avoid the errors connected with shallow indentations, thus ensuring the clarity and unambiguous data interpretation (which is particularly important for thinner, ion irradiated specimens). A single indentation included 20 cycles, with increasing force from 5 to 500 mN. The following indentation cycle sequence was implemented: loading with the rate of 2.5 mN/s, holding at maximum load for 10 s, and unloading with the rate of 2.5 mN/s to 75% of the maximum load of the ongoing cycle. Measurement of a thermal drift at the end of each indentation, before complete unloading was also performed. In this study, the most crucial is the behavior of the material at lower forces. Therefore, maximum loads were selected so that they are more numerous at shallower depths, i.e. 5; 25; 40; 55; 70; 85; 100; 115; 130; 145; 160; 175; 190; 205; 225; 245; 270; and rare for the highest loads i.e. 300; 400; 500 mN. A series of 10 indentations were performed in each case. Finally, the calculated hardness values were plotted against depth.

In the second step, the actual subject of the investigation (1 μm coating) was tested under analogous conditions (i.e. on Multiple Load Cycle mode with increasing load). Single indentation included 16 cycles with the force increasing from 0.2 to maximum 20 mN. Here, the following indentation cycle sequence was implemented: loading with the rate of 0.5 mN/s, holding at maximum load for 2 s, and unloading with the rate of 0.5 mN/s to 75% of the maximum load of the ongoing cycle. Each indent also had a thermal drift measurement at the end of the

indentation, before complete unloading. The maximum loads included: 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7; 1; 1.2; 1.5; 2; 2.5; 3; 5; 7; 10; 15; 20 mN. Such measurements were performed for virgin and ion-irradiated samples (up to 25 dpa).

In the final step, all of the six irradiated specimens and pristine material were tested using load-controlled mode, under a single force, determined from the given irradiated layer depth and the findings of the two preceding steps. Each indentation was repeated 20 times, with an interval of 50 μm between the indents. One must remember that each data point reported in Figs. 3–4 and 6 represents the average value for at least 10 measurements while error bars represent the calculated standard deviation.

2.5. Structure characterization

Comprehensive structural characterization of the PLD-grown alumina coating before and after ion-irradiation was obtained by using a combination of Transmission electron microscopy (TEM) and Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) techniques. These methods are complementary and they provided us a detailed information about the material structure which resulted in an understanding of the material structural integrity. Finally, this approach also provided insight into the structural evolution of the alumina upon irradiation.

2.5.1. Transmission electron microscopy (TEM)

Electron transparent lamellae were prepared by a standard FIB lift-out technique using an FEI Helios Nanolab 650. Final thinning of the lamellae was performed with 5 keV Ga ions followed by a 2 keV Ga polish. Electron transparent lamellae were analyzed in a double Cs corrected JEOL ARM 200F equipped with an Oxford Xmax100 EDS detector and Gatan GIF 965ERS with dual EELS capability, operating at 200 kV. The analysis was performed in both TEM and STEM mode. Imaging and analysis were done in scanning transmission (STEM) mode using a sub-angstrom sized probe with a probe current between 68 pA and 281 pA. Probe current conditions were selected in such a way to optimize the beam current but, at the same time, minimize the risk of electron beam damage to the specimen. The convergence semi-angle of the probe was fixed at 23 mrad. The BF detector acceptance semi-angle was set at 0–12 mrad by using an illumination limiting aperture. The selected area electron diffraction (SAED) analysis was performed in TEM mode using parallel illumination, a 50 μm condenser aperture and selected area aperture including a circular area with radius approximately 100 nm. Extraction of the reduced distribution functions from diffraction patterns was done with the commercial software eRDF Analyser [20]. Fitting of the experimentally determined intensity profiles were done using atomic scattering factors as described in Lobato et al. [30] and inter-atomic distances (r) of 0.7 nm and less. Further information related to the fitting routine used by the software may be found in the paper by Shanmugam et al. [20].

2.5.2. Grazing Incidence X-Ray diffraction (GIXRD)

X-ray diffraction was undertaken using a Rigaku SmartLab X-ray diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda \sim 1.5418 \text{ \AA}$) produced at 40 kV and 30 mA. The data were collected at room temperature in a parallel beam (PB) mode in the range from 20° to 80° of 2θ angle and with an incidence angle α of 0.5° . The software program to analyze the data was Rigaku PDXL program with the ICDD database PDF4 + 2018. The effective penetration depth τ was calculated based on the equation [31]:

$$\tau = \frac{-\ln(1 - G_x)}{\mu \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right)}$$

where G_x corresponds to the absorbed fraction of the total intensity of the X-ray beam. Here G_x is defined as $G_x = 1 - 1/10 = 0.9$. For the calculations, the linear attenuation coefficient $\mu = 97 \text{ cm}^{-1}$ [32] was

taken. It was estimated that for the wavelength of $1.54 \text{ \AA}$ the penetration depth in alumina is approx. $2 \text{ }\mu\text{m}$. Thus, keeping in mind the depth of ion-irradiated layer (approx. 225 nm) and the thickness of the coating (approx. $1 \text{ }\mu\text{m}$), one must keep in mind that portion of the detected signal originates from the steel substrate and the unmodified coating.

3. Results

3.1. SEM (scanning electron microscopy)

The SEM images in topography contrast of the PLD-grown alumina coating before and after 25 dpa irradiation are presented in Fig. 2. The images show that the surfaces of both samples are smooth and free of large discontinuities. The surface impurities/contaminants or imperfections present at the sample surface are visible as darker areas in the collected images and are not relevant for any quantitative analysis. The comparison of the images collected on both, irradiated and non-irradiated samples provide evidence that ion irradiation does not induce any visible changes into the coating surface morphology.

3.2. Nanoindentation

In order to determine the impact of ion irradiation on the mechanical properties of the coating, the nanoindentation technique was implemented. The target measurements were preceded by preliminary tests aimed at determining the indicative relation between the plastic penetration depth and size of the plastic zone extending beneath the indenter tip in alumina. Fig. 3 shows the nanohardness of the virgin $5 \text{ }\mu\text{m}$ alumina coating plotted as a function of the indentation depth. As can be seen in Fig. 3, the following regions can be distinguished in the curve: initial rise (I), plateau (II) and fall-off (III). The presence of all three regimes confirms the validity of the obtained data and indicates that the range of applied loads was selected suitably [29]. The initial rise (I) in hardness is caused by the fact that for low penetration depths the indenter tip pressed into the material is initially round and so most of the deformation may originate from the elastic portion of the material response. Therefore, one must remember that the mean contact pressure, which is the measure of hardness, does not reflect the actual film hardness under such conditions. This phenomenon is well described in the literature [29] and is particularly pronounced for very hard materials. In the next step, measurements were taken at deeper depths, when the plastic zone is fully developed. In this case hardness reaches a plateau tendency (II). The slight hardness decrease observed within this range can be assigned to the well-known indentation size effect (ISE) [33–36], which exists also in amorphous materials [37]. Finally, for the deepest indents, since the plastic zone spreads into the softer steel substrate, a sharp hardness decent (III) is recorded. This effect is known as the softer substrate effect (SSE) [33,36]. In conclusion, the most important information to be extracted from this graph is that for this system, the multiplication factor relating the plastic nanoindentation depth with the plastic zone size is about 7.5. This is evidenced by the fact that the hardness decrease resulting from SSE starts to be pronounced for the plastic depths

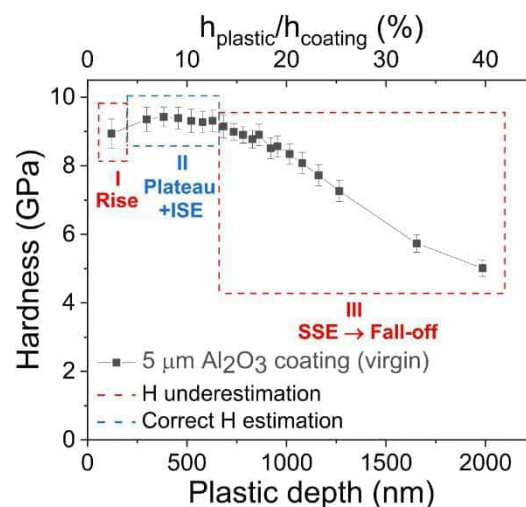


Fig. 3. Nanohardness of virgin $5 \text{ }\mu\text{m}$ alumina coating (on 316L SS) versus plastic indentation depth. Dashed boxes marked on the graph indicate the following regions: initial rise (I), plateau (II) and fall-off (III). Measurements made in multi-force mode.

corresponding to approx. 13% of the coating thickness (i.e. the line between region II and III, in Fig. 3).

Fig. 4 shows the depth profile for $1 \text{ }\mu\text{m}$ alumina coating before (black curve) and after Au^+ irradiation with 1.2 MeV (red curve). One can see that the presented curves are composed of parts analogous to those discussed in the preceding subparagraph. It should also be noted that the hardness of the irradiated coating is lower than in virgin state across the entire range of applied forces.

In order to perform detailed analysis of ion irradiation impact on the nanomechanical properties of alumina coating, the force of 1 mN was selected. Given that this load corresponds to the indentation depth of about 42 nm , which represents approx. 16% of ion irradiated layer we assume that most of the recorded signal originates from damaged zone. However, one should be aware that some (although very minor) impact of the tip-rounding and the unmodified bulk alumina coating can be detected. Nevertheless, the adopted methodology seems to be correct and the limits impact of incomplete contact of the indenter tip to the material surface – which for such analysis is of primordial importance. In addition to that, adopted measurement methodology confirms that for the selected testing parameters, no influence of the steel substrate on the hardness values was obtained.

Fig. 5 presents a schematic illustration of the measurements conducted on $1 \text{ }\mu\text{m}$ ion irradiated coatings under the test conditions

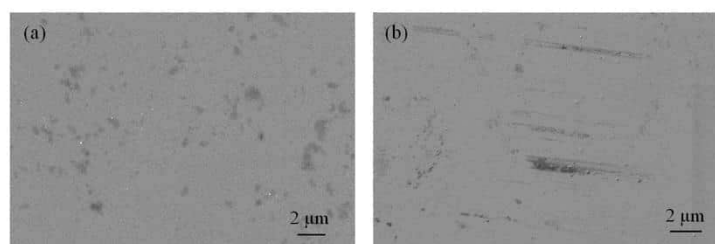


Fig. 2. SEM images of PLD-grown alumina coating surface: (a) in the pristine state and (b) after 25 dpa ion irradiation (1.2 MeV Au^+).

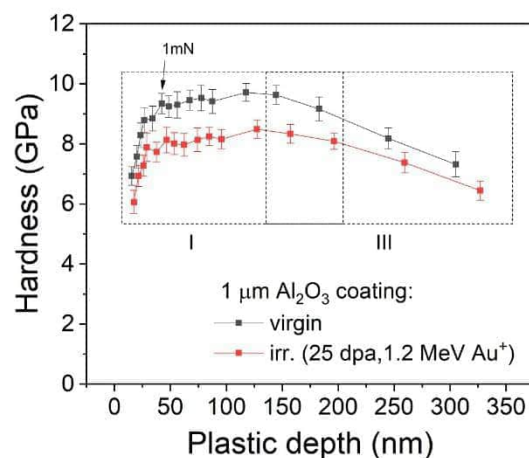


Fig. 4. Nanohardness versus plastic indentation depth for 1 μm alumina coating (on 316L SS): in virgin state (black curve), and after ion irradiation with 1.2 MeV Au^+ up to 25 dpa (red curve). Dashed boxes marked on the graph indicate the following regions: initial rise (I), plateau (II) and fall-off (III). Measurements made in the multi-force mode. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

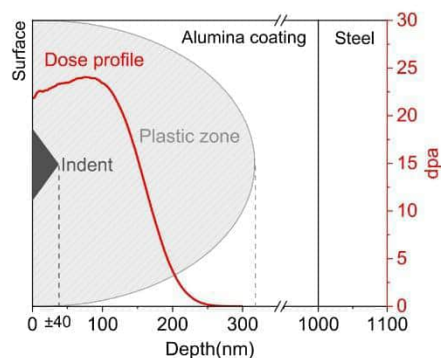


Fig. 5. A schematic illustration of nanoindentation test of 1 μm thick ion-irradiated coating. It is assumed that the depth of the plastic zone is approx. $7.5\times$ of the nanoindentation depth and mainly covers the irradiated region.

indicated above. It is apparent from Fig. 5 that by taking advantage of high energy implantation, the obtained nanomechanical results of ion irradiation material are robust and reliable. Therefore, reported herein mechanical data can be treated as representative information about the impact of simulated neutron damage.

Fig. 6a presents the nanohardness and Young's modulus of alumina coating as a function of radiation damage. The representative L-D curves of nanoindentation measurements are shown in Fig. 6b. The as-deposited coating is characterized by nanohardness of $H = 10.2 \pm 0.3$ GPa, which is consistent with previous results reported by G. Ferré et al. [21]. As can be seen in Fig. 6, after room temperature ion irradiation, reduction in hardness has been observed. The relationship between hardness and irradiation dose is not monotonic. Reported descent varies

depending on the damage level: the lowest decrease occurs around 0.5 dpa ($H = 9.6 \pm 0.3$ GPa, 6%) while the highest value is recorded around 3 dpa ($H = 9.1 \pm 0.2$ GPa, 11%). One should bear in mind that since the damage profile (Fig. 1) is not homogenous, it is not possible to assign a specific hardness value to a single dose [35]. When a nanoindentation measurement of an ion-irradiated sample is performed, a wide range of doses is sampled. Previous studies showed that the formation of a crystalline phase is accompanied by a hardness increase [10,11,24], thus it is expected that the structural analysis will not show any evidence of crystallization. As for Young's modulus, from Fig. 6a it is apparent that changes due to ion irradiation are negligible and are within error ranges. Pristine coating is characterized by constant Young's modulus of $E = 194 \pm 9$ GPa, which is in a very good agreement with the previously reported values [19,21], when measurements were made using both nanoindentation and Brillouin spectroscopy techniques. Experimental results suggest that Young's modulus value remains constant up to large radiation damage when room temperature ion irradiation is performed.

3.3. Transmission electron microscopy (TEM)

In order to examine the impact of ion irradiation on the atomic structure of the alumina layer, the TEM technique was used. Three alumina-coated samples were selected for this analysis: virgin, 3 dpa (exhibiting the highest change in hardness) and 25 dpa (irradiated to the highest damage level). All TEM measurements were made on the cross-sectioned specimens. Fig. 7 shows a bright-field (BF) TEM micrograph of the virgin alumina coating. Figs. 8 and 9 show high angle annular dark-field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) images of the alumina coating after 3 and 25 dpa irradiations, respectively. Both profiles consist of two regions: (I) irradiated layer (denoted by the red arrow) and (II) unmodified bulk, material with an as-manufactured coating thickness of approximately 1.1 μm .

A selected area electron diffraction (SAED) pattern was collected from every tested specimen. Measurements were performed in ion irradiated and unmodified regions. Fig. 7 shows signal registered in the virgin alumina coating which indicates that the specimen has amorphous structure. This is confirmed by the presence of diffuse rings in the diffraction pattern. SAED patterns (Figs. 8 and 9) obtained from the irradiated regions (3 and 25 dpa) showed no signs of crystallization with SAED patterns, once again proving that the material is characterized by amorphous structure.

Quantitative EELS elemental mapping (not shown) of the irradiated layers showed no signs of elemental segregation within the detection limit of the technique (~ 1 at%) with images (BF, TEM, HAADF) of the layers showing no contrast consistent with the presence of irradiation-induced voids. In Fig. 10, high-resolution TEM (HRTEM) images for virgin and 25 dpa irradiated alumina-coated samples are compared. No evidence for the presence of atomic ordering was observed. Fig. 10 shows high-resolution TEM (HRTEM) images of virgin and 25 dpa irradiated alumina samples. Once again, no evidence of atomic ordering was observed. Obtained results clearly indicate that the coating retain its amorphous structure and structural integrity, despite being submitted to relatively large radiation damage (25 dpa).

In order to better understand atomic ordering within irradiated zones, reduced distribution function (RDF) profiles were extracted from the collected SAED patterns. The software used for this purpose was eRDF Analyser [20]. According to our knowledge, such analysis is scarce in the literature and until now, no data have been published on ion irradiated alumina. An RDF analysis of electron diffraction intensities can provide information on average interatomic distances in materials [20] and is a useful tool to study the atomic short-range order in amorphous materials [20]. Recorded RDF profiles of implanted (red lines) and unimplanted (green lines) regions are shown in Fig. 11 (3 dpa sample) and Fig. 12 (25 dpa sample). Obtained data was normalized to the maximum peak intensity. The peaks at around 0.18 nm and 0.31 nm are indicative of Al–O and Al–Al bond lengths in amorphous Al_2O_3 .

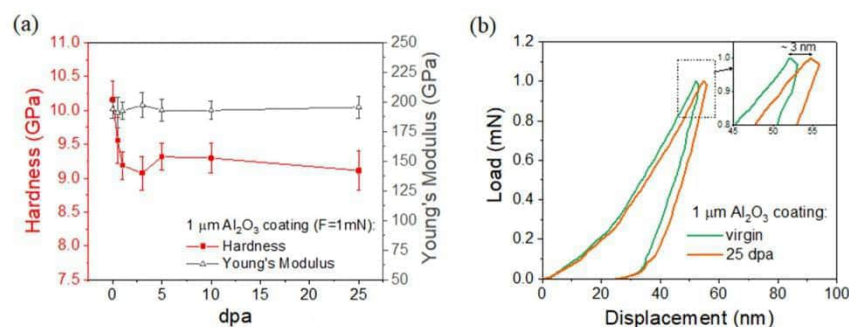


Fig. 6. (a) Nanohardness and Young's modulus of 1 μm alumina coating (on 316L SS) versus irradiation dose. (b) Representative load-displacement curves measured on the pristine and irradiated with 1.2 MeV Au⁺ samples. Measurements were made in constant load (1 mN) mode.

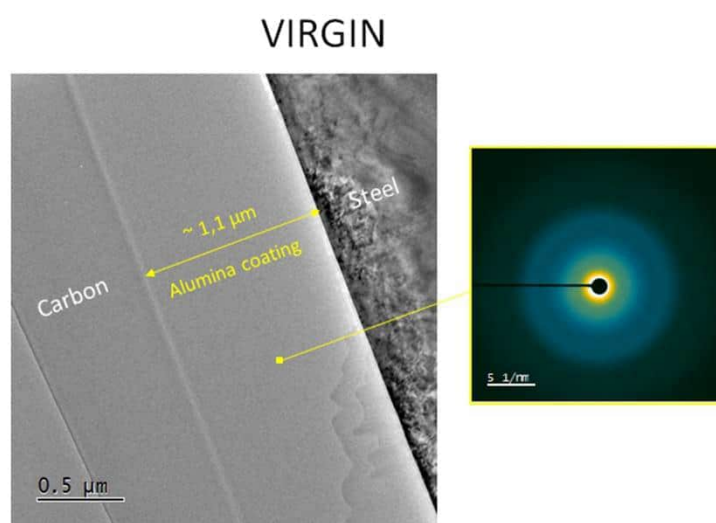


Fig. 7. BF TEM cross-sectional micrograph showing the alumina coating in the pristine state and b) corresponding DP.

These values are in good agreement with both the experimental results and the MD calculations reported in the literature [38–40]. Fig. 11 shows that for the 3 dpa sample (within measurement error), no significant differences between the RDFs of the implanted and unimplanted zones can be observed.

In the case of the 25 dpa sample (Fig. 12), some variations between the RDFs of the implanted and unimplanted zones were observed. For the implanted region, the relative intensity of Al–O and Al–Al bond peaks increases. In addition to that one can observe a slight relative shift in the Al–O peak position. Recorded data suggest that ion irradiation led to an increase of Al–O and Al–Al bond lengths. This phenomenon suggests that local rearrangement of the atomic structure takes place. However, one should clearly explain that if this is true, observed occurrence concerns only atomic level range. This statement is supported by the shape of each bond peak (FWHM), which indicates that a long-range ordering does not take place. In conclusion, studied alumina coating should be regarded as amorphous material.

