

Marek Novák, Pavol Noga, Matej Kubiš

Vyhodnotenie radiačného poškodenia ocele Eurofer97 a jej ODS varianty pomocou pozitronovej anihilačnej spektroskopie

Tento článok sa zaoberá vyhodnotením radiačného poškodenia oceli Eurofer97 a jej ODS varianty, simulovaného v tenkej podpovrchovej vrstve pomocou implantácie héliových iónov. Na vyhodnotenie radiačného poškodenia sme použili pozitronovú anihilačnú spektroskopiu, konkrétne metódu pozitronovej časovej spektroskopie. Vykonané analýzy preukázali výskyt héliových bublín v ožiarenej vrstve vzorky ODS varianty. Zlepšeniu odolnosti ODS varianty oceli Eurofer97 voči radiačnému objemovému rastu za prítomnosti hélia nastalo iba vo fáze inkubácie héliových bublín, ich následný rast nebol ovplyvnený dispergovanými časticami oxidu ytritého.

Kľúčové slová: Iónová implantácia, pozitronová anihilačná spektroskopia, oxidmi disperzne spevnené ocele, Eurofer97d

This paper deals with the evaluation of radiation damage of Eurofer97 steel and its ODS variant, simulated in a thin subsurface layer using helium ion implantation. Positron annihilation spectroscopy, specifically the positron lifetime spectroscopy method, was used to evaluate the radiation damage. The analyses performed showed the presence of helium bubbles in the irradiated layer of the ODS variant sample. The improvement of the resistance of the ODS variant of Eurofer97 steel to void swelling in the presence of helium occurred only in the incubation phase of the helium bubbles, their subsequent growth was not affected by the dispersed yttria oxide particles. **(Radiation damage evaluation of Eurofer97 alloy and its ODS variant using positron annihilation spectroscopy)**

Keywords: Ion implantation, positron annihilation spectroscopy, oxide dispersion strengthened steel, Eurofer97

I. ÚVOD

Súčasná situácia vo vývoji a prevádzkovaní jadrových zariadení si vyžaduje dôkladné pochopenie účinkov radiačného prostredia na materiály a ich mikroštruktúru. Hlavným problémom pri štúdiu radiačných vplyvov je získavanie vzoriek. Ožarovanie materiálu je veľmi zdĺhavý proces, pri ktorom u konvenčných reaktorov môže trvať dosiahnutie substancnej dávky aj niekoľko desiatok rokov. Alternatívou ku vzorkám priamo z prevádzky je výroba nových vzoriek pomocou simulácie radiačného poškodenia vysokofluenčnou iónovou implantáciou. Táto metóda je o niekoľko rádov rýchlejšia, avšak je možné nasimulovať iba tenkú podpovrchovú vrstvu. Iónovou implantáciou taktiež nepríde ku aktivácii vzoriek a je možné s nimi hneď manipulovať bez nutnosti použitia ochranných prvkov. Postupným zoskupovaním hélia v radiačne indukovaných defektoch kryštálovej mriežky materiálov dochádza ku vzniku takzvaných héliových bublín, ktoré spôsobujú degradáciu funkčných a konštrukčných materiálov. Charakterizácia radiačného poškodenia v celom objeme je na implantovaných vzorkách obtiažna a vzhľadom na vzácnosť a cenu vzoriek je vhodná analýza pomocou nedeštruktívnych testovacích metód.

II. POZITRÓNOVÁ ANIHILAČNÁ SPEKTROSKOPIA

V oblasti charakterizácie radiačného poškodenia je pozitronová anihilačná spektroskopie uznávanou metódou nedeštruktívneho testovania materiálu. Metóda umožňuje skúmanie defektov kryštálickej mriežky na atomárnej úrovni, mimo rozlišovacej schopnosti transmisnej elektrónovej mikroskopie. Skúmaný materiál

je ožiarený pozitronmi so zdroja, ktorý sa rozpadá β^+ rozpadom. Pozitronový zdroj zároveň spolu s pozitronom vyžiari γ -žiarenie, ktoré sa využíva ako počiatočný signál pri meraní doby života pozitronu. Vyžiarený pozitron, ktorý sa po vniknutí do pevnej látky stáva termalizovaný, je vo väčšine prípadov anihilovaný za emisie dvoch γ -kvánt. Časový úsek medzi počiatočným signálom a emisiou γ -kvanta pri anihilácii pozitronu nazývame čas života pozitronu a podľa jeho dĺžky je možná charakterizácia mikroštruktúry materiálu metódou pozitronovej časovej spektroskopie. [1]

