

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**ODS TĒRAUDA IZEJMATERIĀLU LOKĀLĀS
STRUKTŪRAS ANALĪZE, IZMANTOJOT
RENTGENABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJU.**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Arturs Cintiņš**

Studenta apliecības Nr.: ac11004

Darba vadītājs: Dr.Phys. Andris Anspoks

RĪGA 2015

Anotācija

Oksīdu stiprināts tērauds (ODS) ir perspektīvs kodolsintēzes reaktoru materiāls, kuram ir lieliska siltumvadītspēja un zema termiskās izplešanās, apvienojumā ar augstu temperatūras izturību, korozijas un radiācijas pretestību. Tamdēļ šo materiālu var izmantot arī daudzos citos pielietojumos, piemēram, saules elektrostacijās, reaktīvos dzinējos, ķīmiskos reaktoros, kā arī ūdeņraža ražošanā.

Šajā darbā ar rentgenabsorbcijas spektroskopijas metodi tika analizētas ferīta un austentisko ODS tēraudu lokālās atomārās struktūras izmaiņas ap dzelzs (Fe) un hroma (Cr) atomiem dažādos tēraudu izgatavošanas posmos, analizējot Fe un Cr absorbcijas *K*-malas spektrus.

Atslēgvārdi: rentgenabsorbcijas spektroskopija, lokālā atomārā struktūra, ODS tērauds

Anotation

Oxide dispersion strengthened (ODS) steels are promising materials for fusion power reactors, concentrated solar power plants, jet engines, chemical reactors as well as for hydrogen production from thermolysis of water.

In this study X-ray absorption spectroscopy of Fe and Cr K-edges was used as a tool to get insight into changes of the local atomic structure around Fe and Cr atoms for ferritic and austenitic ODS steels in different production stages.

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

Saturs

1	Ievads	1
1.1	Motivācija	1
1.2	Darba mērķis un uzdevumi.	1
1.3	Autora ieguldījums	3
2	Rentgenstaru absorbcija	4
2.1	XANES	5
2.2	EXAFS un tā analīze	6
2.3	Rentgenabsorbcijas starojuma datu analīze.....	6
3	Paraugs un eksperiments	10
3.1	Parauga sagatavošana.....	10
3.2	Rentgenabsorbcijas starojuma eksperiments.....	11
4	Rezultāti un diskusija	12
4.1	Rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūra (XANES).....	12
4.2	Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra (EXAFS).....	15
	Secinājumi.....	21
	Izmantotā literatūra un avoti	22
	Pielikumi	24
	1. pielikums. Autora publikāciju saraksts	24
	2. pielikums. Autora dalība zinātniskas konferencēs	24

1 Ievads

1.1 Motivācija

Mūsdienās pieaug pieprasījums pēc lētas enerģiju, tanī pašā laikā ir vēlme samazināt atkarību no fosilā kurināmā. Perspektīvs enerģijas avots šajā sakarā ir kodolsintēze, kas savukārt izvirza jaunus izaicinājumus kodolreaktoru materiāliem. Viens no perspektīvākajiem konstruktīviem materiāliem šim mērķim ir oksīdu stiprināts tērauds (ODS). Tiek uzskatīts, ka irīdija oksīdu nanodaļiņas palielina radiācijas izturību un samazina materiālā hēlija burbuļu veidošanos [1-3]. Tēraudam ir lieliska siltumvadītspēja un zema termiskās izplešanās, apvienojumā ar augstu temperatūras izturību, koroziju un radiācijas pretestību. Tamdēļ šo materiālu var izmantot arī daudzos citos pielietojumos, piemēram, saules elektrostacijās, reaktīvos dzinējos, ķīmiskos reaktorus [4].

Sakausējumi tika veidoti jau ļoti sen, bet pirmie komerciālie dopētie sakausējumi parādījās 20. gadsimtā sākumā, kas lielos daudzumos tika ražoti. Pirmos pētījumus, lai varētu izveidot oksīdu stiprinātus sakausējumus, veica Smith (1930 g.). Rhines (1940 g.) u.c. parādīja, ka varu un sudrabu sakausējumiem ir spējams palielināt augstu temperatūras izturību [14].

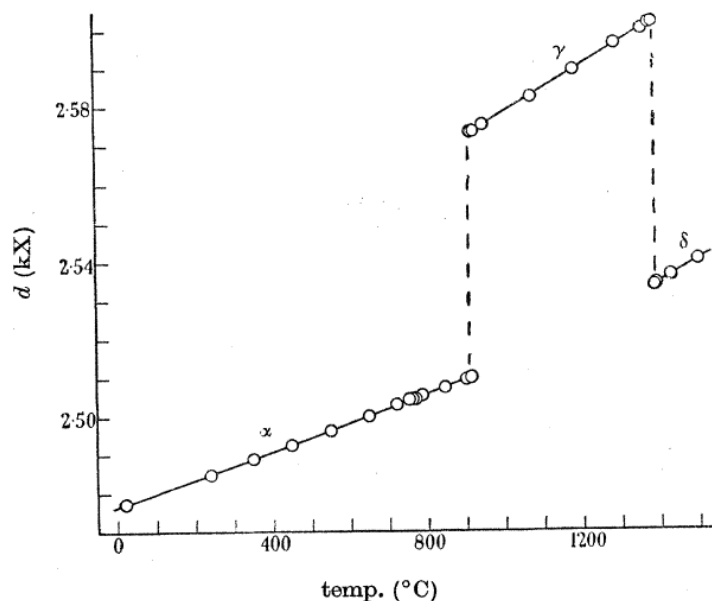
Šajā darbā tiks analizēti ODS tēraudu rentgenstaru absorbcijas spektru piemalas struktūras (angliski: *X-ray absorption near edge structure* - XANES) spektri un rentgenabsorbcijas spektru sīkstruktūra (angliski: *extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS) [7]. Rentgenabsorbcijas spektroskopija metodē tiek ierosināti elektroni kodolam tuvu stāvošajos elektronu līmeņos (piemēram, 1s, 2s, 2p) Šī ir viena no modernām izpētes metodēm, kura ļauj mums gūt informāciju par materiālu lokālo struktūru ap absorbējošo atomu [5, 6]. Eksperimentā tiek iegūta informācija par rentgenstarojuma absorbcijas koeficienta atkarību no starojuma enerģijas.

1.2 Darba mērķis un uzdevumi.

Šī darba mērķis ir ar rentgenabsorbcijas metodi izpētīt lokālās atomārās struktūras izmaiņas ap dzelzs (Fe) un hroma (Cr) atomiem dažādos ODS tērauda izgatavošanas posmos, analizējot Fe un Cr absorbcijas *K*-malas (pārejas no 1s elektronu līmeņa) spektrus.

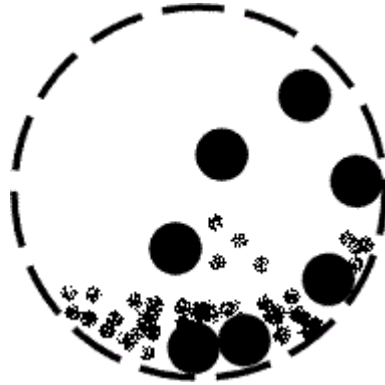
Tā kā tēraudu pamatkomponente ir dzelzs, tad vispirms aplūkosim dzelzs kristāliskās struktūras izmaiņas atkarībā no temperatūras (1.1 attēls), kas atspoguļota Basinski un līdzautoru 1955.gada darbā [8]. Dzelzs var atrasties trīs dažādās fāzēs: α - alfa, γ - gamma un

δ -delta. Šīs fāzes atšķiras ar starp atomu attālumu un simetriju. Alfa un delta fāzei ir skaldnēs centrēta struktūra (FCC), bet gamma fāzei ir tilpumā centrēta struktūra (BCC).



1.1 attēls. Starpatomu attāluma izmaiņas tīram dzelzim atkarībā no temperatūras [8].

ODS tērauda izgatavošanā izmanto mehānisko sakausēšanas metodi. Mehāniskās sakausēšanas metodē pulverveida materiālus sajauc un maļ dzirnavās. Malšanas procesu izraisa tērauda cilindrā krītošas lodes (1.2. 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. 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 [12]. 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.