3.4. Grazing Incidence X-Ray diffraction (GIXRD)

GIXRD measurements were performed for virgin, 3 and 25 dpa samples. Fig. 13 shows recorded XRD patterns for virgin and ion irradiated material. In all tested specimens, only diffraction peaks characterized for steel substrate were observed. Obtained XRD clearly indicate that the alumina coatings remain amorphous before and after ion irradiation (even for the highest damage of 25 dpa). However, one should remember, that according to our calculations, during XRD analysis, material is probed from about 2 μm deep. Therefore, only about 50% of the signal originates from the alumina and 50% from the steel substrate. This is even less, in the case of ion irradiated layer. Finally, presented results support previously described TEM and RDF data, and points to the conclusion, that globally, the alumina coating remains amorphous even after submission to high damage level. Lower intensity of the 110, 200, and 220 diffraction peaks, recorded for specimens irradiated up to 3 and 25 dpa, in comparison to the virgin specimen is most likely related to the variations in specimen flatness, positioning against the beam or smaller absorption in the non-irradiated layer.

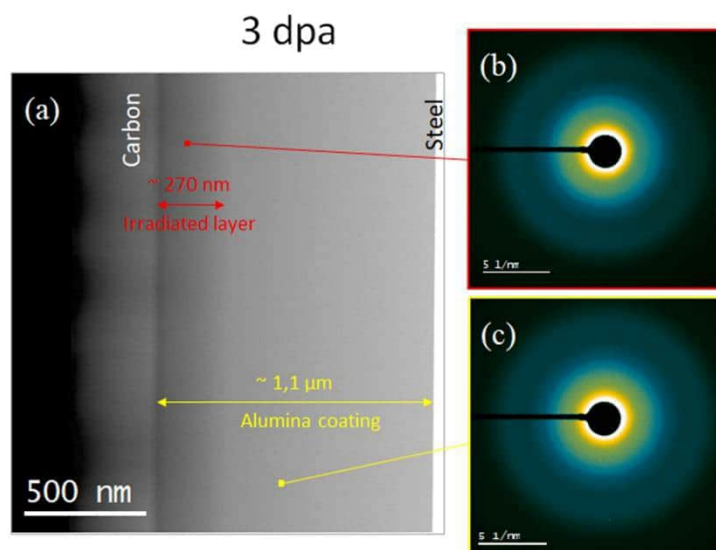


Fig. 8. (a) HAADF-STEM cross-sectional micrograph showing the alumina coating after 3 dpa ion irradiation (1.2 MeV Au^+) and corresponding DP's of: (b) irradiated layer and (c) unmodified coating volume.

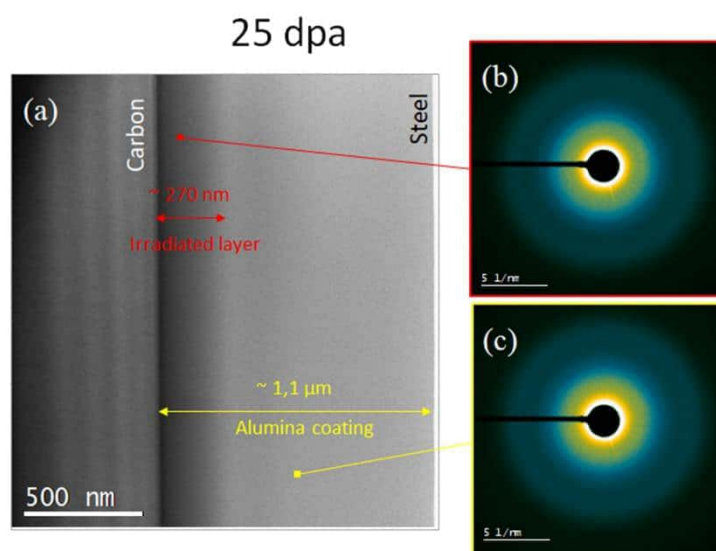


Fig. 9. (a) HAADF-STEM cross-sectional micrograph showing the alumina coating after 25 dpa ion irradiation (1.2 MeV Au^+) and corresponding DP's of: (b) irradiated layer and (c) unmodified coating volume.

4. Discussion

This paper investigates the evolution of nanomechanical and structural properties of PLD-grown alumina coatings exposed to room temperature ion irradiation. Conducted nanoindentation tests revealed that the alumina-coated samples show some small reduction in hardness after ion irradiation. It was found that the hardness decrease is dose-dependent and reaches its peak at 3 dpa damage level. This is

consistent with our previous findings, when ion irradiation was performed in the low energy range [19]. A comprehensive characterization combining TEM and GIXRD techniques provided insight into the nano- and micro-structure of the tested material. It was shown that the examined coating in the as-deposited state possesses an amorphous structure. No evidence of void formation, segregation of elements or crystallization were observed as a result of irradiation up to the highest dose of 25 dpa. These findings lead to the conclusion that under the

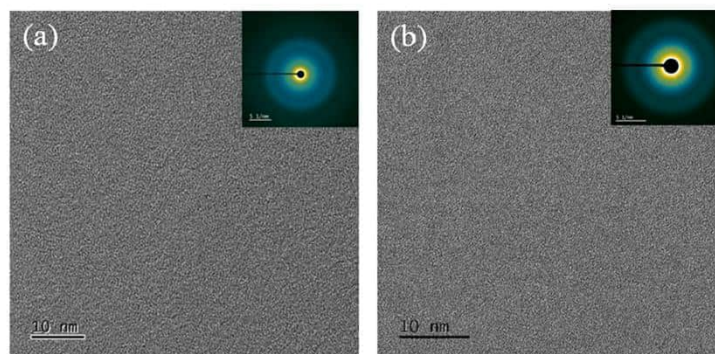


Fig. 10. HRTEM images and DP's insets showing the alumina coating surface: (a) before and (b) after 25 dpa ion irradiation (1.2 MeV Au⁺). DPs were taken in the centers of the: (a) coating and (b) irradiated layer.

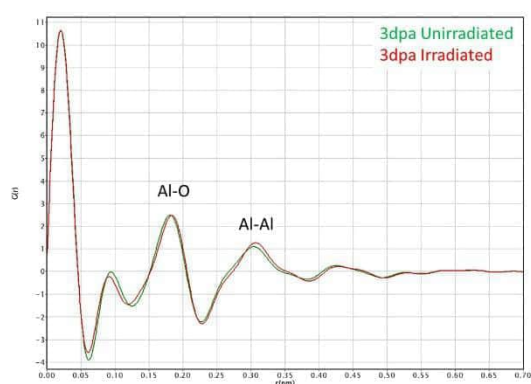


Fig. 11. The RDFs of the implanted (red line) and unimplanted (green line) zones of the 3 dpa alumina sample. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

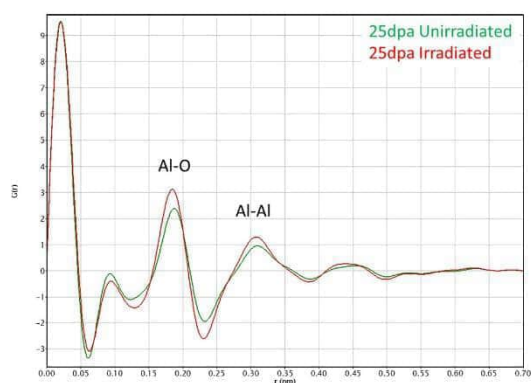


Fig. 12. The RDFs of the implanted (red line) and unimplanted (green line) zones of the 25 dpa alumina sample. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

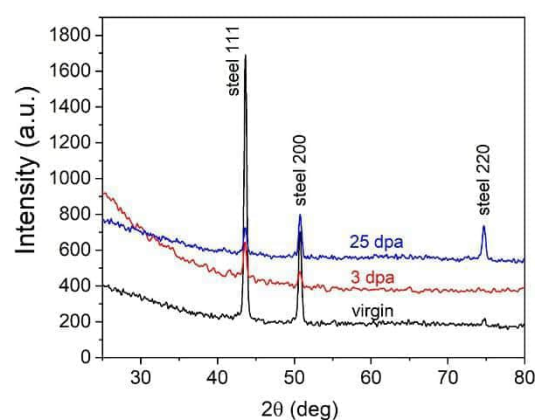


Fig. 13. X-ray diffraction of the virgin and ion irradiated up to 3 and 25 dpa alumina coating. Recorded diffraction peaks represent the steel substrate.

given irradiation conditions, within the range of tested doses, the alumina coating remains amorphous, maintaining its structural integrity.

F. García Ferré and co-workers, in their groundbreaking report [11] investigated the evolution of the microstructure and mechanical properties of PLD-grown amorphous Al₂O₃ thin films subjected to ion irradiation at 600 °C. Published data showed that irradiation induces crystallization of the initially amorphous alumina phase. As crystalline alumina yields higher hardness (~25 GPa) than amorphous (~10–12 GPa) [41], hardness of the material increased as a result of phase transformation. In this study, no evidence of crystallization and the resulting hardening effect was observed. Since the lower irradiation temperature the higher dose threshold for crystallization is, it was expected that at room temperature crystallization will not occur. The reported result confirms our predictions.

The decrease of the coating hardness after ion irradiation is not yet entirely understood. Several possible explanations can be given. First of all, we cannot rule out that increasing quantities of gold ions injected into the material with increasing irradiation dose might have influenced recorded mechanical property information. This is due to the fact that the indentation plastic zone extends deeper than the sample stopping-peak region [35,42,43]. Generally speaking, a very strong probability that registered hardness variation follows from chemical composition

changes at the end of the implantation range exist. This conclusion is supported by the fact that irradiation was found to be free of the influence on Young's modulus. If this theory is correct, this would mean that for a given range of doses, ion irradiation has no effect on the hardness of the alumina coating. PDF analysis revealed that Al–Al and Al–O bond lengths increased slightly with Au irradiation. In fact, differences between registered RDFs could indicate that irradiated alumina is characterized by a higher degree of coordination. However, given that no significant variations in Young's modulus between tested samples were observed (or recorded changes are within measurement error), this hypothesis seems unlikely. On the other hand, the increase in bond distances could be attributed to the presence of the injected gold ions that push the target atoms away from each other. In order to confirm this hypothesis, currently we are performing advance simulation investigations to understand the impact of Au ions on the microstructure and its relation to mechanical properties.

Alternatively, the registered changes in alumina hardness could be interpreted as a result of the free volume content fluctuations. It is well known that in crystalline solids, the interactions between radiation and materials lead to the creation of the vacancy-interstitial pairs (so-called Frenkel pairs) which are central to radiation-induced effects [44]. The structure-property correlations of amorphous materials subjected to radiation are different from those of crystalline nature and are still not well understood. This knowledge gap is particularly pronounced for ceramic materials since most studies concerning the mechanical performance of disordered materials tend to focus on metallic glasses [45–50]. Unlike crystalline solids, amorphous materials lack long-range order and do not contain crystallographic point defects. Although they are microscopically isotropic and uniform, at the nanoscale their structure contains heterogeneities such as denser and looser atomic packing regions [51,52]. The loosely-packed fraction is termed "free volume" (FV) and has a lower atomic coordination than the reference region, which possesses a denser atomic packing. The low-temperature plastic deformation ability of amorphous solids is closely related to the FV content [51–54]. Some studies suggest that radiation can cause fluctuations in the FV concentration and thereby change the mechanical properties [45,48,49,55,56]. More specifically, it was shown that the increase in FV content results in a decrease of yield strength and hardness [45,55]. Obtained in this study hardness vs irradiation dose curve is in line with reported by Y. H. Qiu et al. [55] data. He studied the irradiation response of metallic glass $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}\text{Cu}_{2.5}$ under 3 MeV Au^+ ion irradiation and linked registered hardness variations with fluctuations in free volume concentration. Nevertheless, the RDF findings of this study suggest that at the early stage of irradiation the short-range order in the material is nearly unchanged. At the same time, for the same level of dpa, material experiences the greatest change in mechanical properties. In the light of above, there is no support for a hypothesis linking the registered reduction in hardness with the fluctuations of the free volume content. On the other hand, for the high dpa level, there are some subtle changes in the atomic-level structure of the material. It should be mentioned that our findings are based on a limited number of RDF data, and thus results from such analyses should be treated with considerable caution. Further work needs to be carried out to prove our postulates. Nevertheless, bearing in mind that the magnitude of the registered nanomechanical changes is not significant, it can be concluded that the coating is radiation-resistant in the evaluated experimental conditions.

Presented study complements previous research in the field of radiation resistance of amorphous materials [45,48–50,55,57–63]. One of the main issues in the knowledge in this field is the lack of well-established correlation between mechanical behavior and the atomic-level structure. This is due to the unique disordered and the nonequilibrium nature of amorphous solids, which is not entirely understood [64]. Irradiation effects may vary significantly between this group of materials. For example, in the literature, both radiation induced hardening caused by formation of nanocrystals [65] or changes

in local bonding topology [66] and radiation induced softening associated with fluctuations in free volume content [48,55] were observed. A group of researchers from University of Nebraska revealed that other thin ceramic amorphous films, specifically SiOC retain glassy state under the range of irradiation temperatures and irradiation fluencies [57,59,66,67]. The group showed that ion irradiation does not cause microstructure changes at large spatial scales. Interestingly, according to our knowledge, only scarce information's about the radiation damage resistance of amorphous coatings exist in the literature. Presented work enriches this area of research, points some pitfalls of the metal/oxide system and indicate potential research directions for the future.

5. Conclusion

This study has gone some way towards enhancing our understanding of the behavior of amorphous materials exposed to ion irradiation. The mechanical and structural response of thin PLD-grown alumina coatings on high energy (1.2 MeV Au^+) room temperature ion irradiation was investigated. Obtained nanomechanical results revealed that the hardness of the coating decreased slightly after implantation. Structural characterization shows that the coating possesses an amorphous structure and no evidence of crystallization was observed after irradiation (even up to 25 dpa). Potential mechanisms responsible for mechanical property changes were discussed. This work led to the conclusion that the coating exhibits excellent room temperature radiation tolerance, up to 25 dpa radiation damage level and presents promising evidence demonstrating the absolute radiation tolerance of amorphous PLD-grown alumina coatings.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The research leading to these results was carried out in the frame of the EERA Joint Programme on Nuclear Materials and is partly funded by the European Commission Horizon 2020 Framework Programme under grant agreement No. 755269 (GEMMA project). Also, financial support from the National Centre for Research and Development through a research grant "Studies of the role of interfaces in multi-layered, coated and composite structures" PL-RPA2/01/INLAS/2019 is gratefully acknowledged. The financial support of the National Research Foundation and Department of Science and Innovation in South Africa is gratefully acknowledged. The Research Council of Norway is acknowledged for the support to the Norwegian Micro- and Nano-Fabrication Facility, NorFab, project number 295864.

References

- [1] L. Cinotti, C.F. Smith, H. Sekimoto, L. Mansani, M. Reale, J.J. Siemicki, Lead-cooled system design and challenges in the frame of Generation IV International Forum, *J. Nucl. Mater.* 415 (2011) 245–253, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.042>.
- [2] P. Yvon, *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, Woodhead Publishing, 2016.
- [3] P. Lorusso, S. Bassini, A. Del Nevo, I. Di Piazza, F. Giannetti, M. Tarantino, M. Utili, GEN-IV LFR development: status & perspectives, *Prog. Nucl. Energy* 105 (2018) 318–331, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2018.02.005>.
- [4] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Mater.* 61 (2013) 735–758, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [5] G.S. Was, D. Petti, S. Ukai, S. Zinkle, Materials for future nuclear energy systems, *J. Nucl. Mater.* 527 (2019) 151837, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151837>.
- [6] K.L. Murty, I. Charit, Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: challenges and opportunities, *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 189–195, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.044>.

