

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**ODS tērauda izejmateriālu lokālās struktūras analīze
izmantojot Ti un Y K-malas rentgenabsorbcijas
spektroskopiju**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Arturs Cintiņš**

Studenta apliecības Nr.: ac11004

Darba vadītājs: Dr.Phys. Andris Anspoks

RĪGA 2017

Anotācija

Šajā darbā tika izmantota rentgenstaru absorbcijas spektru analīze oksīdu stiprinātam tēraudam (ODS), kas ir perspektīvs materiāls dažādās jomās, piemēram, saules elektrostacijās, reaktīvos dzinējos, ķīmiskos reaktoros un kodolreaktoros, jo materiālam piemīt tādas īpašības kā laba siltumvadītspēja un zema termiskās izplešanās apvienojumā ar augstu temperatūras izturību, korozijas un radiācijas pretestību. Darbā tiek iegūta informācija par ar dažādām metodēm izgatavotu ODS tēraudu lokālās atomārās struktūras izmaiņu ap trija (Y) un titāna (Ti) atomiem, analizējot Y un Ti absorbcijas K-malu.

Atslēgvārdi: rentgenabsorbcijas spektroskopija, lokālā atomārā struktūra, ODS tērauds

Abstract

In this study was used X-ray absorption spectroscopy to study oxide dispersion strengthened (ODS) steels, which are promising materials for their high strength and creep resistance at elevated temperatures and their good resistance to neutron radiation damage can be used for fusion power reactors, concentrated solar power plants, jet engines, chemical reactors as well as for hydrogen production from thermolysis of water. In this work, the local atomic structure changes around yttrium (Y) and titanium (Ti) atoms for ODS steels produced by different methods were obtained using X-ray absorption spectroscopy of Y and Ti K-edges.

Keywords: x-ray absorption spectroscopy, local atomic structure, ODS steels

Saturs

1	Ievads	1
1.1	Motivācija	1
1.2	Literatūras apraksts	2
1.3	Darba mērķis un uzdevumi.	4
1.4	Autora ieguldījums	4
2	Rentgenstaru absorbcija	5
2.1	XANES	7
2.2	EXAFS un tā analīze	10
3	ODS tērauds	15
3.1	Ar mehāniskās sakausēšanas metodi izgatavots ODS tērauds	15
3.2	Ar atomizācijas metodi izgatavots ODS tērauds	16
3.3	Darbā izmantoti paraugi	17
4	Rentgenabsorbcijas starojuma eksperiments.....	21
5	Rezultāti un diskusija	23
5.1	Rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūra (XANES) Y K-malai	23
5.1.1	Y K-malas XANES spektri	23
5.1.2	Ti K-malas XANES spektri.....	27
5.2	Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra (EXAFS).....	30
5.2.1	Y K-malas EXAFS spektri	30
5.2.2	Ti K-malas EXAFS spektri	34
	Secinājumi.....	37
	Pateicība	39
	Izmantotā literatūra un avoti	40
	Pielikumi	44
	1. pielikums. Autora publikāciju saraksts	44
	2. pielikums. Autora dalība zinātniskās konferencēs	44
	3. pielikums. Autora dalība starptautiskās skolās.....	44
	4. pielikums. Autora dalība sinhrotrona eksperimentos	45
	5. pielikums. Autora dalība projektos	45
	6. pielikums. Daži no autora izveidotie stenda referāti	45

1 Ievads

1.1 Motivācija

Mūsdienās cilvēki ar vien vairāk satraucās par klimata izmaiņām, par ko liecina Parīzes klimata konferencē panāktā vienošanās samazināt atkarību no fosilā kurināmā, un sākt izmantot alternatīvu lētu enerģiju. Viens no perspektīvākajiem un lētākajiem enerģijas avotiem ir kodolsintēze. Jauno kodolreaktoru paaudzi, piemēram, ITER, uzdevums ir padarīt enerģijas iegūvi ekonomiski pamatotu un samazināt radioaktīvo atkritumu daudzumu, kas, savukārt, izvirza jaunus izaicinājumus kodolreaktoru materiāliem. Viens no perspektīvākajiem konstruktīviem materiāliem šim mērķim ir oksīdu stiprināts tērauds (ODS – *oxide dispersion strengthened*), jo ir konstatēts, ka nanoizmēra itrija oksīdu nanodaļiņas, kuras ir vienmērīgi sadalītas pa visu materiālu, palielina radiācijas izturību, termisko stabilitāti un stiprību [1-5]. Tādēļ šo materiālu var izmantot arī daudzos citos pielietojumos, piemēram, saules elektrostacijās, reaktīvos dzinējos, ķīmiskos reaktoros [6-8].

Stabilu, nanoizmēra (zem 10nm) vienmērīgi pa visu materiālu sadalītu oksīdu nanodaļiņu iegūšana rūpnieciskos apstākļos ar labu atkārtojamību, vienlaicīgi uzlabojot tērauda īpašības, ir lielākais izaicinājums ODS tēraudu tehnoloģijas izstrādē [1-5]. Tādēļ ir ļoti svarīgi izanalizēt visu iesaistīto ķīmisko elementu, pamatā itrija (Y) un titāna (Ti), lokālās struktūras evolūciju visos tehnoloģiskajos posmos un iegūtajos gala produktos, lai konstatētu kurā brīdī un kā tērauda matricā veidojas oksīdu nanodaļiņas. Tā kā Y un Ti daudzums ir zem 0.5%, tad tradicionālās struktūras analīzes metodes, kā piemēram, rentgenstaru difrakcija šeit neder. Lai noteiktu Y, Ti un citu elementu sadalījumu un to valences stāvokli, izmanto tādas metodes kā augstas izšķirtspējas elektronu mikroskopiju ar elektronu spektroskopiju, atomu tomogrāfiju (*atomic probe tomography*) un rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju [1-3,7-10].

Šajā darbā tiks analizēti ODS tēraudu itrija un titāna K-malas rentgenstaru absorbcijas spektru piemalas struktūras (angliski: *X-ray absorption near edge structure* - XANES) spektri un rentgenabsorbcijas spektru sīkstruktūra (angliski: *extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS). Šī ir viena no modernām izpētes metodēm, kura ļauj mums gūt informāciju par materiālu lokālo atomāro un elektronisko struktūru ap absorbējošo atomu [11, 12], kas mūsu gadījumā ir Y un Ti, ļaujot secināt par atomu valences stāvokli un tuvāko apkārtni.

1.2 Literatūras apraksts

20. gadsimta sešdesmitos gados tika veiksmīgi izveidota mehāniskā sakausēšanas metode, izveidojot uz niķeļa bāzes ODS sakausējumu. Novērtējot materiāla lieliskās īpašības, šī metode tika pilnveidota, lai to varētu lietot komerciāli [14]. Zinot ODS tērauda lieliskās īpašības, vēl nav līdz galam izpētīta itrija un titāna uzvedība ODS tērauda izstrādes dažādos posmos, jo katrā izstrādes posmā ir virkne parametru, kas ietekmē tā īpašības, piemēram, mehāniskās malšanas ilgums, mehāniskās malšanas procesam izvēlētas bumbas [6-8, 15].

Neskatoties uz ODS tērauda tehnoloģisko lietderību, mehāniskās sakausēšanas metodei piemīt savas nepilnības: ļoti ilgs izgatavošanas process un lielas izmaksas. Nesen tika izveidota jauna perspektīva tēraudu izgatavošana metode STARS (Surface Treatments of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis), jeb gāzē automatizēta pulvera virsmas apstrāde ar sekojošo reaktīvo sintēzi [9,16], kas tika attīstīta no gāzes atomizācijas reakcijas sintēzes (GARS – *Gas Atomization Reaction Synthesis*) metodes [17].

ODS tērauds ir pētīts ar dažādām metodēm tādām kā maza leņķa neitronu izkliede (*small angle neutron scattering* - SANS) darbos [18-21], augstas izšķirtspējas elektronu mikroskopija ar elektronu spektroskopiju (*transmission electron microscopy* - TEM) [7, 8, 9, 16, 19], atomu tomogrāfiju (*atomic probe tomography* - APT) [7, 19, 22, 23]. Izmantojot TEM un APT, materiāla analizēšana ir ierobežota ar maza parauga fragmenta analizēšanu, kas apgrūtina redzēt kopīgo ainu, un ar specifiskiem parauga sagatavošanas nosacījumiem, kas var izmainīt pašu paraugu, toties rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (*X-ray absorption spectroscopy* - XAS) dod kopēju skatu par to, kas notiek ar paraugu [13,24-27].

Izgatavošanas process, piemēram, malšanas ilgums, elementu maisījums, u.c., ietekmē ODS tērauda īpašības. Vairākos darbos, pētot ODS tēraudu ar dažādām metodēm, nav līdz galam skaidrs, kas notiek ar itriju un titānu. Autori darbā [7] secināja, ka ODS tērauds uzņem skābekli mehāniskās sakausēšanas procesa laikā, kad izveidojas liels skaits ļoti mazu itrija oksīda nanodaļiņu.

Darbā [8], izmantojot SEM un TEM u.c. metodes skaidri parādīja, ka ir nepieciešams pievienot Ti, lai oksīdu nanodaļiņas kļūtu mazākas un to sadalījums būtu vienmērīgāks, optimālā koncentrācija pie 0,3% Y ir 0,3% Ti.

Darbos kā [19, 24], u.c. ir parādīts, ka itrijs un titāns veido komplekso oksīdu Y-Ti-O, kas varētu būt līdzīgi zināmajiem $Y_2Ti_2O_7$ vai Y_2TiO_5 .

Šajā darbā pētītais materiāls, ar tādu pašu sastāvu un izgatavošanas procesu paradās darbos [9, 13, 15, 16, 28]. No sākuma ar mehāniskās sakausēšanas metodi pagatavotam ODS tēraudam apskatīja XAS Fe K-malu un Cr K-malu, kur parādīja mehāniskās malšanas un termiskās apstrādes ietekmi uz struktūru [13], ka arī tika apskatīta dažādu parametru ietekme [15]. Izgatavojot ODS tēraudu ar STARS metodi, tā kvalitāte ir tāda pati kā ar mehānisko malšanu izgatavotajam [9]. Kā liecina mērījumu dati [9, 28], tad oksidācijas procesā uz pulvera daļiņu virsmas pamatā ir izveidojies hroma oksīda slānis. Hroma oksīds tālākajā karstās izostatiskā presēšanas procesā kalpo kā galvenais skābekļa avots [28].

1.3 Darba mērķis un uzdevumi.

Tā kā ODS tērauda īpašības un noturība pret radiācijas bojājumiem ir atkarīga no itrija (Y) un titāna (Ti), kuri tiešā veidā ietekmē oksīdu nanodaļiņu izmēru un sadalījumu, tad šī **darba mērķis** ir izanalizēt lokālās atomārās struktūras izmaiņas ap Y un Ti atomiem ar rentgenabsorbcijas metodi ODS tēraudos, kas pagatavoti izmantojot mehāniskās sakausēšanas un metāla atomizācijas gāzē tehnoloģiju, dažādās to tehnoloģijas fāzēs.

1.4 Autora ieguldījums

Autors patstāvīgi veica ODS tēraudu Y un Ti K-malas rentgenabsorbcijas spektru mērījumus sinhrotrona eksperimentā, iegūto datu analīzi, kā arī no iegūtajiem rezultātiem formulējis secinājumus.

Kā autora zinātniskā darba rezultāts, tika iesniegts raksts kā līdzautoram žurnāla *Journal of Nuclear Materials*, ar nosaukumu “Insights into the evolution of precipitates in austenitic oxide dispersion strengthened powder during annealing”.

Autors arī prezentēja darbu 2 zinātniskās konferencēs, 1 zinātniskā skolā un 1 zinātniskā kursā:

- LU CFI 2015. gada konferencē kā mutiskais referāts ar nosaukumu: “*ODS tērauda struktūra analīze izmantojot Ti K-malas rentgenabsorbcijas spektroskopiju.*”
- LU CFI 2016. gada konferencē kā mutiskais referāts ar nosaukumu: “*Oksīdu nanodaļiņu veidošanās ODS tēraudu izgatavošanas procesā.*”
- “Nanoscience Foundries and Fine Analysis (NFFA)” 2016. gada vasaras skolā ar stendu referātu: “*Y local structure analysis in ODS steels using X-ray absorption spectroscopy.*”
- 2017. gadā XVI. DESY pētniecības kurss “Nanoscience at Modern X-ray Sources” ar stenda referātu: “*X-ray absorption spectroscopy of ODS steels*”

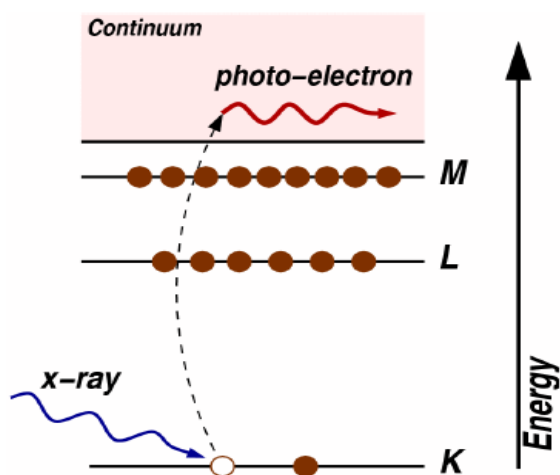
Visa autora zinātniskās darbības var redzēt pielikumā.

2 Rentgenstaru absorbcija

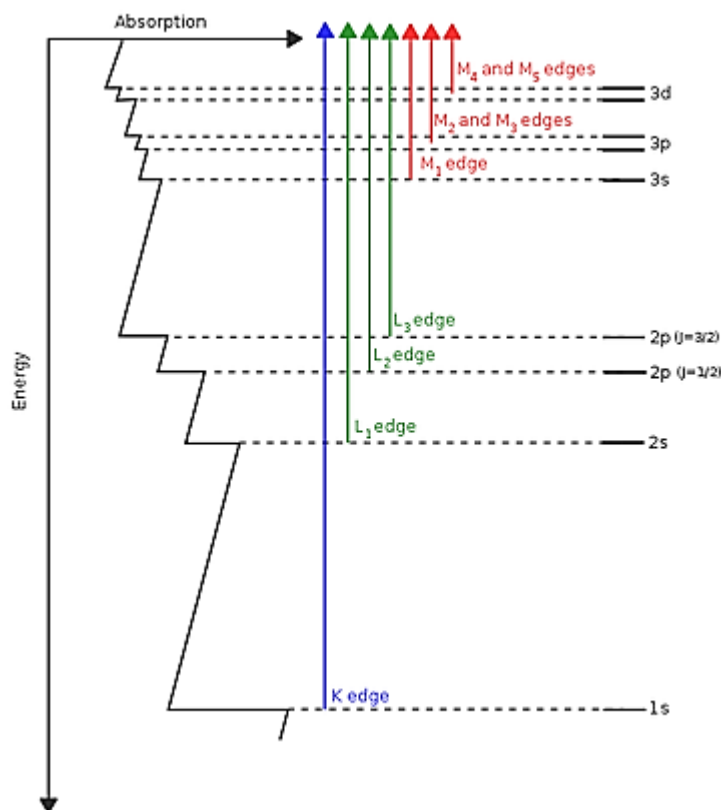
Rentgenstarojums, ejot cauri materiālam, var elastīgi vai neelastīgi izkliedēties. Rentgenabsorbcijas spektroskopija (RAS) analizē rentgenstaru neelastīgu izkliedes procesu, kurā notiek rentgenstarojuma kvanta absorbcija vielas atomos. No RAS tiek iegūta informācija par lokālo atomāro un elektronisko struktūru ap absorbējošo atomu. Lai rentgenabsorbcija varētu notikt, ir nepieciešams pietiekoši augstas enerģijas starojums, kurā atoms varētu absorbēt uz to krītošo fotonu un ierosināt kodolam tuvu stāvošos elektronu līmeņus kā piemēram: 1s vai 2s (attēls 2.1. attēls). Tā rezultātā atoms nonāk ierosinātā stāvoklī ar caurumu elektrona vietā. Šī ierosinātā stāvokļa dzīves laiks ir ļoti īss ($10^{-15} - 10^{-18}$ s), atoms atgriežas pamatstāvoklī, izstarojot rentgenfluorescences kvantu vai Ožē elektronu.

Rentgenabsorbcijas spektru ir iespējams aprakstīt kā monotonu funkciju ar asām malām (attēls 2.2. attēls). Asās mala, jeb lēciens absorbcijas koeficientā pie konkrētās enerģijas raksturo elektronu līmeņus (1s, 2s, 2p), kas ir specifiski katram ķīmiskajam elementam. Ar šo metodi var noteikt, piemēram, materiāla ķīmisko sastāvu un tā sastāvā esošo ķīmisko elementu koncentrāciju.

RAS absorbcijas malas nosauc atkarībā no ierosinātās elektronu čaulas galvenā kvantu skaitļa n . K -, L - un M - absorbcijas malas atbilst $n = 1, 2, 3$. Tā kā pie vērtībām $n > 1$ sadalās enerģijas apakšlīmeņos, tad, piemēram, L -malai atbilst 3 absorbcijas malas, kuras apzīmē L_1 , L_2 un L_3 .



2.1. attēls. Rentgenstarojums tiek absorbēts K-malā un tiek radīts fotonelektrons.[41]



2.2. attēls. Rentgenabsorbcijas spektra shematisks piemērs, kurā redzamas K-, L- un M- absorbcijas malas. [39]

Rentgenstarojuma absorbciju ir iespējams detektēt transmisijas režīmā vai fluorescences režīmā, ko apraksta ar Bēra – Lamberta likumu un Ožē likumu [11, 41] (vienādojumi (2.1.), (2.2.) un (2.3.)):

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (2.1.)$$

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (2.2.)$$

$$\mu \propto \frac{I_f}{I_0} \quad (2.3.)$$

kur I_0 ir uz paraugu krītošā starojuma intensitāte, I ir caur paraugam izgājušā starojuma intensitāte, I_f ir novērotā fluorescences intensitāte, μ ir parauga absorbcijas koeficients, bet x ir parauga biezums. Rentgenstaru absorbcijas eksperimenta transmisijas režīma laikā mēra uz paraugu krītošā un cauri paraugam izgājušā starojuma intensitāti, savukārt fluorescences režīmā mēra uz parauga krītošā un no parauga izstarotā rentgenfluorescences starojuma intensitāti.

2.1 XANES

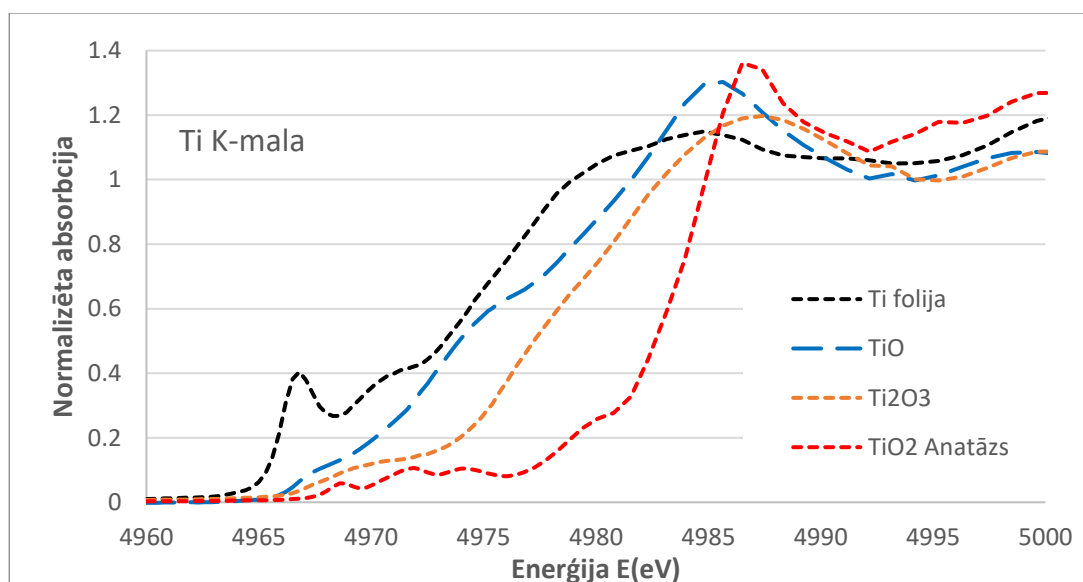
Rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūra (*X-ray absorption near edge structure* - **XANES**) stiepjas 50-100eV aiz absorbcijas malas. Iegūtā XANES spektra formu, nosaka ap absorbējošo atomu esošo atomu izvietojums un elektroniskās struktūras brīvo stāvokļu lokālais blīvums un fotonu absorbcijas nosacījumi. Tas to ļauj izmantot lai konstatētu absorbējošā atoma valenci un apkārtnes izmaiņas, ieskaitot izmaiņas atomu izvietojumā, simetrijas izmaiņas, vai elektronisko stāvokļu izmaiņas.