1.2 attēls. Mehāniskās kausēšanas procesa shematisks atainojums.

1.3 Autora ieguldījums

Autors patstāvīgi veica ODS tērauda Fe un Cr *K*-malas rentgenabsorbcijas spektru datu analīzi, izmantojot EDA [9] programmu paketi, kā arī no iegūtajiem rezultātiem formulējis secinājumus.

Rezultāti tika prezentēti divās LU CFI (2014, 2015) konferencēs kā mutiskie referāti, vienā starptautiskā konferencē FM&NT 2014. gadā ar standu referātu un ir publicēts raksts zinātniskā žurnālā IOP Conf. Ser.: Mater. Sci Eng. [7].

2 Rentgenstaru absorbcija

Elektromagnētiskais starojums enerģijas intervāla no 100 eV līdz 100 keV ir rentgenstarojums ar viļņa garumu no 0,01 līdz 10 nanometriem, kas ir īsāks par ultravioleto starojumu, bet garāks par gammas starojumu.

Rentgenstarojums var mijiedarboties ar atomu, neelastīgi vai elastīgi izkliedēties. Šajā darbā aplūkosim rentgenstaru absorbciju – procesu, kurā atoms absorbē uz to krītošo fotonu.

Rentgenstarojumam, atdodot savu enerģiju atoma elektronam, tā intensitāte samazinās, ko apraksta ar Bēra – Lamberta likumu [5] (vienādojumi 2.1 un 2.2):

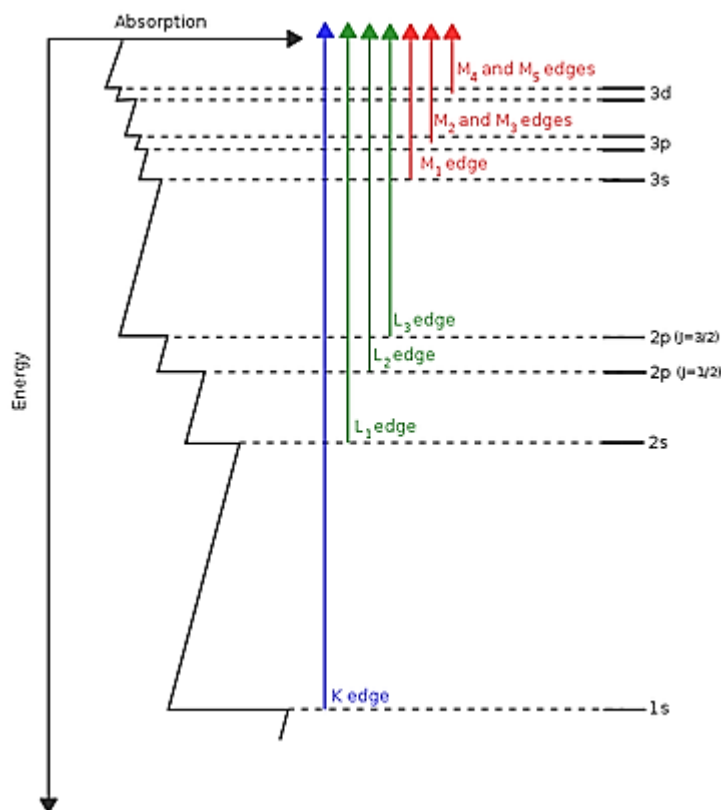
$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (2.1)$$

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

kur I_0 ir uz paraugu krītošā starojuma intensitāte, I ir caur paraugam izgājušā starojuma intensitāte, μ ir parauga absorbcijas koeficients, bet x ir parauga biezums.

Rentgenabsorbcijas spektru ir iespējams raksturot kā monotonu funkciju ar asām malām, kuras veido lēciens pie absorbcijas malas (attēls 2.1). Lēciens absorbcijas koeficientā parādās pie enerģijas, kurā tiek ierosināts kārtējais elektronu līmenis. Šī absorbcijas mala ir specifiska katram ķīmiskajam elementam.

Rentgenstaru absorbcijas laikā fotons ierosina atomu dziļāko elektronu čaulu līmeņus, piemēram, 1s, ko pieņemts dēvēt par K -malu. Malas nosaukums ir atkarīgs 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. Rentgenabsorbcijas spektra shematisks piemērs, kurā redzamas *K*-, *L*- un *M*-absorbcijas malas [17].

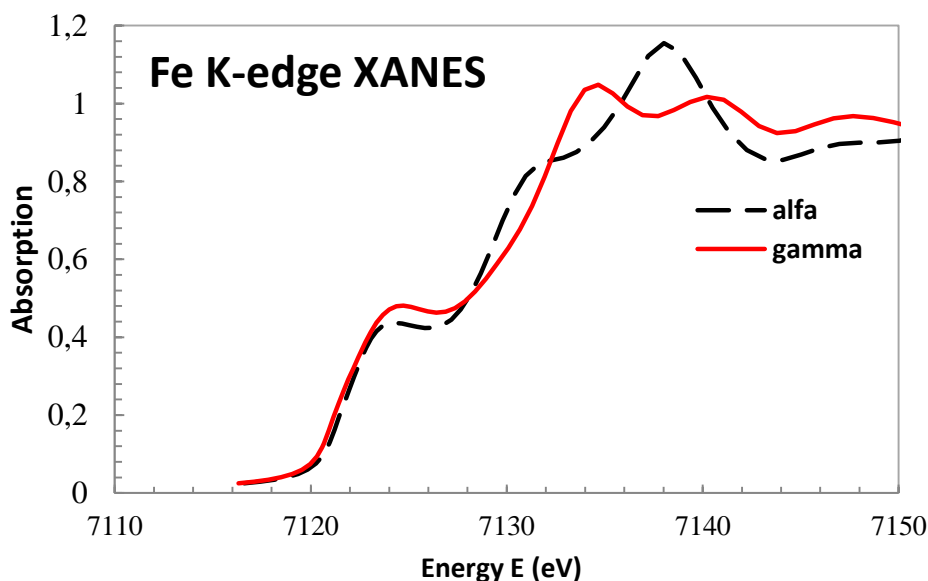
2.1 XANES

Par rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūru (*X-ray absorption near edge structure* - XANES) pieņemts dēvēt apgabalu ap 40-50eV virs absorbcijas malas, kurā to nosaka absorbējošā atoma un tā apkārtnē esošo atomu simetrija un elektroniskā struktūra (brīvo stāvokļu lokālais blīvums) [5]. XANES ir iespējams aprakstīt ar Fermī zelta likumu [5]:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |(f|W|e)|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.3)$$

kur W – pārejas operators no stāvokļa i uz stāvokli f , E_i un E_f – atoma enerģija sākuma un beigu stāvoklī. Fermī zelta likums apraksta varbūtību fotona absorbcijai, pārejot no pamatstāvokļa uz ierosināto stāvokli.

Kā piemēru apskatīsim dzelzs XANES spektru divām tā fāzēm: kubiskam telpiski centrētam (BCC) režģim, kas atbilst α -fāzei, un kubiskam skaldnē centrētam (FCC) režģim, kas atbilst γ -fāzei. Attēlā 2.2. ir redzams kā mainās XANES spektrs vienam un tam pašam savienojam pie dažādām simetrijām. Tas norāda, ka XANES var izmantot, lai noteiktu simetrijas izmaiņas ap absorbējošo atomu.



2.2. attēls. K-malas XANES spektri dažādām dzelzs fāzēm: alfa – kubiskai telpiski centrētai (BCC) fāzei, un gamma – kubiskai skaldnēs centrētai (FCC) fāzei.

