

УДК 539.533

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ EUROFER 97

© 2019 г. Е. В. Гладких<sup>1,2, \*</sup>, К. С. Кравчук<sup>1</sup>, А. С. Усеинов<sup>1</sup>,  
А. А. Никитин<sup>3,4</sup>, С. В. Рогожкин<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
142190 Троицк, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт,  
141701 Долгопрудный, Московская область, Россия

<sup>3</sup>Институт теоретической и экспериментальной физики  
им. А.И. Алиханова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,  
117218 Москва, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,  
115409 Москва, Россия

\*E-mail: ekat.gladkih@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2018 г.

После доработки 12.03.2018 г.

Принята к публикации 12.03.2018 г.

Проведено сравнение твердости образцов ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 в исходном состоянии и после облучения ионами Fe<sup>2+</sup> с энергией 5.6 МэВ до флуенса  $1 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при температуре 300°C. Испытания механических свойств проведены методом инструментального индентирования в режиме динамического механического анализа. Для корректировки получаемых значений твердости было проведено измерение геометрии пластических отпечатков методом атомно-силовой микроскопии. Облучение тяжелыми ионами привело к увеличению твердости по сравнению с исходным материалом, что указывает на радиационно-индуцированное снижение пластичности стали Eurofer 97, которое необходимо учитывать при ее использовании в качестве конструкционного материала для термоядерных реакторов нового поколения.

**Ключевые слова:** ферритно-мартенситные стали, облучение ионами, наноиндентирование, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.1134/S0207352819010074

### ВВЕДЕНИЕ

Проектируемые ядерные и термоядерные реакторные установки предполагают использование конструкционных материалов, которые будут эксплуатироваться в широком диапазоне температур (200–700°C) и при радиационных нагрузках, вызывающих значительные повреждения структуры материала [1]. Анализ степени изменений в зависимости от повреждающей дозы позволяет спрогнозировать срок службы конструкций реактора. В последнее время значительное внимание уделяется исследованию причин низкотемпературного радиационного охрупчивания ферритно-мартенситных сталей. Для моделирования результатов реакторных воздействий на материалы получило распространение применение ускорителей тяжелых ионов [2]. Данный метод облучения позволяет быстро набрать необходимую повреждающую дозу и избежать наведен-

ной радиоактивности, что значительно ускоряет процедуру исследования.

В настоящей работе продемонстрированы результаты анализа механических характеристик материала после облучения тяжелыми ионами, моделирующего воздействие нейтронных потоков. В качестве объекта исследования выбрана ферритно-мартенситная сталь Eurofer 97 [3, 4], являющаяся одним из кандидатов на роль конструкционных материалов для проектируемого термоядерного реактора ДЕМО. Исследования микроскопических причин охрупчивания этой стали представлены в работах [4, 5].

### МЕТОДИКА

Методы локального контактного измерения механических свойств можно разделить на статические и динамические. Наиболее популярным методом статического вдавливания является ме-

тод инструментального индентирования, заключающийся во внедрении твердого наконечника (индентора) в поверхность образца с регистрацией глубины внедрения и силы нагружения. Анализ кривой нагружения—разгружения по методике, разработанной Оливером и Фарром [5], позволяет вычислить твердость и модуль упругости образца.

Твердость в данном методе определяется как отношение максимальной прикладываемой нагрузки  $P_{\max}$  к площади контакта  $A$  индентора с образцом:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}. \quad (1)$$

Площадь контакта зависит от формы индентора, определяемой при калибровке, и имеет вид функции от глубины  $A = f(h_c)$ . Глубина погружения наконечника в образец рассчитывается по следующей формуле:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2)$$

где  $S$  — жесткость контакта, определяемая по углу наклона касательной к кривой разгружения в точке  $P_{\max}$ ,  $\varepsilon$  — поправочный коэффициент, зависящий от геометрии наконечника (для индентора Берковича  $\varepsilon = 3/4$ ).