XANES aprakstīta ar Fermī zelta likumu [11], kas apraksta fotona absorbcijas varbūtību, pārejot no pamatstāvokļa uz ierosināto stāvokli:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | W | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.4)$$

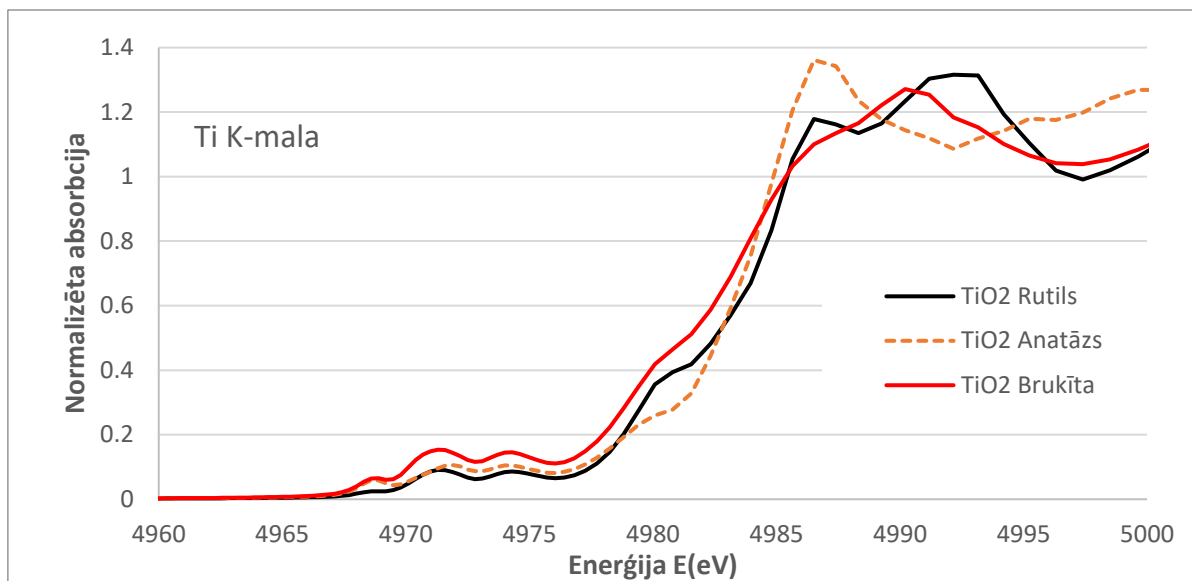
kur W – pārejas operators no stāvokļa i uz stāvokli f , E_i un E_f – atoma enerģija sākuma un beigu stāvoklī.

Rentgenabsorbcijas mala nobīdās, mainoties absorbējošā elementa valences stāvoklim. Kā piemērs 2.3. attēls attēlā parādīts XANES spektrs dažādiem titāna savienojumiem: metāliskam Ti (Ti^0), TiO (Ti^{2+}), Ti_2O_3 (Ti^{3+}), TiO_2 (Ti^{4+}). Kā redzams, tad pieaugot Ti valencei, absorbcijas malas pozīcija tiek nobīdīta uz lielāku enerģijas pusi. Zinot šo atkarību, ir iespējams noteikt valences stāvokli ar augstu precizitāti.



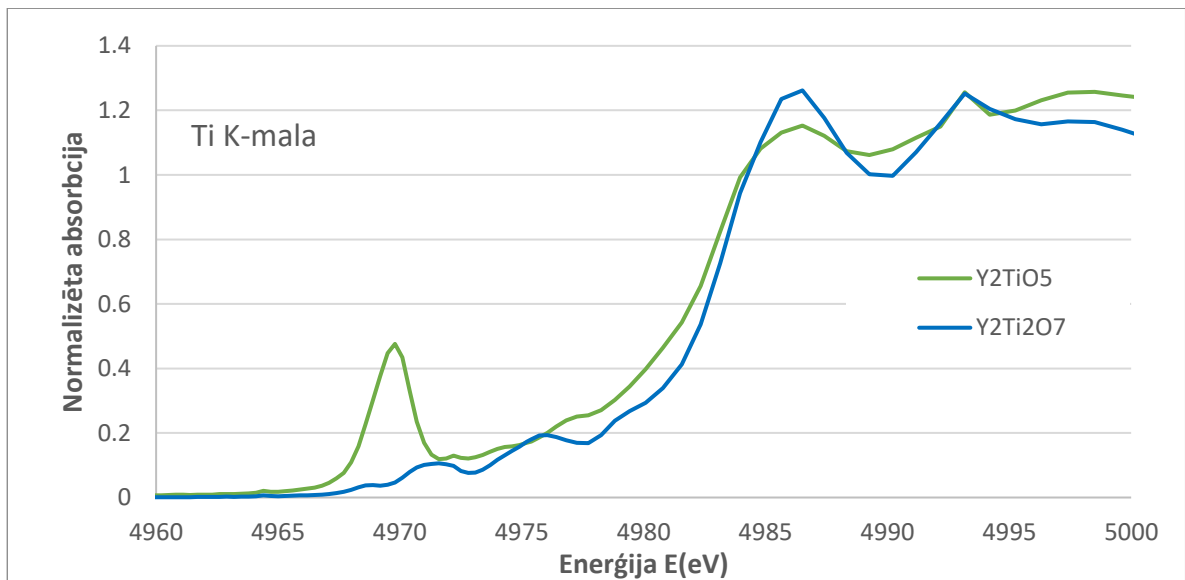
2.3. attēls. Attēlā redzams Ti K-malas XANES spektrs materiāliem ar dažādu Ti valenci: Ti^0 (metālisks Ti), Ti^{2+} (TiO), Ti^{3+} (Ti_2O_3), Ti^{4+} (TiO_2 anatāzs). Absorbcijas malas nobīde ir pamatā saistīta ar pirmā brīvā enerģijas līmeņa nobīdi

XANES spektrs ir jutīgs pret tuvo kaimiņu novietojumu, kā piemēru aplūkosim **2.4. attēls** attēlā redzamo Ti K-malas spektrus TiO₂ polimorfiem Rutilam, Anatāzam un Brukītam. Visos šajos savienojumos struktūru veidojošais pamatelements ir TiO₆ oktaedrs. Tādēļ visos XANES spektros ir līdzīgi pamatelementi, taču ir arī skaidri redzamas atšķirības, it sevišķi virs 4980eV. Visos gadījumos absorbcija sākas no aptuveni 4966eV, kas ir raksturīgi Ti⁴⁺ oksīdiem, nelielās absorbcijas koeficienta variācijas līdz 4977eV ir saistītas ar kvadrupola pārejām uz brīvajiem elektronu stāvokļiem, kuras ir aizliegtas dipola tuvinājumā (1s -> d). Savukārt lielais lēciens absorbcijas koeficientā virs 4977eV ir saistīts ar pirmo atļauto dipola pāreju (1s -> p).



2.4. attēls. Ti K-malas XANES spektrs TiO₂ polimorfiem, kuriem valence stāvoklis ir vienāds (Ti⁴⁺), bet savienojuma lokāla struktūra atšķiras

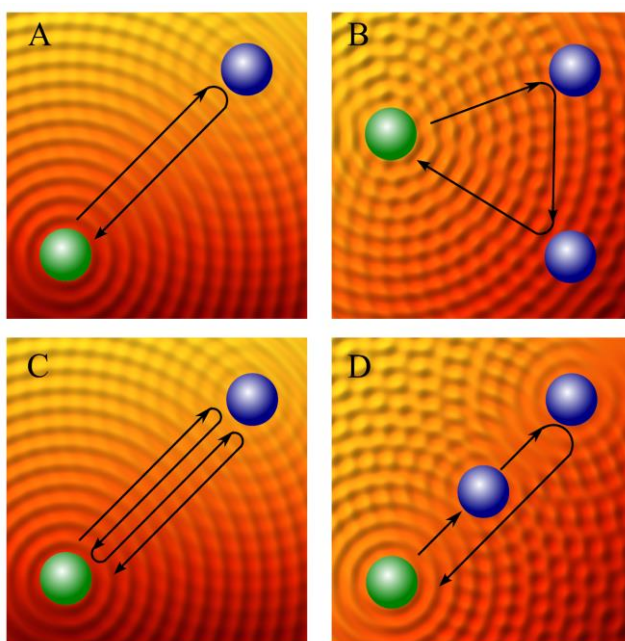
Taču būtiski mainoties simetrijai ap Ti atomu, kardināli var izmainīties XANES struktūra. Piemērs ir redzams 2.5. attēls attēlā. Savienojuma Y₂Ti₂O₇ Ti K-malas spektrs ir ļoti līdzīgs TiO₂ spektram, jo arī tajā titāns atrodas skābekļu oktaedrā [TiO₆]. Savukārt Y₂TO₅ ir skaidri redzams liels absorbcijas pīķis ar 4970eV, jo titāns atrodas piecu skābekļu piramīdā [TiO₅] ar zemāku simetriju, kurā šī pāreja kļūst atļauta arī dipola tuvinājumā.



2.5. attēls. Ti K-malas XANES Y_2TiO_5 un $Y_2Ti_2O_7$, kuros redzams kā Ti atoma lokālā apkārtne iespaido piemalas absorbcijas sīkstruktūru rajonā 4960-4980eV. Zemākas simetrijas $[TiO_5]$ prizmā redzamais pīķis ir aizliegts dipola tuvinājumā centrāli simetriskā $[TiO_6]$ oktaedrā

2.2 EXAFS un tā analīze

Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras (*extended X-ray absorption fine structure* - EXAFS) signāls, kas stiepjas pēc XANES spektra apgabala, satur informāciju par atomu savstarpējo izvietojumu. To analizējot var pieņemt, ka ierosināts fotoelektrons izplatās no absorbējošā atoma kā sfērisks vilnis un atstarojas no apkārt esošajiem atomiem ar noteiktu amplitūdu un fāzes nobīdi, tādējādi veidojot destruktīvo vai konstruktīvo interferenci, kas savukārt rada absorbcijas spektra oscilācijas. EXAFS spektru veido superpozīcija no visiem vienu reizi) vai daudzas reizes, kas parādīti 2.6. attēlsattēlā [11, 41], atstarotajiem signāliem.

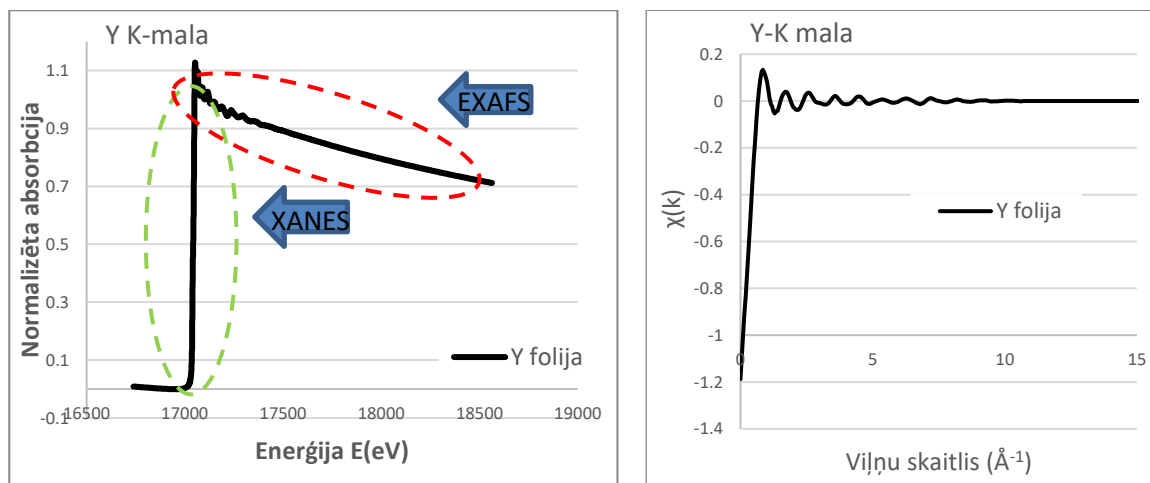


2.6. attēls. A gadījumā notiek vienkārtēja izkliede, bet pārējos gadījumos (B,C,D) notiek daudzkārtēja izkliede[42]

Lai iegūtu EXAFS signālu (2.7. attēls attēls) no rentgenabsorbcijas spektra, ir nepieciešams atņemt fonu un atomāro ieguldījumu (bez kaimiņiem esoša izolēta absorbējošā atoma spektru) [12]:

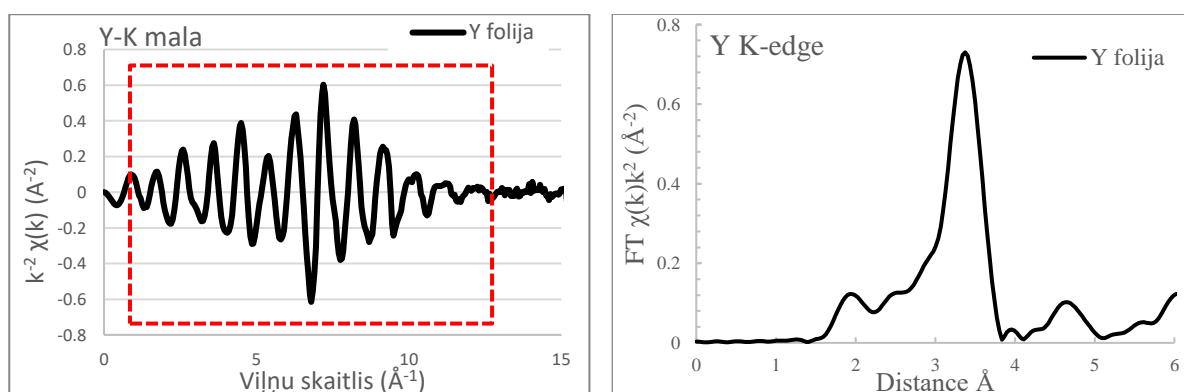
$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_b(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)}, \quad (2.5)$$

kur $\mu(k)$ ir eksperimentālais rentgenabsorbcijas spektrs, $\mu_b(k)$ – absorbcijas fons, $\mu_0(k)$ – izolētā atoma absorbcijas koeficients un $\Delta\mu_0(k)$ – absorbcijas malas lielums.



2.7. attēls. Attēlā redzams metāliska Y rentgenabsorbcijas spektrs kreisajā pusē un tam atbilstošais EXAFS spektrs labajā pusē

Iegūtais EXAFS spektrs, kas redzams 2.7. attēls attēlā, tiek izteikts k -telpā ($k = \sqrt{(2m_e/\hbar^2)(E - E_F)}$) un pareizināts ar k^2 , lai izceltu signālu pie lieliem k , kas citādi ir neredzams un samazinātu signālu pie maziem k , kur EXAFS teorija nestrādā labi. Procedūra kā no eksperimentālā rentgenabsorbcijas spektra $\mu(E)$ iegūst EXAFS spektru $\chi(k)$ ir aprakstīta pārskata rakstā [12] un EDA lietošanas pamācībā [40]



2.8. attēls. Y folijas EXAFS spektrs un tā Furjē transformācija, kas veikta k diapazonā no 1 līdz 13 \AA^{-1}

Lai varētu labāk saprast EXAFS spektru vai izdalīt no interesējošās komponentes, EXAFS spektram veic Furjē transformāciju (FT), kas redzama 2.8. attēls attēlā, un apgriezto Furjē transformāciju (BFT), kuras aprēķina izmantojot formulas [40]:

$$FT(R) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^n W(k) e^{-2ikR} dk, \quad (2.6)$$

$$BFT(k) = \frac{1}{k^n W(k)} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{R_{min}}^{R_{max}} FT(R) e^{-2ikR} dR, \quad (2.7)$$

kur k_{min} , k_{max} un R_{min} , R_{max} apzīmē transformācijas robežas FT un BFT telpā. $W(k)$ ir loga funkcija, kur šajā darbā tika izmantota Kaiser-Bessel (2.8) loga funkcija:

$$W(k) = J_0 \left(\pi A \sqrt{1 - \left(1 - \frac{k}{\bar{k}}\right)^2} \right) / J_0(\pi A), \quad (2.8)$$

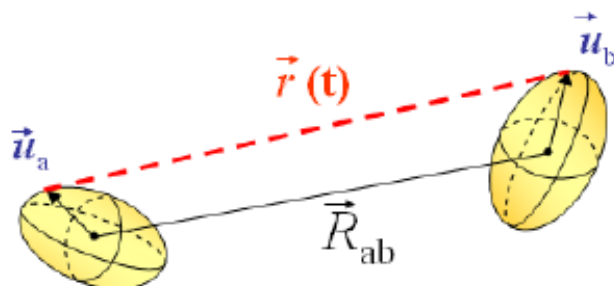
kur A ir loga parametrs, $J_0(x)$ – Bessel funkcija, $\bar{k} = (k_{min} + k_{max})/2$. Ar FT palīdzību var nodalīt signālus, kas atbilst dažādiem izkliedes ceļiem ar dažādu izkliedes ceļu garumu R_i .

Pieņemot, ka atomu attālumu sadalījumu var aprakstīt ar Gausa sadalījumu, EXAFS signālu apraksta ar funkciju [11]:

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \frac{N_i}{kr_i^2} f_i(k, r_i) e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k, r_i)), \quad (2.9)$$

kur S_0^2 ir signāla amplitūdas samazināšanās parametrs, kas raksturo daudzelektronu efektus, N_i ir koordinācijas skaitlis, r_i ir vidējais izkliedes ceļa i garums, σ_i ir izkliedes ceļa garuma vidējā kvadrātiskā novirze, $f_i(k, r_i)$ – fotoelektrona izkliedes amplitūda no atoma i , $\phi_i(k, r_i)$ – fotoelektrona fāzes nobīde no atoma i , $k = \sqrt{(2m_e/\hbar^2)(E - E_F)}$ ir fotoelektrona viļņa skaitlis, E ir fotoelektrona enerģija, E_F ir Fermī līmeņa enerģija, m_e ir elektrona masa, \hbar ir Planka konstante. Šī sakarība arī izskaidro to, kāpēc Furjē transformācijā redzamā aina korelē ar starpatomu sadalījumu funkcijām, tai skaitā kāpēc attālumi neatbilst reālajiem attālumiem un kāpēc FT pīķu forma atšķiras no starpatomu sadalījuma funkcijas formas, jo attālumu skalu izkropļo fotoelektrona fāzes nobīdes funkcija ϕ_i , savukārt amplitūdu izkropļo fotoelektrona izkliedes amplitūdas funkcija f_i , kuras abas ir nelineāras un atkarīgas no atomu tipa.