POZITRÓNOVÁ ČASOVÁ SPEKTROSKOPIA

U pozitronovej časovej spektroskopie (PALS) sa meria čas života pozitronov, teda čas medzi vyžiareným 1,274 MeV γ -žiarením z jadra pozitronového zdroja ^{22}Na ihneď po emitovaní pozitronu a 0.511 MeV γ -žiarením vyžiareným pri jeho anihilácii. Defekty kryštálickej mriežky majú špecifické časové dĺžky zachytenia pozitronu pre rôzne materiály a pomocou časového merania je ich možné identifikovať. Metóda je vysoko citlivá na prázdne miesta kryštálickej mriežky, na defekty typu vakancie, dislokácie a hranice zrn. PALS umožňuje identifikovať jednotlivé typy defektov a ich koncentráciu a porovnávať experimentálne získané hodnoty s teoretickými modelmi [2].

Pre účely skúmania materiálov pomocou pozitronovej časovej spektroskopie hľadáme dva druhy defektov kryštálovej mriežky. U vzoriek bez radiačného poškodenia sú to dislokácie a zhluky vakancií, u ožiarených materiálov sú to zhluky vakancií a dutiny.

Pre určenie spektra životnosti vo vzorke využijeme nasledujúci vzťah založený na troch exponenciálnych komponentoch [3]:

$$n_d(t) = n_0 \sum_{i=1}^3 I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (1)$$

kde n_d je počet pozitronov v čase t , n_0 je počet pozitronov v čase $t = 0$, τ_i a I_i sú životnosti a intenzity jednotlivých komponentov rovnice. Veličiny τ a I s indexom 1 zodpovedajú nezachyteným pozitronom anihilujúcim v objeme vzorky bez defektov. Životnosti a intenzity τ_2 , I_2 , τ_3 a I_3 popisujú pozitrony lokalizované v poruchách kryštálovej mriežky. Experimentálne získaná doba životnosti nezachytených pozitronov je daná ako inverzná rýchlosť anihilácie v celom objeme λ_B znížená o životnosti lokalizovaných pozitronov na dvoch typoch defektov. Porovnaním výsledných hodnôt s vypočítanou teoretickou hodnotou životnosti celého objemu materiálu bez porúch mriežky τ_B je možné overiť správnosť nameraných hodnôt s maximálnou odchýlkou 5 ps. Nasledujúce 3 rovnice sú dekonvolúciou vyššie uvedeného vzťahu [3]:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_B + \kappa_1 + \kappa_2}; I_1 = 1 - I_2 - I_3 \quad (2)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_2}; I_2 = \frac{\kappa_1}{(\lambda_B - \lambda_2 + \kappa_1 + \kappa_2)} \quad (3)$$

$$\tau_3 = \frac{1}{\lambda_3}; I_3 = \frac{\kappa_2}{(\lambda_B - \lambda_3 + \kappa_1 + \kappa_2)} \quad (4)$$

Veličina κ popisuje mieru záchytu pozitronov v poruchách mriežky a jej hodnota je priamo úmerná koncentrácii daných defektov v objeme materiálu. Táto súvislosť sa označuje ako prechodom obmedzený režim. V tomto režime je možné pozitronovú časovú spektroskopiu použiť na odhad hustoty počtu jednotlivých typov defektov. [3]