2.2 EXAFS un tā analīze

Aiz XANES tālāk esošo apgabalu ar enerģiju vairāk nekā 50eV virs absorbcijas malas dēvē par rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūru (*extended X-ray absorption fine structure* - EXAFS). EXAFS spektru pamatā nosaka atomu savstarpējais izvietojums, jo pie šīm enerģijām ierosināto fotoelektronu var tuvināti uzskatīt kā sfērisku vilni, kas atstarojas no apkārt esošajiem atomiem, kā rezultātā rodas destruktīvā vai konstruktīvā interference, kas savukārt rada spektra oscilācijas. Šīs EXAFS spektra oscilācijas ir specifiskas konkrētajam atomu izvietojumam, tādēļ tās var izmantot lokālās atomārās struktūras rekonstrukcijai [5].

2.3 Rentgenabsorbcijas starojuma datu analīze

EXAFS signālu vienkārtējas izkliedes gadījumā var aprakstīt ar funkciju [5]:

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \frac{N_i}{kR_i^2} f_i(k, R_i) e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k, R_i)), \quad (2.4)$$

kur S_0^2 ir signāla amplitūdas samazināšanās parametrs, kas raksturu daudzelektronu efektus, N_i ir koordinācijas skaitlis, R_i ir vidējais izkliedes ceļa garums, σ_i ir izkliedes ceļa garuma vidējā kvadrātiskā novirze, $f_i(k, R_i)$ – fotoelektrona izkliede, $\phi_i(k, R_i)$ – fotoelektrona fāzes nobīde, $k = \sqrt{\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)(E - E_F)}$ ir fotoelektrona viļņa skaitlis, E ir fotoelektrona enerģija,

E_F ir Fermī līmeņa enerģija, m_e ir elektrona masa, \hbar ir Planka konstante.

EXAFS signāla modelēšana ar Gausa tuvinājumā.

Lai, izmantojot formulu (2.4), iegūtu mūs interesējošos parametrus N_i, R_i un σ_i , nepieciešams zināt fotoelektronu izkliedes amplitūdas $f_i(k, R_i)$ un fāzu nobīdes $\phi_i(k, R_i)$ funkcijas, kuras var iegūt no etalona spektra [6] vai aprēķināt teorētiski ar, piemēram, programmu FEFF8 [15, 5]. Ir nepieciešams ņemt vērā, ka praksē var iegūt lielumu $A_i = N_i S_0^2$, jo no viena spektra nevar iegūt atsevišķi N_i un S_0^2 vērtības, bet tikai to reizinājumu.

Zinot amplitūdas un fāzes funkcijas, ir iespējams iegūt parametrus A_i, R_i un σ_i no EXAFS signāla, izmantojot mazāko kvadrātu metodi [18]:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\chi_{\text{exper}}(k_i) k^n - \chi_{\text{model}}(a_1, \dots, a_M, k_i) k^n)^2, \quad (2.5)$$

kur N – eksperimentu punktu skaits, M – parametru a_1 skaits. Jāņem vērā, ka maksimālo parametru skaitu M_{max} ierobežo ar neatkarīgo datu punktu skaits, un to nosaka Nyquist teorēma [18]:

$$M_{\text{max}} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 2, \quad (2.6)$$

Radiāla sadalījuma funkcijas rekonstrukcijas metode.

EXAFS signālu var aprakstīt arī kā funkciju no radiālās sadalījuma funkcijas starp absorbējošo un izkliedējošo atomu, kas vienkārtējās izkliedes gadījumā ir [16]:

$$\chi(k) = S_0^2 \int_{R_{\text{max}}}^{R_{\text{min}}} \frac{G(R)}{kR^2} f(k, R) \sin(2kR_i + \phi(k, R)) dR, \quad (2.7)$$

kur $G(R)$ ir radiālā sadalījuma funkcija. No šī vienādojuma, zinot fāzes un amplitūdas funkcijas var iegūt $G(R)$ [9]. Šīs metodes priekšrocība ir tā, ka netiek ierobežota $G(R)$ forma, kas īpaši svarīgi ir gadījumos, ja tā būtiski atšķiras no Gausa funkcijas. Tādēļ šo pieeju var uzskatīt par no modeļa brīvu metodi.

Šajā darbā XANES un EXAFS signālu iegūšanai no rentgenabsorbcijas spektriem izmantojām programmu paketi EDA [9].

EXAFS signālu iegūst no rentgenabsorbcijas spektra, atņemot no tā fonu un atomāro ieguldījumu (izolēta absorbējošā atoma spektru kāds tam būtu bez kaimiņiem) [6]:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_b(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)}, \quad (2.8)$$

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

Procedūra kā no eksperimentālais rentgenabsorbcijas spektra $\mu(E)$ iegūst EXAFS spektru $\chi(k)$ ir aprakstīta EDA lietošanas pamācībā [18] un atspoguļota pārskata rakstā [6].

EXAFS spektru analīzē bieži izmanto Furjē transformāciju (FT) un apgriezto Furjē transformāciju (BFT), kuras aprēķina izmantojot formulas [18]:

$$FT(R) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^n W(k) e^{-2ikR} dk, \quad (2.9)$$

$$BFT(k) = \frac{1}{k^n W(k)} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{R_{min}}^{R_{max}} FT(R) e^{-2ikR} dR, \quad (2.10)$$

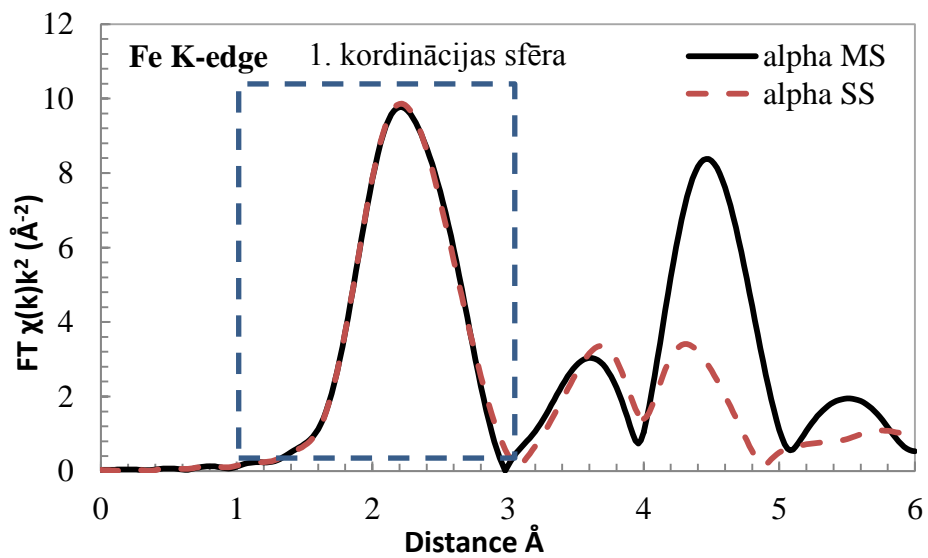
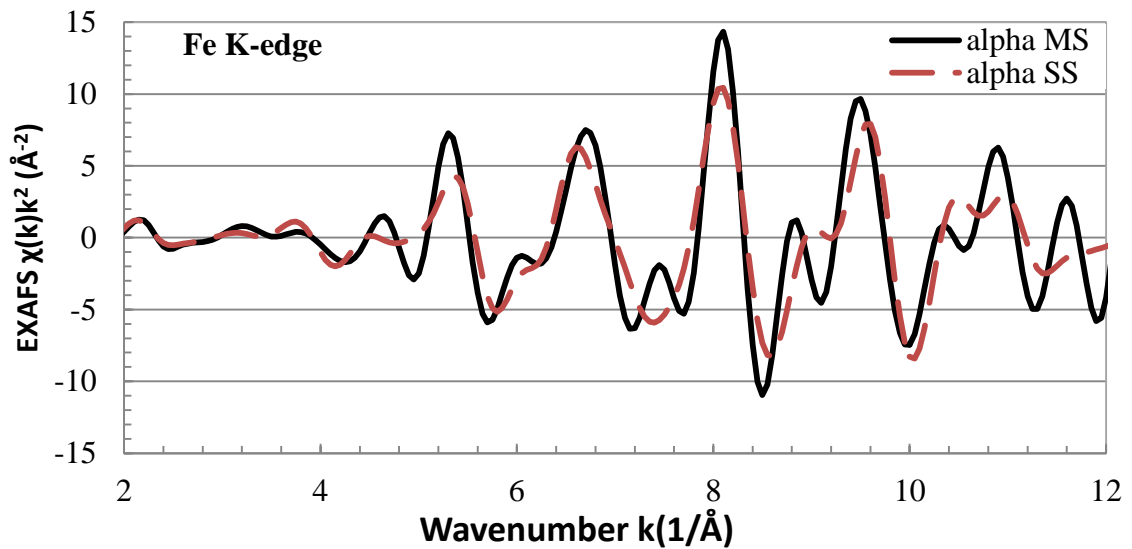
kur k_{min} , k_{max} un R_{min} , R_{max} apzīmē transformācijas robežas FT un BFT telpā. $W(k)$ ir loga funkcija, kur šajā darbā tika izmantota Kaiser-Bessel (2.11) loga funkcija:

$$W(k) = J_0 \left(\pi A \sqrt{1 - \left(1 - \frac{k}{\bar{k}}\right)^2} \right) / J_0(\pi A), \quad (2.11)$$

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 .