- [17] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 217–222, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.026>.
- [18] A. Ustrzycka, Physical mechanisms based constitutive model of creep in irradiated and unirradiated metals at cryogenic temperatures, *J. Nucl. Mater.* 548 (2021) 152851, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152851>.
- [19] G. Grasso, C. Petrovich, D. Mattioli, C. Artoli, P. Sciora, D. Gugiu, G. Baudini, E. Bubeliš, K. Mikityuk, The core design of ALFRED, a demonstrator for the European lead-cooled reactors, *Nucl. Eng. Des.* 278 (2014) 287–301, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.032>.
- [20] F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadiccio, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lanuza, F. Nanni, L. Ceseracchi, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, *Corrosion Sci.* 124 (2017) 80–92, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.011>.
- [21] F. García Ferré, A. Mairov, L. Ceseracchi, Y. Serruys, P. Trocellier, C. Baumié, O. Khatasov, R. Brescia, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, L. Beck, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Radiation endurance in Al₂O₃/nanoceramics, *Sci. Rep.* 6 (2016) 33478, <https://doi.org/10.1038/srep33478>.
- [22] F. García Ferré, M. Ornellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi, Advanced Al₂O₃ coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study, *Corrosion Sci.* 77 (2013) 375–378, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.039>.
- [23] G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A.M. Monterrosa, S.A. Maloy, O. Anderoglu, B. Il Sencer, M. Hackett, Emulation of reactor irradiation damage using ion beams, *Scripta Mater.* 88 (2014) 33–36, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.003>.
- [24] L. Kurpaska, M. Gapińska, 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, *J. Mol. Struct.* 1126 (2016) 226–231, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.053>.
- [25] M. Frelek-Kozak, L. Kurpaska, M. Lesniak, I. Jozwik, J. Jagielski, Mechanical and structural properties of ODS RAF steels submitted to low-energy ions irradiation, *Fusion Eng. Des.* 127 (2018) 54–59, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.12.006>.
- [26] C.D. Hardie, S.G. Roberts, A.J. Bushby, Understanding the effects of ion irradiation using nanoindentation techniques, *J. Nucl. Mater.* 462 (2015) 391–401, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.066>.
- [27] C. Heintze, F. Bergner, S. Akhmadaliev, E. Altstadt, Ion irradiation combined with nanoindentation as a screening test procedure for irradiation hardening, *J. Nucl. Mater.* 472 (2016) 196–205, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.023>.
- [28] A. Ustrzycka, B. Skoczeń, M. Nowak, L. Kurpaska, E. Wyszowska, J. Jagielski, Elastic-plastic damage model of nano-indentation of the ion-irradiated 6061 aluminium alloy, *Int. J. Damage Mech.* 29 (2020) 1271–1305, <https://doi.org/10.1177/1056789520906209>.
- [29] A. Zaborowska, L. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Józwick, A. Kosińska, J. Jagielski, Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD, *Surf. Coating Technol.* 386 (2020) 125491, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>.
- [30] J. Shanmugam, K.B. Borisenko, Y.J. Chou, A.L. Kirkland, eRDF, Analyser, An interactive GUI for electron reduced density function analysis, *Software* 6 (2017) 185–192, <https://doi.org/10.1016/j.softx.2017.07.001>.
- [31] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M. G. Beghi, F. Di Fonzo, The mechanical properties of a nanocrystalline Al₂O₃/a-Al₂O₃ composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy, *Acta Mater.* 61 (2013) 2662–2670, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.050>.
- [32] K. Nordlund, et al., Primary Radiation Damage in Materials, Report No. NEA/NSC/DOQ(2015)9, Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2015.
- [33] J.F. Ziegler, Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), <http://www.srim.org/>, (Accessed 14 June 2021) accessed.
- [34] F. García Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Lepêtre, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartier, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: influence of the irradiation spectrum, *Acta Mater.* 143 (2018) 156–165, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.011>.
- [35] S.J. Zinkle, Effect of irradiation spectrum on the microstructural evolution in ceramic insulators, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 113–127, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00662-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00662-8).
- [36] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, Defect production in ceramics, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 200–217, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00224-9).
- [37] W.J. Weber, Y. Zhang, Predicting damage production in monoatomic and multi-elemental targets using stopping and range of ions in matter code: challenges and recommendations, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23 (2019) 100757, <https://doi.org/10.1016/j.cossos.2019.06.001>.
- [38] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583, <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [39] A.C. Fischer Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surf. Coating Technol.* 200 (2006) 4153–4165, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [40] I. Lobato, D. Van Dyck, IUCr, An accurate parameterization for scattering factors, electron densities and electrostatic potentials for neutral atoms that obey all physical constraints, *Acta Crystallogr. A* 70 (2014) 636–649, <https://doi.org/10.1107/S205327331401643X>.
- [41] P. Angerer, S. Strobl, Equi penetration grazing incidence X-ray diffraction method: stress depth profiling of ground silicon nitride, *Acta Mater.* 77 (2014) 370–378, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.015>.
- [42] C.T. Chantler, K. Olsen, R.A. Dragoset, J. Chang, A.R. Kishore, S. A. Kotchigova, D.S. Zucker, X ray form factor, attenuation and scattering tables, v2.1, Available: <http://physics.nist.gov/ffast>, 2005. (Accessed 14 June 2021), accessed.
- [43] P.P. Liu, F.R. Wan, Q. Zhu, A model to evaluate the nano indentation hardness of ion irradiated materials, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 342 (2015) 13–18, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.09.012>.
- [44] W.D. Nix, H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solid.* 46 (1998) 411–425, [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0).
- [45] P. Hosemann, D. Kiener, Y. Wang, S.A. Maloy, Issues to consider using nano indentation on shallow ion beam irradiated materials, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 136–139, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.070>.
- [46] X. Xiao, Q. Chen, H. Yang, H. Duan, J. Qu, A mechanistic model for depth-dependent hardness of ion irradiated metals, *J. Nucl. Mater.* 485 (2017) 80–89, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.12.039>.
- [47] J. Il Jang, B.G. Yoo, Y.J. Kim, J.H. Oh, L.C. Choi, H. Bei, Indentation size effect in bulk metallic glass, *Scripta Mater.* 64 (2011) 753–756, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.12.036>.
- [48] G. Gutiérrez, B. Johansson, Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al₂O₃, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 65 (2002) 104202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104202>.
- [49] R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, H. Nakajima, Atomic rearrangements in amorphous Al₂O₃ under electron beam irradiation, *J. Appl. Phys.* 113 (2013), 064312, <https://doi.org/10.1063/1.4790705>.
- [50] R. Lizárraga, E. Holmström, S.C. Parker, C. Arrouvel, Structural characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 83 (2011), 094201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094201>.
- [51] A. van der Rest, H. Idrissi, F. Henry, A. Favache, D. Schryvers, J. Prost, J. P. Raskin, Q. Van Overmeere, T. Pardon, Mechanical behavior of ultrathin sputter deposited porous amorphous Al₂O₃ films, *Acta Mater.* 125 (2017) 27–37, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.037>.
- [52] P. Hosemann, Small-scale mechanical testing on nuclear materials: bridging the experimental length-scale gap, *Scripta Mater.* 143 (2018) 161–168, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.04.026>.
- [53] C.K. Dolph, D.J. da Silva, M.J. Swenson, J.P. Wharry, Plastic zone size for nanoindentation of irradiated Fe–99Cr ODS, *J. Nucl. Mater.* 481 (2016) 33–45, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.033>.
- [54] G.S. Was, Fundamentals of Radiation Material Science, Springer, 2007.
- [55] X.L. Bian, G. Wang, H.C. Chen, L. Yan, J.G. Wang, Q. Wang, P.F. Hu, J.L. Ren, K. C. Chan, N. Zheng, A. Teresiak, Y.L. Gao, Q.J. Zhai, J. Eckert, J. Beadsworth, K. A. Dahmen, P.K. Liaw, Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation, *Acta Mater.* 106 (2016) 66–77, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.002>.
- [56] K. Sun, G. Wang, Y.W. Wang, H.C. Chen, L. Yan, S. Pauly, Y.H. Wu, H. Weber, Q. Wang, B. Huang, Y.D. Jia, J. Yi, Q.J. Zhai, Structural rejuvenation and relaxation of a metallic glass induced by ion irradiation, *Scripta Mater.* 180 (2020) 34–39, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.023>.
- [57] J. Carter, E.G. Fu, G. Bassiri, B.M. Dvorak, N. David Theodore, G. Xie, D.A. Lucca, M. Martin, M. Hollander, X. Zhang, L. Shao, Effects of ion irradiation in metallic glasses, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 267 (2009) 1518–1521, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.081>.
- [58] J. Brecht, H. Wang, N.A.P.K. Kumar, T. Yang, Y.R. Lin, H. Bei, J. Neufeld, W. Danowski, S.J. Zinkle, Investigation of the thermal and neutron irradiation response of BAM-11 bulk metallic glass, *J. Nucl. Mater.* 526 (2019) 151771, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151771>.
- [59] R. Raghavan, B. Kombariah, M. Döbeli, R. Erni, U. Ramamurthy, J. Michler, Nanoindentation response of an ion irradiated Zr-based bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng.* 532 (2012) 407–413, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.004>.
- [60] A.G. Perez-Bergquist, H. Bei, K.J. Leonard, Y. Zhang, S.J. Zinkle, Effects of ion irradiation on Zr_{52.5}Ca_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (BAM-11) bulk metallic glass, *Intermetallics* 53 (2014) 62–66, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.04.016>.
- [61] M. Chen, Mechanical behavior of metallic glasses: microscopic understanding of strength and ductility, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 445–469, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130226>.
- [62] X. Xu, Z. Long, Z. Ping, C. Yan, W. Chai, Correlations between plastic deformation capacity and fragility/characteristic free volume in amorphous alloys, *Mater. Res. Express* 6 (2018), 015201, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae2e4>.
- [63] J. Chen, X. Zhou, W. Wang, B. Liu, Y. Lv, W. Yang, D. Xu, Y. Liu, A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties, *J. Alloys Compd.* 760 (2018) 15–30, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067>.
- [64] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurthy, Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Mater.* 55 (2007) 4067–4109, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.052>.
- [65] Y.H. Qiu, C. Xu, E.G. Fu, P.P. Wang, J.L. Du, Z.Y. Hu, X.Q. Yan, X.Z. Gao, Y. G. Wang, L. Shao, Mechanisms for the free volume tuning the mechanical properties of metallic glass through ion irradiation, *Intermetallics* 101 (2018) 173–178, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.08.006>.
- [66] L.Y. Chen, A.D. Setyawan, H. Kato, A. Inoue, G.Q. Zhang, J. Saida, X.D. Wang, Q. P. Gao, J.Z. Jiang, Free volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic

Załącznik 3

A. Zaborowska, Kurpaska, E. Wyszowska, A. Azarov, M. Turek, A. Kosińska, M. Frelek-Kozak, J. Jagielski

High versus low energy ion irradiation impact on functional properties of PLD-grown alumina coatings

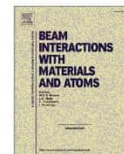
Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 540 (2023) 24–29

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.03.027>



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

High versus low energy ion irradiation impact on functional properties of PLD-grown alumina coatings

A. Zaborowska^a, Ł. Kurpaska^{a,*}, E. Wyszowska^a, A. Azarov^b, M. Turek^c, A. Kosińska^a,
M. Frelek-Kozak^a, J. Jagielski^{a,d}

^a National Center for Nuclear Research, A. Soltana 7, 05 400 Otwock Swierk, Poland

^b Centre for Material Science and Nanotechnology, University of Oslo, P.O. Box 1048, Blindern, N-0316 Oslo, Norway

^c Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland

^d Łukasiewicz Institute for Microelectronics and Photonics, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Alumina coating
Amorphous materials
Nanoindentation
Ion irradiation

ABSTRACT

It is well known that ion irradiation can be successfully used to reproduce microstructural features triggered by neutron irradiation. Even though the irradiation process brings many benefits, it is also associated with several drawbacks. For example, the penetration depth of the ion in the material is very limited. This is particularly important for energies below MeV, ultimately reducing the number of available irradiation facilities. In addition to that, extracting information exclusively from the modified volume may be challenging. Therefore, extreme caution must be taken when interpreting obtained data. Our work aims to compare the findings of nano-mechanical studies already conducted separately on thin amorphous ceramic coatings irradiated with ions of different energies, hence layers of different thicknesses. In this work, we show that in some instances, the 10% rule may be obeyed. In order to prove our finding, we compared results obtained for ion irradiated (with two energies: 0.25 and 1.2 MeV up to 25 dpa) alumina coating system. Mechanical properties of pristine and ion-irradiated specimens were studied by nanoindentation technique. Interestingly, the qualitative relationship between nanohardness and irradiation damage level is very similar, regardless of the energy used. The presented work proves that for some materials (e.g., hard coatings), the qualitative assessment of the mechanical changes using nanoindentation might be feasible even for shallow implantation depths.

1. Introduction

One potential application of alumina is utilization as a coating for fuel cladding material in Generation IV nuclear concepts, e.g. lead-cooled fast reactor (LFR) [1]. Conditions imposed by this advanced concept on in-core structural materials include high temperature (550 °C [2]), very high level of radiation damage (up to 100 dpa [2]), and a very harsh working environment (heavy liquid metal [2]). As of today, Al₂O₃ coatings have been manufactured by several methods, including chemical vapor deposition, physical vapor deposition, spray techniques, sol-gel process, and electrochemical processing [3–5]. The properties of the coating strongly depend on the deposition technique and temperature [2]. Pulsed laser deposition (PLD) is one of the physical vapor deposition (PVD) techniques that can be used to grow thin alumina films [4,6–8] and permits the deposition at low substrate temperatures [9]. In the past decade, a growing interest of the nuclear

community in PLD-grown alumina coatings has been observed [1,3,9–17].

In the work of F. García Ferré et al. [14], the group investigated the mechanical properties of the coatings grown by PLD at either RT or 600 °C. Conducted studies revealed that the coating grown at RT is composed of homogeneously dispersed ultrafine γ-Al₂O₃ nanodomains in an amorphous matrix and exhibit excellent mechanical performance like high hardness ($H = 10.0 \pm 0.3$ GPa), moderate stiffness ($E = 195 \pm 9$ GPa and $\nu = 0.29 \pm 0.02$), superior plastic behavior (over other ceramic coatings), remarkable wear resistance and strong interfacial bonding. The combination of all these features coupled with chemical inertness and high-temperature resistance is specific to PLD-grown alumina-based coatings [13,15]. For this reason, these materials are considered promising for nuclear applications where radiation and corrosion resistance at high temperatures are mandatory conditions. F. García Ferré and co-workers, in their report [12], investigated the

* Corresponding author.

E-mail address: lukasz.kurpaska@ncbj.gov.pl (Ł. Kurpaska).

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.03.027>

Received 22 September 2022; Received in revised form 15 March 2023; Accepted 23 March 2023

Available online 14 April 2023

0168-583X/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

evolution of the microstructure, mechanical properties, and impact resistance of Al_2O_3 thin films subjected to ion irradiation at 600 °C. For the first time, published data clearly showed that irradiation induces crystallization of the initially amorphous alumina phase. As crystalline alumina yields higher hardness (~25 GPa) than amorphous (~10–12 GPa) [18], the hardness of the material increases as a result of phase transformation. Further increase of the damage level is accompanied by grain growth and softening effect, which follows the Hall-Petch relationship [12]. The most important conclusion from this study is that PLD-grown alumina-based coating exhibits excellent radiation resistance at high temperatures. New important insights into alumina irradiation resistance phenomena and corrosion behavior were also provided by F. García Ferré et al. [15]. The research results showed that PLD alumina effectively prevents Pb corrosion of the steel substrate, regardless of the sample condition (i.e., virgin or irradiated).

Briefly presented properties of the alumina coatings prove their importance to new industries where extreme operational conditions are to be used. One of these potential industries is the nuclear business. As demonstrated above based on the alumina example, materials devoted to nuclear applications must be properly qualified, and their behavior in operating conditions has to be fully understood. Ion irradiation is broadly used for the purpose - to emulate neutron radiation damage [19–22]. The benefits gained from the technique are high damage rates, strict control of irradiation conditions, little or no material activation, and the resulting low costs of post-irradiation characterization (compared to the utilization of a Hot Cell facility) [19,23]. Another one important reason why ion irradiation has a significant advantage over neutron irradiation is that the availability of ion beam accelerators compared to test reactors is significantly higher. On the other hand, it is still insufficient to cover the needs arising in the nuclear community. Easy, flexible and efficient access to ion irradiation facilities with high capabilities is very limited for many researchers. In fact, many of them have only access to ion beam facilities that can only provide low-energy ions.

At the same time when using nanoindentation on low-energy (thus shallowly) irradiated material, the issue of indentation depths for which extracted mechanical property information reflects properties of ion irradiated layer becomes significant [24]. The upper end of the range is due to the high contribution of signal from the non-irradiated substrate, and the lower is due to the not fully developed plastic zone in the material. In certain cases, these conditions are mutually exclusive, and mechanical property information gained is affected by the effects described. The aim of this study is to verify whether such data may still be valuable when evaluating the influence of ion irradiation on material properties.

For this purpose, we analyzed the data collected from works [16,25] where thin films deposited on 316L SS via the PLD technique were ion irradiated at room temperature with 250 keV and 1.2 MeV Au^+ ions up to the dose of 25 dpa. Afterward, post-irradiation mechanical characterization of the samples was performed via the nanoindentation technique. The low-energy experiment presented here is a perfect example of a scenario described above when mechanical information is affected by a signal from non-modified volume and tip-rounding effect. At the same time high-energy experiment can be considered as free of these undesirable side effects. Nanomechanical results obtained for both experimental energies were compared. The comparison aims to verify whether the quantitative assessment of the mechanical changes occurring in the ion irradiated PLD-grown alumina using nanoindentation may be feasible even for very shallow implantation depths. Presented comparison sheds new light on the issue of very shallow ion irradiated material – especially regarding the detection limit. The findings of this work may be extended to other shallowly indented materials.

2. Material and methods

2.1. Materials preparation

1 μm Al_2O_3 coatings were deposited by Pulsed Laser Deposition (PLD) at room temperature on 1x1 cm stainless steel substrates. Substrates were cut from a 0.9 mm thick sheet of annealed AISI 316L steel purchased from Goodfellow. Details of the deposition process have been given elsewhere [14]. According to F. García Ferré et al., PLD-grown coatings generally reproduce the roughness of the substrate. Therefore roughness of the coating oscillated around 10–20 nm, which is similar to the roughness of the steel. Precise roughness measurement was done because it is known that a high roughness surface can considerably affect the nanoindentation results. Prior to the manufacturing process, steel samples were ground with SiC abrasive papers (up to 1200 grade) and finally mirror-polished with colloidal silica suspension (0.06 μm grain size).

2.2. Ion irradiation and SRIM calculations

As-deposited samples were irradiated at room temperature using two different energies – low (250 keV) and high (1.2 MeV). Irradiations were performed with Au^+ ions up to six fluences in the range of approx. $8.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ to $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A separate sample was used for each combination of energy and fluence. Fluences were selected basing on the SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [26] simulations, and they correspond to damage levels of 0.5; 1; 3; 5; 10, and 25 dpa. The SRIM simulated damage and ion distribution profiles for irradiations carried up to highest fluence are shown in Fig. 1. Both damage profiles plotted with the same scale are shown in Fig. 2. One can clearly see that for low and high energy irradiations, produced radiation damage ranges are 70 and 270 nm, respectively. Selected irradiations conditions provide low ENSP (Electronic to nuclear stopping power) ratios, as suggested in [27]. Predictably, the ENSP profile for 250 keV irradiation is lower than for 1.2 MeV irradiation (at 20 nm – 1 vs 2.5). Low energy irradiations were carried out using the ion implanter UNIMAS-79 at the Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska in Lublin. High energy implantation campaign was performed at the Norwegian Micro- and Nano-Fabrication Facility, NorFab, on a 3SDH-2 NEC Pelletron Tandem.

2.3. SEM and roughness measurements

In order to examine the quality of the sample's surface, Scanning Electron Microscopy (SEM) observations and roughness measurements were performed. Three samples were selected for this investigation: (i) virgin, (ii) after low, and (iii) high energy irradiation up to 25 dpa. SEM observations were carried out using Hitachi SU8230 and Carl Zeiss Auriga CrossBeam Workstation. The device used to measure roughness of the specimens was the contact-type instrument Hommelwerke model LV-50. For each specimen, five measurements on 0.5 mm distance were performed, and the average roughness value R_a was calculated.

2.4. Nanoindentation

The instrument used to perform nanomechanical measurements was NanoTest Vantage (Micro Materials, UK), equipped with a Berkovich diamond indenter. Measurements were performed at room temperature. Prior to nanomechanical measurements, the system was calibrated, and the area function of the indenter tip was measured on fused silica. Nanohardness (H) and reduced Young's modulus (E_r) values were extracted from the unloading data, applying the Oliver and Pharr model [27]. For each irradiation state, at least 15 measurements were made.

The first step of the nanoindentation study was to choose the best experimental conditions in order to probe the irradiated region without the impact of the unirradiated region (or at least with its minimal influence). One of the key test parameters is the maximum force, which

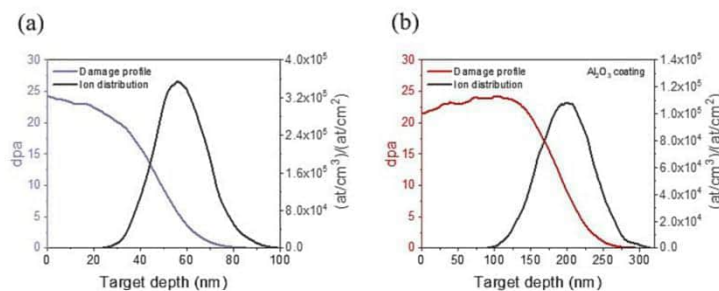


Fig. 1. Damage and ion distribution profiles for (a) 250 keV (reprinted from [16] with permission from Elsevier) and (b) 1.2 MeV Au⁺ (reprinted from [25] with permission from Elsevier) irradiations of PLD-grown Al₂O₃ coatings up to $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

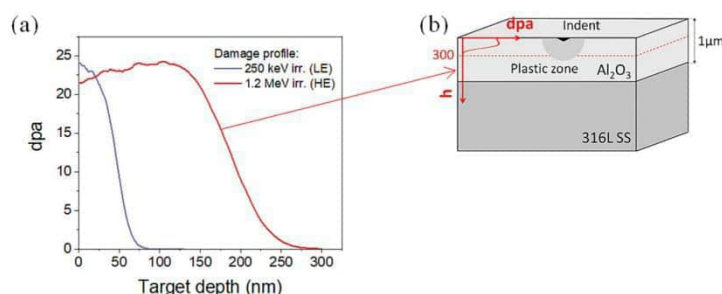


Fig. 2. (a) Comparison of damage profiles for 250 keV (blue line) and 1.2 MeV Au⁺ (red line) irradiations in PLD-grown Al₂O₃ coatings up to $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (b) Schematic representation of nanoindentation measurement on ion irradiated coating.

defines penetration depth [28]. Optimum forces were selected so that the corresponding nanoindentation depths are as shallow as possible to minimize the effect of the unimplanted region being sampled and simultaneously probe material as deep as possible to limit effects such as not fully developed plastic zone [29], surface preparation [30] and ISE (Indentation Size Effect) [31]. As mentioned above, according to SRIM calculations, the depths of ion-modified layers for 250 keV and 1.2 MeV irradiations were 70 and 270 nm, respectively. Consequently, a maximum nanoindentation force of 0.4 mN was selected for low-energy irradiated samples. This force corresponds to plastic depths of around 30 nm, which represents approx. 40 % of the thickness of the irradiated layer. The mechanical property information obtained under such experimental conditions represents the response of both irradiated layer and unmodified volume (minimal contribution is expected to occur). A maximum nanoindentation force of 1 mN was selected for high-energy irradiated samples. This force corresponds to a plastic depth of around 40 nm, representing approx. 15 % of the thickness of the irradiated layer. In this regard, the effect of unmodified bulk on the obtained results is considered negligible. One should keep in mind that according to the 10 % rule, no effect of the steel substrate on the measured mechanical properties is anticipated. All measurements were performed in load-control mode with loading, unloading, and dwell times of 5, 3, and 1 s, respectively.

