

## Вплив оксиду ітрію на розподіл міжвузлових атомів у порошковому залізі

М.І. Чередник<sup>1,\*</sup>, О.Ю. Попов<sup>1,†</sup>, О.Ю. Кумуржі<sup>2,‡</sup>, А.В. Рутковський<sup>2,§</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка, пр. академіка Глушкова, 2, 03022 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інститут проблем міцності ім. Г.С. Писаренка, вул. Тимірязевська, 2, 01014 Київ, Україна

(Отримано 01.12.2015; опубліковано online 15.03.2016)

Досліджено вплив наночастинок  $Y_2O_3$  на структуру та розподіл міжвузлових атомів у порошковому залізі. Скануюча електронна мікроскопія та енерго-дисперсійний аналіз показали, що наявність оксиду ітрію спричинює формування глобулярної структури фериту. Дослідження розподілу атомів азоту по поверхні матеріалу не підтверджує теорію щодо накопичення міжвузлових дефектів біля поверхні наночастинок оксиду ітрію.

**Ключові слова:** Порошкова металургія, Оксид ітрію, Структура, Міграція азоту, ДЗО-сталі.

DOI: [10.21272/jnep.8\(1\).01003](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01003)

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Y

### 1. ВСТУП

Одним з методів підвищення терміну роботи конструкційних матеріалів ядерних реакторів є їх дисперсне зміцнення оксидами. У ДЗО сплавах використовуються оксидні наночастинок великої щільності з додаванням ітрію, цирконію, хрому, марганцю, кремнію. Ці нанорозмірні частинки суттєво впливають на покращення міцності та радіаційної стійкості матеріалу.

З багатьох джерел відомо, що під дією опромінення конструкційні матеріали піддаються структурним перетворенням, що негативно впливає на механічні властивості та корозійну стійкість. З існуючих видів опромінення, найбільш негативного впливу задає нейтронне опромінення, яке призводить до утворення великої кількості точкових дефектів: вакансій та міжвузлів. Точкові дефекти утворюють кластери які в свою чергу призводять до радіаційного окрихнення, радіаційного розпухання та радіаційної повзучості.

При розробці нових конструкційних матеріалів головною метою є досягнення мінімально допустимих змін механічних характеристик для забезпечення довгого строку роботи елементів конструкції ядерного реактору [1].

Одним із існуючих способів підвищення радіаційної стійкості конструкційних матеріалів є створення в них структурних стоків, які б притягували точкові дефекти, або місць у структурі з посиленою рекомбінацією різномісних точкових дефектів [2, 3]. Дослідження показали, що наночастинок оксидів у ДЗО матеріалах можуть слугувати як стоки для точкових дефектів. Цей шлях підвищення радіаційної стійкості матеріалів лежить в глобальному напрямку створення конструкційних матеріалів, зміцнених високодисперсними неметалевими частками (наночастками) і призначених для елементів активних зон перспективних ядерних реакторів. У якості нанодисперсного наповнювача зазвичай використовують оксид ітрію  $Y_2O_3$ .

На сьогоднішній день ДЗО сталі є дуже перспективними для використання у ядерній енергетиці. Автори [4-8] доводять, що зміцнена наночастинками оксиду хромована сталь EUROFER97 може бути використана як матеріал для внутрішніх стін термоядерних реакторів, а також для чохлів реакторів на швидких нейтронах. Для зміцнення ДЗО сталей застосовують  $Y_2O_3$ , оскільки він показав найкращу стійкість до нейтронного опромінення – він не розчиняється в матриці до величини флюенсу 20 зна [6].

Як це вказано в роботах [4-8] підвищення радіаційної стабільності ДЗО сталей пов'язано із зниженням швидкості накопичення радіаційних дефектів. Розглядають дві фізичні причини такого ефекту. Автори [8] стверджують, що вплив оксидних часток призводить до підвищення дисперсності матеріалу, що позначається на формуванні великої кількості міжзеренних границь, які слугують пасивними стоками точкових дефектів. В той же час у роботі [7] надано теоретичну модель та зроблено висновок, що наночастинок оксидів можуть слугувати активними стоками для точкових дефектів, притягуючи їх за рахунок напружень, що формуються навколо включень внаслідок неспівпадіння ґраток на міжфазній поверхні. Таким чином автори [7] стверджують що основний внесок у зниження концентрації точкових дефектів дає їх міграція в напрямку відповідних кластерів.