Kā piemēru aplūkosim Fe α -fāzes EXAFS spektrus un to FT, kas aprēķināti ar programmu FEFF [15]. ar mērķi salīdzināt tādu, kurā ņemti vērā daudzkārtējās izkliedes efekti, ar tādu, kurā ir tikai vienkārtējās izkliedes signāli (attēls 2.3). Kā redzams attēlā, tad tikai pirmajam FT redzamajam pīķim, kas atbilst tuvākajiem kaimiņiem, ir tikai vienkārtējās izkliedes ieguldījums. Tas nozīmē, ka ar loga funkcijas palīdzību no EXAFS spektra FT var izdalīt ieguldījumu tikai no pirmajām koordinācijas sfērām, kuru var analizēt vienkārtējās izkliedes tuvinājumā, gan rekonstruējot radiālo sadalījuma funkciju (2.7), gan izmantojot Gausa tuvinājumu (2.5) iegūt atomārās struktūras parametrus.

Savukārt tālāko koordinācijas sfēru ieguldījums, kurš redzams EXAFS FT pēc 3 Å spektram, kurā ņemti vērā daudzkārtējās izkliedes efekti, būtiski atšķiras no spektra, kurā ņemti vērā tikai vienkārtējās izkliedes efekti.



2.3. attēls. Ar FEFF aprēķinātie teorētiskie spektri un to Furjē transformācijas tūrai dzelzij α -fāzē ņemot vērā daudzkārtējās izkliedes (MS) efektus un vienkārtējās izkliedes (SS) tuvinājumā. Piezīme: FT redzami attālumi dēļ fotoelektrona fāzes nobīdes neatbilst reāliem starpatomu attālumiem.

3 Paraugs un eksperiments

3.1 Parauga sagatavošana

Šajā darbā analizētie paraugi tika pagatavoti Vācijā, *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT), izmantojot mehānisko sakausēšanas metodi, jo itrijs (Y) neveido sakausējumu ar tēraudu izmantojot tradicionālās metalurģijas metodes [7].

Mūsu gadījumā mehāniskā kausēšana tika veikta tērauda cilindra dzirnavās izmantojot Zr_2O_3 lodes. Ložu un maļamā materiāla attiecība tika izvēlēta 10:1 [7].

Pētījumā analizēto paraugu izgatavošanai, kā pamats tika izmantots ferītiska tērauda pulveris ar 13% hroma 1% volframa un 0.3% titāna ($FeCr13W1Ti0,3$), 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 [7]. Šādu paraugu apzīmējam ar F40h, kas nozīmē, ka tas ir ferītisks tērauds, kurš ir 40 stundas malts kopā ar Fe_3Y pulveri.

Lai izgatavotu austenisko tēraudu paraugus (tos apzīmēsim ar „A”), ir nepieciešams divstadiju process [7]. Pirmajā posmā F0h izejmateriālu mehāniski kausē 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 kausēts. 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 Tamdēļ, lai izpētītu mehāniskās kausēšanas procesu, tika izmantoti šādi ODS tērauda pulveru paraugi: F0h, F40h, A0h, A10h, A20h, A40h un A80h, kuru izgatavošanas nosacījumi atainoti tabulā 3.1. [7].

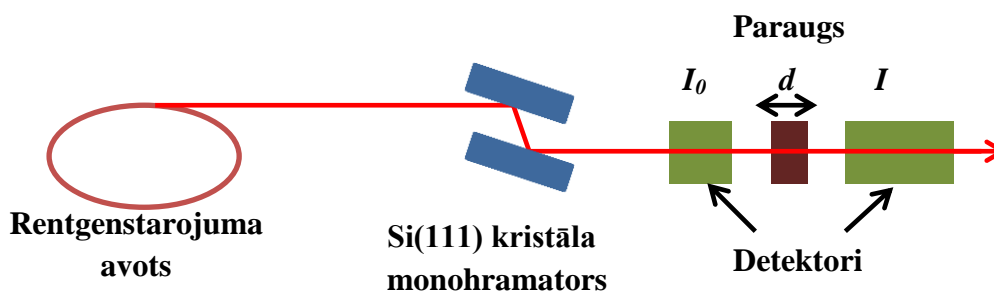
3.1. tabula. **Paraugu ķīmiskais sastāvs ferīta (F) un austentiskiem (A) tēraudiem ar dažādu mehāniskās malšanas ilgumu.**

Paraugs	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_3Y	78.45	20	-	0.9	0.25	0.4

A0h	Tērauda pulveris malts 40 h kopā ar Y_2O_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

3.2 Rentgenabsorbcijas starojuma eksperiments

OSD paraugiem rentgenstaru absorbcijas spektrus dzelzs un hroma K -malām mērījumus veica LU CFI EXAFS spektroskopijas laboratorijas kolēģi un KIT zinātnieki ELETTRA sinhrotronā XAFS eksperimentālajā līnijā [13], pilsētā Trieste, Itālijā 2013.gadā. Attēlā 3.1 redzamā iekārta sastāvēja no sinhrotrona rentgenstaru avota, un monohromatora, kurā tika izmantots Si(111) kristāls. Staru intensitāti mērīja izmantojot divas jonizācijas kameras, papildītas ar argona un kriptonu gāzēm. Mērījumi tika veikti pie dažādiem temperatūrām: no 20°C līdz 1000°C, izmantojot eksperimentālās līnijas vakuuma krāsni L'Aquila-Camerino.



3.1. attēls. Rentgenstaru absorbcijas eksperimenta shēma.

Paraugus izgatavoja sajaucot nepieciešamo daudzumu parauga pulvera ar bora nitrīdu veidojot homogēnu maisījumu, no kura tika pagatavota tablete. Parauga daudzumu piemeklēja tādu, lai absorbcijas koeficienta lēciens pie absorbcijas malas būtu aptuveni viens [6, 7].

Kā etalonu izmantoja dzelzs vai hroma foliju, kuru novietoja rentgenstarā aiz otrās jonizācijas kameras

Datu apstrādei izmantojām standarta metodiku, kas aprakstīta Aksenov un līdzautoru 2006.gada pārskata rakstā [6], un Alekseja Kuzmina izstrādāto programmatūras paketi EDA [9].