Модуль упругости определяется из следующего выражения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (3)$$

где  $E_r$  — приведенный модуль упругости,  $E_s$  — модуль упругости образца,  $E_i$  — модуль упругости индентора,  $\nu_s$  — коэффициент Пуассона образца,  $\nu_i$  — коэффициент Пуассона индентора.

Приведенный модуль упругости рассчитывается из следующего соотношения:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}}, \quad (4)$$

где  $\beta$  — коэффициент, зависящий от геометрии наконечника (для Берковича  $\beta = 1.034$ ).

В методе динамического механического анализа (ДМА) [6] на монотонное внедрение индентора накладываются гармонические колебания с некоторой амплитудой и частотой. Вязкоупругие свойства индентируемого образца приводят к изменению амплитуды отклика и разности фаз между сигналом, задающим колебание, и реальным перемещением области контакта. Анализ амплитуды и фазы вынужденных колебаний позволяет определить упругие и вязкие свойства исследуемого образца.

При приложении к индентору синусоидального сигнала силы деформация тела  $\varepsilon$  зависит от частоты  $\omega$  прикладываемой силы следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t). \quad (5)$$

Для чисто упругого тела справедлив закон Гука, и напряжение пропорционально деформации:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (6)$$

где  $E$  — модуль упругости Юнга. В вязком материале, где нет упругой деформации, напряжение задается законом Ньютона:

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon}. \quad (7)$$

Напряжение, возникающее в ответ на нагрузку, отличается от нее по фазе на  $\delta = 90^\circ$ .

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (8)$$

Однако в природе не существует абсолютно упругих и абсолютно вязких тел. Из выражений (4), (6), (7) и (8) следует, что мнимая и действительная компоненты модуля упругости  $E^* = E' + iE''$  имеют вид:

$$E_r' = S' \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta \sqrt{A}}, \quad E_r'' = S'' \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta \sqrt{A}}, \quad (9)$$

где  $S'$  и  $S''$  — действительная и мнимая части величины жесткости контакта, которые вычисляются через отношение амплитуд прикладываемой силы ( $A_F$ ) и амплитуды углубления индентора ( $A_h$ ):

$$S' = \frac{A_F}{A_h} \cos \Delta\varphi, \quad S'' = \frac{A_F}{A_h} \sin \Delta\varphi. \quad (10)$$

Твердость в динамическом методе определяется по формулам (1) и (2), где жесткость определяется также через отношение амплитуд силы и углубления.

Традиционный метод измерения твердости в микромасштабе основан на анализе оптического изображения восстановленного отпечатка после индентирования [7]. Измерения площади отпечатка в нанометровом масштабе ограничиваются разрешающей способностью оптических микроскопов, поэтому для визуализации отпечатков используются растровые электронные или атомно-силовые зондовые микроскопы (АСМ). Анализ трехмерного АСМ-изображения позволяет выявить и затем учесть при вычислении твердости особенности деформации материала при индентировании, такие как образование пластических валов по краям отпечатка [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 (плавка E83697) были предоставлены Технологическим Институтом Карлсруэ, Германия. Основным элементом в составе стали является Fe, содержание прочих химических элементов

приведено в табл. 1. Были исследованы два образца: необлученный (далее называемый “исходный”) и контактировавший с тяжелыми ионами (далее называемый “облученный”).

Использовалась сталь, прошедшая специализированную термообработку: выдержку 30 мин на воздухе при 980°C с последующей закалкой + отпуск 90 мин на воздухе при 760°C. Образец для облучения изготавливался методом электроискровой резки в форме диска диаметром 3 мм. Поверхность образцов подвергалась многоступенчатой механической полировке с использованием абразивных листов SiC с последовательным уменьшением размера зерна. Для удаления механических деформаций в приповерхностном слое для финишной подготовки проводилась электрохимическая полировка с использованием раствора 5% HClO<sub>4</sub> в этиловом спирте. Облучение образца ионами Fe до флуенса  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  проводилось на линейном ускорителе с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой (тяжелоионный прототип – ТИПр, НИЦ “Курчатовский институт”). В качестве инжектора ускорителя используется вакуумно-дуговой источник ионов металлов. Ускоряющая структура спроектирована таким образом, что позволяет проводить ускорение полужонных ионов до энергий 101 КэВ/нуклон. Итоговая энергия ионов Fe составила 5.6 МэВ. Облучение проводилось при контролируемом нагреве мишени до 300°C [9].