Експериментальна перевірка моделі [7] ускладнюється неможливістю визначення зміни концентрації точкових дефектів в матеріалі. Однак, поведінка міжвузловин може бути досліджена за допомогою атомів іншої речовини. Моделлю міжвузловин для заліза можуть бути атоми азоту, які формують твердий розчин занурення аж до 6,1 % [9].

Опираючись на досліджені джерела, нашою робочою групою було вирішено дослідити можливість створення ДЗО-сталей методом звичайного гарячого пресування та перевірити міркування [7] щодо механізмів підвищення радіаційної стійкості матеріалів з додаванням  $Y_2O_3$ .

\* [marchella.90@mail.ru](mailto:marchella.90@mail.ru)

† [alexey.popov1861@gmail.com](mailto:alexey.popov1861@gmail.com)

‡ [maricom@ukr.net](mailto:maricom@ukr.net)

§ [rut-anat@rambler.ru](mailto:rut-anat@rambler.ru)

## 2. МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

Серію досліджуваних матеріалів було виготовлено методом гарячого пресування порошків у графітовій матриці при температурі 1000 °С, тиску 12 МПа та часі витримки у 30 хвилин.

Шихти було отримано шляхом змішування дрібнодисперсних порошків карбонільного заліза Р-10 (ТОВ «Нанохім», Харків, Україна, середній розмір зерна – 3,5 мкм) та порошку моноклінного оксиду ітрію (Новосибірський державний університет, Новосибірськ, Росія, середній розмір зерна – 47 нм) у планетарному млині протягом 15 хвилин, з частотою 8000 обертів за хвилину. Вміст  $Y_2O_3$  в залізі змінювали від 0 до 1 мас. %.

Синтезовані зразки мали форму диску із діаметром 20 мм та висотою 4 мм, після охолодження шліфувались та полірувались за допомогою алмазної суспензії зернистістю 9-3-1 мкм на шліфувальній установці.

Густина зразків була виміряна методом гідростатичного зважування та складала  $7,7 \pm 0,1$  г/см<sup>3</sup>. (табл. 1)

Таблиця 1 – Густина та місткість оксиду ітрію у зразках

№	$Y_2O_3$ , мас. %	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	Поруватість, %
1	0	7,6	3
2	0,1	7,6	3
3	0,3	7,7	2
4	0,5	7,7	2
5	0,7	7,8	0
6	1	7,7	1

З метою перевірки моделі [7] щодо розгляду нанодисперсних включень  $Y_2O_3$  в якості основних стоків міжвузельних атомів внаслідок напруження неспівпадіння ґраток на міжфазній поверхні зразки було азотовано. Для формування дифузійних слоїв методом вакуумного йонного-плазмового термоциклічного азотування використовувалась розроблена у Інституті проблем міцності ім. Г.С. Пісаренка НАН України універсальна установка «ВПА-1». Технологічні параметри формування слоїв азоту: температура змінювалась циклічно від 520 до 550 °С, час обробки – 3 години, співвідношення реакційних газів – 70 % Ar + 30 % N<sub>2</sub>. Осадження відбувалось рівномірно по всьому периметру, що забезпечило рівномірну товщину дифузійного шару – близько 100 мкм.

Підготовлені шліфи були досліджені методами скануючої електронної мікроскопії (Teskan MIRA3) та оптичної мікроскопії (Carl Zeiss Axio Observer A1m). Мікротвердість була виміряна методом Віккерса при навантаженні 150 г.

## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як показали результати вимірювань, мікротвердість зразка без домішки оксиду ітрію, який фактично є залізо-вуглецевою матрицею, співпадає в межах похибки із величиною, розрахованою за правилом суміші для відповідної ферито-перлітної структури

(2,3 ГПа) [10]. Аналізуючи дані по мікротвердості представлені у табл. 2. можна стверджувати, що навіть десята частка відсотка оксидних включень в матеріалі змінює його майже на 21 %. Підвищення вмісту  $Y_2O_3$  в матеріалі до 1 % спричинює подальше зростання мікротвердості до 3,6 ГПа.