4 Rezultāti un diskusija

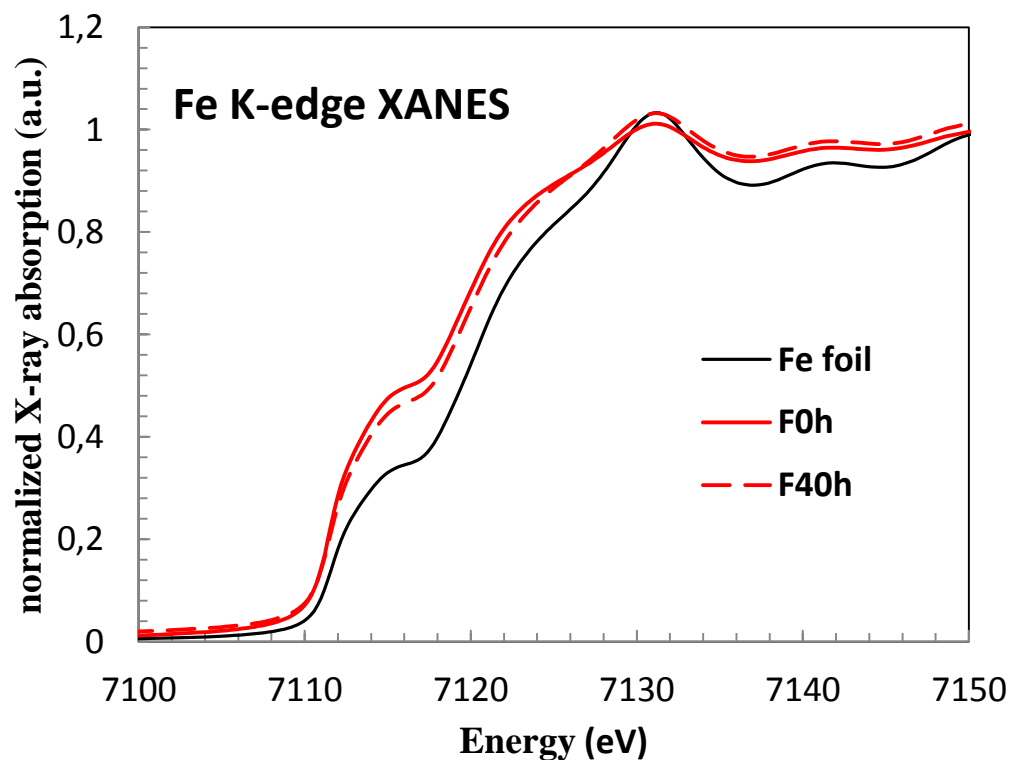
4.1 Rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūra (XANES)

Aplūkojot pētāmo paraugu rentgenstaru absorbcijas spektra piemalas struktūru (XANES) dzelzs (Fe) *K*-malai, kura atainota 4.1 attēlā un 4.2 attēlā, var redzēt, ka austeniska tērauda paraugam pēc 40 stundu mehāniskās apstrādes ir novērojamas viegli pamanāmas izmaiņas rajonā no 7129eV līdz 7135eV, kur paraugiem A10h un A20h redzams viens absorbcijas koeficienta pīķis ap 7131eV, bet paraugiem A40h un A80h – divi pīķi ap 7129eV un 7135eV. Kā redzams, tad nav manāmas atšķirības A40h un A80h paraugu XANES spektros, kas liecina, ka tālākā (ilgāka par 40 h) mehāniskā kausēšana nekādas būtiskas izmaiņas tērauda matricā vairs nerada.

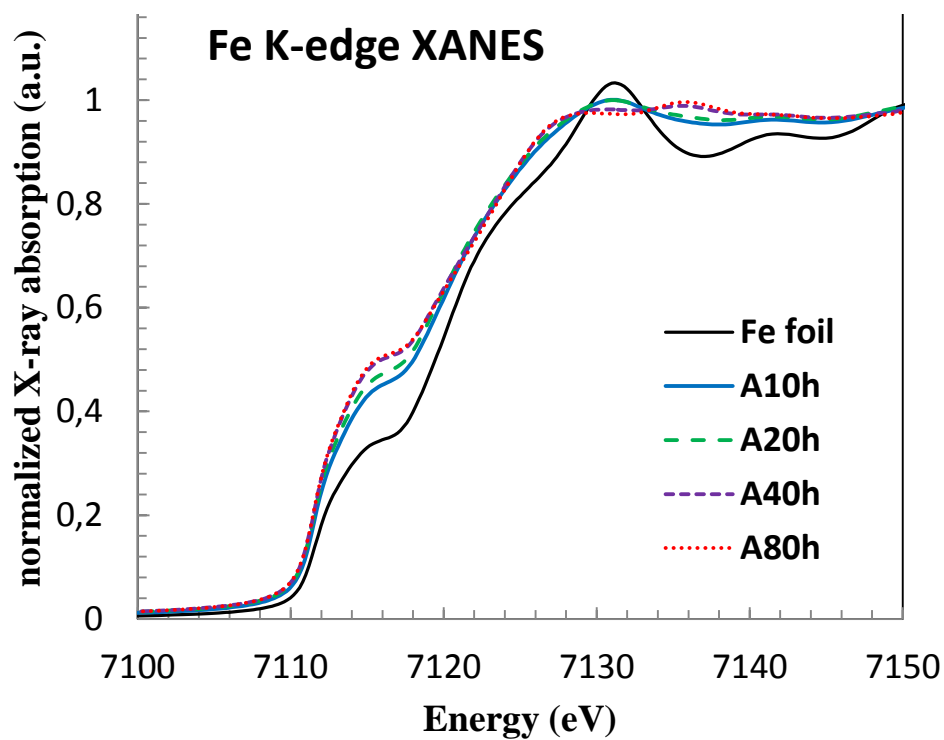
Aplūkojot 4.3 attēlā redzamos ar FEFF [15] aprēķinātos teorētiskos dzelzs α (bcc) un γ (fcc) fāzes XANES spektrus, ir pamanāms, ka α -Fe spektram ir raksturīgs viens pīķis absorbcijas maksimumā, bet γ -Fe šajā apgabalā ir divi pīķi. Tos salīdzinot ar eksperimentālajiem spektriem un etalona folijas (α -Fe) spektru (4.2 attēlā), varam secināt, ka A sērijas paraugiem tērauda matricā pēc 40 h mehāniskās kausēšanas notiek pāreja no α -fāzes (ferītiskā) uz γ -fāzes (austenisko) tēraudu.

Attēlā 4.4 var redzēt hroma (Cr) *K*-malas XANES spektrus, kuri ir ļoti līdzīgi dzelzs *K*-malas spektriem. Var viegli pamanīt, ka rajonā no 6005 eV līdz 6013 eV A sērijas paraugiem pēc 40 stundu malšanas arī Cr *K*-malas spektrā ir izmaiņas pēc 40 stundu malšanas: F0h ir novērojams viens pīķis ap 6008eV, bet paraugiem A40h un A80h – divi pīķi ap 6005eV un 6013eV.

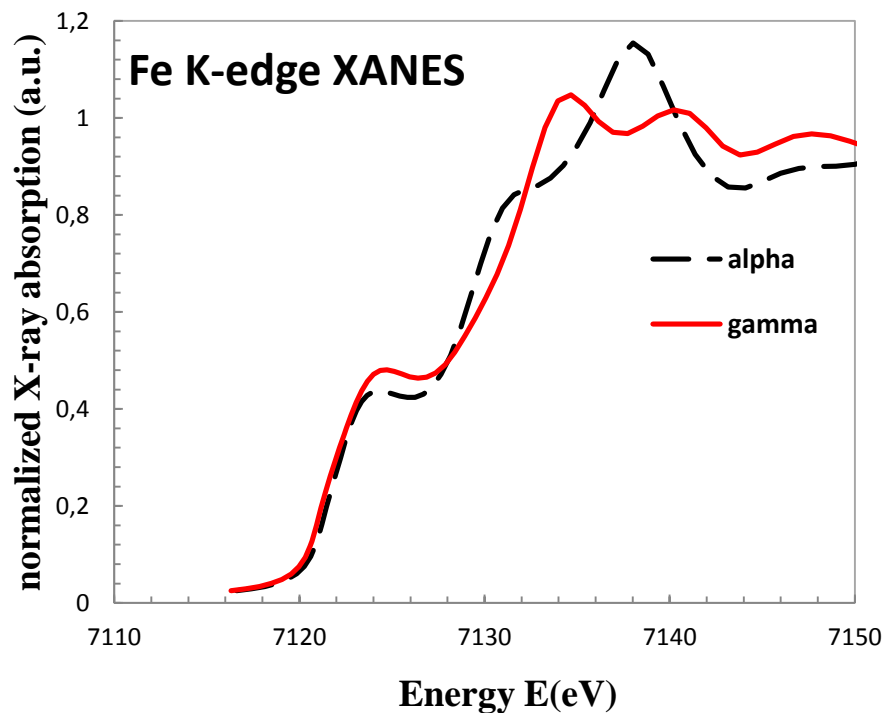
Tanī pašā laikā ferītiskā tērauda paraugiem pēc 40 stundu ilgas mehāniskas kausēšanas nav redzamas nekādas būtiskas izmaiņas XANES spektra struktūrā.