Ņemot vērā, ka rentgenabsorbcijas procesa laiks ir ļoti īss (10^{-15} - 10^{-18} s) un ka iegūtie attālumi ir relatīvi pret absorbējošo atomu, tad iegūtie mērījumi raksturo nevis attālumus starp atomu vidējām pozīcijām (R_{ab}), kurus nosaka, piemēram, ar rentgenstaru difrakcijas metodi, bet gan vidējos pa ansambli momentānos relatīvos attālumus, kuros ir jāņem vērā arī termisko atomu kustību radītā nesakārtotība (2.9. attēls attēlā) [11]. Tā kā atomu termiskās kustībām ir arī perpendikulārā komponente, tad iegūtie attālumi r , vienmēr būs lielāki nekā attālumi starp atomu līdzsvara pozīcijām R_{ab} , kurus iegūst, piemēram, no difrakcijas eksperimentu datu analīzes. Šī starpība ļauj noteikt atomu perpendikularo svārstību amplitūdu [33]



$$\vec{r} = \vec{R}_{ab} + \vec{u}_b - \vec{u}_a$$

2.9. attēls. Shematiski paradīts iegūto mērījumu raksturīgs attālums starp atomu, kur \vec{R}_{ab} ir vidējā pozīcijas attālums un \vec{u}_b, \vec{u}_a ir termiskās kustības radītais attālums

Zinot EXAFS signālu var iegūt parametrus N_i, r_i un σ_i , kas satur informāciju par absorbējošo atomu apkārtni. Lai atrisinātu formulu (2.9), nepieciešams iegūt fotoelektronu izkliedes amplitūdas $f_i(k, r_i)$ un fāzu nobīdes $\phi_i(k, r_i)$ funkcijas, kuras var noteikt no etalona spektra [12] vai aprēķināt teorētiski, piemēram, ar programmu FEFF8 [11, 36]. Tomēr, nevar iegūt atsevišķi N_i un S_0^2 vērtības, bet mēs vienmēr iegūsim reizinājumu $A_i = N_i S_0^2$.

Zinot amplitūdas un fāzes funkcijas, no EXAFS signāla var iegūt parametrus A_i, r_i un σ_i no EXAFS signāla, izmantojot, piemēram, mazāko kvadrātu metodi [40]:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\chi_{exper}(k_i)k^n - \chi_{model}(a_1, \dots, a_M, k_i)k^n)^2, \quad (2.10)$$

kur N – punktu skaits eksperimentālajos datos, M – parametru a_1 skaits. Jāņem vērā, ka maksimālo parametru skaitu M_{max} ierobežo eksperimentālajā signāla diapazons k -telpā (Δk) un R -telpā, šai gadījumā Furjē transformācijas diapazons (Δr), un to nosaka Nyquist teorēma [40]:

$$M_{max} = \frac{2\Delta k \Delta r}{\pi} + 2, \quad (2.11)$$

Apskatot EXAF signālu kā vienkārtēju izkliedes gadījumu, to var aprakstīt ar radiālās sadalījuma funkcijas starp absorbējošo un izkliedējošo atomu [37]:

$$\chi(k) = S_0^2 \int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{G(r)}{kr^2} f(k, r) \sin(2kr_i + \phi(k, r)) dr, \quad (2.12)$$

kur $G(r)$ ir radiālā sadalījuma funkcija. Tas ļauj, zinot fāzes un amplitūdas funkcijas, iegūt $G(r)$ [29]. Šajā metodē netiek iepriekš postulēta $G(r)$ forma, kas īpaši svarīgi ir gadījumos, kad tā būtiski atšķiras no Gausa funkcijas. Tādēļ šo pieeju var uzskatīt par no modeļa brīvu metodi.

Galvenais trūkums šim modelim ir, ka mēs to varam pielietot tikai signālam, kuram ir pielietojams vienkārtējās izkliedes tuvinājums un tuvākie kaimiņi ir tikai viena tipa atomi. Parasti tā ir absorbējošā atoma pirmā koordinācijas sfēra.

3 ODS tērauds

Tērauds ir pamatelementa dzelzs (Fe) sakausējums ar citiem elementiem. Lai iegūtu tēraudu ar noteiktām īpašībām, tam pievieno legējošos elementus: niķeli (Ni), hromu (Cr), varu (Cu) u.c. Tērauda sakausējuma izgatavošanā, parasti izmanto šahtas krāsni, kur visas tērauda komponentes tiek izšķīdinātas viendabīgā šķīdumā, kuru izlej noteiktās formās, atdzesē un pēc tam termiski apstrādā, lai iegūtu nepieciešamās īpašības.

Oksīdu stiprināto tēraudu nav iespējams izgatavot izmantojot šo tradicionālo metalurģijas pieeju, jo itriju nav iespējams izšķīdināt šķidrā tēraudā, tādēļ ir jāpielieto specifiskas pulvermetalurģijas metodes.

3.1 Ar mehāniskās sakausēšanas metodi izgatavots ODS tērauds

Pirmā metode, kuru izmantoja itrija izšķīdināšanai tērauda matricā bija mehāniskā sakausēšana, kurā tērauda pulveri inertā atmosfērā maļ kopā ar Y saturošu savienojumu (parasti, Fe_3Y vai Y_2O_3).

Mehāniskās sakausēšanas metodē pulverveida materiālus sajauc un maļ dzirnavās. Malšanas procesu izraisa tērauda cilindrā krītošas lodes (3.1. attēls **Error! Reference source not found.** att.), kuras parasti veido no izturīgas cietas keramikas vai no nerūsējošā tērauda. Lai lodes iegūtu pietiekamu lielu enerģiju, ir nepieciešams dzirnavas ar diametru, vismaz 1 metrs. Mehāniskās sakausēšanas kamera ir piepildīta ar inertiem gāzi, piemēram, argonu, lai malšanas laikā materiāls neoksidētos. Pastāv vairāki veidi, kā ir iespējams realizēt šo procesu, ko var apskatīt C. Suryanarayana rakstā [32]. Mehāniska sakausēšana ir komplicēts process, kur ir nepieciešams optimizēt vairākus parametrus, lai iegūtu nepieciešamo gala produkta fāzi un struktūras izmēru. Daži no tiem parametriem, kas ietekmē gala izejmateriālu, ir: lodes un dzirnavu materiāls, malšanas ātrums un ilgums, lodes un pulvera daudzumu proporcijas, atmosfēra dzirnavās u.c.



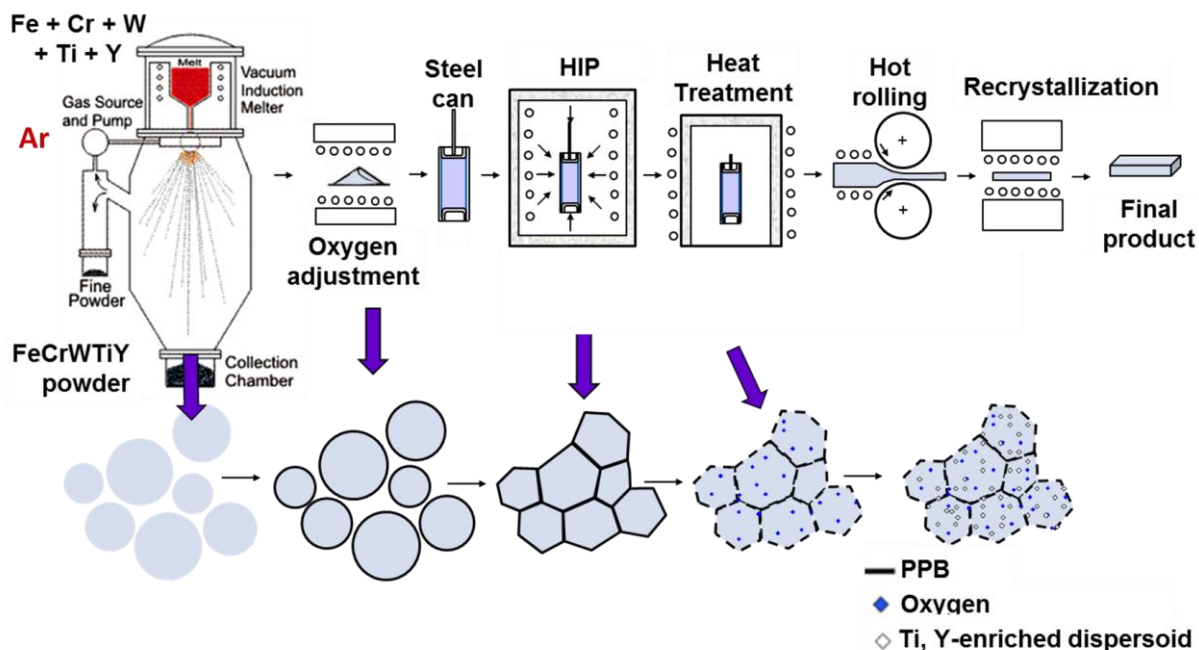
3.1. attēls. Mehāniskās sakausēšanas procesa shematisks atainojums



3.2. attēls. Pirms un pēc izostatiskās presēšanas cilindra izskats

3.2 Ar atomizācijas metodi izgatavots ODS tērauds

Gāzes atomizāciju reakcijas sintēze (GARS – *Gas Atomization Reaction Synthesis*), kuru izveidoja Rieken(17), ir jauna perspektīva metode tēraudu izgatavošana, kuru Navarra universitātes (Spānijā) institūts CEIT-IK4 uzlaboja un attīstīja tālāk nosaucot par gāzē automatizēta pulvera virsmas apstrādi ar sekojošo reaktīvo sintēzi, jeb STARS (*Surface Treatments of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis*). Gan izmantojot STARS metodi, gan mehāniskās sakausēšanas rezultātā iegūto pulveri, izmantojot karsto izostatisko presēšanu (*HIP - hot isostatic pressing*), pārvērš monolītā tēraudā (3.2. attēls attēls). Lai iegūtu kompakto gala materiālu bez porām un ar oksīda nanodaļiņām presēšanu veic parasti 1100-1200 °C temperatūrā 100 MPa spiedienā. Šajā laikā notiek intensīva Y un citu elementu difūzija, un reakcijas ar pulverī esošo skābekli, kā arī tērauda matricas pārkristalizācija, kā rezultātā izveidojas tērauds ar jaunu kristālisko struktūru un atšķirīgu no sākotnējā elementu sadalījumu tajā, tai skaitā ar nelielām tilpumā sadalītām Y oksīdu nanodaļiņām. Pēc tam iegūto ODS tēraudu papildus termiski apstrādā, lai uzlabotu tā īpašības [1-3, 9, 16, 17].



3.3. attēls. STARS metodes parauga izgatavošana process[28]

Šajā pētījumā tika analizēts arī ar STARS izgatavotais ODS tērauds. STARS metodē izejmateriālus pagatavoja ar atšķirīgu pieeju nekā ar mehānisko sakausēšanu [16, 28].

STARS metodei salīdzinājumā ar mehānisko sakausēšanu ir šādas priekšrocības:

- Mazāks piemaisījumu, kas rodas no malšanā izmantotajām dzirnavām, saturs;
- Zemākas izmaksas un ātrāks izgatavošanas process
- Lielāka cietība istabas temperatūrā.

3.3 Darbā izmantoti paraugi

Darbā izmantoja gan ar STARS metodi pagatavoto pulveru un no tiem iegūtos ODS tēraudu paraugus, gan mehāniskās sakausēšanas ceļā iegūtos pulverus un no tiem iegūtos ODS tēraudus.

Ar STARS metodi iegūtos paraugus [16, 28] izgatavoja no 20 – 45 mikronu izmēra pulvera ar sastāvu - 13,7% hroma, 2% volframa, 0,3% titāna un 0,37% itrija ($\text{FeCr}_{13,7}\text{W}_2\text{Ti}_{0,3}\text{Y}_{0,37}$). N1 ir atomizācijas procesā iegūtā pulvera paraugs. Paraugu N2 ieguva karsējot gaisā, lai oksidētu pulvera virsmu, piesaistot tālākajām reakcijām nepieciešamo skābekli.

N(3-5) paraugi tika izostatiski presēti pie temperatūras 900°C. paraugi N4 un N5 vēlāk tika termiski apstrādāti (HT – *heat treatment*) pie 1220 °C un 1300 °C attiecīgi.

Paraugi N(6-8) tika izostatiski presēti 1220°C temperatūrā, N7 un N8 tika pēc tam termiski apstrādāti pie 1270 °C un 1320 °C attiecīgi.

Paraugs N9 tikai izostatiski presēts pie 1300°C.

Sīkāka informācija par ar STARS izgatavotajiem paraugiem dota tabulā 3.1 .

3.1. tabula. STARS paraugi pie dažādas izgatavošanas procesa.

Paraugs	Parauga apraksts	Fe	Cr	W	Ti	Y
N1	Sākotnējais tērauda pulveris, graudu izmērs 20-45 μm	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N2	Oksidēts tērauda pulveris (325-350 °C 24h)	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N3	Tērauda pulveris termiski presēts pie 900 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N4	Tērauda pulveris termiski presēts pie 900 °C un termiski apstradāts pie 1220 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N5	Tērauda pulveris termiski presēts pie 900 °C un termiski apstradāts pie 1300 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N6	Tērauda pulveris termiski presēts pie 1220 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N7	Tērauda pulveris termiski presēts pie 1200 °C un termiski apstradāts pie 1270 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N8	Tērauda pulveris termiski presēts pie 1200 °C un termiski apstradāts pie 1320 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37
N9	Tērauda pulveris termiski presēts pie 1300 °C	83.6	13.7	2.0	0.3	0.37

Otru paraugu grupu veidoja ar mehāniskās sakausēšanas metodi izgatavotie pulveri un no tiem iegūtie tēraudi, kurus izgatavoja Vācijā, *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT) [13,15]. Šiem paraugiem lielākā uzmanība tika pievērsta mehāniski sakausēto pulveru pētījumiem, ieskaitot termiskās apstrādes (bez spiediena) ietekmi uz Y un Ti lokālo struktūru.

Mūsu gadījumā mehānisko sakausēšanu KIT veica tērauda cilindra dzirnavās izmantojot tērauda lodes. Ložu un maļamā materiāla attiecība tika izvēlēta 10:1 [13,15].

Pētījumā analizēto paraugu izgatavošanai, kā pamats tika izmantots ferītiska tērauda pulveris ar 13% hroma 1% volframa un 0.3% titāna ($\text{FeCr}_{13}\text{W}_1\text{Ti}_{0,3}$), kuru apzīmēsim ar F0h, kur burts F nozīmē „ferītisks”, 0h nozīmē, ka tas nav malts, malšanas ilgums ir 0 stundu). Lai izveidotu oksīdu stiprinātu (ODS – *oxide dispersion strengthened*) tēraudu, tam tika pievienots Fe_3Y pulveris, un šis maisījums tika mehāniski sakausēts noteiktu laiku, piemēram, 40 stundas [13,15]. Šādu paraugu apzīmējam ar F40h, kas nozīmē, ka tas ir ferītisks tērauds, kurš ir 40 stundas malts kopā ar Fe_3Y pulveri.

Austenisko tēraudu paraugu (tos apzīmēsim ar „A”) izgatavošanai pielietoja divstadiju procesu [13,15]. Pirmajā posmā F0h izejmateriālu mehāniski sakausē 40 stundas kopā ar Y saturošu savienojumu, šajā gadījumā, Y_2O_3 ar graudu izmēru 1 μm . Iegūto materiālu apzīmējam ar A0h, jo tās ir izejmateriāls austeniskā ODS tērauda pagatavošanai. Otrajā posmā pievieno tīra niķeļa pulveri un atkal tiek mehāniski sakausēts. Šos paraugus apzīmē ar „piemēram, A40h, kur 40 norāda uz to, ka tas ir 40 stundas malts kopā ar niķeļa pulveri. Šajā procesā ir ļoti svarīgi apskatīt paraugu izmaiņas pēc mehāniskās sakausēšanas, lai noteiktu optimālo malšanas ilgumu, un termiskās apstrādes laikā notiekošās izmaiņas Tamdē], lai izpētītu mehāniskās sakausēšanas procesu, tika izmantoti šādi ODS tērauda pulveru paraugi: F0h, F40h, A0h, A10h, A20h, A40h un A80h, kuru izgatavošanas nosacījumi atainoti tabulā 3.2. [13,15].

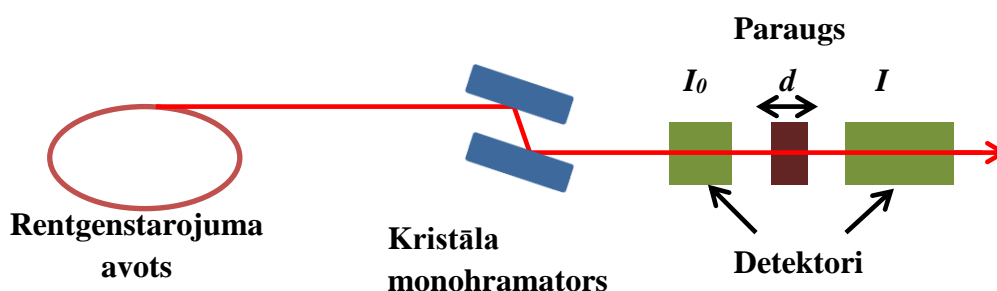
3.2. tabula. Paraugu ķīmiskais sastāvs ferīta (F) un austentiskiem (A) pulveriem iegūtiem pēc mehāniskās sakausēšanas.

Paraugšs	Malšanas ilgums (h)	Fe	Cr	Ni	W	Ti	Y
F0h	Sākotnējais tērauda pulveris, nemalts un bez pievienota Y	85.7	13	-	1.0	0.3	-
F40h	40 h malts kopā ar Fe ₃ Y	78.45	20	-	0.9	0.25	0.4
A0h	Tērauda pulveris malts 40 h kopā ar Y ₂ O ₃ .	69.8	16	13	0.8	0.1	0.3
A10h	A0h tālāk 10 h malts kopā ar Ni pulveri	69.8	16	13	0.8	0.1	0.3
A20h	A0h tālāk 20 h malts kopā ar Ni pulveri	69.8	16	13	0.8	0.1	0.3
A40h	A0h tālāk 40 h malts kopā ar Ni pulveri	69.8	16	13	0.8	0.1	0.3
A80h	A0h tālāk 80 h malts kopā ar Ni pulveri	69.8	16	13	0.8	0.1	0.3

Šie pulveri tikai arī termiski apstrādāti (bez papildus spiediena), lai izvērtētu temperatūras ietekmi uz Y un Ti lokālo struktūru, karsēšanu veica KIT, uz 40 stundām krāsnī ievietojot kvarca ampulas ar pulveriem Ar atmosfērā (lai izvairītos no papildus skābekļa piekļuves). Šos paraugus darbā apzīmējam ar, piemēram, A20h 1100, kas nozīmē A20h pulveris izkarsēts 1100 °C temperatūrā.

4 Rentgenabsorbcijas starojuma eksperiments

OSD paraugiem rentgenstaru absorbcijas spektrus itrija un titāna K -malām mērījumi tika veikti trijos dažādos sinhrotronās : ELETTRA (Itālijā), ESRF (Francijā) un SOLEIL (Francijā). STARS un tradicionālam ODS tēraudam mērījumus veica LU CFI EXAFS spektroskopijas laboratorijas kolēģi ELETTRA sinhrotronā XAFS eksperimentālajā līnijā [34], pilsētā Trieste, Itālijā 2014.gadā, un SOLEIL sinhrotronā SAMBA [38] eksperimentālajā līnijā, pilsētā Parīzē, Francijā 2015 gadā. Sinhrotronā ESRF tika uzņemti vairāki etaloni rentgenstaru absorbcijas spektrus BM26At [30] eksperimentālajā līnijā, kur piedalījās autors ar LU CFI EXAFS spektroskopijas laboratorijas kolēģiem un KIT zinātniekiem.