Таблиця 2 – Мікротвердість зразків

№	$H_v$ , ГПа
1	2,35
2	2,96
3	3,05
4	3,21
5	3,32
6	3,62

Для кращого розуміння структури матеріалу, на рис. 1. наведено результати оптичної мікроскопії травленої поверхні зразка №6, на якій можна чітко розрізнити дві основні області: «темну» та «світлу». Спираючись на дані, наведені в [10, 11], можна стверджувати, що виготовлені матеріали представляють собою ферит-перлітну структуру, яка відповідає вмісту вуглецю у складі матеріалу ~ 0,8 %.

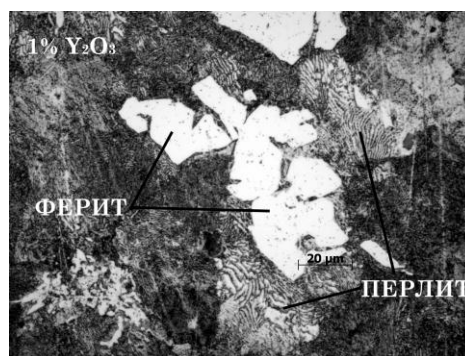


Рис. 1 – Мікроструктура травленої поверхні зразка

Проведений рентгено-фазовий аналіз зразків (рис. 2) показав, що матеріал складається на 87 % мас. з заліза та на 13 % мас. з цементиту, що також вказує на існування фериту та перліту. Фази нітриду заліза виявлено не було, що може свідчити про відсутність у даному випадку взаємодії між атомами заліза та нітрогену, з чого випливає, що азот знаходиться у зразках у якості твердого розчину.