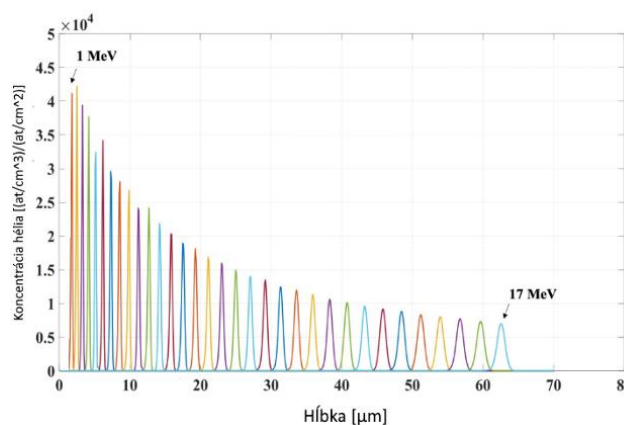
III. MATERIÁL VZORIEK

V rámci výskumu boli použité vzorky z konvenčnej Fe9Cr zliatiny Eurofer97 s 8,9 hm. % chrómu a jej ODS varianty. Vybrané zliatiny sú využiteľné ako konštrukčné materiály pre jadrové reaktory nových generácií. ODS varianta Eurofer97 pochádza zo šarže zliatiny nazvanej "EU Batch" vyrobená Metallwerk Plansee GmbH v Nemecku. ODS varianta zliatiny Eurofer97 bola pripravená mechanickým legovaním základného materiálu (Eurofer97) s 0,3 hm. % oxidu Ytria. Prášková zmes bola zhutnená pomocou izostatického lisovania za tepla, po ktorom nasledovalo valcovanie za tepla pri teplote 1150 °C a ochladenie na izbovú teplotu. Ďalej vo výrobnom procese nasledovala reustenitizácia pri 30 minútovej výdržii na 1100 °C s následným kalením vo vode na teplotu 450 °C a 2 hodinovým žiňaním pri 750 °C. Vzorky rozmerov 10x10x0,5 mm z vybraných materiálov boli pripravené rezaním elektrickým výbojom a následne prebehlo mechanické a elektrochemické leštenie, aby sa zabránilo zbytkovým povrchovým napätiam.

IV. IÓNOVÁ IMPLANTÁCIA VZORIEK

Iónovými implantáciami bolo cielené dosiahnuť vo vrchnej 65 mikrometrovej vrstve vzoriek koncentráciu hélia okolo 1000 appm (atomic part per million). Okrem samostatnej koncentrácie hélia hrá dôležitý faktor aj jej pomer voči dpa ožarovaného materiálu.

U štiepných jadrových zariadení býva často tento pomer nižší ako 1 appm/dpa. U zariadení jadrovej fúzie je tento pomer vyšší, väčšinou do 50 appm/dpa a u spalačných zdrojov sa môže vyšplhať až na 100 appm/dpa. Na simuláciu hĺbkových profilov poškodenia je využívaný kód SRIM [4], pomocou ktorého boli pre individuálne energie iónov hélia vypočítané hĺbkové profily. Výsledný profil iónovej implantácie sa skladá z 33 implantačných energií, od 17 do 1 MeV klesajúcich po 500 keV krokoch. Postup implantácií bol volený vzhľadom na časovú a finančnú náročnosť implantácie. Pre dosiahnutie požadovanej koncentrácie hélia je pre 65 μm vrstvu potrebná fluencia iónov $5,4 \times 10^{17}$ at/cm². Realizácia iónových implantácií vzoriek prebiehala pomocou 6 MV tandemového urýchľovača častíc v urýchľovačovom laboratóriu UVPT MTF STU.



Obr. 1. Výsledný súbor implantačných profilov od 1 do 17 MeV

Celkový čas implantácie bol 1116 hodín a 45 minút. Do vzoriek bolo implantovaných $5,387 \times 10^{17}$ atómov hélia na 1 cm² vzorky. Priemerná hodnota dpa v celej hĺbke ožiarenej vrstvy je rovná 0,166. Pre vyhodnocovanie radiačného poškodenia simulovaného iónovou implantáciou vzoriek je dôležité poznať pomer appm/dpa, ktorého priemerná hodnota u vzoriek je rovná 8461.