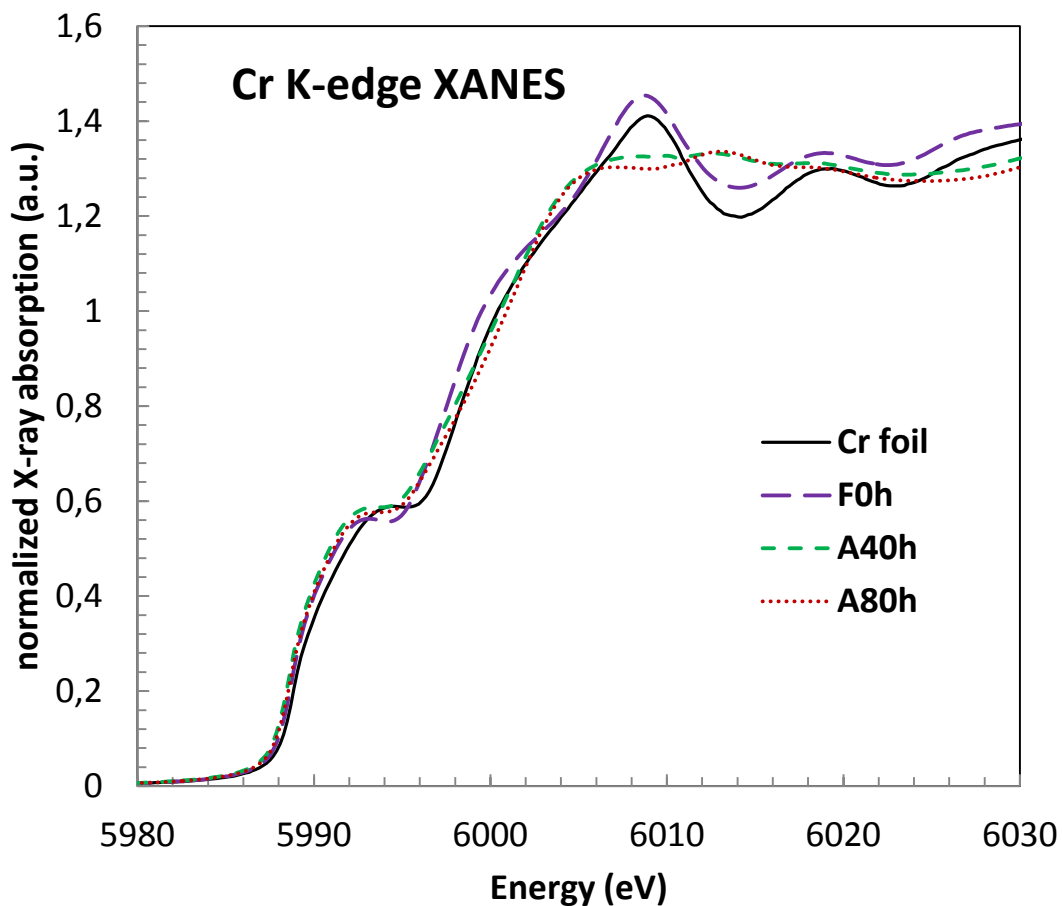
4.1. attēls. Fe K-malas XANES spektri ferīta ODS tērauda pulveru paraugiem un etalonam (Fe folijai).



4.2. attēls. Fe K-malas XANES spektri ferīta (F) un austeniska (A) ODS tērauda paraugiem un etalonam (Fe folijai).



4.3. attēls. Ar FEFF8 aprēķinātais K-malas XANES spektrs kristāliskai dzelzij α un γ fāzē.

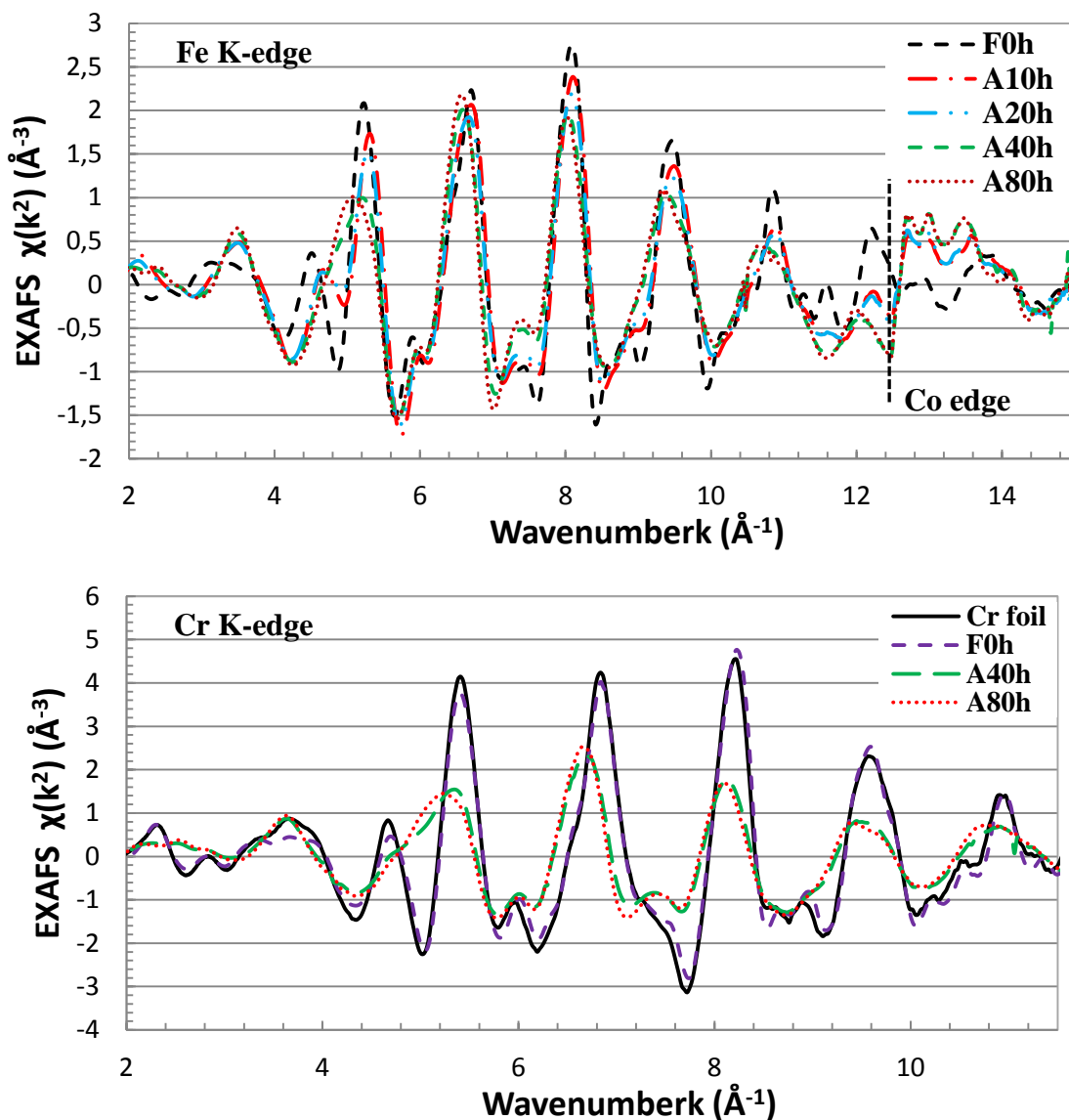


4.4. attēls. Cr K-malas XANES spektri austeniska (A) un ferīta (F) ODS tērauda paraugiem un etalonam (Cr folijai).