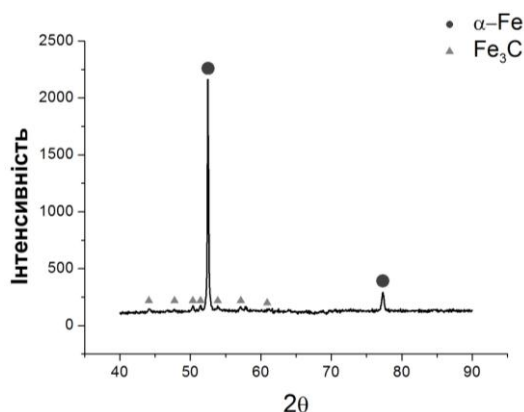


Рис. 2 – Рентгенівський фазовий аналіз зразка № 6

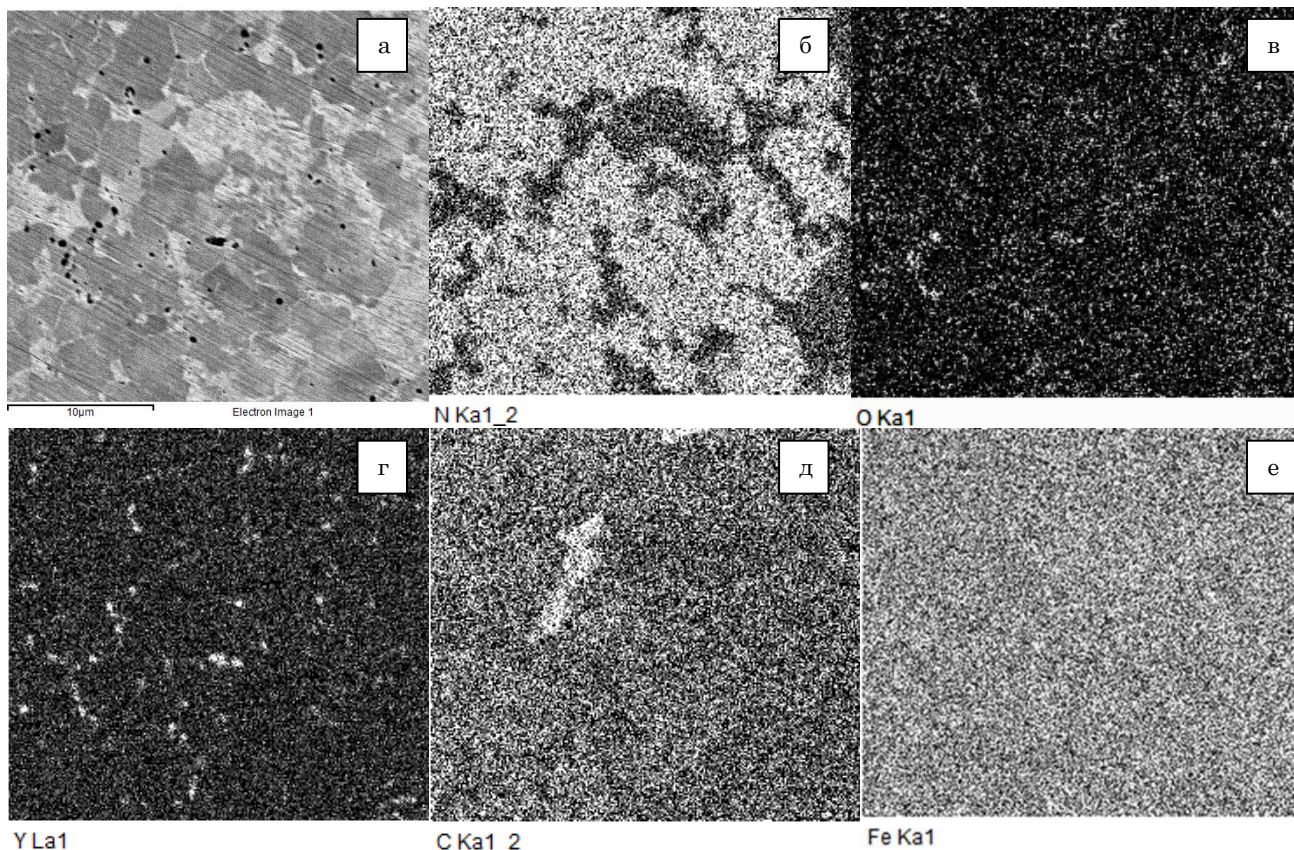


Рис. 3 – Енерго-дисперсійний аналіз зразка з 0,5 %  $Y_2O_3$

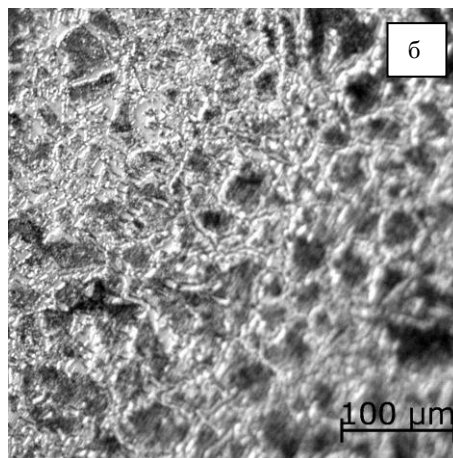
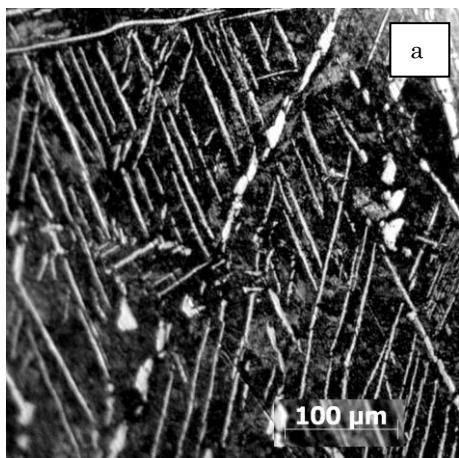
За результатами скануючої електронної мікроскопії (рис. 3), розподілення атомів кисню та ітрію на поверхні зразка № 6 (1 %  $Y_2O_3$ ) вказує на те, що при пресуванні оксид ітрію не розчиняється, залишаючись у матриці заліза у вигляді окремих частково агломерованих включень. Вказаний факт підтверджується даними [12] про відсутність взаємодії між  $Y_2O_3$  та Fe при 1100 °С.

Спільний аналіз зображень зразка № 6, отриманих за допомогою оптичної (рис. 1) та електронної (рис. 3) мікроскопії, дозволяє стверджувати, що зерна феритної фази, що мають чіткі грані, відповідають темним областям на рис. 3, в той же час зерна перлітної фази не мають чітких границь – що характерно для більш світлої фази. Крім того (рис. 3д), у матері-

алі існує невелика кількість зерен цементиту.