V. ANALÝZY POZITRÓNEJ ČASOVEJ SPEKTROSKOPIE

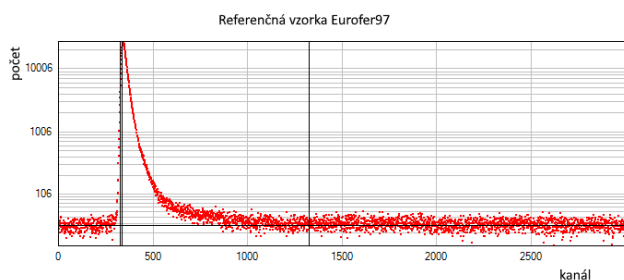
Analýzy pozitronovej anihilačnej spektroskopie prebiehali v laboratóriu pozitronovej anihilačnej spektroskopie Fakulty elektrotechniky a informatiky Slovenskej technickej univerzity v Bratislave na Ústave jadrového a fyzikálneho inžinierstva. Pre merania PAS bol ako zdroj pozitronov použitý izotop sodíku ²²Na vo forme vodného roztoku zachyteného v kaptonovej fólii. Príspevok zdroja na výsledné spektrum anihilácie pozitronov bol 25 %, štvrtina pozitronov anihilovala priamo v zdroji a z toho približne 90 % pozitronov anihilovalo s časom života 382 ps v kaptonovej fólii, v ktorej bol rádioizotop zapuzdrený. Zvyšných 10 % pozitronov anihilovalo vo vzduchu s časmi života viac ako 1,5 ns. Aktivita zdroja bola vyššia ako 3 MBq.

Merania PALS boli uskutočnené pomocou 3-detektorovej aparatury PALS pre meranie ožiarených materiálov uloženej v klimatizovanom skriňovom systéme. Toto usporiadanie umožňuje dosiahnuť rozlíšenie spektrometra FWHM menšie ako 160 ps. Vyhodnocovanie nameraných dát prebiehalo pomocou analytického softvéru LT10 [5], s využitím trojkomponentnej dekompozície

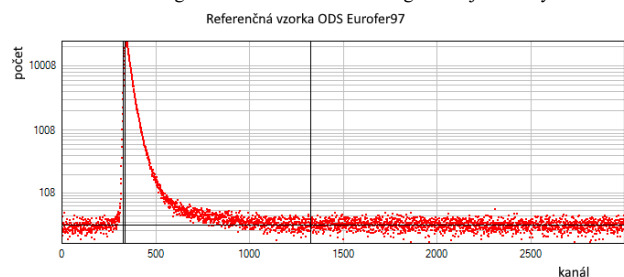
spektra. Pri aproximácii spektier bolo snahou dosiahnuť hodnotu χ^2 , ktorý popisuje kvalitu aproximácie čo najbližšie k 1. Nasnímané spektrá boli rozdelené na približne 3000 kanálov, jeden kanál zodpovedá zaznamenanému počtu anihilujúcich pozitronov pre malý interval doby anihilácie pozitronov. Bol analyzovaný rozsah 1000 kanálov začínajúci 10 kanálom vľavo od kanálu s maximálnou intenzitou pre odstránenie vplyvu pozadia.

VI. VÝSLEDKY A VYHODNOTENIE

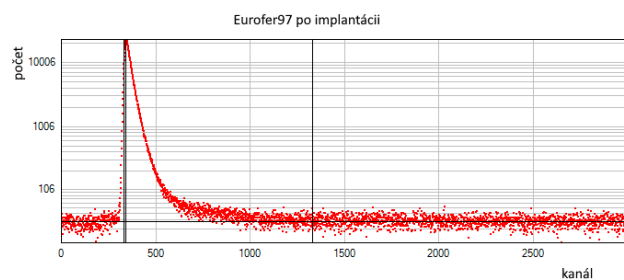
Na obrázkoch 2 a 3 sú znázornené namerané spektrá doby života pozitronov referenčných vzoriek a na obrázkoch 4 a 5 spektrá doby života pozitronov vo vzorkách po iónových implantáciách. Dve vertikálne a jedna horizontálna priamka označujú výber rozsahu pre analýzu spektier.



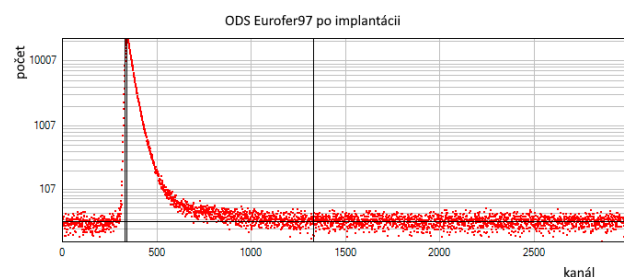
Obr. 2. Magnetizácia v závislosti od magnetickej intenzity.



Obr. 3. Magnetizácia v závislosti od magnetickej intenzity.



Obr. 4. Spektrum doby života pozitronov vo vzorke Eurofer97 po implantácii.



Obr. 5. Spektrum doby života pozitronov vo vzorke ODS Eurofer97 po implantácii.