4.1. attēls. Rentgenstaru absorbcijas eksperimenta shēma [13]

Attēlā 4.1. attēls. Rentgenstaru absorbcijas eksperimenta shēma [13] ir nodemonstrēta rentgenstaru absorbcijas eksperimenta shēma, redzamā iekārta sastāvēja no sinhrotrona rentgenstaru avota, un monohromatora. Sinhrotronā tiek izmantots silīcija kristāla monohromators ar maz defektiem, lai iegūtu ļoti augstu kvalitātes un labu izšķirtspēju signālu. Eksperimentos tika izmantots Si(111) un Si(220) kristāli ar attiecīgo atomāro starpplākšņu attālumu 3.14\AA un 1.92\AA . Lai iegūtu rentgenabsorbcijas spektru, tika izmantotas divas eksperimentāla mērījuma režīmi: transmisijas un rentgenfluorescences. Transmisijas metodē izmanto divas jonizācijas kameras, lai mērītu staru intensitāti pirms un pēc parauga, kuras ir papildītas ar inertām gāzēm, piemēram, argonu un kriptonu. Rentgenfluorescences režīms dod mums iespēju izmērīt paraugiem rentgenabsorbcijas spektrus, kuros ir elementi ar mazu koncentrācijas daudzumu, detektējot rentgenfluorescences starojumu. 4.2. attēls attēlā var redzēt sinhrotrona ELETTRA rentgenfluorescences detektoru ar eksperimenta shēmu. Visi eksperimenta mērījumi tika veikti istabas temperatūrā.

Darbā tika izmantoti vairāki paraugu pagatavošanas veidi, lai varētu iegūt augsta kvalitātes rentgenabsorbcijas signālu.

Parasti pulvera paraugus izgatavo tabletēs, ar presēšanas metodi, sajaucot kopā nepieciešamo daudzumu parauga pulveri ar bora nitrīdu, veidojot homogēnu maisījumu.

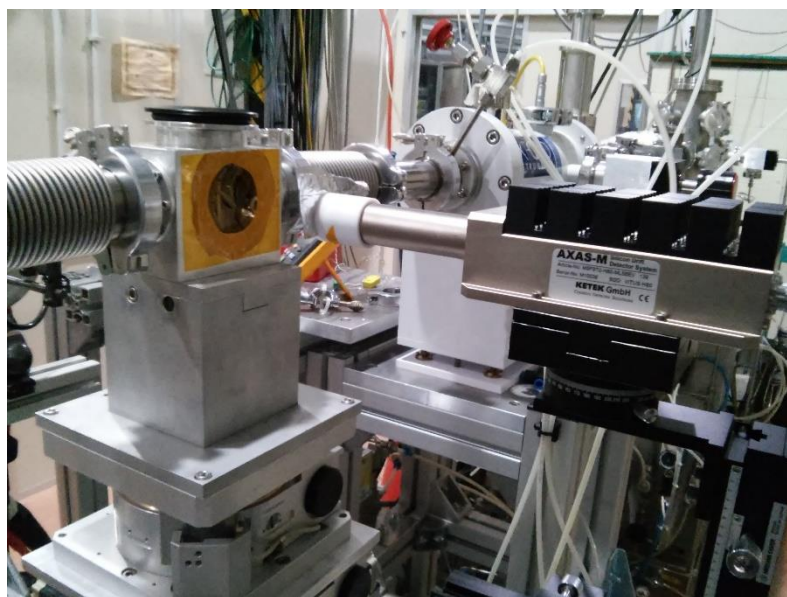
Citos gadījumos tiek izmantota filtrēšanas metode, kad paraugu izgatavošanā tiek vienmērīgi sajaukts ar destilētu ūdeni, lai iegūtu homogēnu maisījumu. Iegūtais šķīdums tiek izfiltrēts caur milipora filtru, lai iegūtu homogēnu parauga kārtiņu uz milipora filtra.

Paraugu arī var noslīpēt līdz noteiktam biežumam, lai nodrošinātu labu spektru kvalitāti. Metāliem parasti tas ir diapazonā no 5 līdz 30 μm .

Parauga daudzumu un biežumu piemeklē tādu, lai absorbcijas koeficienta lēciens pie absorbcijas malas būtu aptuveni viens [12, 13].

Lai kvalitatīvi varētu salīdzināt iegūtus spektrus savstarpēji, izmanto etalona paraugus (piemēram, Y vai Ti foliju), kurus novieto rentgenstarā aiz otrās jonizācijas kameras, ar trešo jonizācijas kameru, mērot signālu pēc etalona parauga.

Datu apstrādei izmantojām standarta metodiku, kas aprakstīta Aksenov un līdzautoru 2006.gada pārskata rakstā [12], un Alekseja Kuzmina izstrādāto programmatūras paketi EDA [29].



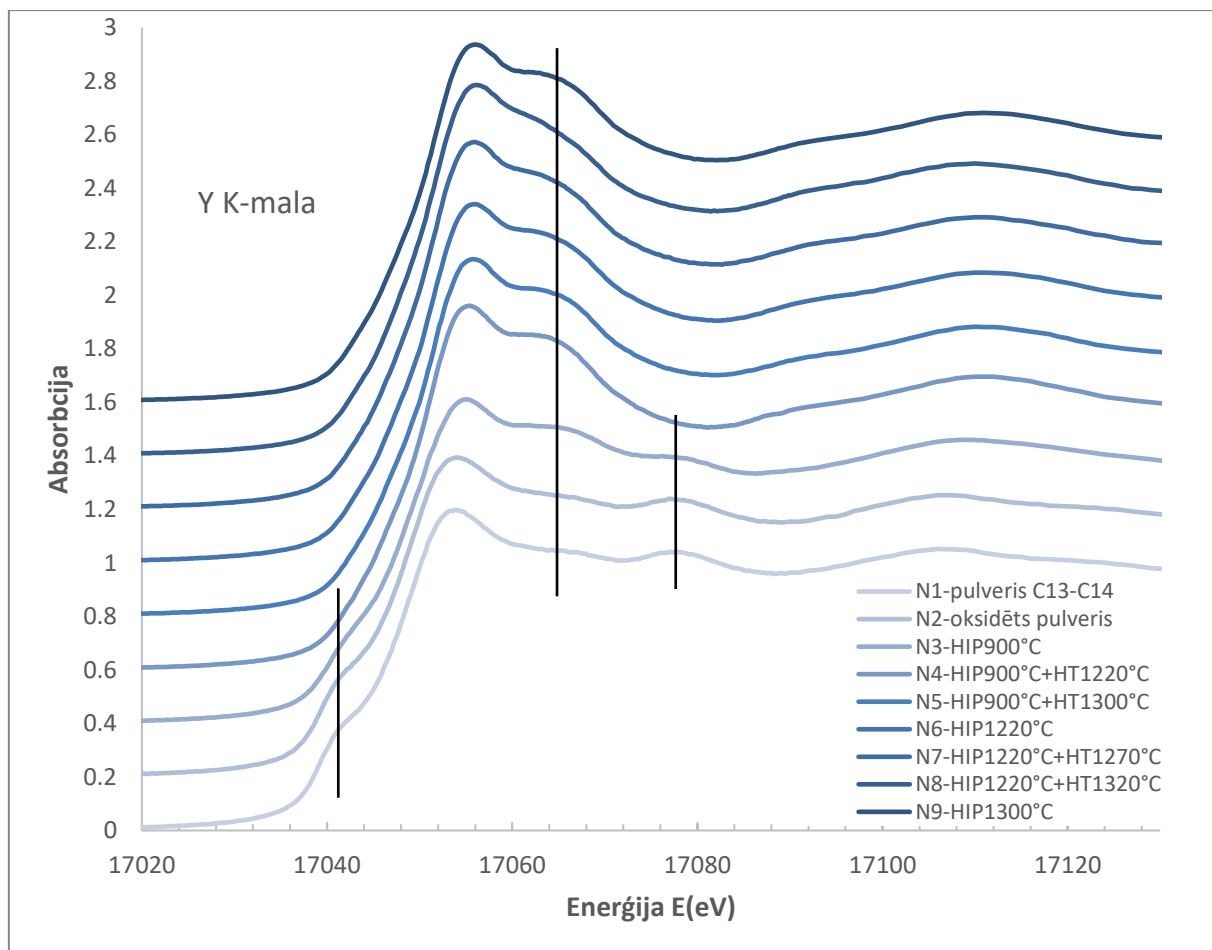
4.2. attēls. Rentgenfluorescences eksperimenta izmantots AXAS-M detektors

5 Rezultāti un diskusija

5.1 Rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūra (XANES) Y K-malai

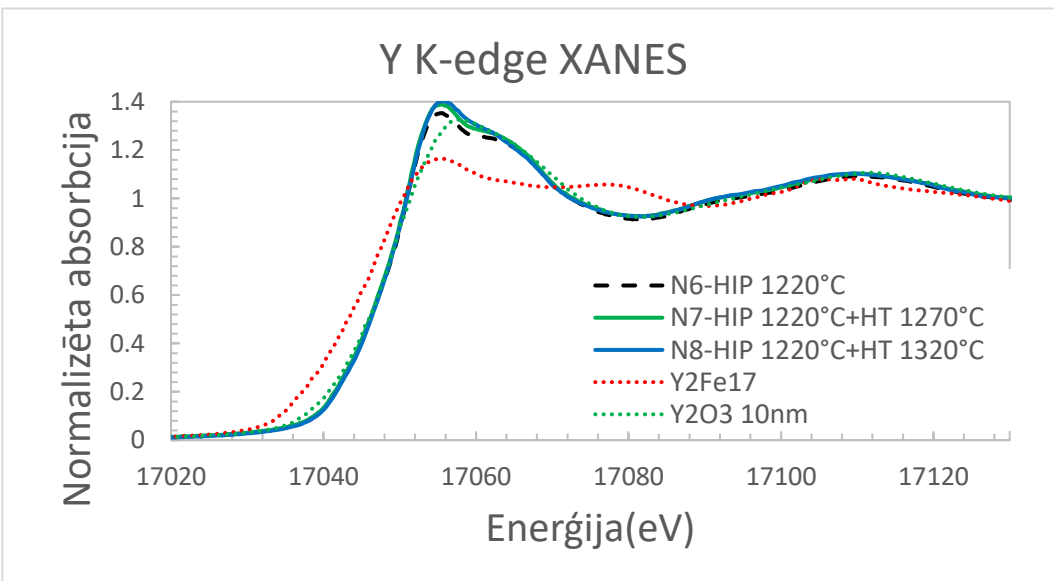
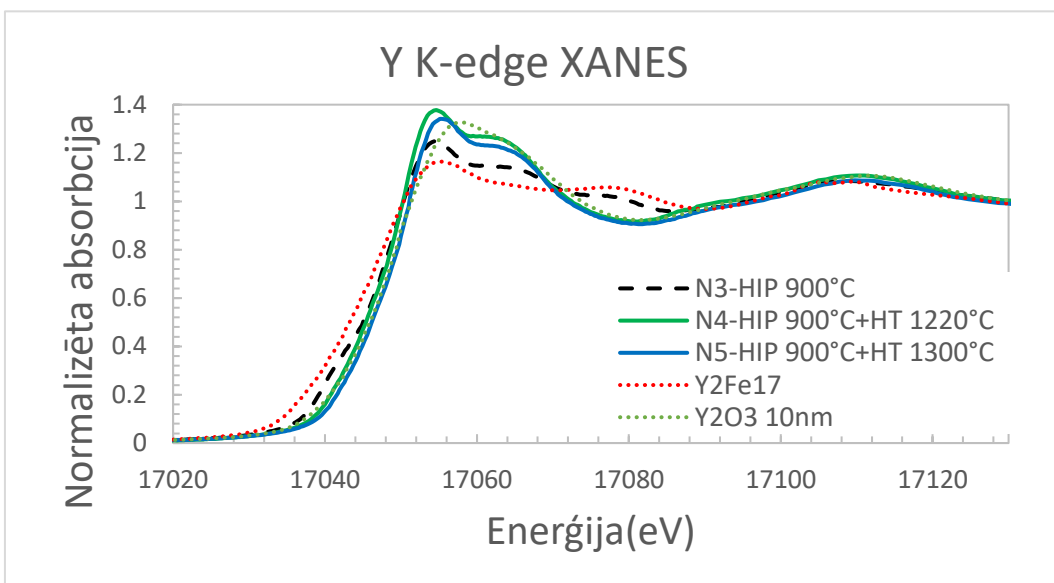
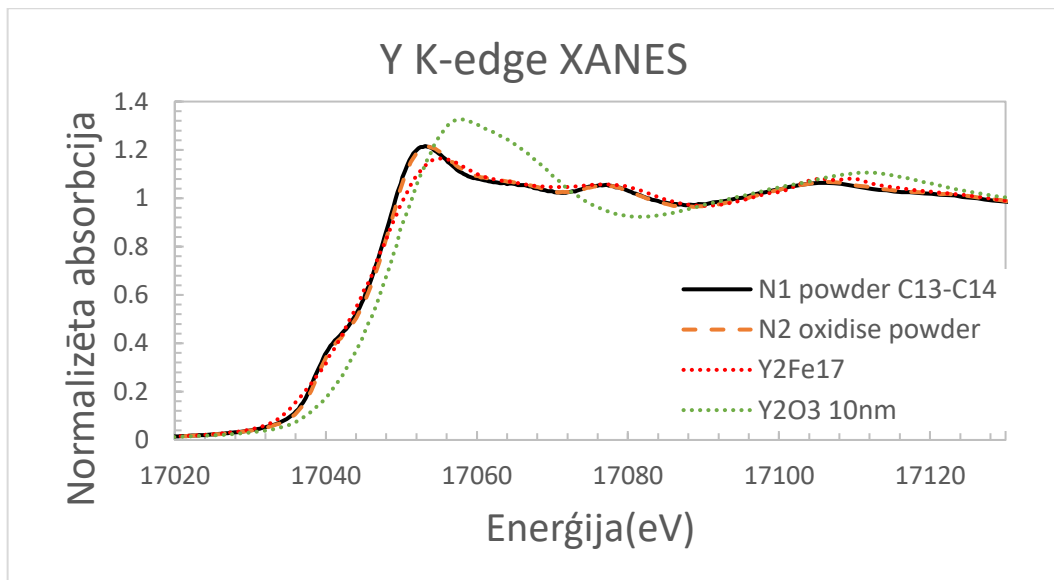
5.1.1 Y K-malas XANES spektri

5.1. attēlsattēlā var redzēt itrija (Y) K-malas XANES spektrus paraugiem, kuri izgatavoti ar STARS metodi dažādos tehnoloģijas posmos, ieskaitot ODS tēraudu termisko pēc apstrādāti.



5.1. attēls. Eksperimenta iegūtie STARS ODS tēraudiem Y K-malas XANES spektri

Y K-malas XANES spektros (5.2.attēls) redzams, ka STARS procesā iegūtā sākotnējā pulvera (N1) Y K-malas spektrs neatšķiras no oksidētā pulvera (N2) spektra, kuri abi ir ļoti līdzīgi etalona Y_2Fe_{17} XANES spektram, kas liecina, ka lielāka daļa itrija nav oksidēta, tā atrodas tērauda matricā kā metāls. Kā redzams, pēc karstās izostatiskās presēšanas (HIP) 1220°C un pēc termiskās apstrādes (HT) 1320°C parauga (N8) XANES spektrs ir līdzīgs itrijam oksīdam (Y_2O_3), jo redzama absorbcijas malas nobīde un pēc absorbcijas malas parādās oscilācijas, kuras ir raksturīgas oksidētam itrijam.



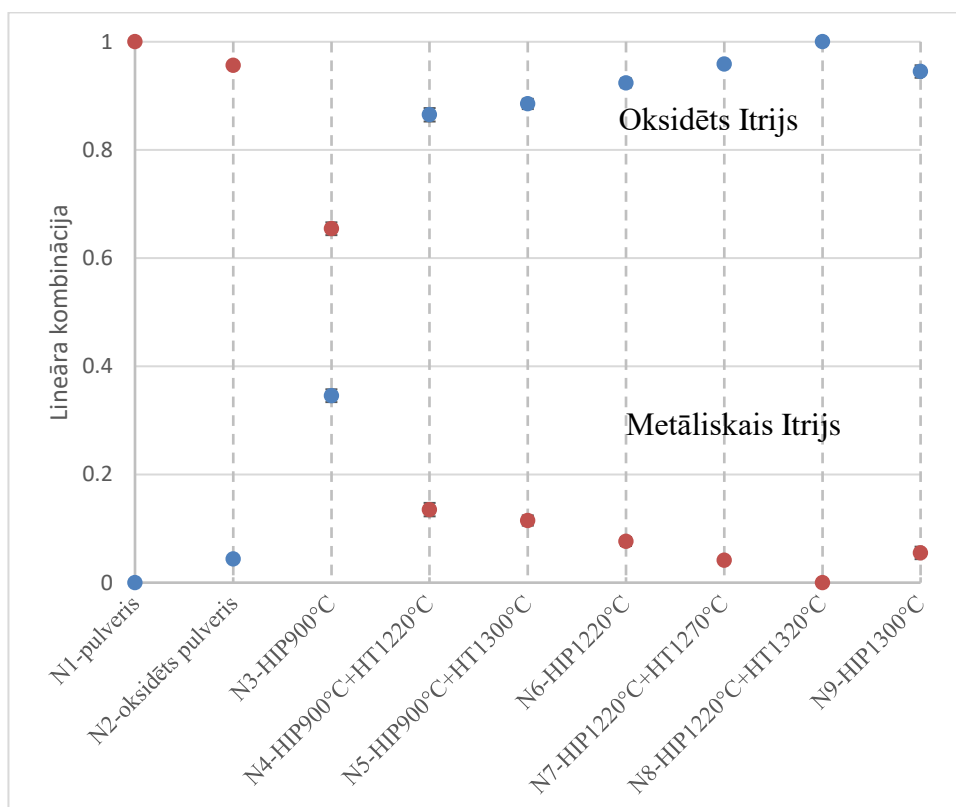
5.2.attēls. Y K-malas XANES spektri ar STARS metodi iegūtiem tēraudiem

Balstoties uz šiem datiem veicām Y K-malas XANES spektru analīzi izmantojot lineārās kombinācijas metodi, kurā par vienu bāzes spektru pieņemām sākotnējo ar STARS iegūto pulveri (N1 paraugu), bet par otru bāzes spektru pilnībā oksidēto N8 paraugu (izostatiski presētu augstā temperatūrā ar tam sekojošo termisko pēcapstrādi augstā temperatūrā). Šī analīze, kuras rezultāti redzami 5.3. attēls attēlā, uzskatāmi parāda kāda ir proporcija starp metālisko itriju (redzams kā sarkanie punkti) un oksidēto itriju (redzams kā zilie punkti).

Analīze parāda, ka pēc oksidācijas pulverim (N2) neliels daudzums (ap 4%) itrija ir oksidējies, kas vizuāli salīdzinot spektrus nav pamanāms.

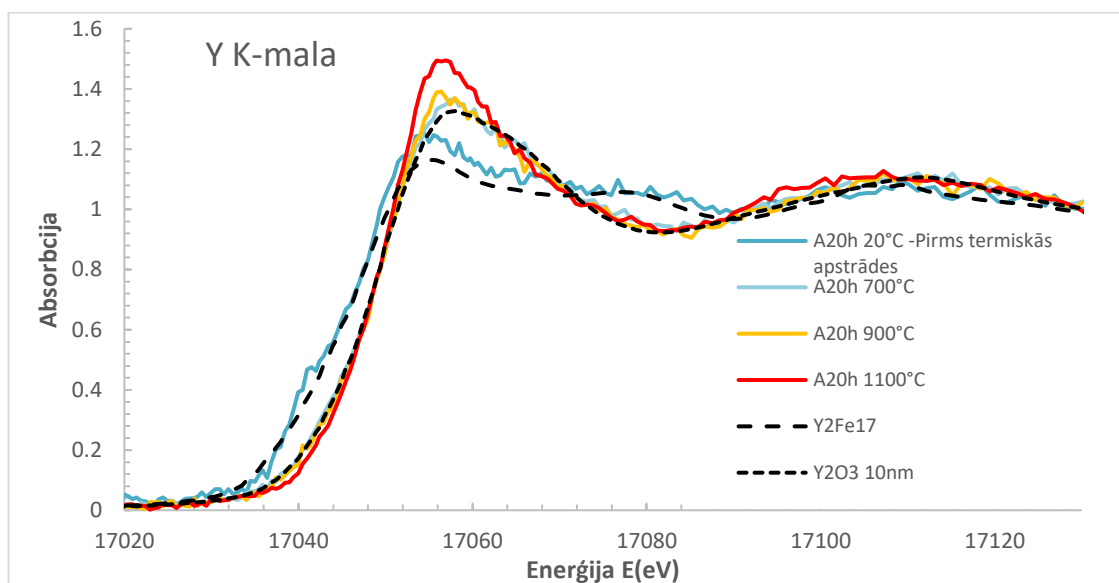
Redzams, ka zemākā temperatūrā (900°C) termiski presētā tēraudā (N3) itrijs ir daļēji oksidējies (aptuveni 34% Y ir oksidēti), jo redzamais signāls ir kombinācija no metāliska un oksidēta Y signāla. Tas liecina ka presēšanas pie 900°C laikā sākas itrija oksidācija, taču pilnībā oksidēties tas nepaspēj. Pēc tālākas termiskās pēcapstrādes oksidētā Y proporcija pieaug līdz 86%.