3. Results and discussion

Our work aims to compare findings of nanomechanical measurements conducted on implanted to different depths of thin amorphous ceramic coatings. Before proceeding to the nanoindentation measurements, the surface quality of the samples was evaluated. SEM images and average surface roughness values R_a of PLD-grown alumina coating

before and after ion irradiations are depicted in Fig. 3. One can observe that, regardless of the irradiation energy, no significant effect of implantation on the surface morphology can be observed. The coating is smooth, compact, and free of discontinuities.

Hardness and Young's modulus of alumina coating as a function of irradiation dose are shown in Figs. 4 and 5, respectively. Presented graphs compare the nanoindentation data obtained for low (250 keV) and high energy (1.2 MeV) irradiated samples. One can observe that the qualitative relationship between the nanohardness and damage level created by ion irradiations is comparable for both experimental energies. In both cases, measured hardness decreases with the damage level at the early stage of irradiation. At the 3 dpa, it shows a minimum and eventually slightly increases (or becomes stable) for high dpa levels. Quantitatively speaking, the dose dependence of the nanohardness varies depending on the experimental design. It can be clearly seen that the hardness values measured for the low energy experiment are approximately 15 % lower. Attempts to explain the phenomenon in terms of nanoindentation issues are given below. In Fig. 5, load-displacement data for virgin and 3 dpa samples are selectively compared. The similarity between the graphs is noteworthy.

To better understand the nanoindentation results for the irradiated samples, it is first necessary to look at the virgin data. As reported by F. García Ferré et al. [14], in the as-deposited state, amorphous PLD-grown alumina is characterized by the hardness of $10.3 \pm 1.0 \text{ GPa}$. In this study, the hardness values of $8.7 \pm 1.0 \text{ GPa}$ and $10.2 \pm 0.3 \text{ GPa}$ were registered for the virgin sample tested at 0.4 and 1 mN forces, respectively. Hardness calculated from 1 mN force measurements is in complete agreement with the one reported by F. García Ferré et al. [30]. In contrast, when the material was tested with 0.4 mN force, extracted hardness values were found to be slightly undervalued. Registered underestimation is considered to be the result of the tip-rounding effect, as

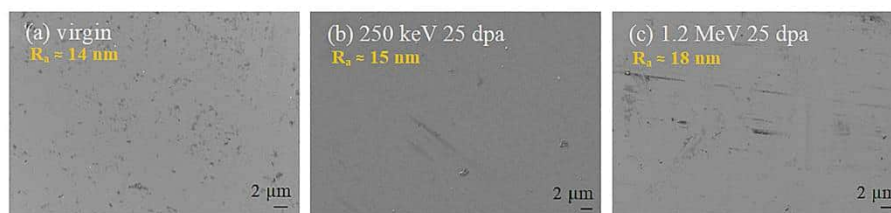


Fig. 3. SEM images of the surface of PLD-grown alumina coating: (a) virgin; (b) after 250 keV Au^+ irradiation up to 25 dpa; (c) after 1.2 MeV Au^+ irradiation up to 25 dpa.

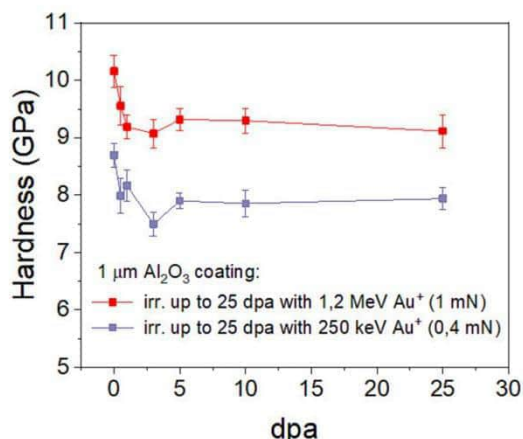


Fig. 4. Nanohardness in the function of dpa measured for PLD-grown Al_2O_3 coating irradiated with 250 keV (0.4 mN testing force) and 1.2 MeV (1 mN testing force). Both specimens were irradiated with Au^+ ions. Adapted from [32] and [48].

described by A. C. Fischer-Cripps [29]. A. C. Fischer-Cripps suggests that, for low penetration depths, the mean contact pressure (which is the measure of hardness) does not reflect the actual hardness of the film. It results from the fact that the indenter tip pressed into the material is initially round, so most of the deformation may be elastic. Generally, increasing indentation depth is necessary to overcome the issue. In the present case, however, this would result in losing information from the irradiated layer (for the low-energy irradiated sample). Thus, the testing force couldn't be increased. Consequently, all registered hardness values

are underestimated for the low energy irradiated sample that was tested with 0.4 mN. We believe that the phenomenon described above is the source of the discrepancy when high and low energy data are compared in quality. This means that the observed quantitative mismatch does not result directly from different irradiation conditions but indirectly from using various nanoindentation testing forces. Moreover, it should be pointed out that the most pronounced tip-rounding behavior overlaps with the range of other undesired effects that can contribute to the actual data obtained. These include: (i) inhomogeneous dose profile, (ii) indentation size effect, (iii) implantation and surface effects. The quantitative analysis of such results should not be carried out. Accordingly, the critical issue is whether this kind of data may be interpreted qualitatively. Although the data on low energy irradiated material was affected by several effects in this research, the qualitative relationship between nanohardness and irradiation damage level obtained in low energy experiment is very similar to the correlation found in high energy experiment. This fact may suggest that indeed, such low-energy results may find valuable. Indeed, it should be regarded as a qualitative result. But it still may be helpful when the study aims to initially assess a material response to ion irradiation. For example, as a screening test procedure, as the first step before high energy experiment at high temperature.

As stated in the *Introduction*, ion irradiation brings many benefits. However, despite many associated advantages, using an ion beam is not free from challenges. The first difficulty arises from the inhomogeneous dose profile. Damage level changes across the penetration depth, and the Bragg peak, characterized by the highest damage level, occurs very often. This can easily be seen on the damage profiles for irradiations performed in this work (Fig. 1). The second drawback of the method is that the volume of modified material is restricted to the near-surface region. In fact, the ion penetration depth depends on the type and energy of the ions but typically does not exceed a few microns [32,33]. Penetration of low-energy ions in the material can be very shallow (ten to hundreds of nanometers). This is also the case in this study, where for 250 keV ions irradiation depth is below 100 nm. The possibilities of

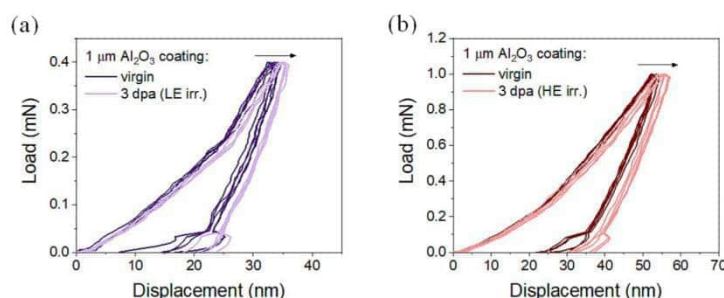


Fig. 5. Load-displacement behavior of PLD-grown Al_2O_3 coating before and after Au^+ irradiation (a) with 250 keV (0.4 mN testing force) (b) 1.2 MeV (1 mN testing force).

extracting mechanical data (hardness or young modulus) from such a thin layer are extremely limited. In such cases, nanoindentation experiments may be the only route to obtain information on the mechanical behavior of the irradiated system. This method makes it possible to characterize small volumes. However, several challenges are associated with nanoindentation and the application of this technique to characterize ion irradiated materials [34]. The issues to be addressed include mainly: inhomogeneous dose profile, indentation size effect (ISE), un-irradiated substrate effect, implantation, and surface effects [30,34,35]. These effects make mechanical estimation difficult, as was discussed for 250 keV experiment. For this reason, it is necessary to move detection limits further and provide as accurate data as possible, which helps to grasp and understand occurring phenomena. It is worth to point out, that the results of some studies suggest, that the commonly accepted limitation of indentation depth not larger than 1/10 of the layer thickness is excessive, and reliable data on layer nanohardness can be obtained even in case when the penetration depth reaches half of the layer thickness [36].

Considerations described above focus on comparing nano-indentation studies conducted for two energies (250 keV and 1.2 MeV). Regarding the overall influence of room temperature ion irradiation on the performance of PLD-grown alumina, this was the subject of another work [25]. In the paper, attempts were made to answer why the coating hardness reduction is observed after ion irradiation. Comprehensive structural characterization (XRD, TEM) conducted as a part of the research revealed that the as-deposited coating is amorphous and room temperature irradiation has no effect on the material structure. Based on the analysis of the mechanical and structural data obtained, it is considered that the most likely cause for the softening phenomenon lies with gold interstitials injected into the material during irradiation. This is because the indentation plastic zone extends deeper than the sample stopping-peak region, and the volume with chemically modified composition is probed. In general, reported room temperature radiation endurance results show no notable change in coating performance following irradiation to 25 dpa. All these findings demonstrate excellent properties of PLD-grown alumina coatings and encourage further development and qualification process.

4. Conclusions

Any material devoted to nuclear applications (like aforementioned coatings) must be appropriately qualified, and its behavior in operating conditions has to be fully understood. The combination of ion irradiation and nanoindentation has been recognized as an effective tool for predicting the material's response to neutron damage. In this study, we compared the nanomechanical information from low (250 keV) and high energy (1.2 MeV) Au⁺ irradiated thin alumina coatings. The obtained results show that the data obtained in the low-energy experiment may be considered reliable, pointing to the conclusion that in some cases, the commonly known 10% rule may be obeyed. Interestingly, although these data were affected by several effects (usually considered detrimental for this kind of study), the qualitative relationship between nanohardness and irradiation damage level obtained in the low and high-energy experiments is very similar. This observation suggests that qualitative assessment of the mechanical changes using nanoindentation may be feasible even for very shallow implantation depths. Since shallow irradiation results in uniform development of the radiation damage zone (no commonly visible Bragg peak) obtained result demonstrates that in some cases, one can build a credible research methodology by using low-energy ion implanter programs (which generally are more available than high-energy ion labs). The discussed approach gives a qualitative estimate of the expected changes. This may be considered beneficial when access to a high-energy ion source is poor, and pre-estimation of the material's radiation tolerance must be done. However, one should remember that extreme caution must be taken when interpreting such results. Hence this methodology can be applied

only for very hard materials with very low surface roughness.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The research leading to these results was carried out in the frame of EERA Joint Programme on Nuclear Materials and is partly funded by the European Commission Horizon 2020 Framework Programme under grant agreement No. 755269 (GEMMA project). We acknowledge support from the European Union Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement no. 857470 and from the European Regional Development Fund via the Foundation for Polish Science International Research Agenda PLUS program grant No. MAB PLUS/2018/8. Also, financial support from the National Centre for Research and Development through a research grant "Studies of the role of interfaces in multi-layered, coated and composite structures" PL-RPA2/01/INLAS/2019 is gratefully acknowledged. The Research Council of Norway is acknowledged for the support to the Norwegian Micro- and Nano-Fabrication Facility, NorFab, project number 295864. Lastly, financial support from the Ministry of Science and Higher Education granted under agreement no. 3906/H2020-EURATOM/2018/2 is gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.03.027>.

References

- [1] A. Alamberti, M. Caramello, M. Frignani, G. Grasso, F. Merli, G. Morresi, M. Tarantino, ALFRED reactor coolant system design, Nucl. Eng. Des. 370 (2020), 110884, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2020.110884>.
- [2] G. Grasso, C. Petrovich, D. Mattioli, C. Artioli, P. Sciora, D. Gugliu, G. Bandini, E. Bubelis, K. Mikityuk, The core design of ALFRED, a demonstrator for the European lead cooled reactors, Nucl. Eng. Des. 278 (2014) 287–301, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.032>.
- [3] D. Iadicicco, M. Vanazzi, F.G. Ferré, B. Paladino, S. Bassini, M. Utili, F. Di Fonzo, Multifunctional nanoceramic coatings for future generation nuclear systems, Fusion Eng. Des. 146 (2019) 1628–1632, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.004>.
- [4] G. Balakrishnan, P. Kuppasami, S.T. Sundari, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Sastikumar, Structural and optical properties of γ alumina thin films prepared by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 518 (2010) 3898–3902, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.001>.
- [5] E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, D. Giuranno, E. Ricci, M. Pedroni, V. Spampinato, E. Vassallo, S.M. Deambrosis, Al rich PVD protective coatings: A promising approach to prevent T91 steel corrosion in stagnant liquid lead, Surf. Coatings Technol. 377 (2019), 124890, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124890>.
- [6] J. Gottmann, E.W. Kreutz, Pulsed laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coatings, Surf. Coatings Technol. 116–119 (1999) 1189–1194, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00191-7).
- [7] B. Hirschauer, S. Söderholm, G. Chiaia, U.O. Karlsson, Highly oriented α -alumina films grown by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 305 (1997) 243–247, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00151-X).
- [8] R. Boidin, T. Halenkovik, V. Nazabal, L. Benes, P. Némec, Pulsed laser deposited alumina thin films, Ceram. Int. 42 (2016) 1177–1182, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048>.
- [9] F. Di Fonzo, D. Tonini, A. Li Bassi, C.S. Casari, M.G. Beghi, C.E. Bottani, D. Gastaldi, P. Vena, R. Contro, Growth regimes in pulsed laser deposition of aluminum oxide films, Appl. Phys. A 93 (2008) 765–769, <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4720-y>.
- [10] D. Iadicicco, S. Bassini, M. Vanazzi, P. Muñoz, A. Morono, T. Hernandez, I. García-Cortés, F.J. Sánchez, M. Utili, F. García Ferré, F. Di Fonzo, Efficient hydrogen and deuterium permeation reduction in Al₂O₃ coatings with enhanced radiation tolerance and corrosion resistance, Nucl. Fusion 58 (12) (2018) 126007.
- [11] F. García Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Leprière, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartier, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Extreme ion irradiation

- of oxide nanoceramics: Influence of the irradiation spectrum, *Acta Mater.* 143 (2018) 156–165, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.011>.
- [12] F. García Ferré, A. Mairov, L. Ceseraccini, Y. Serruys, P. Trocellier, C. Baunier, O. Kaitasov, R. Brescia, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, L. Beck, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Radiation endurance in Al₂O₃nanoceramics, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1038/srep33478>.
- [13] F. García Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi, Advanced Al₂O₃ coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: A preliminary study, *Corros. Sci.* 77 (2013) 375–378, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.039>.
- [14] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M. G. Beghi, F. Di Fonzo, The mechanical properties of a nanocrystalline Al₂O₃/a-Al₂O₃composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy, *Acta Mater.* 61 (2013) 2662–2670, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.050>.
- [15] F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadiccio, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, *Corros. Sci.* 124 (2017) 80–92, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.011>.
- [16] A. Zaborowska, L. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Jóźwik, A. Kosińska, J. Jagielski, Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD, *Surf. Coatings Technol.* 386 (2020), 125491, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>.
- [17] P. Muñoz, T. Hernández, I. García Cortés, F.J. Sánchez, A. Maira, D. Iadiccio, M. Vanazzi, M. Utili, F. Di Fonzo, A. Morono, Radiation effects on deuterium permeation for PLD alumina coated Eurofer steel measured during 1.8 MeV electron irradiation, *J. Nucl. Mater.* 512 (2018) 118–125, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.008>.
- [18] A. van der Rest, H. Idrissi, F. Henry, A. Favache, D. Schryvers, J. Proust, J. P. Raskin, Q. Van Overmeere, T. Pardo, Mechanical behavior of ultrathin sputter deposited porous amorphous Al₂O₃films, *Acta Mater.* 125 (2017) 27–37, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.037>.
- [19] G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A.M. Monterrosa, S.A. Maloy, O. Anderoglu, B. H. Sencer, M. Hackett, Emulation of reactor irradiation damage using ion beams, *Scr. Mater.* 88 (2014) 33–36, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.003>.
- [20] L. Kurpaska, J. Jagielski, K. Nowakowska-Langier, Nanoindentation study of irradiation and temperature effects in yttria-stabilized zirconia, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 379 (2016) 112–115, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.03.030>.
- [21] M. Frelek-Kozak, L. Kurpaska, M. Lesniak, I. Jozwik, J. Jagielski, Mechanical and structural properties of ODS RAF steels submitted to low-energy ions irradiation, *Fusion Eng. Des.* 127 (2018) 54–59, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.12.006>.
- [22] M. Clozel, L. Kurpaska, I. Jóźwik, J. Jagielski, M. Turek, R. Didusko, E. Wyszowska, Nanomechanical properties of low-energy Fe-ion implanted Eurofer97 and pure Fe, *Surf. Coatings Technol.* 393 (2020), 125833, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125833>.
- [23] C. Heintze, F. Bergner, S. Akhmadaliev, E. Altstadt, Ion irradiation combined with nanoindentation as a screening test procedure for irradiation hardening, *J. Nucl. Mater.* 472 (2016) 196–205, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.023>.
- [24] C.D. Hardie, S.G. Roberts, A.J. Bushby, Understanding the effects of ion irradiation using nanoindentation techniques, *J. Nucl. Mater.* 462 (2015) 391–401, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.066>.
- [25] A. Zaborowska, L. Kurpaska, M. Clozel, E.J. Olivier, J.H. O'Connell, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, A. Azarov, I. Jóźwik, M. Frelek Kozak, R. Didusko, J.H. Neethling, J. Jagielski, Absolute radiation tolerance of amorphous alumina coatings at room temperature, *Ceram. Int.* 47 (2021) 34740–34750, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>.
- [26] Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), (n.d.). <http://www.srim.org/> (accessed September 21, 2022).
- [27] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583, <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [28] J. Jagielski, L. Thomé, P. Aubert, O. Maciejak, A. Piatkowska, M. Romaniec, S. Moll, Nanomechanical measurements of irradiated layers: Methodology, possibilities and pitfalls, *Vacuum* 83 (2009) 12–15, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.013>.
- [29] A.C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4153–4165, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [30] P. Hosemann, D. Kiener, Y. Wang, S.A. Maloy, Issues to consider using nano indentation on shallow ion beam irradiated materials, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 136–139, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.070>.
- [31] W.D. Nix, H.J. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solids* 46 (1998) 411–425, [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0).
- [32] A. Kareer, A. Prasithipayong, D. Krumwiede, D.M. Collins, P. Hosemann, S. G. Roberts, An analytical method to extract irradiation hardening from nanoindentation hardness-depth curves, *J. Nucl. Mater.* 498 (2018) 274–281, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.049>.
- [33] C.D. Hardie, S.G. Roberts, Nanoindentation of model Fe-Cr alloys with self-ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 174–179, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.003>.
- [34] C.K. Dolph, D.J. da Silva, M.J. Swenson, J.P. Wharry, Plastic zone size for nanoindentation of irradiated Fe–9%Cr ODS, *J. Nucl. Mater.* 481 (2016) 33–45, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.033>.
- [35] P. Hosemann, Small-scale mechanical testing on nuclear materials: bridging the experimental length-scale gap, *Scr. Mater.* 143 (2018) 161–168, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.04.026>.
- [36] A.A. Pelegri, X. Huang, Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 147–155, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.033>.