Tabuľka I obsahuje výsledky analýz meraní pozitronovej časovej spektroskopie spolu s hodnotami χ^2 , aproximácií spektier dób života pozitronov τ [ps] a podielov anihilácie pozitronov na daných defektoch I [%]. Doby života pozitronov pre dva druhy defektov kryštálovej mriežky boli získané trojkomponentnou analýzou nameraných spektier doby života pozitronov. Defektom z indexom 2 v ožiarených vzorkách sú zhluky vakancií naplnené héliom a defektom s indexom 3 sú héliové bubliny. V referenčných vzorkách značí index 2 dislokácie a defekt s indexom 3 sú malé zhluky vakancií.

TABUĽKA I
Výsledky analýz PALS.

Vzorka	τ_1	τ_2	I_2	τ_3	I_3	χ^2
Eu97 imp.	12	191	73,8 $\pm 4,9$	351	14,3 $\pm 3,8$	1,026
ODS Eu97 imp.	12	196	75,4 $\pm 3,9$	389	13,2 $\pm 3,2$	1,008
Eu97 ref.	13	142	82,7 $\pm 7,3$	220	≈ 1	1,011
ODS Eu97 ref.	14	158	44,1 $\pm 8,3$	207	39,4 $\pm 9,2$	0,972

Priemerné doby anihilácie pozitronov vo vzorkách a inverzné rýchlosti anihilácie pozitronov v defektoch sú uvedené v tabuľke II.

TABUĽKA II

Priemerné doby života pozitronov vo vzorkách a inverzné rýchlosti anihilácie pozitronov v defektoch vzoriek.

Vzorka	Eu97 imp.	ODS Eu97 imp.	Eu97 ref.	ODS Eu97 ref.
Priemer τ	193	200	125	154
λ_2 [-]	$5,24 \times 10^6$	$5,10 \times 10^6$	$7,03 \times 10^6$	$6,33 \times 10^6$
λ_3 [-]	$2,85 \times 10^6$	$2,57 \times 10^6$	$4,83 \times 10^6$	$5,00 \times 10^6$

Pomocou anihilačných časov na defektoch a inverzných rýchlostí anihilácie boli následne vypočítané miery záchytu pozitronov na defektoch κ . Výsledná koncentrácia defektov c [cm^{-3}] je rovná súčtu miery záchytu pozitronov a ich experimentálne zistenému koeficientu záchytu. Bol použitý koeficient záchytu pozitronov pre zhluky vakancií naplnené héliom rovný $1,3 \times 10^{-14}$ a koeficient záchytu pre héliové bubliny s hodnotou 5×10^{-15} . Pre dislokácie je koeficient záchytu pozitronov rovný 6×10^{-5} a koeficient záchytu pre zhluky vakancií s hodnotou $1,3 \times 10^{-14}$ [6]. Hodnoty sú uvedené v tabuľke III.

TABUĽKA III

Miera záchytu pozitronov na defektoch a vypočítaná koncentrácia defektov pre vzorky.

Vzorka	κ_1	κ_2	c_1	c_2
Eu97 imp.	$5,56 \times 10^{10}$	$1,10 \times 10^{10}$	$4,35 \times 10^{18}$	$2,19 \times 10^{18}$
ODS Eu97 imp.	$6,00 \times 10^{10}$	$1,05 \times 10^{10}$	$4,62 \times 10^{18}$	$2,11 \times 10^{18}$
Eu97 ref.	$5,18 \times 10^{10}$	$1,75 \times 10^9$	$3,99 \times 10^{18}$	$3,50 \times 10^{17}$
ODS Eu97 ref.	$2,42 \times 10^{10}$	$2,16 \times 10^{10}$	$4,03 \times 10^8$	$1,66 \times 10^{18}$

Vypočítané koncentrácie defektov v appm sú 51,35 appm vo vzorke Eurofer97 po implantácii pre koncentráciu zhlukov vakancií vyplnených héliom, koncentrácia héliových bublín pre vzorku je rovná 25,89 appm. Pre vzorky ODS varianty ocele Eurofer97 je koncentrácia zhlukov vakancií vyplnených héliom rovná 54,77 appm a koncentrácia héliových bublín rovná 24,95 appm. V referenčnej vzorke Eurofer97 je koncentrácia dislokácií rovná 47,23 appm a koncentrácia zhlukov vakancií rovná 4,15 appm. Pre vzorky ODS varianty ocele Eurofer97 je koncentrácia dislokácií rovná $4,7 \times 10^{-9}$ appm a koncentrácia zhlukov vakancií rovná 19,71 appm.