Исследование физико-механических свойств образцов проводилось на нанотвердомере “НаноСкан-4D” (ФГБНУ ТИСНУМ, Россия) [10] методом ДМА. Параметры испытания: глубина индентирования 2000 нм, амплитуда колебаний 10 нм, частота 10 Гц, скорость нагружения 200 нм/мин. На каждом образце была проведена серия из 30 измерений.

На “исходном” образце были проведены серии уколов на глубины от 200 до 1800 нм с последующим сканированием поверхности отпечатков методом атомно-силовой микроскопии. АСМ-изображения были получены на зондовой нанолаборатории Интегра-Прима (НТ-МДТ, Россия).

При помощи пакета SRIM, основанного на методе Монте-Карло, были рассчитаны профили повреждения и внедрения ионов при облучении материала на основе железа ионами Fe с энергией 5.6 МэВ. Согласно этим расчетам (рис. 1) максимальное количество ионов, имплантируемых в образец, находится на глубине (~1.6 мкм). Доля имплантированных ионов на данной глубине составляет ~0.25 ат. %. Несмотря на то, что внедренные ионы вызывают искажения кристаллической решетки, их концентрация недостаточна, чтобы внести значительный вклад в механические свойства материала. Флуенс ионов, равный  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в рассматриваемом случае, обеспечивает дозу ра-

**Таблица 1.** Концентрация химических элементов в стали Eurofer 97 (E 83697) баланс по Fe

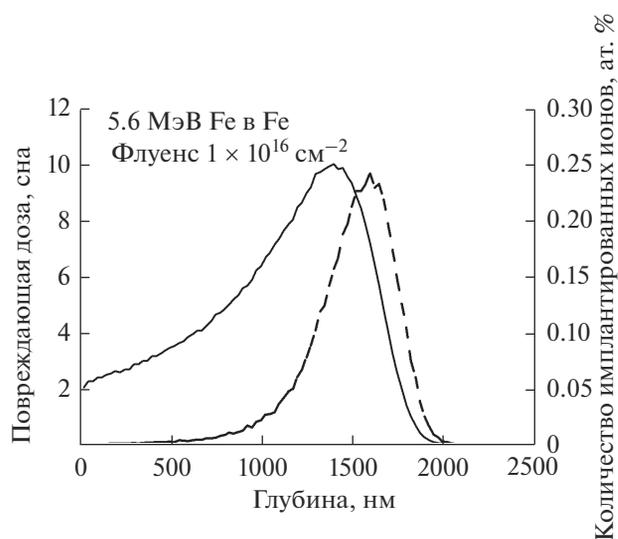
Массивный образец	C	Si	Mn	Cr	N	V	W	Ta
мас. %	0.12	0.04	0.48	8.91	0.02	0.2	1.08	0.14

диационных повреждений ~10 сна (смещений на атом) в максимуме радиационных повреждений на глубине ~1.5 мкм [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед тем, как рассчитывать твердость образцов, получаемую в ходе ДМА, были проанализированы АСМ-изображения (рис. 2) пластических отпечатков после индентирования. Поскольку в методе инструментального индентирования не учитывается пластических навалов, то значение контактной площади оказывается заниженным по сравнению с реальной площадью отпечатка. В связи с этим твердость, рассчитанная с помощью метода инструментального индентирования, оказывается завышенной. Вычисленное соотношение между реальной площадью контакта (определяемой по АСМ-изображению) и рассчитываемой в методе наноиндентирования составило 0.8. В дальнейшем значения инструментальной твердости были помножены на этот коэффициент.