Tanī pašā laikā, tērauda paraugiem pēc karstās izostatiskās presēšanas pie 1220°C temperatūras ir redzams, ka vairums itrija ir oksidējies. Lineārās kombinācijas analīze parāda, ka pēc presēšanas ir oksidēti 88% itrija, un tas pilnībā oksidējas termiskās apstrādes laikā.



5.3. attēls Y K-malas XANES spektru lineārās kombinācijas analīzes rezultāti ar STARS metodi iegūtajiem paraugiem N1 – N9

Attēlā 5.4. attēls redzami Y K-malas absorbcijas spektri paraugiem, kuri iegūti ar mehāniskās sakausēšanas metodi. Šo eksperimentu mērķis bija noskaidrot termiskās apstrādes (bez spiediena pielikšanas) ietekmi uz mehāniski sakausētiem pulveriem.



5.4. attēls. Y K-malas XANES spektri ar mehānisko sakausēšanu gatavotiem paraugiem salīdzināti ar etalonu (Y₂Fe₁₇ un Y₂O₃) spektriem

Pirms termiskās apstrādes, kā redzams 5.4. attēlā, ka pulvera A20h Y K-malas XANES spektrs ir līdzīgs metāliskā Y signālam, bet, pēc termiskās apstrādes, paraugiem A20h, kuri karsēti 700°C, 900°C un 1100°C temperatūrā, var novērot izmaiņas, kuras raksturīgas oksidētām Y. Ir redzams, ka paraugam A20h, kurš karsēts 1100°C XANES spektrs ir atšķirīgs no zemākā temperatūrā (700°C, 900°C) karsētiem paraugiem, kas liecina par lokālās struktūras izmaiņām. Tātad iegūtie rezultāti ir līdzīgi tiem, kuri iegūti ar STARS metodi pagatavotajiem paraugiem.

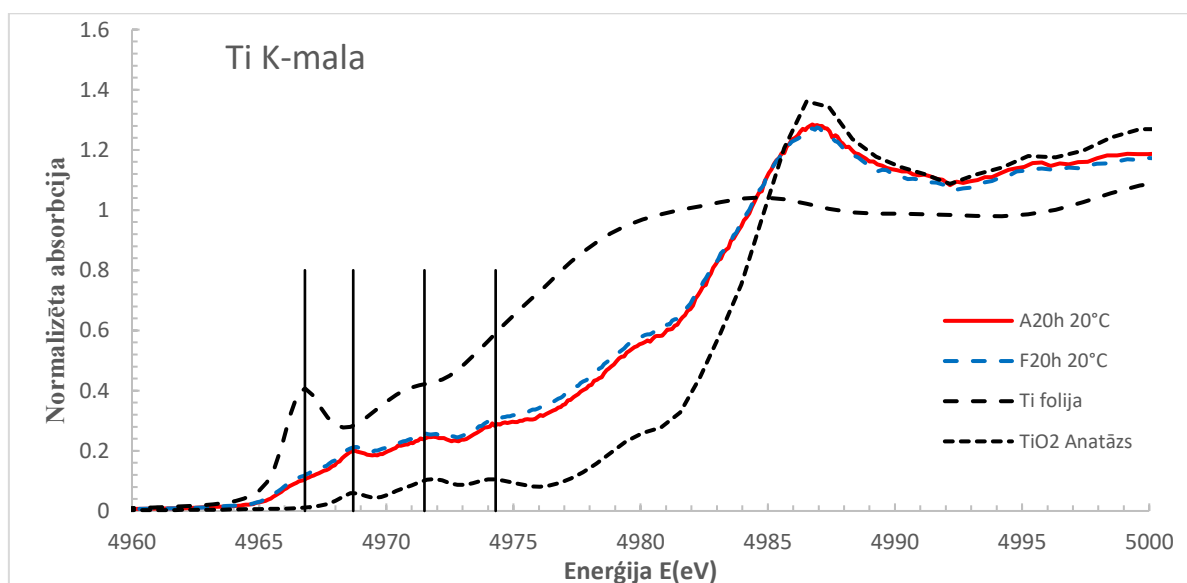
5.1.2 Ti K-malas XANES spektri

Aplūkosim ar mehāniskās sakausēšanas metodi iegūto paraugu titāna K-malas rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūras (XANES) spektrus. 5.5. attēlsattēlā var redzēt, ka austeniska tērauda pulverim (A20) nav novērojamas izmaiņas visā spektra garumā salīdzinot ar ferīta tērauda pulveri (F40), toties 5.6. attēlsattēlā ir redzamas būtiskas izmaiņas XANES spektrā pēc termiskās apstrādes procesa.

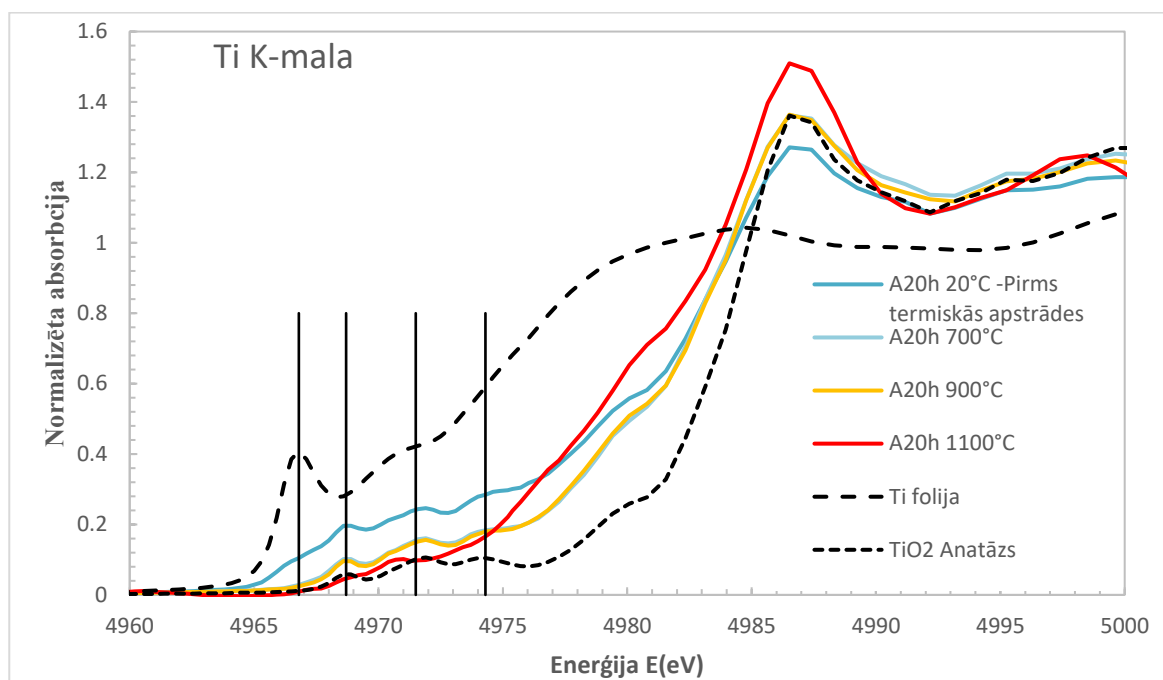
Paraugu F40 un A20h pirms termiskās apstrādes iegūtie spektrus veido kombinācija no nanoizmēra Ti oksīda daļiņu un no metāliskā Ti spektriem. Metāliskais Ti dod lēcienu spektrā ap 4966eV līdz 4985eV, bet oksīda fāze ir raksturīgs trīs pīķu piemalas struktūra ap 4968eV, 4972eV un 4974eV, kas ir līdzīga **2.4. attēls** attēlā redzamo Ti^{4+} oksīdu etalonparaugu spektriem.

5.6. attēlsattēlā ir redzams, ka pēc termiskās apstrādes pie 700°C un 900°C temperatūras, vairs nevar novērot metāliskam titānam raksturīgās pazīmes, bet var novērot XANES piemalas spektra pazīmes, kas ir ļoti līdzīgas TiO_2 anatāza oksīdam. Jāatzīmē, ka salīdzinot visu mums pieejamo TiO_2 polimorfu (brukīts, anatāzs un rutils) spektrus (attēls **2.4. attēls**), tieši anatāza spektrs bija vistuvākais.

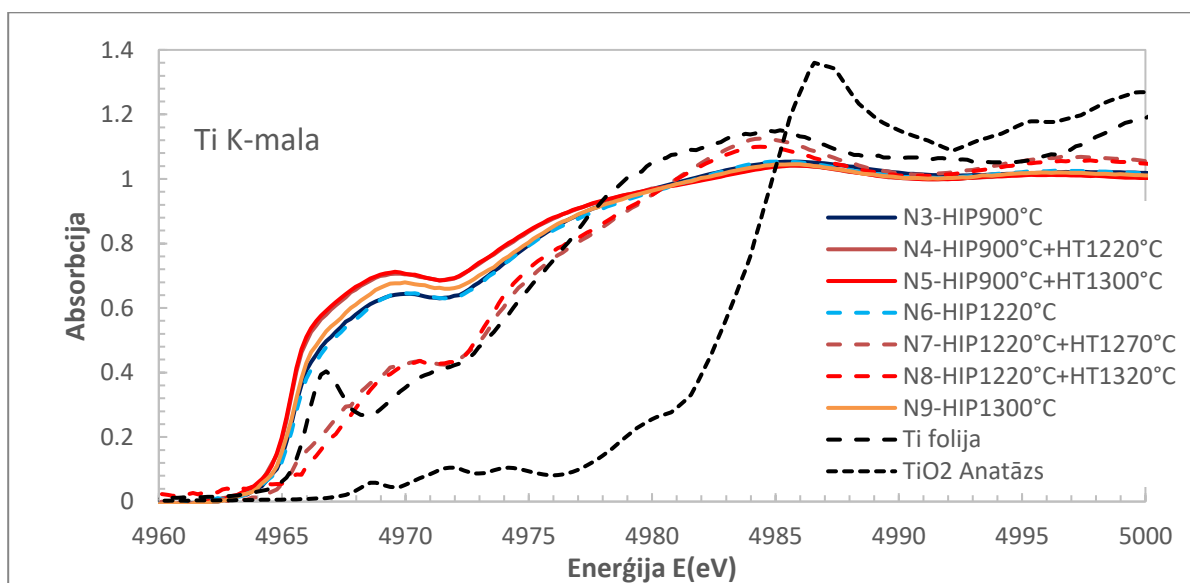
Paraugu termiski apstrādājot pie 1100°C temperatūras, Ti valence nemainās, jo nemainās absorbcijas malas novietojums, taču pazūd anatāza spektram raksturīgās pazīmes. Šis spektrs vairs nav līdzīgs ne vienam TiO_2 polimorfam, kas liecina par būtiskām izmaiņām Ti lokālajā struktūrā, ko var skaidrot ar Y-Ti-O komplekso oksīdu rašanos.



5.5. attēls Ti K-malas XANES spektri ar mehānisko sakausēšanu gatavotiem paraugiem dažādos izgatavošanas posmos



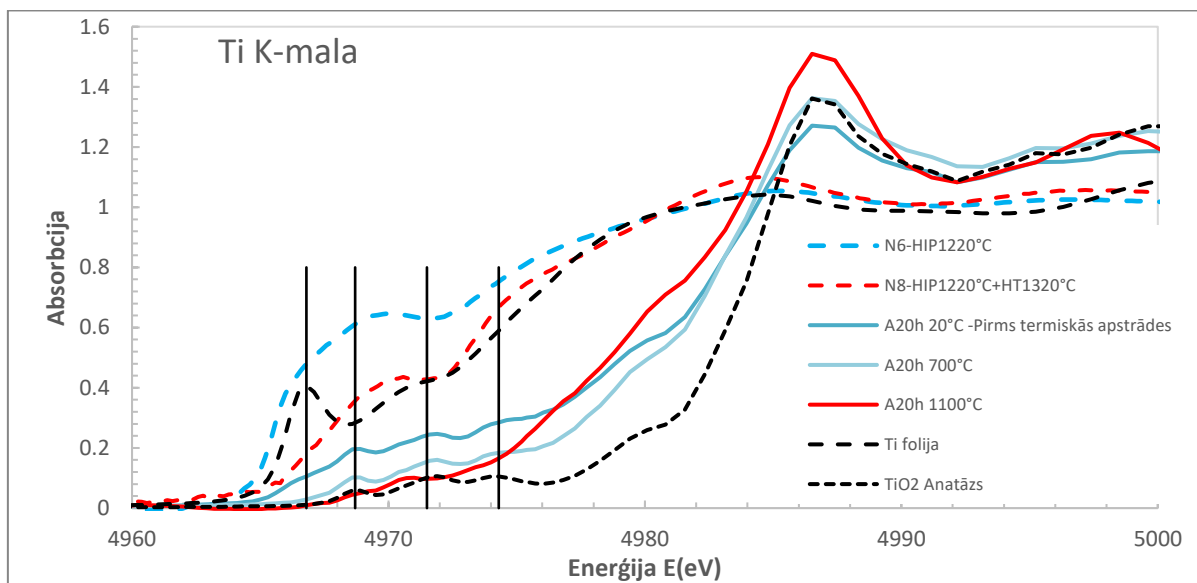
5.6. attēls. Ti K-malas XANES spektri ar mehānisko sakausēšanu gatavotiem paraugiem pēc termiskās apstrādes, salīdzināti ar Ti etalonu spektru



5.7. attēls. Ti K-malas XANES spektri dažādu izgatavošanas posmos ar STARS metodi

5.7. attēlsattēlā redzami titāna K-malas XANES spektri paraugiem, kuri izgatavoti ar STARS metodi. Novērotās izmaiņas ir atšķirīgas no tiem pašiem paraugiem novērotajām itrija K-malas spektru evolūcijas un ir savādākas nekā A20h sērijas Ti K-malas spektru izmaiņas. Spektus var iedalīt divās grupās: N3-N6, N9 un N7, N8. Kā redzams, tad karstā izostatiskā presēšana neizraisa būtiskas izmaiņas Ti valences stāvoklī ne tā lokālajā struktūrā, jo visi spektri

N3-N6, N9 ir ļoti līdzīgi. Izmaiņas sākas tikai pēc papildus termiskās apstrādes, kad apgabalā ap 4970eV intensitāte samazinās un apgabalā no 4980eV līdz 5010eV intensitāte pastiprinās, kas varētu liecināt par metāliskā Ti izzušanu. Iegūtie spektri nav līdzīgi TiO₂ polimorfēm, absorbcijas malas nobīde ir tuvāka TiO (Ti²⁺) vai Ti₂O₃ (Ti³⁺) spektriem, taču to struktūra ir pilnīgi atšķirīga. Šo datu analīze joprojām ir procesā. Par to liecina arī atšķirības starp ar STARS un tradicionāli gatavoto tērauda paraugu spektru atšķirības, kas redzamas **5.8. attēls** attēlā. Šo datu interpretācija vēl turpinās.

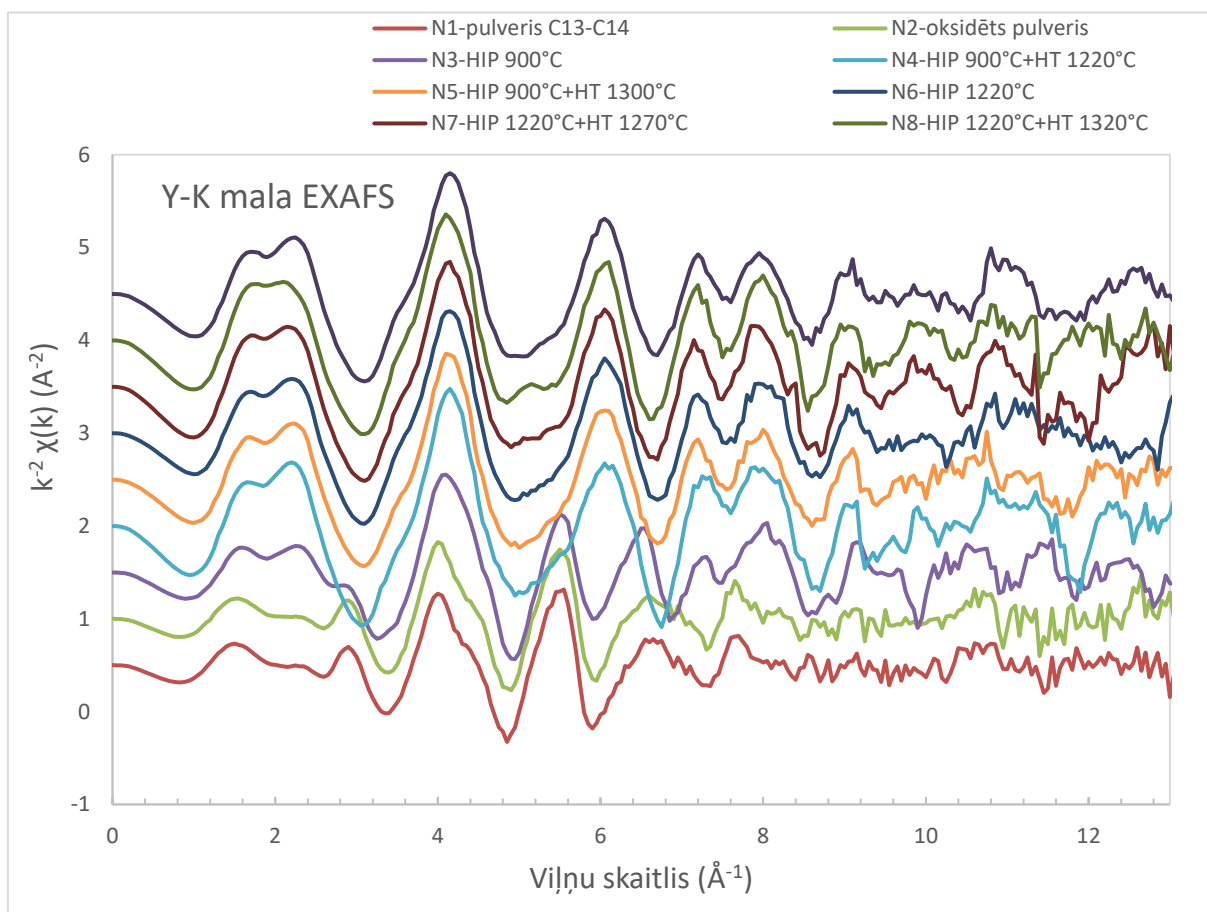


5.8. attēls Ti K-malas XANES spektri salīdzināti ar 2 dažādām izgatavošanas metodēm

5.2 Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra (EXAFS)