4.2 Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra (EXAFS)

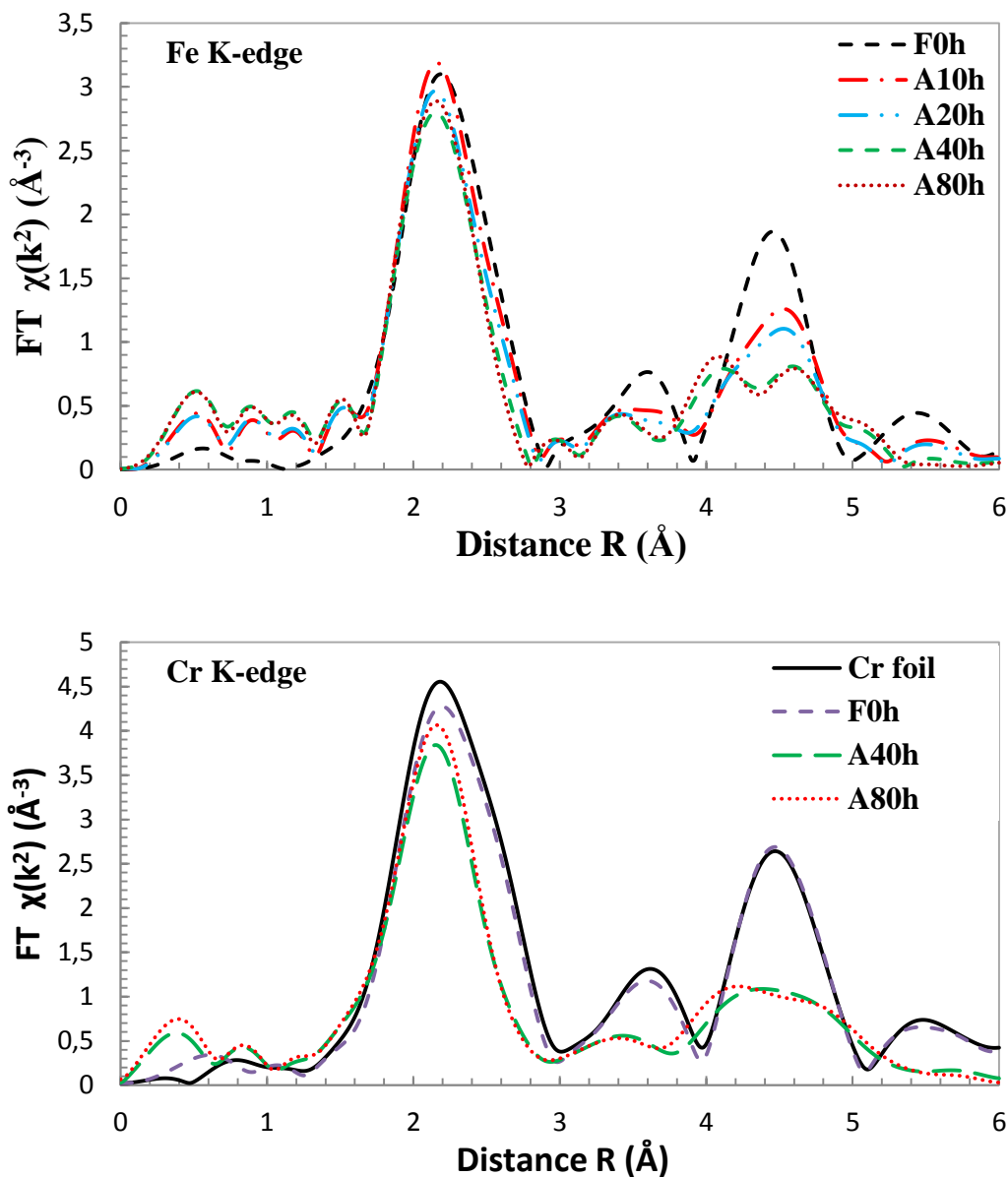
Iegūto Fe un Cr K- malas EXAFS spektru, kas redzami attēlā 4.5. kvalitāte ir ļoti laba, par ko liecina zemais trokšņu līmenis pie lielām viļņu vektora k vērtībām. Spektra garumu mūsu gadījumā noteica nevis signāla troksnis, bet gan tas, ka tēraudā bija kobalta (Co) piemaisījumi, kas ietekmēja Fe spektra garumu un mangāna (Mn) piemaisījumi, kuri ietekmēja Cr spektra garumu. Šis piemērs apliecina rentgenabsorbcijas metodes jutīgumu.

Kā redzams no datiem, tad mehāniskā kausēšana rada pamanāmas izmaiņas visu paraugu rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūrā (EXAFS). Visu paraugu spektriem ir raksturīgs, ka palielinoties malšanas laikam, signāla amplitūda samazinās, kas liecina par tērauda matricas nesakārtotības pieaugumu malšanas procesa laikā.



4.5. attēls. Fe un Cr K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ ODS tēraudu paraugiem.

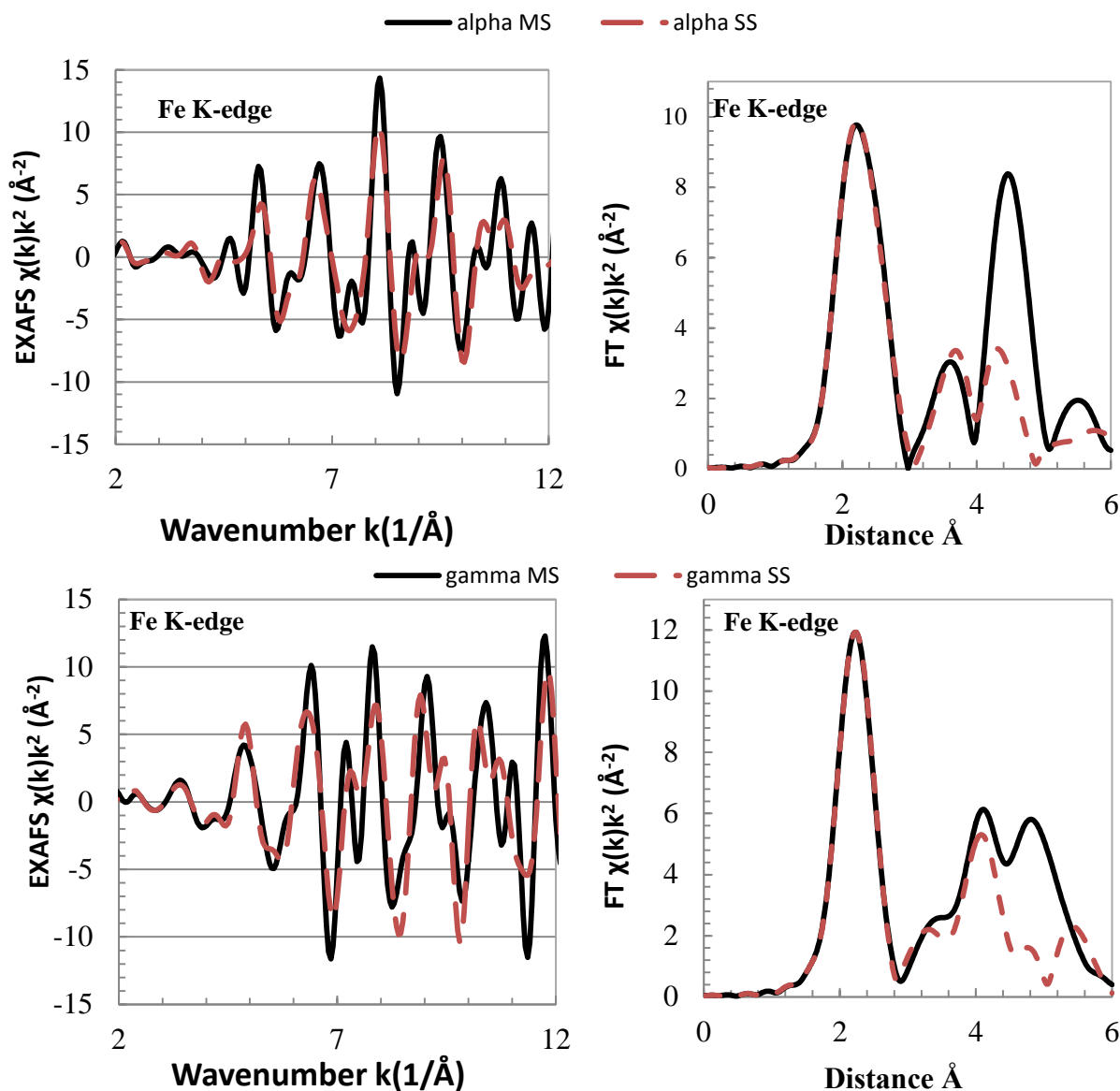
Austenisko ODS tēraudu paraugiem ir redzamas būtiskas spektra formas izmaiņas atkarībā no mehāniskās kausēšanas ilguma, kuras pamanāmas, gan EXAFS spektros (4.5. attēlā), gan to Furjē transformācijās (FT) (4.6. attēlā). Būtiskas signāla struktūras izmaiņas vislabāk var redzēt k - telpas diapazonā no 4 līdz 6 \AA^{-1} un R - telpas diapazonā no 3 līdz 6 \AA .