На рис. 3 приведены усредненные данные зависимости твердости образцов (исходного и облученного) от глубины внедрения индентора. Разброс значений составляет порядка 8% и связан



**Рис. 1.** Количество создаваемых структурных повреждений и количество внедренных ионов от глубины.

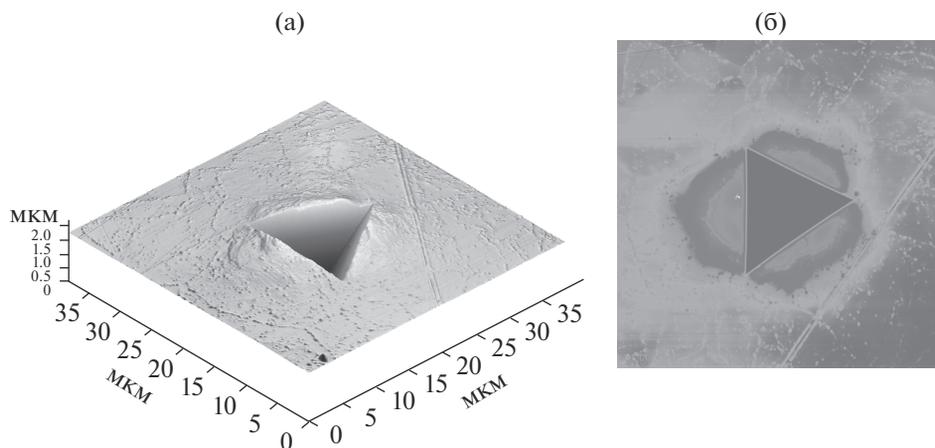


Рис. 2. АСМ-изображение пластического отпечатка на исходном образце из стали Eurofer 97.

с неоднородностью разных областей образца, в которых было проведено индентирование.

Для того, чтобы выделить из значений твердости объемного материала величину твердости облученной области была использована модель Нix–Гао [11], основанная на геометрической теории дислокаций. Согласно этой модели, твердость образца зависит от глубины следующим образом:

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}, \quad (11)$$

где  $H_0$  – твердость образца на бесконечной глубине (там, где свойства не зависят от свойств поверхностных слоев),  $h^*$  – характеристическая глубина, зависящая от геометрии индентора и свойств материала,  $h$  – глубина.

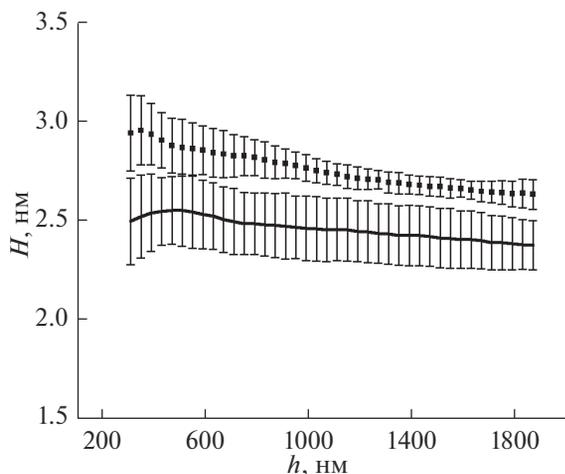


Рис. 3. Зависимость твердости исходного (сплошная линия) и облученного (точки) образцов от величины углубления индентора.

Приведенная на рис. 4 диаграмма зависимости  $H^2$  от  $h^{-1}$  для необлученного образца близка к линейной. На кривой, демонстрирующей твердость облученного образца, имеется точка перегиба на глубине около 700 нм. Данные по разные стороны от точки перегиба можно аппроксимировать линейными зависимостями, дающими информацию о твердости облученного  $H_0^{\text{irr}}$  (упрочненного) и необлученного  $H_0^{\text{unirr}}$  (более мягкого) слоя образца. Точка перегиба ( $h_p$ ) соответствует критической величине углубления индентора, на которой значение твердости определяется как при-