Оптична мікроскопія травленої поверхні зразків представлена на рис. 4 показала, що додавання оксиду ітрію спричинює суттєву зміну структури матеріалу: із збільшенням відсотку  $Y_2O_3$ , ферит змінює свій «голчастий» вигляд на «глобулярний». Тобто можна стверджувати, що нановключення оксиду ітрію сповільнюють ріст феритних голок, призводячи до формування більш рівноосних зерен із меншою питомою поверхнею.

З рис. 3б, можна бачити чіткий розподіл атомів азоту по поверхні зразка. У перлітній фазі та у цементиті азот майже відсутній, що можна пояснити низьким коефіцієнтом дифузії в фазах із вищою концентрацією вуглецю, як вказано у [9]



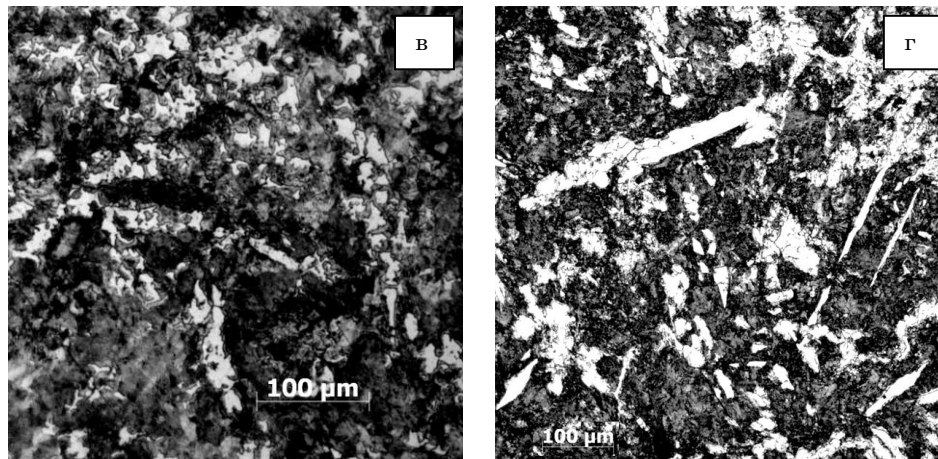


Рис. 4 – Оптична мікроскопія зразків системи Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а – 0 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – 0,3 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в – 0,5 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г – 1 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Товщина шару азотування складає 100 мкм, що можна вважати приблизною довжиною середнього пробігу атому азоту всередині металевій матриці. Ця величина суттєво перевищує відстань між оксидними нановключеннями (близько 2 мкм, див. рис. 3). Кількість міжвузловин, що виникає при значеннях флюенсу  $10^{26}$  н/м<sup>2</sup>, можна порівняти з концентрацією атомів азоту у досліджуваному випадку, яке, за даними рентгенівського мікроаналізу становить близько 16 % ат. Якби ефект взаємодії кластерів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з міжвузловими атомами мав значний вплив на їх розподіл, як це передбачається у роботі [7], то використані методи рентгенівського мікроаналізу повинні були б показати збагачені азотом області поблизу частинок оксиду ітрію. Оскільки даний ефект не спостерігається, то можна зробити висновок, що вплив оксиду ітрію на радіаційну стійкість сталей пов'язаний не стільки з безпосереднім притягуванням точкових дефектів цими включеннями, скільки з формуванням більш дрібнодисперсної структури та,

внаслідок цього, збільшенням концентрації притяганих самій матриці стоків, таких як міжзерні границі, як це передбачається у роботі [6].

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Гаряче пресування порошків карбонільного заліза та оксиду ітрію дає можливість отримати щільний матеріал із матрицею на основі заліза та нановключеннями Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Встановлено, що нановключення оксиду ітрію впливають на формування структури матеріалу, зменшуючи кількість голчатого фериту із збільшенням відсотку домішки.

3. Підвищення характеристик радіаційної стійкості сталей шляхом додавання кластерів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається не за рахунок протягування точкових дефектів до дисперсних включень, але з причин суттєвого впливу оксидних наночастинок на мікроструктуру матричного матеріалу.