Załącznik 4

A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, Q. Xu, E. Wyszowska, J. O'Connell, J.H. Neethling, F. Di Fonzo, M. Frelek-Kozak, S. Papanikolaou, R. Diduszko, J. Jagielski

High-temperature behavior of amorphous alumina coatings: Insights from in-situ nanoindentation and X-ray diffraction studies

Ceram. Int. 51 (2025) 12918–12931

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.13>



High-temperature behavior of amorphous alumina coatings: Insights from *in-situ* nanoindentation and X-ray diffraction studies

A. Zaborowska^{a,*}, Ł. Kurpaska^a, M. Zieliński^a, Q. Xu^{b,**}, E. Wyszowska^a,
J. O'Connell^c, J.H. Neethling^c, F. Di Fonzo^{d,e}, M. Frelek-Kozak^a, S. Papanikolaou^a,
R. Didusko^a, J. Jagielski^f

^a National Center for Nuclear Research, NOMATEN CoE MAB+ Division, A. Soltana 7, 05-400, Otwock-Swierk, Poland

^b Institut Pyrrine, CNRS - Université de Poitiers - ENSMA, UPR 3346, Département de Physique et Mécanique des Matériaux, Bvd M. et P. Curie, SP2MI, BP 30179, 86962, Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

^c Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Physics Department, Nelson Mandela University, University Way, Summerstrand, 6031, Port Elizabeth, South Africa

^d Center for Nano Science and Technology @PoliMi, Istituto Italiano di Tecnologia, Via Giovanni Pascoli 70/3, 20133, Milano, Italy

^e X-nano S.r.l, Via Rubattino 81, 20134, Milano, Italy

^f National Center for Nuclear Research, A. Soltana 7, 05-400, Otwock-Swierk, Poland

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

In-situ high-temperature characterization
Nanoindentation
X-ray diffraction (XRD)
Alumina coatings
Molecular dynamics

ABSTRACT

Further development of nuclear power plant technology relies heavily on materials' durability under operating conditions. Estimating the materials' performance in the *operando* tests is crucial. In this paper, the mechanical behavior of thin amorphous nuclear-dedicated Al_2O_3 coatings deposited by pulsed laser deposition was investigated by nanoindentation over the temperature range of 25–650 °C. Experimental nanomechanical analysis was supported by MD simulations. The results indicate that the hardness of the amorphous coating experiences a gradual, constant decrease with temperature, while the Young modulus value remains constant in the whole temperature range. Observed phenomena confirm the increasing plasticity of the material and it is postulated to be related to the bond-switching mechanism that accelerates at high temperatures. The post-mortem transmission electron microscopy characterization confirmed that the loaded material was non-crystalline over the entire range of the indentation temperatures. The thermal stability of the structure was further studied *in-situ* up to 1050 °C by X-ray diffraction. The implemented methodology allowed us to follow the dynamic process of phase transitions occurring in the material above 650 °C. First, thermally activated crystallization was observed at 700 °C. Intermediate alumina phases were present up to 950 °C, while above this temperature, exclusively the thermodynamically stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was observed. The *in-situ* high-temperature characterization of the evolution of thin films boosts the understanding of the application limits of the coating systems at elevated temperatures. The added value is that the paper demonstrates the potential usefulness of combining high-temperature techniques to characterize the complete behavior of thin films at elevated temperatures.

1. Introduction

Developing materials for extreme applications is very challenging as it requires consideration of many factors and complex relations that can affect the system's performance. This is best exemplified by nuclear materials that must retain their full functionality in the most demanding conditions, including high temperature (HT), high levels of radiation, mechanical stresses, and corrosive environment [1–3]. Materials for

such applications are required to display appropriate characteristics, particularly in terms of resistance to environment-induced property degradation.

To ensure that the given material will retain its durability within specified tolerances throughout its service lifetime, tests simulating the influence of operating conditions on material properties are performed. Concerning specifically high-temperature applications, assessment and verification of permanence of material performance at temperatures that match its actual operating conditions are crucial. Thus, tests conducted

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: agata.zaborowska@ncbj.gov.pl (A. Zaborowska), qinqin.xu@univ-poitiers.fr (Q. Xu).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.134>

Received 4 October 2024; Received in revised form 3 January 2025; Accepted 8 January 2025

Available online 9 January 2025

0272-8842/© 2025 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Abbreviations:

HT –	high temperature
RT –	room temperature

at the temperature of interest are much more relevant and valuable than room-temperature experiments [4]. Various high-temperature methods have developed significantly over the last few decades, thus becoming a powerful tool for investigating specific materials properties under non-ambient conditions. Depending on the specific designation, high-temperature examination may involve e.g. thermal, electrical, optical, corrosion, and mechanical tests [5–8].

As for the latter, traditionally, mechanical tests are performed according to well-established procedures set out by international standards. This applies to both room and elevated temperature measurements. The issue arises when one doesn't have the adequate quantity of the material to meet sample dimension requirements imposed by the standards. This is very often the case in post-irradiation examinations or in preliminary studies in the field of nuclear materials science. For example, newly developed material grades are often manufactured on a laboratory scale, which means that the material available for testing is very limited. For the research and development of new advanced nuclear materials systems, accessibility of micro-scale mechanical characterization techniques is essential [9]. This is one of the main driving forces for developing miniature test specimens. However, the task becomes even more challenging when one needs to characterize a volume of the order of μm^3 . The key method that makes it possible is nanoindentation. Nanoindentation stands out among other available small-scale techniques for mechanical testing (e.g., micro-compression, micro-bending, or micro-tensile testing) due to the simplicity of the sample requirements, cost-effectiveness, and relative ease of use [10, 11]. But also – or perhaps even most importantly – nanoindentation allows to obtain mechanical property information from thin films and coatings, which might not be feasible using other techniques [4, 11–15].

This is the case with PLD-grown thin amorphous alumina coatings dedicated to new advanced nuclear energy systems such as Lead-Cooled Fast Reactors (LFR). PLD-grown alumina is a main candidate material for the fuel cladding that will be operated at 550 °C (600 °C in hot spots) [16]. The power of alumina is that, in contrast to available metallic materials such as chromia forming austenitic stainless steels (e.g. 316 L, 15-15 Ti) or ferritic-martensitic (F-M) steels (e.g. T91), it is corrosion resistant in the liquid lead and lead-bismuth eutectic (LBE) at a temperature above 500 °C [17–22]. A significant amount of data on the room temperature nanoindentation behavior of the material was published in the literature in the last decade. For example, the technique was utilized to characterize 1 μm thick coatings in the as-deposited state and to evaluate the influence of radiation on the material performance [22–26]. Knowledge gained so far covers the issue of the sole irradiation effect (RT experiment [23, 26]) and the combined effect of high temperature and irradiation (600 °C experiment [22, 24, 25]) on the PLD-grown coatings mechanical performance. Published data revealed that room temperature irradiation (up to 50 dpa) has virtually no impact on the nanomechanical properties of the material [23, 26]. At the same time, for the same dpa level, high-temperature irradiation significantly increases the coating hardness [25]. Accompanied structural analysis showed that observed hardness increase follows from radiation-induced crystallization of the initially amorphous alumina phase [25]. The phenomenon occurring in the material is considered to be the result of the synergetic effect of high temperature and radiation damage. Hence, the lower the irradiation temperature, the higher the dose threshold for the onset of crystallization. All these findings are extremely important, but there is a piece missing. To the best of the authors' knowledge, despite the growing interest in PLD-grown alumina, no information

about the sole effect of high temperature on the performance of amorphous PLD-grown alumina can be found in the literature.

Meanwhile, nanoindentation measurement capabilities developed significantly, enabling measurements to be carried out under non-ambient conditions [4, 10, 13, 27–29]. D. Beake, in his reviews [4, 13], presented state-of-the-art *in-situ* high-temperature nanomechanical testing of materials dedicated to extreme environments. The review shows that although certain challenges related to the technique still exist (e.g. thermal control management, limited durability of indenter material, no established testing protocol) many published studies successfully applied the methodology to measure the mechanical response of various materials at high temperatures [28, 30–33], including thin coatings [34, 35]. In our research, the technique was utilized to broaden the state-of-the-art data on PLD-grown alumina behavior with *in-situ* high-temperature information collected up to 650 °C. We confirmed that theoretical predictions of amorphous alumina nanoscale plasticity [36] extends to the microscale at room temperature [26] are correct, and brittleness of this material could be limited further at high-temperature. This confirms that amorphous alumina oxide show significant potential to be used as a light, high-strength, and damage-tolerant engineering material which could be applied in Gen. IV applications.

To gain a complete picture of material behavior at high temperatures, the mechanical investigation was supplemented with an *in-situ* structural X-ray diffraction investigation (up to 1050 °C). It is known that the transformation of the amorphous Al_2O_3 into stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ can be triggered solely by high temperature [37]. In nature, aluminum oxide (alumina, Al_2O_3) exists in several polymorphs, including stable α (corundum) and various metastable forms (e.g. γ , σ , η , ζ , κ , θ) [19]. Depending on the material processing route, the formation of different metastable structures and the various sequences of phase transformations towards the stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ may be observed [38–40]. For this reason, the presented study aimed to provide specifics on the thermal evolution of PLD-deposited Al_2O_3 . Nanoindentation results were analyzed in the context of structural output, thus further contributing to the fundamental understanding of the basis of materials' mechanical behavior.

To summarize, the only way to understand the whole picture of the in-service behavior of alumina is to investigate its properties in different conditions and study them independently. Meanwhile, no information about the sole effect of high temperature on the performance of amorphous PLD-grown alumina can be found in the literature. Such information would be helpful not only to understand better the material's behavior subjected to nuclear operating conditions but also to find out how the material would perform in potential non-radiation high-temperature applications. In this study, thin PLD-grown alumina coatings dedicated to nuclear applications were analyzed for their high-temperature properties. To the best of the authors' knowledge, the presented data represent the first reported strictly high-temperature information on amorphous alumina.

2. Material and methods

2.1. Materials preparation

5 μm thick alumina coatings were deposited at RT on 0.9 mm thick AISI 316 L stainless steel by PLD (Pulsed Laser Deposition). It was reported that PLD-grown coatings generally reproduce the roughness of the substrate [41]. Therefore, prior to the manufacturing process, steel samples were ground with SiC abrasive papers (up to 1200 grade) and finely polished with colloidal silica suspension (0.06 μm grain size). More details on the deposition process can be found in reference [41].

2.2. In-situ high-temperature nanoindentation

In this study, the nanomechanical properties of alumina were investigated *in-situ* at elevated temperatures. The measuring range was

from RT to 650 °C, in incremental steps of 100 °C. The upper-temperature range was limited by the equipment capabilities but sufficient to go beyond the foreseen operating conditions (600 °C in hot spots). The instrument utilized was the NanoTest Vantage System from Micro Materials. Our experimental methodology follows the guidelines indicated in Ref. [35]. The measurements were performed in depth-control mode. The target depth was set to 300 nm, corresponding to forces ranging from 15 to 21 mN, depending on the temperature. According to the 10 % rule [42], 300 nm indentation depth results in the plastic zone about 3 µm deep into the material. Given the 5 µm thickness of the investigated coating, the plastic stress field should remain in the coating, which means that the mechanical property data were extracted exclusively from the alumina (no substrate contribution). Hardness and Young's modulus values were determined using the method developed by Oliver and Pharr [43]. For each temperature test point, ten indentations were performed.

Since nanomechanical measurements at higher temperatures are extremely sensitive and experimental protocols are not yet well established, the test design was the subject of particular attention. The following is the list of key issues that were taken into consideration.

(a) Environment control

The instrument features a controlled atmosphere chamber, allowing operation in a protective gas atmosphere. In this work, the chamber was purged with high-purity argon gas, thus restricting the oxygen level in the test environment. An overpressure was established, and the oxygen content level was below the detection limit of the sensor, which was expected not to affect the corrosion behavior of alumina.

(b) Indenter choice

The choice of indenter material for high-temperature measurements is of vital importance. To limit tip degradation, indenter material within the temperature of interest must satisfy several criteria: hardness significantly higher than of tested material and low chemical reactivity with the sample [4,10,44]. The review studies on high-temperature nanoindentation state that diamond and cubic boron nitride (c-BN) are the most commonly used materials for high-temperature indenters. Due to the highest hardness, when possible, the use of diamond is recommended [44]. However, it is well known that diamond oxidizes in air at temperatures above 400–500 °C [4,10,35,44]. As mentioned above, in the system utilized, the sufficiently low oxygen content level could not be strictly controlled. Therefore, in this study, c-BN was chosen as a material for the Berkovich indenter. The advantage of this material is its chemical inertness. However, c-BN is not as hard and durable as diamond, which may lead to rapid tip wear at high temperatures. Consequently, the Diamond Area Function (DAF) was recalculated after the 250 °C step due to the significant number of tests conducted at RT, 150 and 250 °C, as well as the system's cooling between the 250 °C measurements and subsequent higher temperature tests. This recalibration ensured that any wear sustained during the initial tests (RT, 150 °C, and 250 °C) was accounted for, enabling the use of an updated DAF for measurements at higher temperatures. One should mention that the used indenter tip was brand new. Therefore, we assume that errors owing to the tip bluntness were minimized.

(c) Thermal drift

It has been repeatedly shown that it is crucial to minimize thermal drift to achieve high-quality, accurate high-temperature nanoindentation data. Thermal drift is a time-dependent error in displacement measurement resulting from thermal expansion occurring in the system [10]. Thermal drift consists of two components: frame drift and contact drift [10]. The former is the effect of temperature variations in the system's frame and can be simply mitigated by including a

stabilization period [4,10]. In this study, to stabilize the frame, prior to measurements, the sample was held at the desired testing temperature for a minimum of 4 h. The latter drift occurs due to the heat flow between the sample and the indenter at the contact and can be minimized by ensuring that the temperature of these components is precisely matched [4,10,12,35,44]. System configuration plays an important role in achieving an isothermal contact. In the NanoTest Vantage System from MML, the sample and the indenter are independently actively heated, which allows to reduce thermal drift during the measurements. Furthermore, in addition to the integrated control thermocouples for the indenter and sample stage, the system is equipped with an auxiliary thermocouple, which, placed directly on the sample surface, indicates true contact temperature. Another thermal drift mitigation strategy consisted in using a shroud around the sample holder. This simple procedure allows for stabilizing the temperature in a certain chamber volume, which is very important when the testing temperature exceeds 350–400 °C.

As discussed above, the temperature's true value on the sample's surface was monitored by the auxiliary thermocouple. This proved to be essential, as due to the low thermal conductivity of the coating, a significant thermal gradient in the volume of the sample was observed. However, it is not feasible to implement an analogous solution for the indenter; the thermocouple that controls its temperature is always shifted in relation to the contact area. Due to the existing thermal gradient, the exact value of the indenter tip's temperature is, therefore, unknown. To adjust the temperature of the indenter tip to the temperature of the sample, at each temperature, a series of test indentations were performed, and based on the recorded thermal drifts, the indenter set temperature was tuned until the thermal drift was minimized to the acceptable level. A schematic representation of the high-temperature nanoindentation setup is shown in Fig. 1.

Our nanoindentation methodology owes a lot to the one proposed by Rebelo De Figueiredo et al. [35]. To further minimize the temperature heat transfer at the contact, before each single measurement, a second thermal stabilization step was included – 180 s of thermalization period at the distance between the sample surface and indenter tip not exceeding 2 µm. Each single indentation cycle included: loading with the rate of 2 mN/s, 30 s of dwell period at maximum load, and unloading with the rate of 5 mN/s. The thermal drift correction data were collected from the hold period of 60 s at 10 % of the maximum load applied while the thermal drift was calculated over the final 60 % of the hold period. The goal of this was to account for the creep recovery, which is significant at highest temperature. Described methodology aligns well with ISO 14577 standard.

The highest recorded thermal drift in this study was 0.65 nm/s at 550 °C. For most indents below 350 °C, it didn't exceed 0.35 nm/s, and for all other temperatures mostly didn't exceed 0.50 nm/s. It should be noted that some measurements with a thermal drift close to zero were registered.

2.3. Post-indentation structural characterization

To link the mechanical information with potential changes in the coating structure, the indented sample was examined by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Grazing Incidence X-Ray diffraction (GIXRD) after cooling down to RT.

2.3.1. Transmission electron microscopy

Samples for TEM observations were fabricated by sectioning a thin electron transparent lamella. Lamella was cut by conventional Focused Ion Beam (FIB) technique using a FEI Helios Nanolab 650. Final thinning of the lamella was performed with 5 keV Ga ions followed by a 2 keV Ga polish. Electron transparent lamellae were analyzed in a JEOL ARM 200 F operating at 200 kV and equipped with an Oxford Xmax100 EDS detector. Probe current density was sufficiently low to avoid any obvious beam induced structural modification. The selected area electron

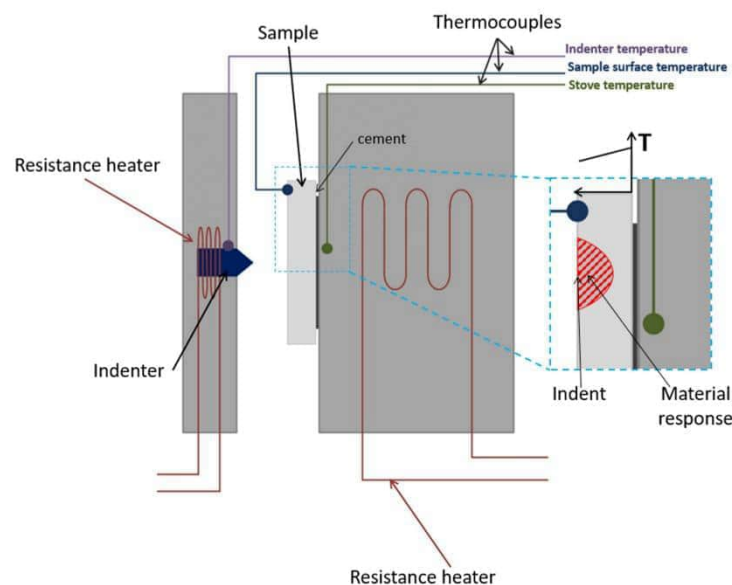


Fig. 1. Schematic representation of high-temperature nanoindentation setup.

diffraction (SAED) analysis was performed in TEM mode using parallel illumination.

2.3.2. Grazing incidence X-Ray diffraction

Diffraction patterns were acquired in the 2θ range from 10° to 145° using the parallel X-Ray beam obtained with a Göbel mirror at the Bruker D8 Advance diffractometer. The X-Ray tube had a Cu anode, 40 kV accelerator and 40 mA current ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$). The grazing incidence beam geometry was chosen to maximize the contribution of the Al_2O_3 signal in the detected diffraction pattern, thus limiting the acquired scattering of the substrate. The incidence angle ω was set to 0.7° or 1.15° . A 0.1 or 0.2 mm fixed primary slit, the 5 mm vertical primary beam mask, the 0.2° secondary equatorial Soller (a.k.a. Parrish-Hart analyzer slits), and 2.5° primary and secondary axial Soller slits were used. A LYNXEYE XE-T detector working in the high energy resolution ($\Delta E < 380 \text{ eV}$ at 8 keV, energy window optimized for $\text{CuK}\alpha$ lines) and OD modes without Ni-filter was used. The Bruker DIFFRAC. EVA program with the database of reference crystal structures ICDD PDF4+ 2022 [45] were used for qualitative phase analysis.

2.4. In-situ high-temperature X-Ray diffraction

Diffraction patterns acquisition during the *in-situ* high-temperature measurements was also performed using the parallel X-Ray beam obtained with a Göbel mirror and the grazing incidence beam geometry ($\omega = 1.25^\circ$). The diffractometer configuration was the same as described in section 2.3.2, but only the 0.2 mm primary slit and no beam mask were used.

High-temperature measurements were carried out in a HTK 1200 N chamber by Anton Paar, with resistive heating (Kanthal wire) and temperature control based on read-outs from a thermocouple sensor. The KaptonTM-graphite window is divided in 2 parts and the pillar in between them limited the covered 2θ range to 83° . The region above 96° included a large number of weak overlapping peaks not useful for the analysis. Temperature ranged from ambient to 1050°C with the following values being chosen: 25°C and 10 steps with the increment of 50°C between 600°C and 1050°C . The dwell time at each temperature

was not shorter than 18 h. An ambient air atmosphere was used. The position of the sample surface (its height and tilt) was realigned at each temperature with respect to the goniometer axis and beam direction at $0 = 0^\circ$.