VII. ZÁVERY

Mikroštruktúry vzoriek z nízkoaktívnej martenzitickej ocele s vysokým obsahom chrómu Eurofer97 a jej feriticko/martenzitickej ODS varianty boli pomocou pozitronovej časovej spektroskopie hodnotené v základnom a v stave po implantácii iónov hélia pomocou pozitronovej časovej spektroskopie.

Vzorka Eurofer97 v základnom stave má koncentráciu dislokácií 47,23 appm, koncentráciu zhlukov 2–3 vakancií 4,15 appm. Vzorka ODS varianty ocele Eurofer97 v základnom stave má koncentráciu dislokácií $4,7 \times 10^{-9}$ appm, koncentráciu zhlukov 2–3 vakancií 19,71 appm. Na vzorkách bola úspešne uskutočnená sekvencia implantácií iónov hélia. Do vzoriek bolo implantovaných $5,387 \times 10^{17}$ atómov hélia na 1 cm^2 vzorky. Dosiadnutý pomer koncentrácie hélia a miery poškodenia materiálu dostatočne simuluje poškodenie materiálu v porovnaní s prostrediami fúzných a spalačných zariadení s výskytom transmutačného hélia.

Implantáciou iónov hélia do vzorky Eurofer97 nastalo zvýšenie koncentrácie zhlukov vakancií na hodnotu 51,35 appm, a ku vytvoreniu héliových bublín v koncentrácii 25,89 appm. U ODS varianty vzorky Eurofer97 nastalo zvýšenie koncentrácie zhlukov vakancií na hodnotu 54,77 appm, a ku vytvoreniu héliových bublín v koncentrácii 24,95 appm. Z analýz vykonaných meraní vyplýva, že u ODS varianty ocele Eurofer97 je radiačný objemový rast za prítomnosti transmutačného hélia v koncentrácii 984,82 appm spomalený vo fáze inkubácie héliových bublín, avšak disperziou oxidických častíc do matrice ocelí s vysokým obsahom chrómu odolným voči objemovému rastu nedochádza k jeho potlačeniu ale iba k jeho oddialeniu.

POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Výskum fyzikálnych, technických a materiálových aspektov vysokoteplotných reaktorov s potenciálom výroby vodíka, číslo projektu v ITMS2014+: 313011BUH7, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] M. Eldrup. "Positron methods for the study of defects in bulk materials." *Journal de Physique IV Proceedings*, 05(C1):C1-93-C1-109, 1995. URL: <https://hal.science/jpa-00253547/document>
- [2] V. Krsjak, J. Degmova, P. Noga, M. Petriska, S. Sojak, M. Saro, I. Neuhold, V. Slugen. "Application of positron annihilation spectroscopy in accelerator-based irradiation experiments". *Materials*, 14(21), 2021. K. Elissa, URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/21/6238>
- [3] V. Krsjak, T. Shen, J. Degmova, S. Sojak, E. Korpas, P. Noga, W. Egger, B. Li, V. Slugen, F. A. Garner. "On the helium bubble swelling in nano-oxide dispersion strengthened steels". *Journal of Materials Science Technology*, 105:172-181, 2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100503022100743X>
- [4] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack. "Srim- the stop ping and range of ions in matter" (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11):1818-1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862>
- [5] D. Giebel, J. Kany. "Lt10 program for solving basic problems connected with defect detection". *Physics Procedia*, 35:122-127, 12 2012.
- [6] V. Krsjak, J. Kuriplach, C. Vieh, L. Peng, Y. Dai. "On the empirical determination of positron trapping coefficient at nano scale helium bubbles in steels irradiated in spallation target". *Journal of Nuclear Materials*, 504:277-280, 2018. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311517316136>

ADRESY AUTOROV

Marek Novák, Vuje a.s., Okružná 5, 918 64 Trnava, Slovenská republika, marek.novak@vuje.sk, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Jána Bottu 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská Republika, marek.novak@stuba.sk

Pavol Noga, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Jána Bottu 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská Republika, pavol.noga@stuba.sk

Matej Kubiš, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Jána Bottu 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská Republika, matej.kubis@stuba.sk