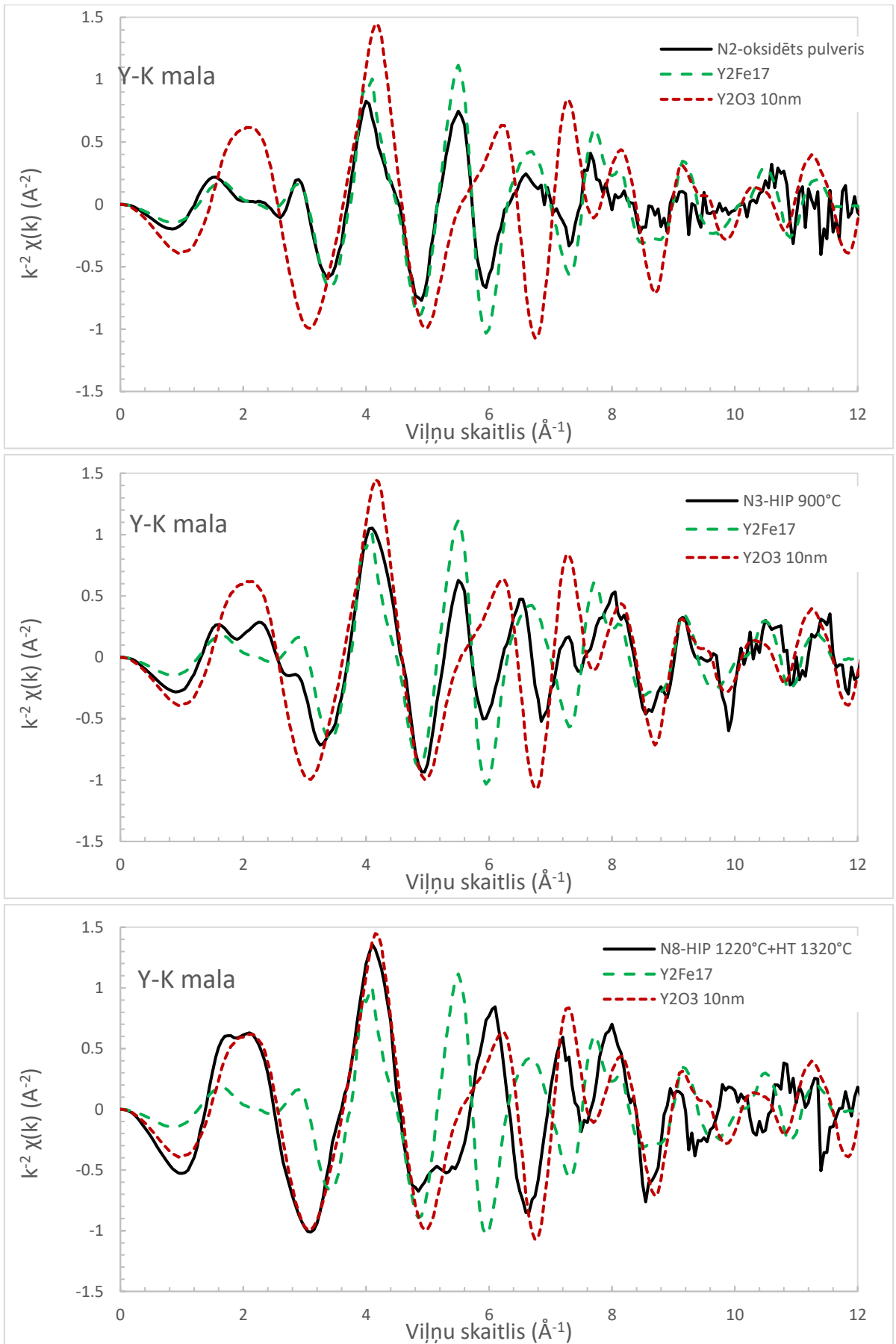
5.2.1 Y K-malas EXAFS spektri

No sākumā apskatīsim ar STARS metodi izgatavotos paraugus. Attēlā 5.9. attēlsir redzams iegūtais Y K-malas fluorescences EXAFS spektrs.



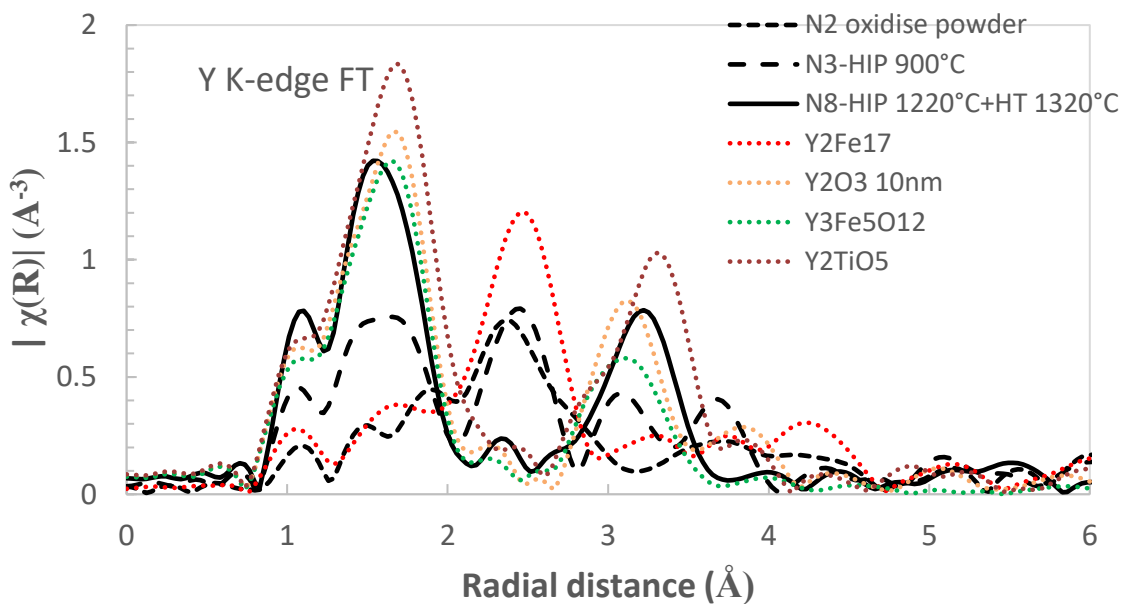
5.9. attēls. Y K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ ODS tēraudu paraugiem

Kā redzams no datiem 5.10. attēls attēlā, termiskā presēšana un termiskā karsēšana rada struktūras izmaiņas, ko iespējams novērot visu paraugu rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūrā (EXAFS). Visiem itrija oksīda spektriem ir raksturīgs, ka palielinoties termiskās presēšanas un termiskās karsēšanas temperatūrai, ap 4 \AA^{-1} izteikti palielinās signāla amplitūda, kas liecina par ODS tērauda itrija oksīda proporcijas palielināšanās. Sanāk, ka Termiski presēšana pie 900°C temperatūras, itrijs ir gan oksidētās, gan metāliskās, kas pilnībā saskan ar XANES spektru datiem.



5.10. attēls. Y K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ STARS ODS tēraudu paraugiem ar etaloniem

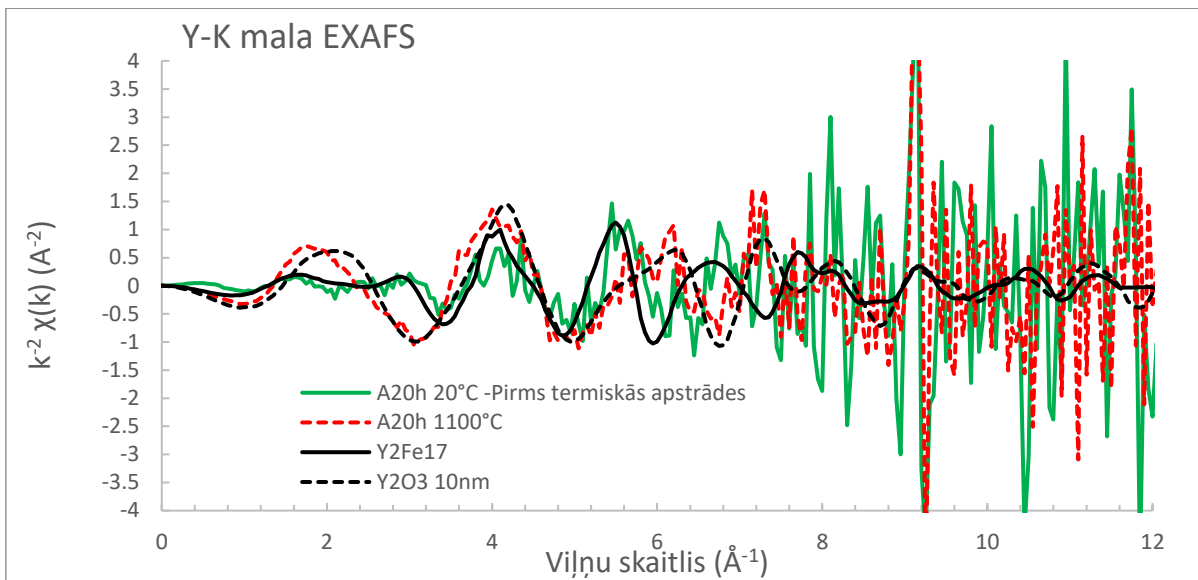
Šo EXAFS spektru Furjē transformācijās (FT), kas redzamas 5.11. attēlsattēlā, būtiskas signāla izmaiņas pārejā no metāliskā itrija uz oksidētu itriju var novērot diapazonā no 1 līdz 4 Å. Pirms karstās izostatiskās presēšanas, N2 paraugam ir iespējams redzēt FT signālā izteiktu pīķi ap 2.5 Å, kas atbilst Y tērauda (pamatā Fe/Cr) matricā. Līdzīgs signāls ir metālu savienojumam Y₂Fe₁₇. Paraugam N3 var ļoti labi redzēt divu fāžu sajaukumu, kurā pastāv oksidēts itrijs un metāliskais itrijs, gan EXAFS, gan FT signālā. Palielinot izostatiskās presēšanas temperatūru līdz 1220°C, vairs nevar novērot pīķi pie 2.5 Å, bet pīķim pie 1.5 Å, kas reprezentē Y-O saiti (līdzīgi kā piemēram Y₂O₃), palielinās intensitāte.



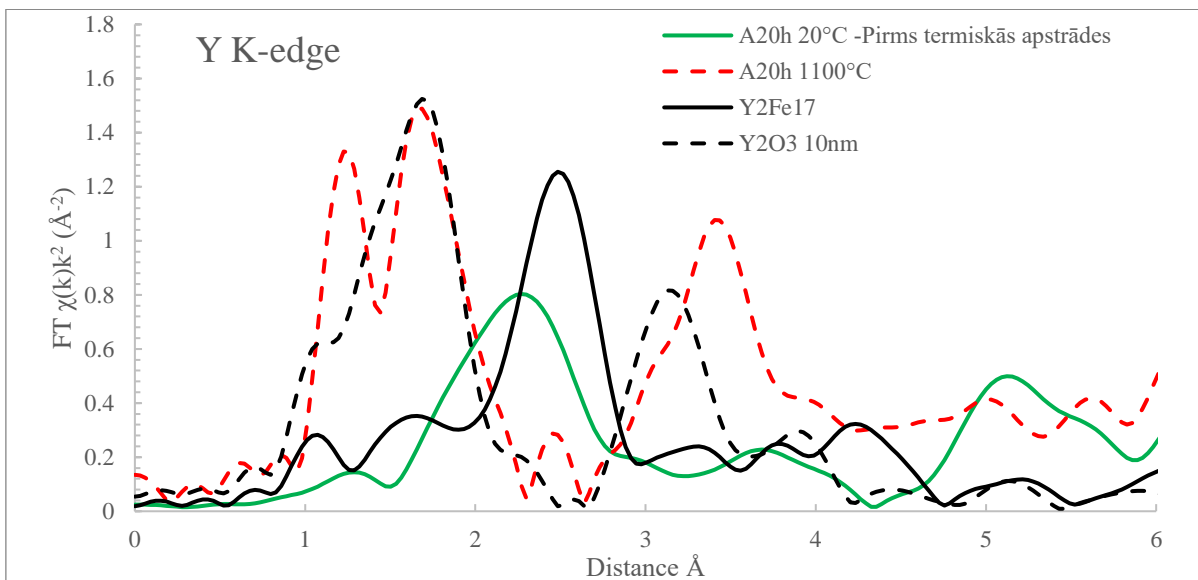
5.11. attēls. STARS ODS tērauda paraugu Y K-malas EXAFS spektru Furjē transformācija $FT(\chi(k)k^2)$

5.12. attēls attēlā var redzēt izmantojot mehānisko sakausēšanas metodi izgatavotu paraugu EXAFS signālu, tam ir lielāks troksnis, jo paraugi tika mērīti caur stikla ampulu, kas samazināja fluorescences signāla intensitāti. Lai palielinātu signāla kvalitāti, vajadzēja veikt ilgākus mērījumus un vidējot vairākus spektrus. Iegūto EXAFS signālam varēja veikt turpmāko analīzi tikai līdz 9 Å⁻¹.

Savukārt 5.13. attēlsattēlā redzamas šo EXAFS spektru Furjē transformācijas (FT). Pirms termiskās apstrādes, itrijs tērauda matricā atrodas metāliskā formā, kuru raksturo izteikts pīķis ap 2.5 Å, bet pēc termiskās apstrādes ap 1100 °C, var novērot divus pīķus, kas raksturīgi oksidētam itrijam: pirmās koordinācijas sfēras Y-O signālu ap 1.5 Å, un ap 3.3 Å signālu no Y otrās koordinācijas sfēras Y-Me (Me = Ti, Y) kombinētu ar pirmās sfēras dubulto izkliedi (Y-O-Y).



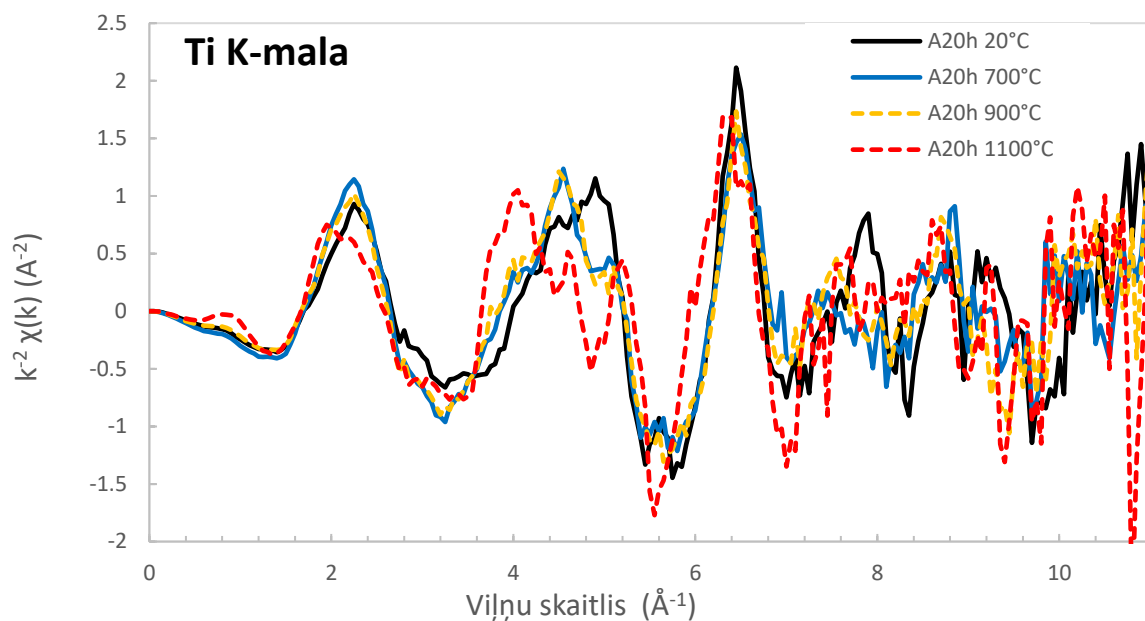
5.12. attēls. Y K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ mehāniski sakausētiem paraugiem ar etaloniem



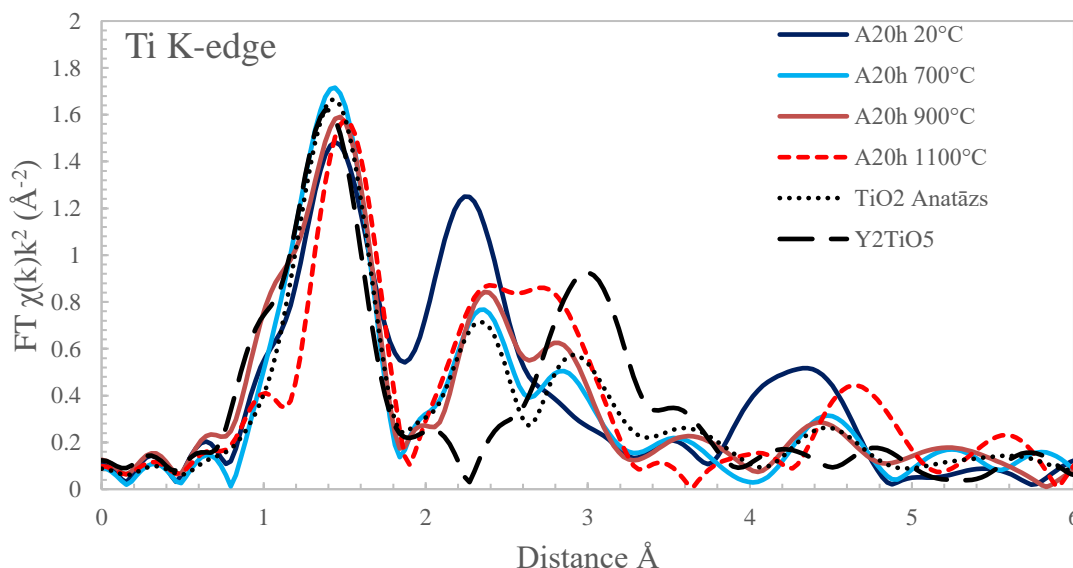
5.13. attēls. mehāniski sakausētu paraugu Y K-malas EXAFS spektru Furjē transformācija $FT(\chi(k)k^2)$

5.2.2 Ti K-malas EXAFS spektri

Izmantojot mehānisko sakausēšanas metodi iegūto paraugu Ti K-malas EXAFS spektri redzami 5.14. attēls. To kvalitāte ir pietiekama analīzes veikšanai līdz 10\AA^{-1} . Savukārt attēlā 5.15. attēls var redzēt atbilstošo spektru Furjē transformācijas, salīdzinājumā ar TiO_2 anatāza un Y_2TiO_5 etalonu spektriem. Kā redzams no iegūtiem datiem, palielinoties karsēšanas temperatūrai, notiek tāda paša rakstura izmaiņas kā atbilstošajiem XANES signālam.



5.14. attēls. Ti K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ ODS tērauda paraugiem.