2.5. High-temperature nanoindentation simulations - molecular dynamics (MD) simulations

Molecular Dynamics (MD) simulations were performed to assist the investigation of the material properties of amorphous Al_2O_3 samples under nanoindentation at elevated temperatures, using LAMMPS software [46]. All atomistic simulations were carried out using the 2/3-body Vashishta potential used to describe the cohesive energy, elastic constants, bulk modulus, and melting temperature of the corundum phase [47]. A cutoff of $6.0 \text{ \AA}$ was used as in the original study of Vashishta and collaborators [48]. Fig. 2 shows the amorphous alumina sample under nanoindentation. It was created with a cell size of $30.2 \text{ nm} \times 30.3 \text{ nm} \times 35.9 \text{ nm}$ (length $\times$ height $\times$ width). Amorphous alumina was prepared by cooling the molten phase of crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The process began with a crystalline slab containing approximately 3 300 000 atoms, which was equilibrated using an NPT ensemble at 4000 K and ambient pressure for 50 ps. The system was then cooled from the liquid state to various target temperatures at a cooling rate of 0.15 K/ps . Finally, the resulting amorphous structures were relaxed at the respective target temperatures under atmospheric pressure for an additional 10 ps to ensure structural stability. Periodic boundary conditions were applied in all directions. Several simulated melt-and-quench studies that are comparable with this work exist. For example, Momida et al. [49] simulated the initial configuration with alpha phase corundum structure, which is similar to our MD simulations, while Giacomazzi et al. [50] used the kappa phase as the initial one. To validate the choice of our interatomic potential, we calculated the Young's modulus from the elastic constants $C_{11} = 360$ and $C_{12} = 70 \text{ GPa}$ reported in Refs. [47] and compared it to the values computed in this work using by considering a small amorphous sample of $\sim 80\,000$ atoms, prepared as explained before at room temperature, with the Matsui pairwise potential [51], where $C_{11} = 355 \text{ GPa}$ and $C_{12} = 68 \text{ GPa}$. The Voigt-Reuss-Hill [52] approximation was applied to

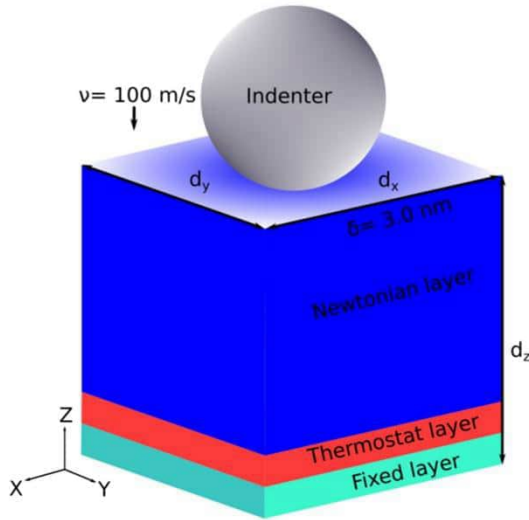


Fig. 2. Schematic of the MD simulation model for the nanocontact between a spherical indenter tip and alumina sample (cell size 30.2 nm × 30.3 nm × 35.9 nm).

compute the Young's modulus, yielding 216 GPa from the literature values and 214 GPa from our simulations, demonstrating good agreement. However, it is important to note that pairwise potentials, such as the Matsui potential, have limitations in capturing complex interactions. They neglect many-body effects, which can lead to inaccuracies when modeling systems with structural transformations that involve significant collective atomic interactions as required during high temperature nanoindentation tests, justifying the choice of a more sophisticated interatomic potential.

After the fabrication stage, the samples were divided into three sections in the z direction to set up boundary conditions along its depth, dz : 1) a frozen section with a width of approximately $0.02 \times dz$, which was used for stability of the numerical cell; 2) a thermostatic section at approximately $0.08 \times dz$ above the frozen section, which was used to dissipate the heat generated during nanoindentation; and 3) a dynamical atoms section, where the interaction with the indenter tip modifies the surface structure of the samples. In addition, a 5 nm vacuum section was included at the top of the sample as an open boundary.

The indenter tip was considered a non-atomic repulsive imaginary (RI) rigid sphere with a force potential defined as $F(t) = K(-r(t) - R)^2$, where $K = 936 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ is the force constant, and $-r(t)$ is the position of the center of the tip as a function of time, with radius $R = 7 \text{ nm}$. We applied MD simulations using an NVE statistical thermodynamic ensemble and the velocity Verlet algorithm to emulate an experimental nanoindentation test. Periodic boundary conditions were set on the x and y axes to simulate an infinite surface. At the same time, the z orientation contained a fixed bottom boundary and a free top boundary in all MD simulations. Here, $\vec{r}(t) = x_0 \hat{x} + y_0 \hat{y} + (z_0 + vt)\hat{z}$, with x_0 and y_0 as the center of the surface sample on the xy plane. The initial gap between the surface and the indenter tip, $z_0 = 0.5 \text{ nm}$, moves with a speed of $v = 100 \text{ m/s}$. The center of the indenter tip was randomly changed to 10 positions to consider statistics in our results, resulting in 150 MD simulations. Each process was performed for 125 ps with a time step of $\Delta t = 1 \text{ fs}$. The maximum indentation depth was chosen to be 3.0 nm to avoid the influence of boundary layers in the dynamical atom region.

The hardness of the indented sample was calculated as in Ref. [53] by

computing the $P - \delta$ curve with the Oliver and Pharr method [43], following the fitting curve to the unloading process curve as:

$$P = P_0 (\delta - \delta_f)^m \quad (1)$$

where P is the indentation load, δ_f is the residual depth after the whole indentation process, and P_0 and m are fitting parameters. Thus, the contact pressure is computed as:

$$P(\delta) / A_c \quad (2)$$

where P is the load as a function of the indenter displacement and $A_c(\delta) = \pi(2R - \delta)\delta$ is the contact area at load P , considering the indenter displacement, δ , and tip radius, R [54]. The effective elastic modulus is calculated by using Oliver-Pharr method [43], where the projected contact area is obtained by considering the maximum depth as $\delta_C = \delta_{\max} - \epsilon^* P_{\max} / S$ where $\epsilon = 0.75$, which refers to the parameter of spherical indenter shape. The unloading stiffness S is calculated as:

$$S = (dP / d\delta_{\delta=\delta_{\max}}) = mP_0 (\delta_{\max} - \delta_f)^{m-1} \quad (3)$$

Then, the Young modulus is E_Y is computed as:

$$(1 - \nu^2) / E_Y = 1 / E_i - (1 - \nu_i^2) / E_i \quad (4)$$

where ν and ν_i are the Poisson's ratio of sample and the indenter, respectively. E_i is the Young modulus of the indenter tip and is considered to be infinitely large. Thus the effective elastic modulus is expressed as $E_r = \sqrt{\pi / A_c(\delta_C)} S / 2\beta$ with $\beta = 1$ for spherical indenter tip. We reported the following values that were computed at the maximum indentation depth: maximum force, $P_{\max}$ in μN , the projected contact area, A_C in nm^2 , the stiffness, S in units of N/m , and Hardness in units of GPa. The Hertz model $F(\delta) = 4/3 E_r r^{1/2} \delta^{3/2}$ where E_r is a reduced Young's modulus and δ the indenter depth is used to identify the pop in event where the transition from elastic to plastic deformation occurs.

3. Results

3.1. High-temperature nanoindentation - experiment

High-temperature nanoindentation measurements were performed to study the evolution of the mechanical properties of the investigated material over LFR foreseen operating temperatures. The load-displacement behavior of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coating within the testing temperature range is presented in Fig. 3. It can be observed from the maximum load segment of the curves that creep deformation becomes increasingly prominent with temperature. This result suggests that investigated material increases its ductility with increasing temperature. The shape of the unloading curves, free of artifacts, suggests that the dwell time was adjusted correctly (the deformation generated under the indenter tip develops uniformly, no burst-like events were recorded) and accurate fitting for reduced elastic modulus calculations can be performed.

The corresponding mechanical property values are plotted as a function of temperature in Fig. 4. The initial nanohardness of the as-deposited coating is $9.6 \pm 0.4 \text{ GPa}$, which is in complete agreement with the previously reported values [23,41]. As shown in Fig. 4, the hardness of the alumina decreases with increasing temperature. At 550°C , the average hardness drops to $5.2 \pm 0.2 \text{ GPa}$, representing 54 % of the room temperature value. According to the structural analysis reported in the following sections, the material subjected to load was non-crystalline over the entire range of the indentation temperatures. Thus, we look into the high-temperature mechanical behavior of the amorphous material. Reported softening phenomenon fits well with previous literature findings for crystalline alumina [35,55–58]. In Fig. 4, the RT mechanical values for the sample after the high-temperature nanoindentation were plotted with red symbols. Compared to the initial value, the hardness of the thermally annealed sample was slightly

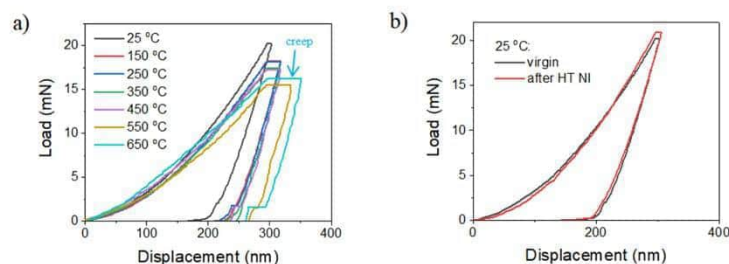


Fig. 3. Representative load-displacement curves for a-Al₂O₃ coating measurements (a) in the range of 25–650 °C and (b) at 25 °C before and after HT nanoindentation.

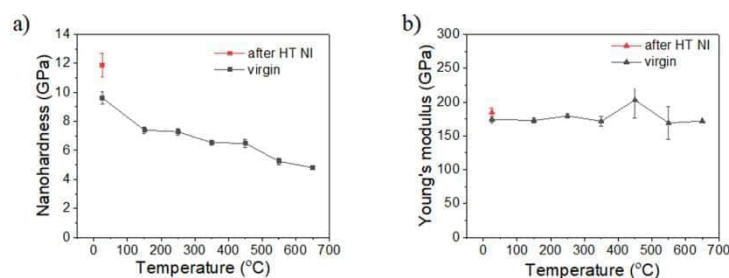


Fig. 4. Temperature dependence of the (a) nanohardness and (b) Young's modulus of a-Al₂O₃ coating.

higher (11.9 ± 0.8 GPa). A reasonable explanation was found and discussed along with the TEM results (see the next section). Interestingly, no significant effect of the temperature on the materials' Young's modulus was found. Previously reported research on Young's modulus temperature dependence of crystalline alumina [35,55–58] indicates that the material's stiffness decreases with the temperature. Thus, our study suggests that the properties of the studied amorphous material differ from those of crystalline bulk samples reported earlier in the literature.

In addition, data on elastic-plastic work was extracted from the experimental measurements. Notably, the plasticity of the material was observed to increase with rising temperature, as depicted in Fig. 5. This is best exemplified by the microhardness dissipation parameter (MDP), which is defined as the plastic work divided by the total deformation work measured during indentation [41,59,60]. MDP can be understood as a parameter that can be used to characterize the ability of the coating to dissipate energy. The results may suggest that the durability of the coating improves with the temperature.

3.2. Post-indentation structural characterization

3.2.1. Transmission electron microscopy (TEM)

The TEM technique was used to examine the microstructure of the sample after high-temperature nanoindentation. Images of a cross-section through the coating are presented in Fig. 6. The entire layer is visible in Fig. 6b with the steel substrate at the top, which is around 4.9 μm thick.

A BF TEM image of the steel-Al₂O₃ interface is presented in Fig. 6c. One can observe that crystallization in the interfacial region occurred. The crystallized alumina layer comprises columnar grains grown perpendicular to the substrate surface. The thickness of this region varied from 300 to max. 750 nm. The documented crystallization aligns with the findings of the high-temperature XRD measurements, described hereinafter, revealing that the crystallization temperature for the amorphous phase lies between 650 and 700 °C. As explained in the *Material and methods* Section, the nanoindentation system heats the sample from the bottom, causing a thermal gradient across the material cross-section. For the 650 °C indentation (temperature at the sample

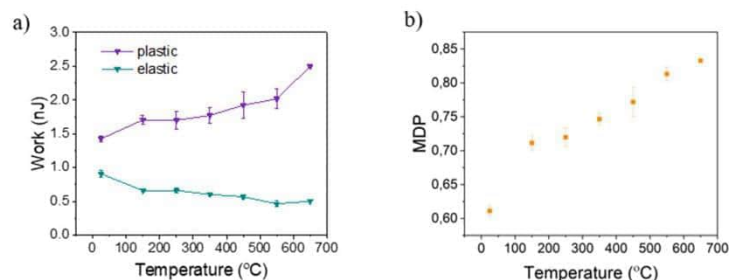


Fig. 5. Temperature dependence of the (a) work and (b) MDP of a-Al₂O₃ coating.

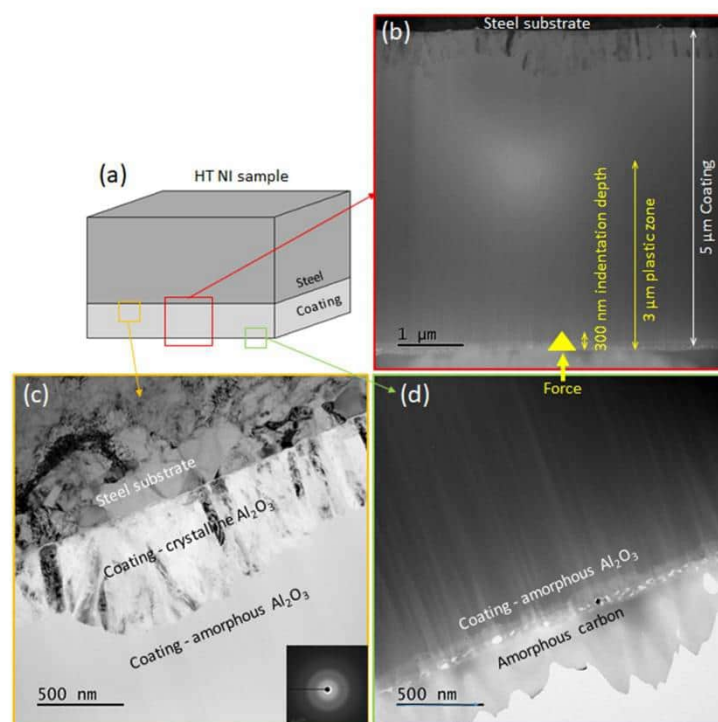


Fig. 6. Schematic representation of the (upside down) sample after HT nanoindentation (a) together with BF TEM images of cross-sections through the coating showing the entire thickness (b), steel-coating interface (c), and the top surface of the coating (d). Schematic yellow details marked on the upper-right image are for scale presentation purposes only and do not indicate the exact spot where the indent was made. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

surface), the heater temperature was set to 720 °C. Therefore, the bottom of the sample was at higher temperature in relative to the top, and the temperature in this region exceeded the crystallization point determined by XRD (details presented in the following section). This explains the localization and columnar nature of the crystalline alumina region located near the metallic substrate.

It should be noted that according to the 10 % rule, which states that the extent of the plastic zone is 10 times the indentation depth [42] – this layer has no contribution to the mechanical response registered. This is graphically demonstrated in Fig. 6b. Furthermore, it can be confidently postulated that the initiation of the crystallization process occurred at the final temperature measurement step (650 °C), thereby having no influence on all prior indentations.

Fig. 6d gives a view of the specimen surface. The lighter “curtain” stripes with a few nm in thickness running normal to the surface are artifacts from lamella thinning and may be neglected. These are the effects of local thickness variations due to modulation of the Ga beam focus during thinning. The surface region consists of two continuous crystalline layers with a total thickness of about 100 nm. The top sub-layer is very porous and consists of small crystallites identified as Al_2O_3 . The transition sublayer below, in turn, contains a reasonable amount of phosphorus (EDX measured). As crystalline alumina yields higher hardness (~25 GPa) than amorphous (~10–12 GPa) [61], we registered a slight increase in the sample hardness after being cooled down to the RT. This near-surface layer contribution could explain this effect. More details on this will be given in the next Section.

3.2.2. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD)

The results of the GIXRD measurements on the sample after HT nanoindentation are shown in Fig. 7. By varying the incidence angle, the contribution to the diffraction pattern from the very surficial layer changes according to the effective penetration depth. For ω set at 0.7° or 1.15°, 95 % of information originates from a depth of approx. 3.1 μm or 5.1 μm , respectively (assuming the Al_2O_3 density is $3.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

The FCC phase corresponds to the steel substrate. It is naturally registered with $\omega = 1.15^\circ$ and it is still visible at $\omega = 0.70^\circ$ as it is a well-crystalline phase and the total information depth even exceeds 7 μm at this incidence angle. The same case applies to $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ which was the best fit choice among known transition alumina phases judging by the positions of observable reflections. Concerning the similar decrease of peaks’ intensities originating from the steel substrate and corresponding to the $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase upon decrease of ω from 1.15° to 0.70° we conclude that the η -phase formed at the steel- Al_2O_3 coating interface. This is where the a-few-hundred-nanometre thick layer with columnar grain morphology was identified by TEM (see Fig. 6).

The diffraction pattern collected with the lower ω include also several other considerable peaks besides the ones corresponding to the steel-alumina coating interface (See Fig. 7b). TEM-EDX measurement suggests that the layer is phosphorus-rich, so one plausible explanation for this phenomenon is that, due to the temperature gradient, phosphorus migrated from the steel substrate to the surface of the ceramic coating during exposure to high temperatures. This could result in fluctuations in chemical composition, leading to local variations in thermodynamic properties that, at certain temperatures, created

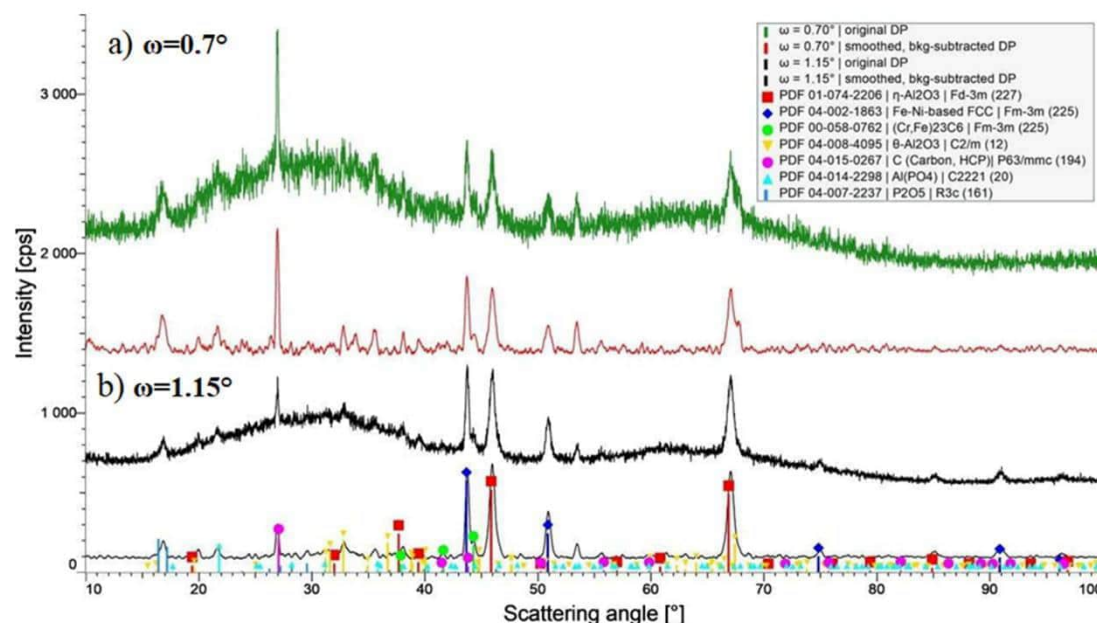


Fig. 7. Comparison of GIXD accumulated diffraction patterns raw and after smoothing and background subtraction for the incidence angle (a) $\omega = 0.7^\circ$ (green and red curves, respectively) and (b) 1.15° (black curves). Vertical lines and symbols mark diffraction lines for the identified crystalline phases. In addition to η - Al_2O_3 and steel other probable phases include: i) present in the steel substrate (Cr, Fe_{23}C_6); ii) present at the substrate-coating interface Fe_2NiO_4 ; iii) minor phase present in the Al_2O_3 coating – monoclinic β - Al_2O_3 ; iv) present at the surface – elemental carbon (C), AlPO_4 , P_2O_5 . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

favourable conditions for the crystallization of phosphorus compounds. However, as indicated in Fig. 7, there are other possible phases that can be assigned to existing peaks. Thus, despite the efforts made, a definitive identification of the crystalline layer remains elusive. It should be emphasized that since the thickness of the layer was well below 100 nm, its contribution to the global material mechanical response is expected to be minimal (see Fig. 3a – indentations were made up to 300 nm depth, while the material response is registered from 10x higher volume). Consequently, in light of its apparent lack of impact on the observed mechanical behaviour, we have deemed the precise nature of this crystalline layer as not central to the primary focus and conclusions of this study. While its presence remains an intriguing aspect of our findings, we believe that its omission from detailed discussion does not compromise the overall integrity and significance of the scientific narrative presented in this paper.