### Influence of Yttria Nanoparticles on the Distribution of Interstitial Atoms in Sintered Iron

M.I. Cherednyk<sup>1</sup>, O.Yu. Popov<sup>1</sup>, O.Yu. Kumurgi<sup>2</sup>, A.V. Rutkovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4, Hlushkov Ave., 03022 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Institute for Problems of Strength, 2, Tymiriazivska St., 01014 Kyiv, Ukraine

The influence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on structure and interstitial atoms distribution in sintered iron is investigated. Scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis showed that yttrium oxide particles provoked globular ferrite structure formation. Investigation of nitrogen atoms distribution on the material surface did not prove the theory about interstitial defects accumulation near yttria inclusion surface.

**Keywords:** Powder metallurgy, Yttrium oxide, Structure, Nitrogen migration, ODS-steel.

**Влияние оксида иттрия на распределение межузельных атомов в порошковом железе**М.И. Чередник<sup>1</sup>, А.Ю. Попов<sup>1</sup>, А.Ю. Кумуржи<sup>2</sup>, А.В. Рутковский<sup>2</sup><sup>1</sup> *Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко, пр. академіка Глушкова, 2, 03022 Киев, Украина*<sup>2</sup> *Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко, ул. Тимирязевская 2, 01014 Киев, Украина*

Исследовано влияние наночастиц  $Y_2O_3$  на структуру и распределение межузельных атомов в порошковом железе. Сканирующая электронная микроскопия и энерго-дисперсионный анализ показали, что присутствие оксида иттрия вызывает формирование глобулярной структуры феррита. Исследование распределения атомов азота по поверхности материала не подтверждает теорию относительно накопления межузельных дефектов возле поверхности наночастиц оксида иттрия.

**Ключевые слова:** порошковая металлургия, оксид иттрия, структура, миграция азота, ДУО-стали.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов, *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна* **746**, 3 (2005) (V.N. Voevodin, I.M. Nekludov, *J. V.N. Karazin KhNU* **746**, 3 (2005)).
2. А.М. Паршин, *ВАИТ. Серия ФПИ и РМ*, **4**, 20 (1980) (A.M. Parshyn, *Probl. Sci. Tech.* **4**, 20 (1980)).
3. В.Ф. Зеленский, А.М. Паршин, И.М. Неклюдов, В.Н. Воеводин, В.В. Брык, *ВАИТ. Серия ФПИ и РМ* **2(13)**, 18 (1980) (V.F. Zelenskii, A.M. Parshyn, I.M. Nekludov, V.N. Voevodin, V.V. Bryk, *Probl. Sci. Tech.* **2**, 18 (1980)).
4. Z. Oksiuta, M. Lewandowska, P. Unifantowicz, N. Baluc, K.J. Kurzydowski, *Fusion. Eng. Des.* **86**, 2417 (2011).
5. D. Sakuma, S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, L.E. Rehn, E. Wakai, *J. Nucl. Mater.* **329-333**, 392 (2004).
6. C. Cayron, E. Rath, I. Chu, S. Launois, *J. Nucl. Mater.* **335**, 83 (2004).
7. J. Brodrick, D.J. Hepburn, G.J. Ackland, *J. Nucl. Mater.* **445**, 291 (2014).
8. R. Schaublin, A. Ramar, N. Baluc, V. de Castro, M.A. Monge, T. Leguey, N. Schmid, C. Bonjour, *J. Nucl. Mater.* **351**, 247 (2006).
9. О.Ю. Елагина, *Технологические методы повышения износостойкости деталей машин* (Москва: Логос: 2009) (O.Yu. Elagina, *Technological methods for improving the wear resistance of machine parts* (Moscow: Logos: 2008)).
10. А.П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1986) (A.P. Gulyaev, *Metal Science* (Moscow: Mechanical Engineering: 1986)).
11. П.А. Витязь и др., *Порошковые материалы на основе железа и меди. Атлас структур* (Минск: Белорусская наука: 2008) (P.A. Vityaz and etc., *Powder materials based on iron and copper. Atlas structures* (Minsk: The Belarusian science: 2008)).
12. K. Kitayama, M. Sakaguchi, Y. Takahara, *J. Solid State Chem.* **177**, 1933 (2004).