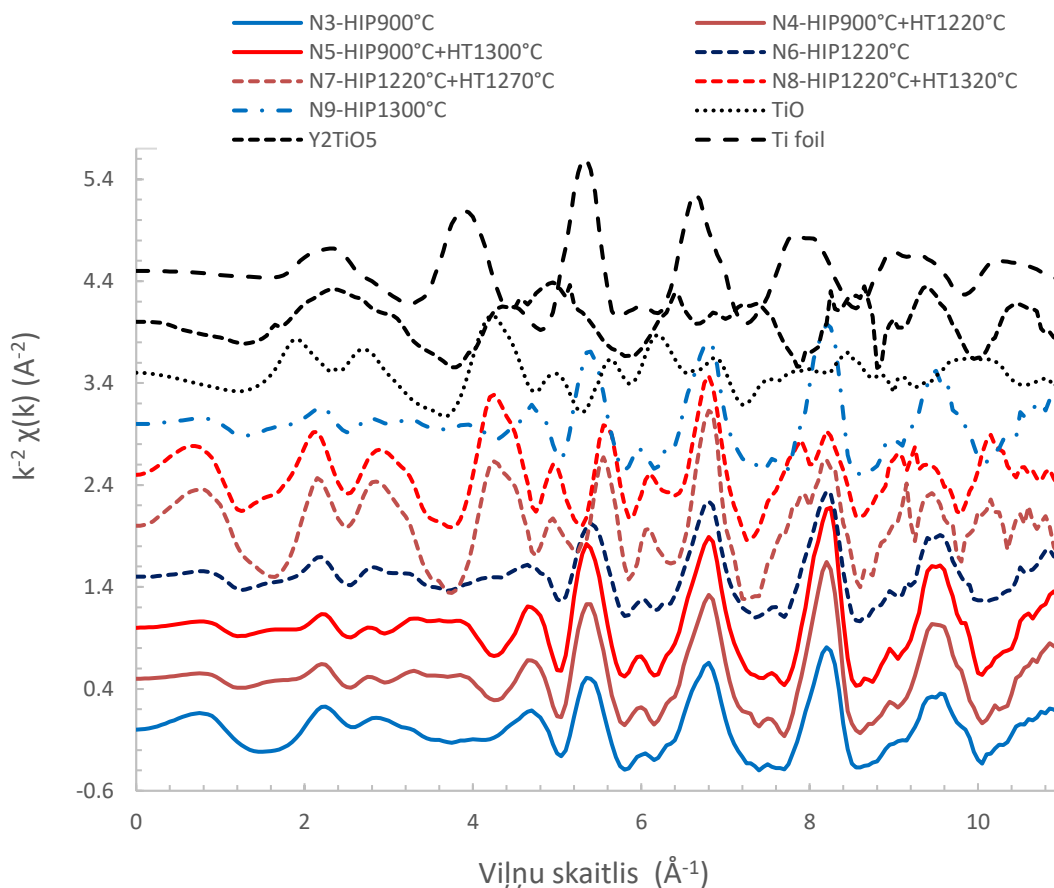


5.15. attēls. Ti K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ un EXAFS spektra Furjē transformācija $\text{FT}(\chi(k)k^2)$ tradicionāli gatavoti ODS tērauda paraugiem

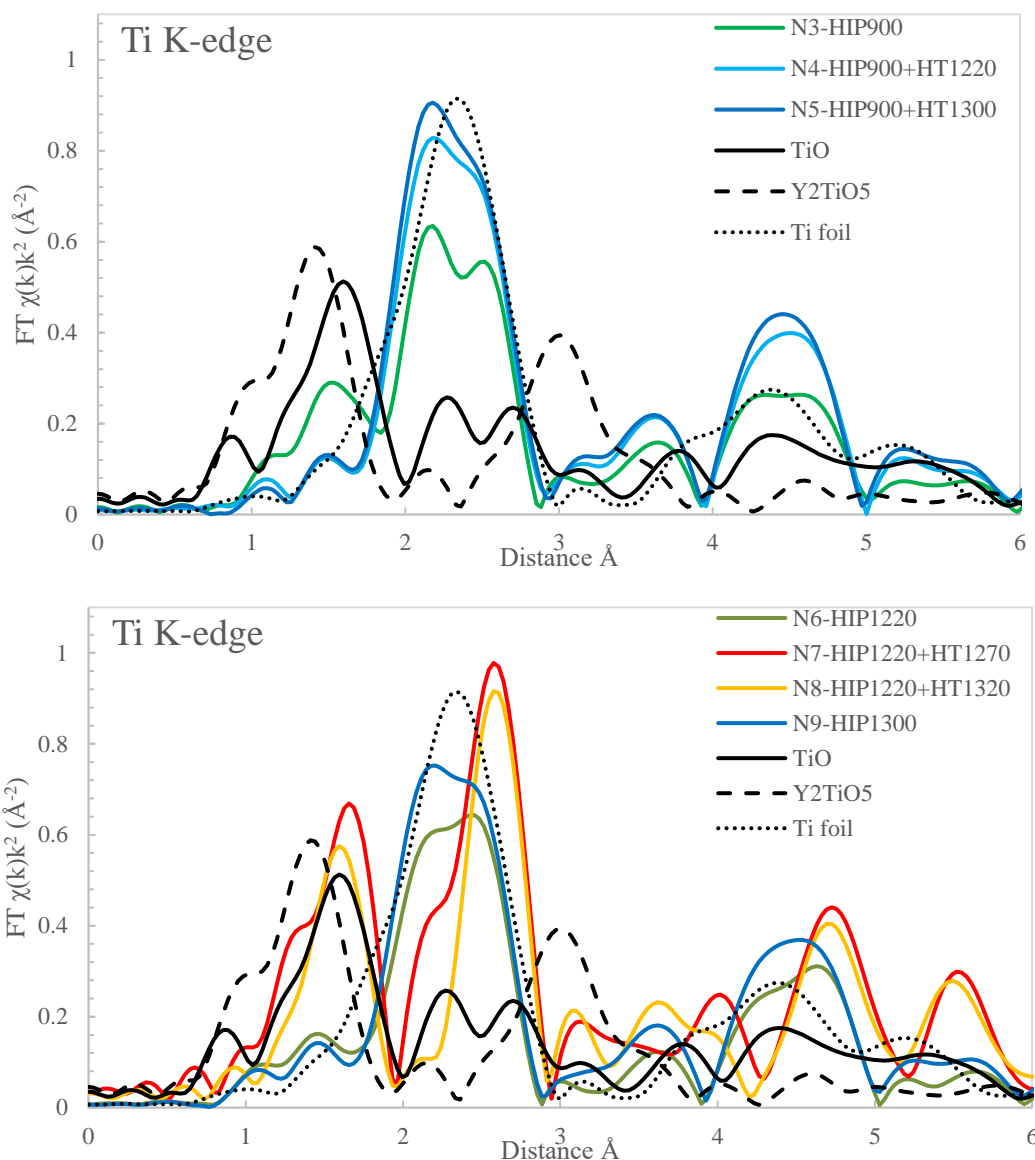
Termiski neapstrādātam paraugam A20h titāns atrodas gan oksidētā (par ko liecina oksīdiem raksturīgais pīķis ap 1,5 \AA), gan metāliskā stāvoklī (par ko liecina Ti tērauda matricā raksturīgais pīķis ap 2,2 \AA). Taču pēc termiskās apstrādes pie 700 °C, 900°C un 1100°C

temperatūras, pilnībā izzūd metāliskam Ti raksturīgās pazīmes un paliek tikai oksidētam Ti atbilstošais signāls.

Attēlā 5.16. attēls redzami ar STARS metodi izgatavoto ODS tēraudu paraugu Ti K-malas EXAFS signāli ar zemu trokšņa līmeni. Paraugi N3-6 un N9 būtiski neatšķiras viens no otra visa spektra garumā, bet, termiski apstrādājot paraugu pie 1220°C un 1300°C temperatūras, novērojama EXAFS labi redzama signāla izmaiņa visa spektra garumā. Vislabāk notiekošās izmaiņas redzamas 5.17. attēlsattēlā atainotajās EXAFS spektru Furjē transformācijās.



5.16. attēls. Ti K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ ODS tērauda paraugiem



5.17. attēls. Ti K-malas EXAFS spektra Furjē transformācija $FT(\chi(k)k^2)$ STARS ODS tēraudu paraugiem ar etaloniem

Ar STARS izgatavotos ODS tērauda paraugus var apvienot divās grupās (tieši kā tas bija XANES spektru gadījumā): vienā dominē metāliskais titāns (N3, N4, N5, N6, N9) un otrā, kurā dominē oksidēts titāns (N7 un N8). Tas norāda, ka Ti struktūra maz mainās pat pēc karstās izostatiskās presēšanas, tikai pie augstas temperatūras presētiem paraugiem un tikai pēc tai sekojošās termiskās pēcapstrādes metāliskā Ti signāls pazūd, kas liecina par titāna oksidāciju. Savukārt oksidēta Ti pirmās koordinācijas sfēras signāls ir tuvāks TiO (Ti^{2+}) signālam, nekā Ti^{4+} oksīdu signālam. Sīkāka šo datu interpretācija vēl turpinās.

Secinājumi

Šajā darbā, izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju, tika analizēta lokālā atomārā struktūra ap itrija un titāna atomiem ODS tēraudos, kas pagatavoti izmantojot mehāniskās sakausēšanas un metāla atomizācijas gāzē STARS tehnoloģiju, dažādās to tehnoloģijas fāzēs.

Ar mehāniskās sakausēšanas metodi izgatavotam ODS tēraudam, itrija K-malai ir novērojamas tādas pašas izmaiņas kā STARS ODS tēraudam. Sākotnējā izejmateriālā itrijs iebūvējas tērauda matricā kā metāls, bet pēc termiskās karsēšanas jau pie 700°C tas oksidējas. Turpmāka karsēšana neradīja ļoti būtiskas izmaiņas lokālajā struktūrā.

Titāna evolūcija, ar mehāniskās sakausēšanas metodi izgatavotam ODS tēraudam, ir atšķirīga no Y. Pēc mehāniskās sakausēšanas, iegūtajā pulverī, Ti ir gan oksidēts, gan iebūvējies tērauda matricā kā metāls. Pēc termiskās apstrādes zemā temperatūrā (700°C un 900°C) viss Ti oksidējas, rentgenabsorbcijas spektros redzamās pazīmes atbilst Ti^{4+} oksīdiem, no kuriem vistuvākais ir TiO_2 anatāza spektrs. Toties pēc termiskās apstrādes augstā temperatūrā (1100°C) Ti spektrs saglabā Ti^{4+} oksīdiem raksturīgās pazīmes, taču vairs nelīdzinās Anatāza spektram, kas netieši liecina par komplekso oksīdu formēšanos.

Ar STARS metodi iegūtajos pulveros itrijs pamatā ir metālisks. Pēc karstās izostatiskās presēšanas (HIP) zemās temperatūrās (900°C) Y K-malas rentgenabsorbcijas spektros ir novērojamas izmaiņas, kas liecina, ka metālisks Y koncentrācija samazinās un oksidētā Y koncentrācijas palielinās. Pēc HIP, veicot papildus termisko apstrādi (1220°C-1320°C), praktiski viss Y oksidējas. Veicot karsto izostatisko presēšanu pie augstas temperatūras (1220°C, 1350°C) praktiski viss Y oksidējas un tālāk pēc sekojošās papildus termiskās pēcapstrādes Y lokālā struktūra būtiski vairs nemainās.

Titāna evolūcija STARS ODS tēraudā ražošanas procesā ir atšķirīga no itrija uzvedības. Ar STARS iegūtajos pulveros Ti ir metālisks. Arī pēc karstās izostatiskās presēšanas (HIP) gan zemā (900°C), gan augstā temperatūrā (1220°C, 1350°C) vairs Ti paliek metālisks stāvoklī. Tikai pēc papildus termiskās pēcapstrādes (1270°C un augstāk) Ti oksidējas vai pāriet karbīdā. Tas apliecina, ka Ti uzvedība mehāniskās sakausēšanas, atomizācijas, karstās izostatiskās presēšanas un termiskās apstrādes laikā ir ļoti atkarīga no tehnoloģijas niansēm un tēraudā esošajiem piemaisījumiem. Titāns var vienmērīgi izšķīst tērauda matricā, kā arī veidot gan karbīdus, gan iebūvēties kā $Ti^{3+} Cr_2O_3$, gan veidot TiO_2 , gan veidot Y_2TiO_5 vai $Y_2Ti_2O_7$.

Savukārt Y uzvedību konkrētās tehnoloģijas variācijās un tēraudā esošie piemaisījumi ietekmē mazāk, ja tēraudā ir pietiekami daudz skābekļa, tad karstās izostatiskās presēšanas un termiskās apstrādes laikā tas vienmēr oksidējas.

Galvenie secinājumi, kas iegūti šajā darbā ir:

- Ar STARS metodi izgatavotam ODS tēraudam:
 - Ar STARS iegūtajos pulveros Y pamatā ir metālisks;
 - Karstās izostatiskās presēšanas (HIP) laikā Y oksidējas:
 - Zemās HIP temperatūrās (900°C) oksidējas tikai daļa Y;
 - Augstās HIP temperatūrās (1150°C un augstākās) praktiski viss Y oksidējas;

- Pēc HIP sekojošās termiskās pēcapstrādes (1220°C-1320°C) praktiski viss Y ir oksidējies;
- Titāna evolūcija STARS ODS tērauda ražošanas procesā ir atšķirīga no Y.
 - Ar STARS iegūtajos pulveros dominē metāliskis Ti;
 - Pēc karstās izostatiskās presēšanas (HIP) vairums Ti joprojām ir metāliskā stāvoklī.
 - HIP sekojošās termiskās pēcapstrādes (1270°C-1320°C) laikā rentgenabsorbcijas spektros pazūd visas metāliskam Ti raksturīgās pazīmes un dominē Ti oksīdam vai karbīda spektra komponentes.
- Ar mehānisko sakausēšanu gatavotam ODS tēraudam:
 - ODS tērauds izejmateriālos Y pamatā ir metāliskis.
 - Termiski apstrādājot, Y pārvērtās par oksīdu.
 - Ti evolūcija ODS tēraudam ir atšķirīga no Y. Ti jau sākotnēji ir daļēji oksidēts un daļēji metāliskis.
 - Pēc termiskās apstrādes zemā temperatūrā (700°C un 900°C) Ti oksidējas, veidojot Ti⁴⁺ savienojumus;
 - Pēc termiskās apstrādes (1100°C) Ti oksidējas, veidojot Ti⁴⁺ savienojumus, taču ar citu lokālo struktūru nekā karsējot zemākās temperatūrās.

Pateicība

Vēlos izteikt pateicību savam darba vadītājam Dr. Andrim Anspokam par motivējošām sarunām un sapratni darba rakstīšanā laikā. Nevaru iedomāties darba tapšanu bez ilgstošām diskusijām kopā ar Andri un EXAFS laboratorijas kolēģiem ar garšīgu tēju un cepumiem.

Izsaku savu pateicību Dr. Jurim Purānam un pārējiem EXAFS laboratorijas komandai, kuri ieteica piedalīties starptautiskās skolās Barselonā un Vācijā, un deva iespēju to realizēt.

Gribu pateikties savai ģimenei un saviem maģistra kursa biedriem, Ingai Jonānei un Ilzei Ošiņai, par atbalstu grūtajos brīžos, kad man viņu ļoti vajadzēja.

Izmantotā literatūra un avoti

1. **Odette G R.** Recent Progress in Developing and Qualifying Nanostructured Ferritic Alloys for Advanced Fission and Fusion Applications. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2014. 66, No. 12, p. 2427–2441
2. **Hirata A, Fujita T, Wen Y R, Schneibel J H, and Liu C T.** Atomic structure of nanoclusters in oxide-dispersion-strengthened steels. *Nature Mater*, 2011, 10, p. 922-926.
3. **Baluc N, Boutard J L, Dudarev S L, Rieth M, Brito Correia J, Fournier B, Henry J, Legendre F, Leguey T, Lewandowska M, Lindau R, Marquis E, Muoz A, Radiguet B, Oksiuta Z.** Review on the EFDA work programme on nano-structured ODS RAF steels. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 417, p. 149–153
4. **S.J. Zinkle and L.L. Snead.** Designing Radiation Resistance in Materials for Fusion Energy. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2014. 44:241–267
5. **D. M. Duffy.** Fusion power: a challenge for materials science. *Phil. Trans. R. Soc. A* (2010) 368, p. 3315–3328
6. **Reiser J, Rieth M, Möslang A, Greuner H, Armstrong D E J, Denk T, Gräning T, Hering W, Hoffmann A, Hoffmann J, Leiste H, Mrotzek T, Pippan R, Schulmeyer W, Weingärtner T, and Zabernig A.** Tungsten (W) Laminate Pipes for Innovative High Temperature Energy Conversion Systems: Tungsten (W) Laminate Pipes. *Advanced Engineering Materials*, 2014, DOI: 10.1002/adem.201400204
7. **C.A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G.D.W. Smith, E.A. Marquis,** The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing. *Acta Mater.* 2013, 61, p. 2213–2235.
8. **P. He, T. Liu, A. Möslang, R. Lindau, R. Ziegler, J. Hoffmann, P. Kurinskiy, L. Commin, P. Vladimirov, S. Nikitenko, M. Silveir.** XAFS and TEM studies of the structural evolution of yttrium-enriched oxides in nanostructured ferritic alloys fabricated by a powder metallurgy process. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 136, p.990-998
9. **E. Gil, N. Ordás, C. García-Rosales, I. Iturriza.** Microstructural characterization of ODS ferritic steels at different processing stages. *Fusion Engineering and Design* 2015 ,98–99, p.1973–1977.
10. **Karl Dawson , Gordon J. Tatlock.** Characterisation of nanosized oxides in ODM401 oxide dispersion strengthened steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2014 444, p. 252–260.

11. **Rehr J.J., Albers R.C.** Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 2000, 72, p 621-654
12. **Aksenov V L, Kovalchuk M V, Kuzmin A, Purans J, and Tyutyunnikov S I.** Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review. *Crystallography*. 2006, 51, p. 908-935
13. **Cintins A, Anspoks A, Purans J, Kuzmin A, Timoshenko J, Vladimirov P, Graning T and Hoffmann J.** ODS steel raw material local structure analysis using X-ray absorption spectroscopy. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2015, 77, 012029
14. **Li Lü, Man On Lai.** Mechanical Alloying. *Springer Science & Business Media*, 2013, 276 lapas.
15. **T. Gräning, M. Rieth, J. Hoffmann, A. Möslang.** Production, microstructure and mechanical properties of two different austenitic ODS steels. *Journal of Nuclear Materials*. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.02.034
16. **E. Gil, N. Ordás, C. García-Rosales & I. Iturriza.** ODS ferritic steels produced by an alternative route (STARS): microstructural characterisation after atomisation, HIPping and heat treatments. *Powder Metallurgy* 2016, 59: 5, p. 359
17. **J.R. Rieken, I.E. Anderson, M.J. Kramer, G.R. Odette, E. Stergar, E. Haney.** Reactive gas atomization processing for Fe-based ODS alloys. *Journal of Nuclear Materials* 2012, 428, p. 65–75
18. **M. Alinger, G. Odette, D. Hoelzer.** The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys. *J. Nucl. Mater.*, 2004, 329–333, p. 382–386
19. **M. Alinger, G. Odette, D. Hoelzer** On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys *Acta Mater.*, 2009, 57, p. 392–406
20. **R. Coppola, M. Klimiankou, R. Lindau, R. May, M. Valli.** SANS and TEM study of Y₂O₃ particle distributions in oxide-dispersion strengthened EUROFER martensitic steel for fusion reactors, *Physica B*, 2004, 350, p. E545–E548
21. **P. Miao, G. Odette, J. Gould, J. Bernathand, R. Miller, M. Alinger, C. Zanis.** The microstructure and strength properties of MA957 nanostructured ferritic alloy joints produced by friction stir and electro-spark deposition welding *J. Nucl. Mater.*, 367–370
22. **M. Miller, D. Hoelzer, E. Kenik, K. Russell.** Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957 *J. Nucl. Mater.*, 2004, 329–333, p. 338–341
23. **M. Miller, D. Hoelzer, E. Kenik, K. Russell** Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures *Intermetallics*, 2005, 13, p. 387–392
24. **S. Liu, G.R. Odette, C.U. Segre,** Evidence for core–shell nanoclusters in oxygen dispersion strengthened steels measured using X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials* 2014, 445, p. 50–56

25. **J.-L. Béchade, D. Menut, M.-L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutig, P.L. Solari, I. Llorens, H. Hermange, Y. de Carlan, J. Ribis, L. Toualbi** Application of synchrotron radiation to analyze the precipitation in ODS materials before irradiation in Fe–9%Cr single grain of powder and consolidated Fe–18%Cr. *Journal of Nuclear Materials* 2012,428, p. 183–191
26. **M.A. Pouchon, A.J. Kropf, A. Froideval, C. Degueldre, W. Hoffelner**, An X-ray absorption spectroscopy study of an oxide dispersion strengthened steel, *Journal of Nuclear Materials* 2007, 362, p. 253–258
27. **C. Degueldre , S. Conradson, W. Hoffelner**, Characterisation of oxide dispersion-strengthened steel by extended X-ray absorption spectroscopy for its use under irradiation, *Computational Materials Science* 2005, 33, p 3–12
28. **N. Ordas, E. Gil, I. Iturriza, C. Garcia-Rosales, et. al.**, ODS ferritic steels obtained by STARS, an innovative processing route without mechanical alloying, presented in *29th edition of the Symposium on Fusion Technology* (Prague, 2016)
29. **A. Kuzmins**. EDA: EXAFS data analysis software package. *Physica B*,1995,p. 208-209
30. **Andrew M. Beale, Ad M. J. van der Eerden, Simon D. M. Jacques, Olivier Leynaud, Matthew G. O'Brien, Florian Meneau, Sergei Nikitenko, Wim Bras, and Bert M. Weckhuysen**. A Combined SAXS/WAXS/XAFS Setup Capable of Observing Concurrent Changes Across the Nano-to-Micrometer Size Range in Inorganic Solid Crystallization Processes. *J. AM. CHEM. SOC.* 2006, 128, p.12386-12387
31. **Yingli X, and Zhangjian Z**. Processing and structure of a Nitrogen Alloyed Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Stainless Steel by mechanical alloying. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 419,p012052
32. **C. Suryanarayana**. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, 46, p. 1-184
33. **P. Fornasini and R. Grisenti**. On EXAFS Debye-Waller factor and recent advances. *J. Synchrotron Rad.* 2015. 22
34. **Andrea Di Cicco, Giuliana Aquilanti, Marco Minicucci, Emiliano Principi, Nicola Novello, Andrea Cognigni, Luca Olivi**. Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009, 190, 012043
35. **S. Ochiai**. Mechanical Properties of Metallic Composites. CRC Press, 1993. p.
36. **A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson**. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 1998, 58, p. 7565-7576
37. **A. Filipponi, A. D. Cicco, M. Benfatto, C. R. Natoli**. The Three-Body Correlation Function in Amorphous Silicon Probed by X-Ray Absorption Spectroscopy, *Europhys. Lett.* 1990, 13, p. 319-325.