3.3. In-situ high-temperature X-Ray diffraction

The crystal structure evolution of the coating was studied *in-situ* up to 1050 °C using grazing incidence X-ray diffraction. An overview of the collected diffraction patterns (DPs) is presented in Fig. 8. In the Figure, only one diffraction pattern is presented for each temperature step. The patterns shown represent the specimen at the equilibrium state, i.e., any dynamic processes, like recrystallization, that could be observed during the first hours at a particular temperature are not visible in Fig. 8. This also means that, for a given temperature, further soaking didn't result in any phase transitions. The only exception here is 700 °C, for which two DPs are included in Fig. 8. This aims to show the onset of crystallization.

The detailed diffraction patterns evolution of the coating at 700 °C is shown in Fig. 9. On the map, the onset of the crystallization process was captured. It can be clearly seen that initially, the alumina layer consists

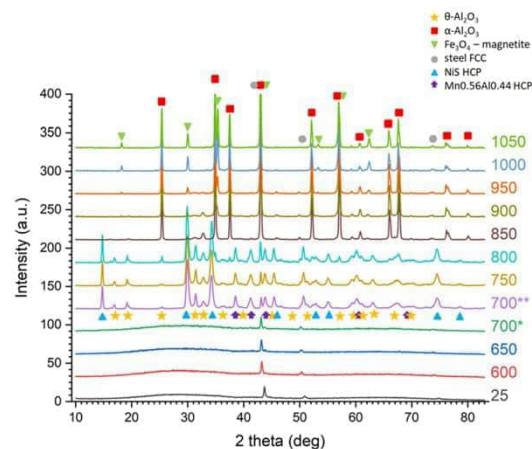


Fig. 8. The overview of the collected diffraction patterns (DPs) representing the specimen's structure at equilibrium or before (*) and after (**) a phase transition at the studied temperatures. Identified crystal phases are marked with symbols, as indicated in the legend in the upper right corner. The numbers on the right represent the temperatures of collecting subsequent DPs.

exclusively of the amorphous phase. The crystallization from the amorphous structure begins approximately after 15–17 h of dwelling at 700 °C. The crystallization process continues for 6–8 h until the crystal structure of the layer becomes stable. After that time, no

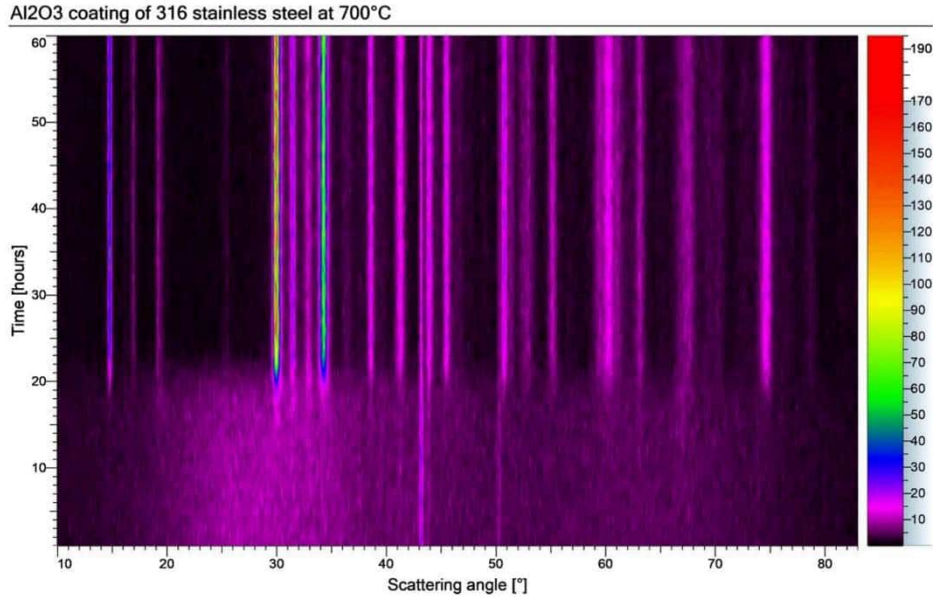


Fig. 9. The overview of the DPs acquired at 700 °C; the intensity is marked in color scale from deep purple to orange, as shown on the right. The zero of the time axis is referenced at the beginning of the acquisition of the series of the GID patterns that started 3 h after reaching 700 °C. The approximate start of the crystallization is indicated with the yellow dashed line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

recrystallization was observed during the next 35 h.

The summary of the crystal phases detected in the layer as a function of temperature is presented in Fig. 10. As shown, the alumina layer maintained its amorphous character until 650 °C (inclusive). Then, after several hours spent at 700 °C, the parasitic reflections originating from the steel substrate became dominated by a couple of new phases. The

hitherto amorphous Al_2O_3 crystallized in the low-symmetry $C2/m$ space group (no. 12) with the β angle around 104° , usually labelled as the θ phase. Additionally, the corundum polymorph started to crystallize already at 700 °C yielding initially very weak peaks that gained intensity as the temperature was increased gradually up to 1050 °C. The remaining peaks could be indexed using 2 additional, but separate,

Phase	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	Steel 316	NiS	Mn0.65Al0.44
	Monoclinic	Corundum	Oxidised substrate	Substrate	HCP	HCP
Temperature						
25 °C	-	-	-	+	-	-
600 °C	-	-	-	+	-	-
700 °C	+	weak	-	+	+	+
750 °C	+	weak	-	weak	+	+
800 °C	+	+	-	weak	+	+
850 °C	+	+	weak	weak	-	-
900 °C	+	+	weak	weak	-	-
950 °C	weak	+	+	weak	-	-
1000 °C	-	+	+	weak	-	-
1050 °C	-	+	+	weak	-	-

Fig. 10. The qualitative summary of crystal phases identification at each temperature. Symbols: “-” $\equiv$ the phase is not observed; “+” $\equiv$ the phase is observed; “weak” $\equiv$ selected diffraction peaks of weak intensity corresponding to the phase are present.

structures based on the hexagonally closed packed (HCP) unit cells (space group no. 194, $P6_3/mc$ and substantially different lattice parameters: $a_1 \approx 3.5 \text{ \AA}$ $c_1 \approx 5.4 \text{ \AA}$ and $a_2 \approx 2.7 \text{ \AA}$ $c_2 \approx 4.4 \text{ \AA}$) that did not represent other Al_2O_3 phases. The phase composition identified in the diffraction patterns remained qualitatively stable in temperatures ranging from 700 °C to 800 °C (inclusive), and only minor effects like thermal expansion and slow crystal growth could be observed. Starting from 850 °C, the corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase dominated the DPs until the specimen reached 1050 °C. Corundum was accompanied by the Fe_3O_4 magnetite diffraction peaks. The $\text{O-Al}_2\text{O}_3$ phase created first at 700 °C, could be still recognized at 850 °C and 900 °C despite its progressive transformation to corundum.

The compositions of the two HCP phases identified in the diffraction patterns at 700–800 °C remain largely unknown. These phases might originate from the steel components as the corresponding peaks disappear from the diffraction pattern exactly when Al_2O_3 transforms almost quantitatively into corundum and when metal oxides are formed. Metal sulphides, like NiS (e.g. PDF 04-003-4566 [45]), adopt a similar HCP crystal structure, namely the one with the bigger volume of the unit cell ($a_1 \approx 3.5 \text{ \AA}$ $c_1 \approx 5.4 \text{ \AA}$) out of the 2 indexed phases. Such metal sulphides are metastable and are known to form around 700 °C (1000 K), which is the case in our experiment [62]. The second HCP structure (based on $a_2 \approx 2.7 \text{ \AA}$ $c_2 \approx 4.4 \text{ \AA}$) is frequently reported for alloys containing aluminum, like $\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}$ (PDF 04-013-9962). Ni, Mn and Sulphur are all components of the 316 steel. Hence, most probably, the discussed HCP phases contain any suitable metallic elements and sulphur from the steel alloy formed at the Al_2O_3 layer-steel interface.

3.4. High-temperature nanoindentation - molecular dynamics (MD) simulations

The molecular dynamics (MD) simulations were performed to gain insight into the atomic-scale behavior of the material under varying temperature conditions. The model outputs are presented in Figs. 11 and 12.

Fig. 11 shows the mechanical response of amorphous alumina investigated at temperatures up to 650 °C. A reduced Young's modulus of amorphous alumina was calculated from the Hertz fitting curve to be about 170, 172, 171, 171, 170, 170, and 170 GPa for 25, 150, 250, 350, 450, 550, and 650 °C, respectively. Simulations performed under varying temperature conditions consistently demonstrate that Young's modulus of alumina remains constant across the temperature range studied. These results are in excellent agreement with experimental data, further supporting the accuracy and reliability of the simulations

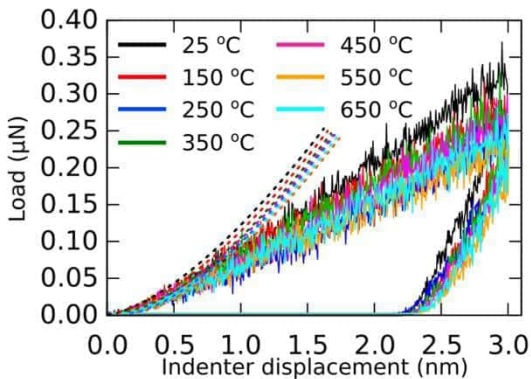


Fig. 11. The MD load vs. depth curves for amorphous alumina under nano-indentation. The Hertz model fitted for the L-D curve representing all measurement temperatures is shown using dashed curves.

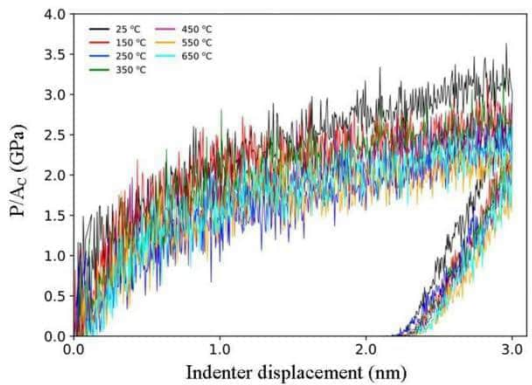


Fig. 12. Contact pressure as a function of indentation depth.

presented herein. The constant Young's modulus suggests that alumina exhibits a robust mechanical behavior, maintaining its stiffness and elastic properties even under different thermal conditions.

Fig. 12 shows the contact pressure vs. depth curves for the same sample size. All samples were deformed up to $\delta = 3 \text{ nm}$. The hardness of amorphous alumina was calculated to be about 3.17, 2.79, 2.41, 2.63, 2.54, 2.20, and 2.06 GPa for 25, 150, 250, 350, 450, 550, and 650 °C, respectively (please refer to Table 1 below). MD simulations revealed a decreasing trend in the contact pressure of alumina as the temperature increased, which aligns with prior expectations. The quantitative values obtained from the simulations do not precisely match the experimental measurements and the thermal noise cannot be filtered.

However, the results demonstrate a decreasing trend in contact pressure with increasing temperature, consistent with expectations for amorphous alumina samples. This emphasizes behavioral trends over direct quantitative comparison with experimental data, which is limited by the higher loading rates in simulations.

The goal of the MD simulations was to explore these trends rather than exact experimental replication, enabling valuable insights into the deformation behavior of alumina under varying thermal conditions.

4. Discussion

In summary, we have extensively explored the operational properties of the PLD-grown alumina coatings using *in-situ* high-temperature characterization techniques. The mechanical investigation showed that the hardness of the amorphous coating decreases with the temperature. The reported phenomenon is of vital importance, as from the mechanical point of view, the alumina coating-steel substrate system proves to be well-matched at high temperatures. To complete the picture, the mechanical results were interpreted in the light of the

Temperature (°C)	Hardness (GPa)		Effective Young's modulus (GPa)	
	Experiment	MD simulation	Experiment	MD simulation
25	9.6 ± 0.4	3.2	175 ± 5	157
150	7.4 ± 0.2	2.8	173 ± 4	154
250	7.3 ± 0.2	2.4	180 ± 3	158
350	6.5 ± 0.2	2.6	172 ± 7	158
450	6.5 ± 0.3	2.5	203 ± 27	157
550	5.2 ± 0.2	2.2	169 ± 24	156
650	4.8	2.1	172.0	157

structural analysis. Both post-mortem characterization of the HT indented sample and *in-situ* HT study on the as-deposited coating lead to the conclusion that the softening phenomenon observed in this study is related to the material's behavior in its amorphous state. These results widen our knowledge of the high-temperature behavior of aluminum oxide, as the previous research was limited to the investigation of crystalline hcp polymorphs of Al_2O_3 . The data published by M. Rebelo de Figueiredo et al. [35] show that a reduction of the hardness and reduced modulus with temperature is observed for α - and κ - Al_2O_3 coatings synthesized by chemical vapor deposition (CVD). These findings match well with the data available in the literature for the bulk single-crystal and polycrystalline sapphire [55–58,63,64]. Unexpectedly, our study revealed that Young's modulus of the amorphous alumina is constant with temperature. Typically, as temperature increases, the mechanical characteristics tend to decline due to lattice vibrations causing a decrease in bond strength. However, Young's modulus, a measure of bond strength, appears to remain constant within the temperature range being studied in the experiment. This suggests that a different mechanism is responsible for the reduction in hardness. To some extent, the registered effect of the temperature may be explained in terms of stress relaxation. It has been shown in the literature that even amorphous coatings can exhibit high levels of residual stress [65–67], which can affect their performance. It is unavoidable for residual stresses to be imparted onto the coating during deposition, while deposition temperature can significantly impact their magnitude in amorphous coatings. As the investigated coating was grown at room temperature, the level of compression stresses in the as-deposited state is expected to be relatively high. Nevertheless, since the MD simulation (that assumes that the material is unstressed) indicates a consistent trend, the softening cannot be explained only in terms of stress relaxation. The observed decrease in hardness with increasing temperature poses an intriguing phenomenon requiring further investigation to fully comprehend its underlying physical mechanisms. Despite the comprehensive analysis conducted in this study, the exact reason for this temperature-dependent decrease in hardness remains elusive. Based on the literature review, we propose that the observed softening phenomenon can be explained in terms of thermal activation that allows sufficient bond-switching and, thus, plasticity, which is supported by the study by Erkkä J. Frankberg et al. [36]. Recently, the same team proved that plasticity does not occur only in the nanoscale but transcends to the microscale (proved by micro-pillar compression which deformed without fracture at up to 50 % strain via a combined mechanism of viscous creep and shear band slip propagation) [36]. Conducted atomistic simulations confirm that the bond switch-driven nucleation of localized plastic strain events remains highly active in amorphous alumina. This effect has been observed at different strain rates. Frankberg et al. [68] suggested that the nucleation occurs at a fast enough rate to play an important role in preventing the catastrophic propagation of the dominant shear band slip, which is a known fracture mechanism in brittle metallic glasses [69,70]. Our data supports this study and suggest that this mechanism is accelerated at high temperature, further proving that amorphous materials can have a ductile response. Regardless, the main conclusion drawn from the high-temperature mechanical investigation suggests that the coating may exhibit enhanced performance under operating conditions, indicating potential improvements compared to room-temperature conditions.

The experimental mechanical research has been complemented and supported by the simulations. Table 1 below compares nanoindentation results, specifically hardness, and effective Young's modulus, obtained from simulations by Eq. (4) and experimental measurements. The data enables a direct assessment of the agreement between simulated and experimental values, providing insights into the accuracy and reliability of the data obtained by two independent routes. The absolute values of Young's modulus were the same (no more than 10 % difference), indicating that the simulations accurately predicted the material's stiffness at different temperatures. Moreover, effective Young's modulus with

temperature trend exhibited consistency between the experimental and simulated data. These findings highlight the reliability of the simulation model in accurately predicting the temperature-dependent behavior of the material's stiffness and indicate that the experimental methodology was correctly selected. On the other hand, when examining hardness, there were disparities between the absolute values obtained from simulations and experimental measurements. This observation implies that the model is unsuitable for accurately predicting the absolute hardness values at different temperatures. However, despite the discrepancy in absolute values, the trend of hardness with temperature remained consistent between simulations and experiments. It is widely acknowledged and frequently observed that simulations do not yield absolute values that match experimental data in various scientific studies [71, 72].

In conclusion, this comprehensive analysis of nanoindentation results highlights the agreement between experimental and simulated values for Young's modulus in terms of both absolute values and temperature-dependent trends. Although there were variations in the absolute hardness values between simulations and experiments, the consistent trend observed for hardness provides confidence in the simulation's ability to capture the relative changes with temperature. These findings emphasize the importance of considering experimental and simulated data in comprehensive studies of material behavior.

In addition to experimental and computational mechanical research, high-temperature structural tests were conducted further to investigate the material's response under elevated temperature conditions. The findings of the structural study show that the amorphous-crystal transition temperature for the PLD-grown amorphous alumina lies between 650 and 700 °C, which is above the foreseen operating conditions in LFR technology. Nevertheless, the radiation-induced crystallization of the initially amorphous alumina results from the synergetic effect of high temperature and radiation damage [73]. Hence, the higher the irradiation level, the lower the temperature threshold for the onset of crystallization. The unique properties of PLD-grown alumina coating, which make it an extremely attractive material for the nuclear industry, largely follow from its amorphous structure. The characteristic brittleness does not limit its usefulness as in the case of bulk sapphire [36]. Even a minimal risk of breaking off the coating and eventually exposing the unprotected substrate or blocking the coolant channels is unacceptable in nuclear reactors. Previous results demonstrate that PLD-grown Al_2O_3 coatings can retain structural integrity and adhesion upon irradiation-induced crystallization [22], so there is no clear evidence that coating crystallization could inevitably lead to the system's brittle failure. In addition to that, our study shows that amorphous alumina oxide increases its plasticity with temperature.

Nevertheless, the control of phase transformations seems to be critical to guarantee the maximum stability of the system's performance. This is due to the fact that occurring continuous evolution of a material properties makes the prediction of its behavior at a given moment very challenging. The issue becomes particularly acute when the changes may result in material degradation that could pose a risk to the system's reliability and safety. An effective solution that could notably tackle the issue of performance instability consists of doping, i.e., injecting the predefined element into the material structure. Much work has been carried out on the potential stabilization effect [74–77]. It has been shown that crystallization onset can be successfully suppressed in this way. The strategy is considered a prospective direction in the area – the design and optimization of amorphous element-stabilized alumina coating fabrication will be a challenge for the following years.