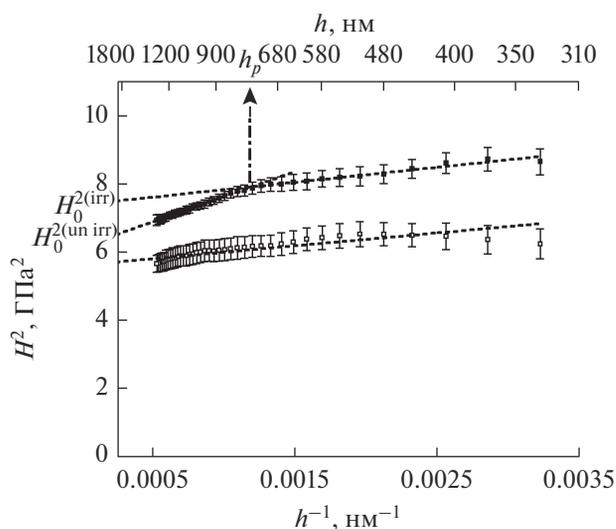


Рис. 4. Диаграмма Нix–Гао, построенная для образцов стали Eurofer 97 в исходном состоянии (незакрашенные точки) и после облучения ионами  $\text{Fe}^{2+}$  с энергией 5.6 МэВ до флуенса  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при  $300^\circ\text{C}$  (закрашенные точки). Прерывистыми линиями показаны линейные аппроксимации данных.

**Таблица 2.** Параметры, рассчитанные по модели Nix–Gao

Образец	$H_0^{\text{un irr}}$ , ГПа	$H_0^{\text{irr}}$ , ГПа	$h^{*(\text{irr})}$ , нм	$h^{*(\text{un irr})}$ , нм	$h_p$ , нм	$\Delta H$ , ГПа
Исходный	2.38	–	–	60	–	–
Облученный	2.47	2.74	49	242	776	0.27

поверхностным упрочненным слоем материала, так и подложкой.

В табл. 2 представлены значения твердости  $H_0$ , характеристической глубины  $h^*$ , экстраполированные по данным для облученного и необлученного слоев образца согласно модели (11). Величина  $\Delta H$ , показывающая разницу между значениями твердости упрочненного и не подвергнутого изменению слоев образца, составляет 0.27 ГПа для рассматриваемого случая.

Анализ в пакете SRIM показал, что глубина образца с максимальной концентрацией ионов, внедрившихся в результате облучения, составляет около 1.5 свеч мкм. Методом просвечивающей электронной микроскопии также обнаружены значительные плотности радиационно-индуцированных дислокационных петель на глубине 0.7–1.7 мкм [5]. Соответственно, на этой глубине должно наблюдаться повышенное значение твердости. Согласно графику, построенному по модели Nix–Gao, твердость упрочненного слоя переходит в твердость неупрочненной подложки при погружении индентора в образец на глубину ~700 нм. Эта величина не противоречит данным расчетов по SRIM и данным микроскопических исследований, поскольку наноиндентор “сканирует” глубины, заметно превышающие глубину его погружения. Согласно работе [12], критическое углубление, при превышении которого в величину твердости покрытия весомый вклад вносит подложка, зависит от многих факторов: отношения твердостей покрытия и подложки, геометрии индентора, образования навалов, адгезии, коэффициента трения между индентором и покрытием. В работах [13, 14] показано, что для многослойных материалов с близкими свойствами покрытия и подложки при глубине индентирования, составляющей 1/5–1/3 от критического углубления, может быть измерена истинная твердость покрытия.

Таким образом, модель Nix–Gao, примененная для анализа свойств образца, облученного ионами Fe с энергией 5.6 МэВ до флуенса  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при температуре 300°C, показала, что на глубине 700 нм происходит увеличение твердости образца. Это соответствует тому, что неповрежденные слои стали Eurofer 97 начинаются с глубин более 2 мкм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиационно-стимулированные изменения механических свойств твердых тел позволяют исследовать возможности применения материалов в качестве конструкционных для ядерной энергетики. Как было показано в настоящей работе, облучение тяжелыми ионами вызывает упрочнение исходной ферритно-мартенситной стали Eurofer 97. Данные о площади отпечатков (полученные при помощи АСМ-сканирования) позволили скорректировать величину твердости. Этот пересчет был необходим, чтобы учесть влияние образующихся навалов.