38. **E. Fonda, A. Rochet, a, M. Ribbens, L. Barthe, S. Belin and V. Briois.** The SAMBA quick-EXAFS monochromator: XAS with edge jumping. *J. Synchrotron Rad.* 2012, 19, p 417–424
39. Transitions that contribute to XAS edges. [atsauce- 22.05.2017] Pieejams: http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_absorption_spectroscopy
40. **A. Kuzmin.** EDA: EXAFS Data Analysis Software Package. 9.0. Version Manual. [atsauce- 22.05.2017] Pieejams: http://www.dragon.lv/eda/EDA_Manual.pdf
41. **Matthew Newville.** Fundamentals of XAFS [atsauce – 22.05.2017] Pieejams: http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Newville_xas_fundamentals.pdf
42. Evolutionary Algorithm for EXAFS analysis. [atsauce- 22.05.2017] Pieejams: <http://www.dragon.lv/evax/index.html>

Pielikumi

1. pielikums. Autora publikāciju saraksts

1. **Cintins, A. Anspoks, J. Purans, A. Kuzmin, J. Timoshenko, P. Vladimirov, T. Graning, J. Hoffmann**, ODS steel raw material local structure analysis using X-ray absorption spectroscopy, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* (2015), 77, 012029:1-6.
2. **T. Gräning, J. Hoffmann, A. Möslang, M. Rieth, A. Kuzmin, A. Anspoks, J. Timoshenko, A. Cintins, J. Purans**. “Insights into the evolution of precipitates in austenitic oxide dispersion strengthened powder during annealing”. *Journal of Nuclear Materials*, iesniegt izdevniecība.

2. pielikums. Autora dalība zinātniskas konferencēs

1. LU CFI 30.zinātniska konference (Rīga, 19.02-21.02.2014): **A.Cintiņš, A.Anspoks, J.Purāns, T.Graening (KIT)**, „ODS tērauda izejmateriālu lokālās struktūras analīze izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju”. Mutiskais referāts
2. RCBJSF-2014-FM&NT (Rīga, 29.-02.10.2014): **A.Cintins, A.Anspoks, J.Purans, A.Kuzmin, J.Timoshenko, P.Vladimirov, T.Graning, and J.Hoffmann**, „ODS steel raw material local structure analysis using X-ray absorption”. Stenda referāts.
3. LU CFI 31.zinātniska konference (Rīga, 24.02-26.02.2015): **A.Cintiņš, A.Anspoks, J.Purāns, T.Graening (KIT)**, „ODS tērauda struktūra analīze izmantojot Ti K-malas rentgenabsorbcijas spektroskopiju”. Mutiskais referāts.
4. LU CFI 32. zinātniska konference (Rīga, 17.02-19.02.2016): **A.Cintiņš, A.Anspoks, J.Purāns, T.Graening, P. Vladimirov, J. Hoffman, N. Ordas, C. Garcia-Rosales**, “Oksīdu nanodaļiņu veidošanās ODS tēraudu izgatavošanas procesā.”. Mutiskais referāts.

3. pielikums. Autora dalība starptautiskās skolās

- “Nanoscience Foundries and Fine Analysis (NFFA)” 2016. gada vasaras skolā ar stendu referātu: “*Y local structure analysis in ODS steels using X-ray absorption spectroscopy*”.
- 2017. gadā XVI. DESY pētniecības kurss “Nanoscience at Modern X-ray Sources” ar stenda referātu: “*X-ray absorption spectroscopy of ODS steels*”

4. pielikums. Autora dalība sinhrotrona eksperimentos

- 2015. gadā Francija, Sinhrotrona ESRF, Grenoble
- 2016. gadā, Itālija, Sinhrotrona ELETTRA (Trieste)
- 2016. gadā, Vācija, Hamburga HASYLAB/PETRAIII sinhrotrona centrā
- 2017. gadā, Spānija, Barselona, ALBA zinātniskais centrs

5. pielikums. Autora dalība projektos

- 1. Valsts pētījumu programma "Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas" (IMIS2) (2014-2017) (Programmas vadītājs: A. Šternbergs)
- 2. EUROfusion projekts WPMAT-Advanced Steels (AS-2.3.2-05) "ODS steel with high creep strength" (Programmas vadītājs: J. Purans).

6. pielikums. Daži no autora izveidotie stenda referāti



X-ray absorption spectroscopy of ODS steels

A. Cintins¹, A. Anspoks¹, J. Purans¹, P. Vladimirov², J. Hoffmann², N. Ordas³

¹ Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

² Institute for Applied Materials-Applied Materials Physics, Karlsruhe Institute of Technology, Germany

³ Univ Navarra, CEIT-IK4, Donostia, Spain

E-mail: CintinsArturs@gmail.com



ABSTRACT

In this poster we present of Y and Ti local atomic structure studies in oxide dispersion strengthened (ODS) steel produced by STARS process by CEIT-IK4 by using analysis of Y K-edge and Ti K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). After hot isostatic pressing (HIPing) at 900°C leads to partial oxidation of Y further enhanced by following heat treatment (HT). At the same time HIPing at 1220°C leads to full oxidation of Y not changed by further HT. The local structure of Ti has a different evolution. At low HIPing temperatures (900°C) Ti stays in the metallic state, and Ti forms oxides only at high temperature HIPing (1220°C).

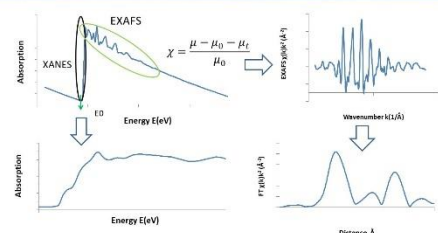
Introduction

Oxide dispersion strengthened (ODS) steel has an exceptional thermal conductivity and low thermal expansion while demonstrating high-temperature creep, corrosion and irradiation resistance. Therefore, it has a great potential for application as structural materials for concentrated solar power plants, jet engines, chemical reactors as well as for hydrogen production by thermolysis of water. Their outstanding behaviour is a direct consequence of their very fine grain size, and the presence of extremely fine nanometric (3-4 nm) particles (NPs), generally yttrium and titanium complex oxides, [1].

In this study we decided to take closer look at local structure of Y and Ti in ODS steels produced by STARS process by CEIT-IK4 using X-ray absorption spectroscopy. We have studied dependencies of the local structure from the hot isostatic pressing temperature as well as a followed heat treatment.

[1] Baluc N, et al. 2011 J. Nucl. Mater. 417 149 [2] Le Flem M, Gentzittel JM, Widen P 2013 J. Nucl. Mater. 442 S325

XAS



Samples and Experiment

Samples were prepared with a Surface Treatment of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis (STARS) with composition Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y2O3 (in wt.%) by CEIT-IK4, where steel with Y are mixed together as spraying liquid metal. The powder afterwards was compacted using hot isostatic pressing (HIP), where as a result we had ODS steel bar, which later was subjected to heat treatment.

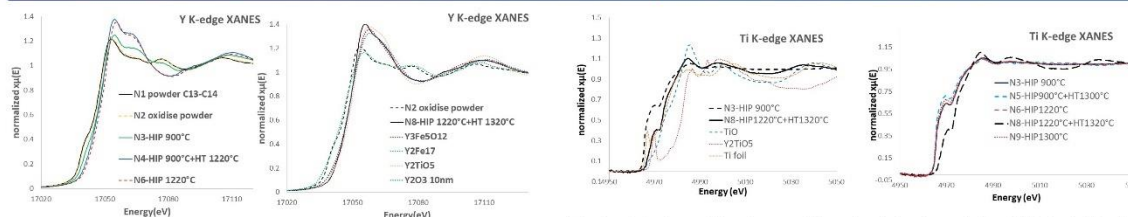
- In our study we used samples, which can be split in 3 groups:
- 1) as atomized powders (N1), oxidized powders (N2)
 - 2) HIPed at 900°C (N3) and 1220°C (N6)
 - 3) Heat treated (HT) samples after HIPing (N4, N5, N7, N8)



The Y K-edge and Ti K-edge x-ray absorption spectra were measured in fluorescence mode at the SOLEIL Synchrotron (Paris, France) Samba bending-magnet beamline. The x-ray absorption spectra were analyzed using the conventional approach and "EDA" software package [2].

[2] A. Kuzmin 1995 Physica B 208/209 175

XAS data analysis

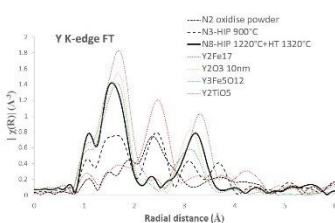


As atomized powders (N1) and oxidized powders (N2) have similar Y K-edge XANES spectra close to one for Y₂Fe₁₇, indicating that majority of Y remains in the metallic state. No significant changes occur during oxidation of the powder. This does not exclude an oxidation of the small fraction of the Y on the surface.

Y local structure undergoes noticeable changes after HIPing (best seen around 17080 eV, where feature characteristic for Y oxide appears). HIPing at 900°C leads to partial oxidation of Y further enhanced by HT. At the same time HIPing at 1220°C leads to full oxidation of Y not changed by further HT. The Y K-edge Fourier transform (FT) of EXAFS spectra analysis support the findings from XANES. For atomized powders one can see characteristic feature at ~2.5 Å characteristic to the Y-Fe nearest distance in Y and Fe intermetallic compound.

For the ODS steel HIPed at high temperature (1220°C) this feature at ~2.5 Å disappears, but the feature corresponding to Y-O bond at ~1.5 Å is developed similar to one in Y₂O₃ oxide.

The ODS steel HIPed at 900°C is in intermediate state, where mixture of metallic and oxidized Y are present.



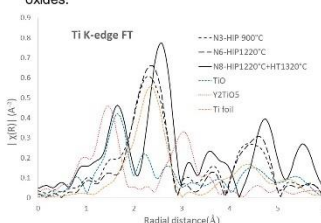
The local structure of Ti undergoes different evolution in producing ODS steel. After HIPing at 900°C and 1220°C have similar XANES spectra. Mainly Ti stays in solid solution in steel matrix.

After HIPing at 1220°C and HT at 1320°C Ti local structure undergoes noticeable changes which one can see around at 4970 eV where Ti transforms into complex oxides (Y-Ti-O).

The Ti K-edge Fourier transform (FT) of EXAFS spectra analysis also support these findings from XANES.

For the ODS steel HIPed at low temperature (900°C) one can see a characteristic feature at ~2.4 Å which represents Ti-Ti or Ti-Fe nearest distance as an intermetallic compound

For the ODS steel HIPed at high temperature (1220°C) and HT at 1320°C the feature at ~2.4 Å disappears, and develops a feature at Ti ~1.7 Å which represents Ti-O bound as in titanium oxides.



Note! FT-EXAFS is not Radial Distribution Function as amplitudes and distances are distorted by photoelectron back scattering amplitude and phase functions, and signal contains may atom distribution function components.

Conclusions

The local structure of Y and Ti in ODS steels was studied by the Y K-edge and Ti K-edge X-ray absorption spectroscopy as a function of hot isostatic pressing and heat treatment. For as atomized powders majority of Y is in metallic state, but for HIPed ODS steels a transformation from metallic yttrium to yttrium oxide was detected. For HIPed at 900°C part of Y was oxidised, proportion of oxide increased upon heat treatment at 1220°C. HIPing at 1220°C lead to oxidation of the majority of Y atoms. For HIPed at 900°C (N3) and 1220°C (N6) majority of Ti is in metallic state, but only after HIPing at 1220°C and heat treatment at 1270°C Ti local structure changes to oxides state, which increases upon heat treatment at 1320°C (N8)

This work, supported by the European Community, was carried out within the framework of the European Fusion Development Agreement. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission.

0.1. attēls. 2017. gadā XVI. DESY pētniecības kursam "Nanoscience at Modern X-ray Sources" izveidotais stenda referāts ar nosaukumu "X-ray absorption spectroscopy of ODS steels"

Y local structure analysis in ODS steels using X-ray absorption spectroscopy

A. Cintins¹, A. Anspoks¹, J. Purans¹, A. Kuzmin¹, P. Vladimirov²,
T. Graning², J. Hoffmann², N. Ordas³, C. Garcia-Rosales³

¹ Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

² Institute for Applied Materials-Applied Materials Physics, Karlsruhe Institute of Technology, Germany

³ Univ Navarra, CEIT-IK4, Donostia, Spain

E-mail: CintinsArturs@gmail.com



ABSTRACT

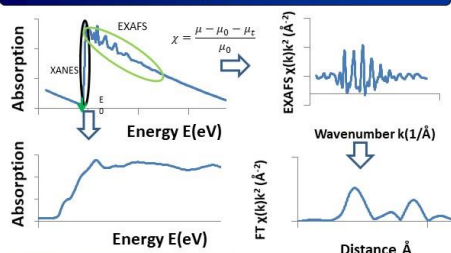
In this poster we Y local atomic structure studies in oxide dispersion strengthened (ODS) steel by using analysis of Y K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). After 900°C of hot isostatic pressing (HIPing) of mechanical alloyed transformation of metallic Y to oxidise Y matrix is detectable, and of heat treatment (HT) at 1220°C-1320°C increases Y oxidise state, and only small a small shift is recognizable after 1220°C of HIPing.

Introduction

Oxide dispersion strengthened (ODS) steel have exceptional thermal conductivity and low thermal expansion while demonstrating high-temperature creep, corrosion and irradiation resistance. Therefore, they have a great potential for an application as structural materials for concentrated solar power plants, jet engines, chemical reactors as well as for hydrogen production from thermolysis of water [1,2].

In this study we decided to take closer look at local structure of Y in ODS steels produced by STARS process by CEIT-IK4 using X-ray absorption spectroscopy. We have studied dependencies of the local structure from the hot isostatic pressing as well as a followed heat treatment.

XAS



Samples and Experiment

Samples were prepared with a Surface Treatment of gas Atomized powder followed but Reactive Synthesis (STARS) by CEIT-IK4, where steel with Y are mixed together as spraying liquid metal. The powder afterwards was compacted using hot isostatic pressing (HIP), where as a result we had ODS steel bar, which later was subjected to heat treatment.

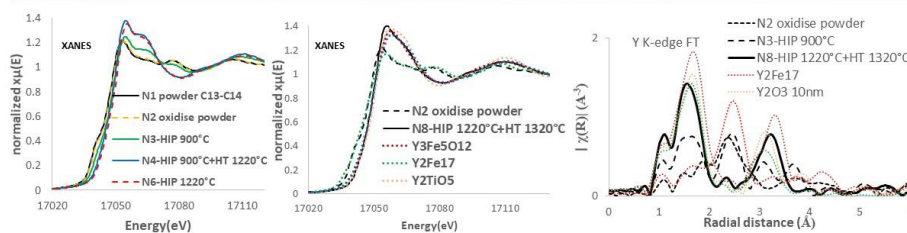
In our study we used samples, which can be split in 3 groups:

- 1) as atomized powders (N1), oxidized powders (N2)
- 2) HIPed at 900°C (N3) and 1220°C (N6)
- 3) Heat treated (HT) samples after HIPing (N4, N8)



The Y K-edges x-ray absorption spectra were measured in fluorescence mode at the SOLEIL Synchrotron (Paris, France) Samba bending-magnet beamline. The x-ray absorption spectra were analyzed using the conventional approach and "EDA" software package [4].

XAS data analysis



Note! FT-EXAFS is not Radial Distribution Function as amplitudes and distances are distorted by photoelectron back scattering amplitude and phase functions, and signal contains may atom distribution function components.

As atomized powders (N1) and oxidized powders (N2) have similar XANES spectra close to one for Y_2Fe_{17} , indicating that majority of Y remains in the metallic state. No significant changes occur during oxidation of the powder. This does not exclude an oxidation of the small fraction of the Y on the surface.

Y local structure undergoes noticeable changes after HIPing (best seen around 17080 eV, where feature characteristic for Y oxide appears).

HIPing at 900°C leads to partial oxidation of Y further enhanced by HT.

At the same time HIPing at 1220°C leads to full oxidation of Y not changed by further HT.

The Fourier transform (FT) of EXAFS spectra analysis support the findings from XANES.

For atomized powders one can see characteristic feature at ~ 2.5 Å characteristic to the Y-Fe nearest distance in Y and Fe intermetallic compound.

For the ODS steel HIPed at high temperature (1220°C) this feature at ~ 2.5 Å disappears, but the feature corresponding to Y-O bond at ~ 1.5 Å is developed similar to one in Y_2O_3 oxide.

The ODS steel HIPed at 900°C is in intermediate state, where mixture of metallic and oxidized Y are present.

References

- [1] Baluc N, et.al. 2011 *J. Nucl. Mater.* 417 149
- [2] Le Fleum M, Gentzittel JM, Widen P 2013 *J. Nucl. Mater.* 442 S325
- [3] Enayati M H, and Bafandeh M R 2008 *Journal of Alloys and Compounds* 454 228
- [4] A. Kuzmin 1995 *Physica B* 208/209 175

Conclusions

The local structure of Y in ODS steels was studied by the Y K-edges X-ray absorption spectroscopy as a function of hot isostatic pressing and heat treatment. For as atomized powders (N1, N2) majority of Y is in metallic state, but for HIPed ODS steels a transformation from metallic yttrium to yttrium oxide was detected. For HIPed at 900°C (N3) part of Y was oxidised, proportion of oxide increased upon heat treatment at 1220°C (N4). HIPing at 1220°C (N6) lead to oxidation of the majority of Y atoms.

This work, supported by the European Community, was carried out within the framework of the European Fusion Development Agreement. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission.

2. attēls. 2016. gadā izveidotais stenda referāts priekš "Nanoscience Foundries and Fine Analysis (NFFA)" vasaras skolas ar nosaukumu "Y local structure analysis in ODS steels using X-ray absorption spectroscopy".

Maģistra darbs „, ODS tērauda izejmateriālu lokālās struktūras analīze izmantojot Ti un Y K-malas rentgenabsorbcijas spektroskopiju” izstrādāts LU Fizikas un matemātikas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts pastāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Arturs Cintiņš

/paraksts/

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr.Phys. Andris Anspoks

/paraksts/

Recenzents: Dr. Phys. Jurgis Grūbe

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā ____ . ____ .2017.

Studiju metodiķe _____

/paraksts/

Darba aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

____ . ____ .2017. protokols Nr. _____ , vērtējums _____

Komisijas sekretārs: _____

/paraksts/