5. Summary

This paper reports for the first time an *in situ* high-temperature study of thin amorphous alumina coatings grown by PLD for nuclear applications. Implementing HT GIXRD allowed us to monitor the temporal evolution of phase transitions in the material at temperatures exceeding

650 °C. It has been shown that a thermally activated amorphous-crystalline transition occurs at 700 °C. Furthermore, we observed the intermediate alumina θ -Al₂O₃ phase up to 950 °C, with the exclusively thermodynamically stable α -Al₂O₃ becoming the dominant phase at higher temperatures. The paper highlights the importance of phase transformation control in amorphous alumina, as it is critical to the performance of the system and a crucial point for understanding the damage behavior of such coatings. HT Nanoindentation measurements enabled analysis of the stability of the system's mechanical performance up to 650 °C. It has been demonstrated that as the temperature increases, the amorphous alumina experiences a constant gradual decrease in hardness and an increase in plasticity. The experimental findings correlate well with the output of MD models. This constancy suggests that the primary bonds in the material retain their strength even at elevated temperatures. In contrast, the observed decrease in hardness with temperature reflects an increase in plasticity, which is governed by bond-switching mechanisms rather than bond strength. Recent studies (Erikka J. Frankberg et al. [36,68]) have shown that plastic deformation may occur in amorphous materials like alumina through bond switching - where atoms retain their local coordination environment but shift their bonding neighbors. This process allows deformation without significant density changes, accommodating both shear and tensile stresses. The breaking and reforming of bonds during this mechanism accelerate at higher temperatures, explaining the increased plasticity that is observed in our study. Since Young's modulus is tied to the stiffness of individual bonds, it remains constant because the overall bond strength is unaffected by the switching mechanism. This consistency supports the reliability of our findings. The phenomenon that has been reported is crucial since it indicates that the alumina coating-steel substrate system is mechanically well-suited for use at high temperatures. Our study shows that high-temperature tests can help understand material behavior in high-temperature applications and design coating systems for enhanced performance. We believe that our research will serve as a base for future studies on enhanced high-temperature performance element-stabilized alumina.

CRedit authorship contribution statement

A. Zaborowska: Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization. **Ł. Kurpaska:** Writing – review & editing, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization. **M. Zieliński:** Writing – review & editing, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Data curation. **Q. Xu:** Writing – review & editing, Software, Investigation. **E. Wyszowska:** Investigation. **J. O'Connell:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **J. H. Neethling:** Supervision. **F. Di Fonzo:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Methodology, Conceptualization. **M. Frelek-Kozak:** Investigation. **S. Papanikolaou:** Supervision. **R. Didusko:** Investigation. **J. Jagielski:** Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The research leading to these results was carried out in the frame of the EERA Joint Programme on Nuclear Materials and is partly funded by the European Commission Horizon 2020 Framework Programme under grant agreement No. 755269 (GEMMA project) and grant agreement No. 101061241 (INNUMAT). We acknowledge support from the European Union Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement no. 857470 and from the European Regional Development

Fund via the Foundation for Polish Science International Research Agenda PLUS program grant No. MAB PLUS/2018/8. Also, financial support from the National Center for Research and Development through a research grant, "Studies of the role of interfaces in multi-layered, coated and composite structures" PL-RPA2/01/INLAS/2019, is gratefully acknowledged. Financial support from the Ministry of Science and Higher Education was granted under agreement no. 3906/H2020-EURATOM/2018/2 is gratefully acknowledged. Gratitude is extended to Javier Dominguez for his support and valuable consultations.

References

- [1] G.S. Was, D. Petti, S. Ukai, S. Zinkle, Materials for future nuclear energy systems, *J. Nucl. Mater.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151837>.
- [2] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Mater.* 61 (2013) 735–758, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [3] S.J. Zinkle, J.T. Busby, Structural materials for fission & fusion energy, *Mater. 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).
- [4] B.D. Beake, A.J. Harris, Nanomechanics to 1000 °C for high temperature mechanical properties of bulk materials and hard coatings, *Vacuum* 159 (2019) 17–28, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.011>.
- [5] F. Hofmann, D.R. Mason, J.K. Eliason, A.A. Maznev, K.A. Nelson, S.L. Dudarev, Non-contact measurement of thermal diffusivity in ion implanted nuclear materials, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–7, <https://doi.org/10.1038/srep16042>.
- [6] M.N. Gussev, T.S. Byun, Y. Yamamoto, S.A. Maloy, K.A. Terrani, In-situ tube burst testing and high-temperature deformation behavior of candidate materials for accident tolerant fuel cladding, *J. Nucl. Mater.* 466 (2015) 417–425, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.030>.
- [7] G. Guimbretière, A. Canizarès, N. Raimboux, J. Joseph, P. Desgardin, L. Desgranges, C. Jegou, P. Simon, High temperature Raman study of UO₂: a possible tool for in situ estimation of irradiation induced heating, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 418–420, <https://doi.org/10.1002/jrs.4661>.
- [8] G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 85–95, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00211-1).
- [9] P. Hosemann, Small scale mechanical testing on nuclear materials: bridging the experimental length scale gap, *Scripta Mater.* 143 (2018) 161–168, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.04.026>.
- [10] J.M. Wheeler, D.E.J. Armstrong, W. Hein, R. Schwaiger, High temperature nanoindentation: the state of the art and future challenges, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 19 (2015) 354–366, <https://doi.org/10.1016/j.cossus.2015.02.002>.
- [11] S. Pathak, S.R. Kalidindi, Spherical nanoindentation stress-strain curves, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 91 (2015) 1–36, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.02.001>.
- [12] S. Schmauder, C.S.D. Chen, K.K. Chawla, N. Chawla, W. Chen, Y. Kagawa, Handbook of mechanics of materials, <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6884-3>, 2019.
- [13] B.D. Beake, Elevated temperature nanomechanics of coatings for high-temperature applications: a review, *Emergent Mater* 1 (2021) 3, <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00255-w>.
- [14] M. Frelek-Kozak, Kurpaska, K. Mulewska, M. Zieliński, R. Didusko, A. Kosińska, D. Kalita, W. Chromiński, M. Turek, K. Kaszyca, A. Zaborowska, J. Jagielski, Mechanical behavior of ion-irradiated ODS RAF steels strengthened with different types of refractory oxides, *Appl. Surf. Sci.* 610 (2023) 155465, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155465>.
- [15] L. Kurpaska, F.J. Dominguez-Gutierrez, Y. Zhang, K. Mulewska, H. Bei, W. J. Weber, A. Kosińska, W. Chromiński, I. Jozwik, R. Alvarez-Donado, S. Papanikolaou, J. Jagielski, M. Alava, Effects of Fe atoms on hardening of a nickel matrix: nanoindentation experiments and atom-scale numerical modeling, *Mater. Des.* 217 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110639>.
- [16] A. Alemberti, M. Caramello, M. Frignani, G. Grasso, F. Merli, G. Morresi, M. Tarantino, ALFRED reactor coolant system design, *Nucl. Eng. Des.* 370 (2020) 110884, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2020.110884>.
- [17] J. Lim, H.O. Nam, I.S. Hwang, J.H. Kim, A study of early corrosion behaviors of FeCrAl alloys in liquid lead-bismuth eutectic environments, *J. Nucl. Mater.* 407 (2010) 205–210, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.018>.
- [18] J. Ejenstam, P. Szakalos, Long term corrosion resistance of alumina forming austenitic stainless steels in liquid lead, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 164–170, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.011>.
- [19] A. Weisenburger, A. Heinzel, G. Müller, H. Muscher, A. Rousanov, T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 274–281, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.026>.
- [20] I. Priori, J.B. Vogt, Mechanical behavior in liquid lead of Al₂O₃ coated 15-15Ti steel and an Alumina-Forming Austenitic steel designed to mitigate their corrosion, *Eng. Fail. Anal.* 139 (2022) 106443, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106443>.
- [21] J.B. Vogt, I.P. Serre, A review of the surface modifications for corrosion mitigation of steels in lead and LBE, *Coatings* 11 (2021) 1–15, <https://doi.org/10.3390/coatings11010053>.
- [22] F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadiccio, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Uttli, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Cieseraciu, Y. Serruys, P. Trocellier,

- L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, *Corrosion Sci.* 124 (2017) 80–92, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.011>.
- [23] A. Zaborowska, L. Kurpaska, E. Wyszowska, M. Ciozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Jóźwik, A. Kosińska, J. Jagielski, Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD, *Surf. Coating. Technol.* 386 (2020) 125491, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125491>.
- [24] F. García Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Leprêtre, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartier, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: influence of the irradiation spectrum, *Acta Mater.* 143 (2018) 156–165, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.011>.
- [25] F. García Ferré, A. Mairov, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, C. Baunier, O. Kaftsov, R. Brescia, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, L. Beck, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Radiation endurance in Al₂O₃ nanoceramics, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1038/srep33478>.
- [26] A. Zaborowska, L. Kurpaska, M. Ciozel, 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, *Ceram. Int.* 47 (2021) 34740–34750, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.013>.
- [27] A. Bamouli, P. Hosemann, J. Molina Aldareguia, J.M. Wheeler, In situ small scale mechanical testing under extreme environments, *MRS Bull.* 44 (2019) 471–477, <https://doi.org/10.1557/nrs.2019.126>.
- [28] A.J. Harris, B.D. Beake, D.E.J. Armstrong, M.I. Davies, Development of high temperature nanoindentation methodology and its application in the nanoindentation of polycrystalline tungsten in vacuum to 950 °C, *Exp. Mech.* 57 (2017) 1115–1126, <https://doi.org/10.1007/s11340-016-0209-3>.
- [29] B. Beake, A.J. Harris, Extreme nanomechanics to 1000 °C for high temperature mechanical properties of bulk materials and hard coatings, *Vacuum* 159 (2018) 1–27, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.011>.
- [30] A. Prasthipayong, S.J. Vachhani, S.J. Turney, A.M. Minor, P. Hosemann, Indentation size effect in unirradiated and ion-irradiated 800H steel at high temperatures, *Acta Mater.* 144 (2018) 896–904, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.001>.
- [31] H. Vo, A. Reichardt, C. Howard, M.D. Abad, D. Kaoumi, P. Chou, P. Hosemann, Small-scale mechanical testing on proton beam-irradiated 304 SS from room temperature to reactor operation temperature, *JOM* 67 (2015) 2959–2964, <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1596-0>, 2015 6712.
- [32] Z. Huang, M.D. Abad, J.K. Ramsey, M.R. de Figueiredo, D. Kaoumi, N. Li, M. Asta, N. Gronbeck-Jensen, P. Hosemann, A high temperature mechanical study on PH 13-8 Mo maraging steel, *Mater. Sci. Eng. A* 651 (2016) 574–582, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.077>.
- [33] A. Dmowski, M. Rebelo de Figueiredo, H. Vo, A. Xia, S.J. Vachhani, S. Kolozsvári, P. Hosemann, R. Franz, Correlating high temperature mechanical and tribological properties of CrAlN and CrAlSiN hard coatings, *Surf. Coating. Technol.* 372 (2019) 361–368, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.044>.
- [34] R.C.M.S. Al-haik, Mechanical properties of amorphous silicon carbonitride thin films at elevated temperatures, 1553–1564, <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8715-0>, 2015.
- [35] M. Rebelo De Figueiredo, M.D. Abad, A.J. Harris, C. Czettl, C. Mitterer, P. Hosemann, Nanoindentation of chemical-vapor deposited Al₂O₃ hard coatings at elevated temperatures, *Thin Solid Films* 578 (2015) 20–24, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.069>.
- [36] E.J. Frankberg, J. Kalikka, F.G. Ferré, L. Joly-Pottuz, T. Salminen, J. Hintikka, M. Hokka, S. Koneti, T. Douillard, B. Le Saint, P. Kreml, M.J. Cordill, T. Epicier, D. Stauffer, M. Vanazzi, L. Roiban, J. Akola, F. Di Fonzo, E. Levänen, K. Masenelli-Varlot, Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate, *Science* 366 (2019) 864–869, <https://doi.org/10.1126/science.aav1254>.
- [37] P. Eldund, M. Sridharan, G. Singh, J. Böttiger, Thermal stability and phase transformations of γ -amorphous Al₂O₃ thin films, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 907–911, <https://doi.org/10.1002/ppap.200932301>.
- [38] I. Levin, D. Brandon, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2010) 1995–2012, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>.
- [39] D.A. Yatsenko, V.P. Pakharukova, S.V. Tsybulya, Low temperature transitional aluminas: structure specifics and related x-ray diffraction features, *Crystals* (2021) 11, <https://doi.org/10.3390/cryst11060690>.
- [40] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, C. Mitterer, Thermal stability of sputtered Al₂O₃ coatings, *Surf. Coating. Technol.* (2010), <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.002>.
- [41] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M. G. Beghi, F. Di Fonzo, The mechanical properties of a nanocrystalline Al₂O₃/a-Al₂O₃ composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy, *Acta Mater.* 61 (2013) 2662–2670, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.050>.
- [42] A.C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surf. Coating. Technol.* 200 (2006) 4153–4165, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [43] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583, <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [44] J.M. Wheeler, J. Michler, Invited article: indenter materials for high temperature nanoindentation, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013), <https://doi.org/10.1063/1.4824710>.
- [45] S. Gates Rector, T. Blanton, The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database, *Powder Diffr.* 34 (2019) 352–360, <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>.
- [46] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19, <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [47] Q. Xu, N. Salles, J. Chevalier, J. Amodeo, Atomistic simulation and interatomic potential comparison in α -Al₂O₃: lattice, surface and extended defects properties, *Model. Simulat. Mater. Sci. Eng.* 30 (2022), <https://doi.org/10.1088/1361-651X/ac4d76>.
- [48] P. Vashishta, R.K. Kalia, A. Nakano, J.P. Rino, Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina, *J. Appl. Phys.* 103 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.2901171>.
- [49] H. Momida, T. Hanada, Y. Takagi, T. Yamamoto, T. Uda, T. Ohno, Theoretical study on dielectric response of amorphous alumina, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 73 (2006) 4–6, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054108>.
- [50] I. Giacomazzi, N.S. Shcheblanov, M.E. Povarnitsyn, Y. Li, A. Mavrić, B. Zupančič, J. Grdadolnik, A. Pasquarello, Infrared spectra in amorphous alumina: a combined ab initio and experimental study, *Phys. Rev. Mater.* 7 (2023) 1–14, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.045604>.
- [51] M. Matsui, Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, *Phys. Chem. Miner.* 23 (1996) 345–353, <https://doi.org/10.1007/BF00199500>.
- [52] D.H. Chung, W.R. Buessen, The voigt reuss hll (vrh) approximation and the elastic moduli of polycrystalline zno, tio2 (rutile), and α -al₂o₃, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 2777–2782, <https://doi.org/10.1063/1.1656672>.
- [53] F.J. Domínguez Gutiérrez, S. Papanikolaou, A. Esfandiarpour, P. Sobkowicz, M. Alava, Nanoindentation of single crystalline Mo: atomistic defect nucleation and thermomechanical stability, *Mater. Sci. Eng. A* 826 (2021) 141912, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141912>.
- [54] Q. Xu, A. Zaborowska, K. Mulewska, W. Huo, K. Karimi, F.J. Domínguez-Gutiérrez, L. Kurpaska, M.J. Alava, S. Papanikolaou, Atomistic insights into nanoindentation-induced deformation of α -Al₂O₃ single crystals, *Vacuum* 219 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112733>.
- [55] C.P. Alpert, H.M. Chan, S.J. Bennison, B. Lawn, Temperature dependence of hardness of alumina-based ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988), <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06394.x>, C-371 C-373.
- [56] E. Sánchez-González, J.J. Meléndez-Martínez, A. Pajares, P. Miranda, F. Guiberteau, B.R. Lawn, Application of hertzian tests to measure stress-strain characteristics of ceramics at elevated temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 149–153, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01339.x>.
- [57] W. Kollenberg, Plastic deformation of Al₂O₃ single crystals by indentation at temperatures up to 750 °C, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 3321–3325, <https://doi.org/10.1007/BF00551312>.
- [58] R.G. Munro, Evaluated Material Properties for a Sintered -Alumina, vol. 28, 1997, pp. 1919–1928.
- [59] G.S. Fox-rabinovich, B.D. Beake, J.L. Endrino, S.C. Veldhuis, R. Parkinson, Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN, *Coatings* 200 (2006) 5738–5742, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.132>.
- [60] G.S. Fox-Rabinovich, S.C. Veldhuis, V.N. Svcortsov, L.S. Shuster, G.K. Dosbaeva, M. S. Miganov, Elastic and plastic work of indentation as a characteristic of wear behavior for cutting tools with nitride PVD coatings, *Thin Solid Films* 469–470 (2004) 505–512, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.038>.
- [61] A. van der Rest, H. Idrissi, F. Henry, A. Favache, D. Schryvers, J. Proost, J. P. Raskin, Q. Van Overmeere, T. Pardoen, Mechanical behavior of ultrathin sputter deposited porous amorphous Al₂O₃ films, *Acta Mater.* 125 (2017) 27–37, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.037>.
- [62] S.N. Black, D.A. Jefferson, P. Henderson, An electron optical study of nickel monosulfide, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 76–86, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90229-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90229-9).
- [63] J.B. Wachtman, W.E. Tefft, D.G. Lam, C.S. Apstein, Dependence of Young's modulus for several oxides, *Phys. Rev.* 122 (1961) 1754–1759.
- [64] N. Soga, O.L. Anderson, High-Temperature Elastic Properties of Polycrystalline MgO and Al₂O₃, (n.d.) 4.
- [65] S. Zhang, H. Xie, X. Zeng, P. Hing, Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an X-ray diffraction method, *Surf. Coating. Technol.* 122 (1999) 219–224, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00298-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00298-4).
- [66] B.K. Gupta, B. Bhushan, Micromechanical properties of amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques, *Thin Solid Films* 270 (1995) 391–398, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06699-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06699-3).
- [67] M. Bai, K. Kato, N. Umebara, Y. Miyake, Nanoindentation and FEM study of the effect of internal stress on micro/nano mechanical property of thin C_{Nx} films, *Thin Solid Films* 377–378 (2000) 138–147, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01314-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01314-6).
- [68] E.J. Frankberg, A. Lambai, J. Zhang, J. Kalikka, S. Khakalo, B. Paladino, M. Cahrioli, N.G. Mathews, T. Salminen, M. Hokka, J. Akola, A. Kuronen, E. Levänen, F. Di Fonzo, G. Mohanty, Exceptional microscale plasticity in amorphous AluminumOxide at room temperature, *Adv. Mater.* 35 (2023), <https://doi.org/10.1002/adma.202303142>.
- [69] Z.F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz, Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr₅₉Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₃ bulk metallic glass, *Acta Mater.* 51 (2003) 1167–1179, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00521-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00521-9).
- [70] R. Narasimhan, P. Tandiya, I. Singh, R.L. Narayan, U. Ramanurthy, Fracture in metallic glasses: mechanics and mechanisms, *Int. J. Fract.* 191 (2015) 53–75, <https://doi.org/10.1007/s10704-015-9995-3>.

- [71] J. Pokluda, M. Černý, P. Šandera, M. Šob, Calculations of theoretical strength: state of the art and history, *J. Comput. Mater. Des.* 11 (2004) 1–28, <https://doi.org/10.1007/s10820-004-4567-2>.
- [72] J. Amodeo, L. Pizzagalli, Modeling the mechanical properties of nanoparticles: a review, *Comptes Rendus Phys* 22 (2021) 35–66, <https://doi.org/10.5802/CRPHYS.70>.
- [73] D. Loiacono, M. Vanazzi, B. Paladino, W.-Y. Chen, M. Gabrioli, M. Li, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, In situ kinetic study of irradiation induced crystallization in amorphous Al₂O₃, *J. Nucl. Mater.* 588 (2023) 154805, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154805>.
- [74] A. Mavrić, M. Valant, C. Cui, Z.M. Wang, Advanced applications of amorphous alumina: from nano to bulk, *J. Non-Cryst. Solids* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119493>.
- [75] H. Bolvardi, M. To Baben, F. Nahif, D. Music, V. Schmabel, K.P. Shaha, S. Mráz, J. Bednarcik, J. Michalikova, J.M. Schneider, Effect of Si additions on thermal stability and the phase transition sequence of sputtered amorphous alumina thin films, *J. Appl. Phys.* 117 (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4905296>.
- [76] D.D. Ragan, T. Mates, D.R. Clarke, Effect of yttrium and erbium ions on epitaxial phase transformations in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 541–545, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03338.x>.
- [77] W. Gu, M. Shen, X. Chang, Y. Wang, J. Wang, Gelification process to prepare phosphate modified alumina: study on structure and surface properties, *J. Alloys Compd.* 441 (2007) 311–316, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.102>.