Изменение твердости приповерхностных слоев образца, облученного ионами, вычислялось с использованием приближения Nix–Gao. Упрочнение стали Eurofer 97 наблюдалась при величине углубления индентора до 700 нм, что указывает на глубину упрочненного слоя до 2 мкм. Микроскопический анализ влияния аналогичных условий облучения [5] продемонстрировал зарождение значительного числа ( $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ) дислокационных петель размерами от 4 до 20 нм в области радиационных повреждений на глубине 0.8–1.7 мкм.

Таким образом, полученные результаты наноиндентирования подтверждают возникновение радиационно-индуцированного упрочнения и, как следствие, потерю пластичности ферритно-мартенситной стали Eurofer 97 при облучении в области температур ~300°C и дозах, не превышающих 10 сна.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01696). Облучение образцов стали Eurofer 97 выполнялось на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”–ИТЭФ, анализ механических свойств – на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ “Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов” (<http://www.tisncm.ru/suec/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlosser J. // Nucl. Fusion. 2005. V. 45. № 6. P. 512.
2. Channel M. Experimental investigations of impact-induced molecular desorption by 4.2 MeV/u Pb ions //

- Materials of Particle Accelerator Conf. Chicago: USA, 2001.
3. *Gaganidze E., Schneider H.-C., Dafferner B., Aktaa J.* // J. Nucl. Mater. 2006. V. 355. P. 83.
  4. *Рогожкин С.В., Никитин А.А., Кулевой Т.В.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2014. Т. 5. № 7–8. С. 663.
  5. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An I // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564.
  6. *Fischer-Cripps, Anthony C.* Nanoindentation. New York: Springer, 2011. 287 p.
  7. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. (СТ СЭВ 1195-78) Группа Т59. Москва: Издательство стандартов, 1996.
  8. *Григоревич В.К.* Твердость и микротвердость металлов. Москва: Наука, 1976. 230 с.
  9. *Кропачев Г.Н., Шишмарев В.Б., Куйбида Р.П., Чалых Б.Б., Плотников С.В., Рогожкин С.В., Алеев А.А., Никитин А.А., Орлов Н.Н., Селезнев Д.Н. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2. № 6. С. 538.
  10. *Усеинов А.С., Кравчук К.С., Маслеников И.И.* // Наноиндустрия. 2014. № 1. С. 34.
  11. *Nix W.D., Gao H.* // J. Mech. Phys. Solids. 1998. V. 46. № 3. P. 411.
  12. *Manika I., Maniks J.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2008. V. 41. № 7. P. 074010.
  13. *Xu C., Zhang L., Qian W., Mei J., Liu X.* // Nucl. Eng. Technol. Elsevier B. V. 2016. V. 48. № 3. P. 758.
  14. *Zhang F., Huang Y., Hwang K.C.* // Acta Mech. Sin. Xuebao. 2006. V. 22. № 1. P. 1.

## Effect of Ion Irradiation on Mechanical Properties of Eurofer 97 Evaluated by Nanoindentation

**E. V. Gladkikh, K. S. Kravchuk, A. S. Useinov, A. A. Nikitin, S. V. Rogozhkin**

Hardness of irradiated samples with 5.6 MeV Fe<sup>2+</sup> ions to  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> at a temperature of 300°C and initial samples of ferrite-martensitic steel Eurofer97 was compared. Tests of mechanical properties were carried out by the method of dynamic instrumental indentation technique. To correct the obtained hardness values, the geometry of plastic prints was measured by atomic force microscopy. The sample irradiated with heavy ions showed an increased value of hardness in comparison with the initial sample. This effect indicates the loss of Eurofer 97 steel ductility under irradiation and it should be take into account in fusion reactor design.

**Keywords:** ferritic-martensitic steels, ion irradiation, nanoindentation, atom force microscopy.