4.6. attēls. ODS tēraudu paraugu Fe un Cr K-malas EXAFS spektru Furjē transformācija $FT(\chi(k)k^2)$.

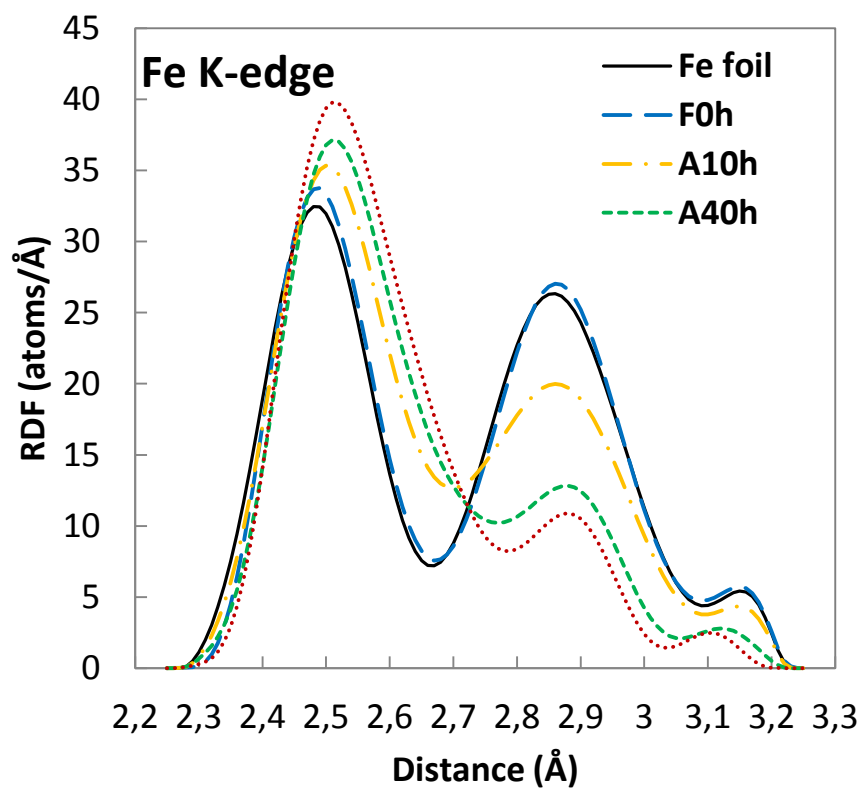
Lai veiktu iegūto datu analīzi, vispirms nepieciešams noskaidrot diapazonu, kurā ir piemērojams vienkārtējās izkliedes tuvinājums. Aprēķināsim teorētisko Fe α - un γ - fāzes EXAFS (attēls 4.7.), izmantojot programmu FEFF8 [15]. Fe atoma tuvākos kaimiņus veido pirmās divas koordinācijas sfēras ar attālumiem 2.49 un 2.87 \AA un ar 14 atomiem α -fāzei, kā arī pirmā sfēra ar attālumu 2.58 \AA un ar 12 atomiem γ -fāzei [8]. Kā novērojams 4.7. attēlā, tās EXAFS Furjē transformācijā (FT) redzamas kā pirmais pīķis (1 – 3 \AA), un tās satur tikai

vienkārtējas izkliedes signālu ieguldījumu. Taču tālāk esošais signāls satur būtisku daudzkārtējas izkliedes ieguldījumu, jo FT signāls vienkārtējās izkliedes tuvinājumā būtiski atšķiras no signāla, kurš satur arī daudzkārtējās izkliedes ieguldījumus. Tas nozīmē, ka vienkārtējās izkliedes tuvinājums ir pielietojams tikai šim apgabalam (pirmajam FT pīķim).

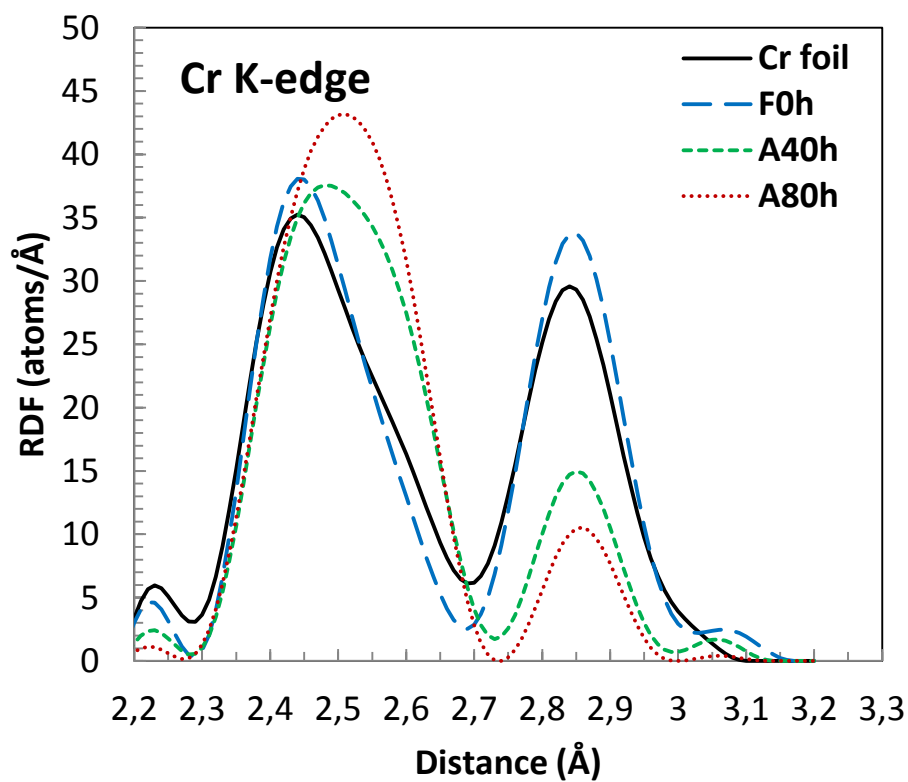


4.7. attēls. Ar FEFF aprēķinātie teorētiskie spektri tīrai dzelzij α -fāzē un γ -fāzē daudzkārtējās izkliedes (MS) un vienkārtējās izkliedes (SS) gadījumam, un to Furjē transformācijas. Piezīme: FT redzamie attālumi dēļ fotoelektrona fāzes nobīdes neatbilst reāliem starpatomu attālumiem.

Vispirms veiksīm radiālās struktūras funkcijas (RDF – *radial distribution function*) rekonstrukciju (metodika ir aprakstīta nodaļās 2.2 un 2.3), jāatgādina, ka šīs metodes stiprā puse ir tāda, ka tā neierobežo RDF funkcijas formu [9]. Mēs analizējam signālu, kurš satur tikai vienkārtējās izkliedes ieguldījumus, un ir redzams EXAFS spektra FT kā pirmais pīķis (1 - 3 \AA).



4.8. attēls. ODS tēraudu paraugu radiālās sadalījuma funkcijas (RDF) Fe-Me (Me=Fe,Cr,Ni) rekonstrukcija no Fe K-malas EXAFS signāla.



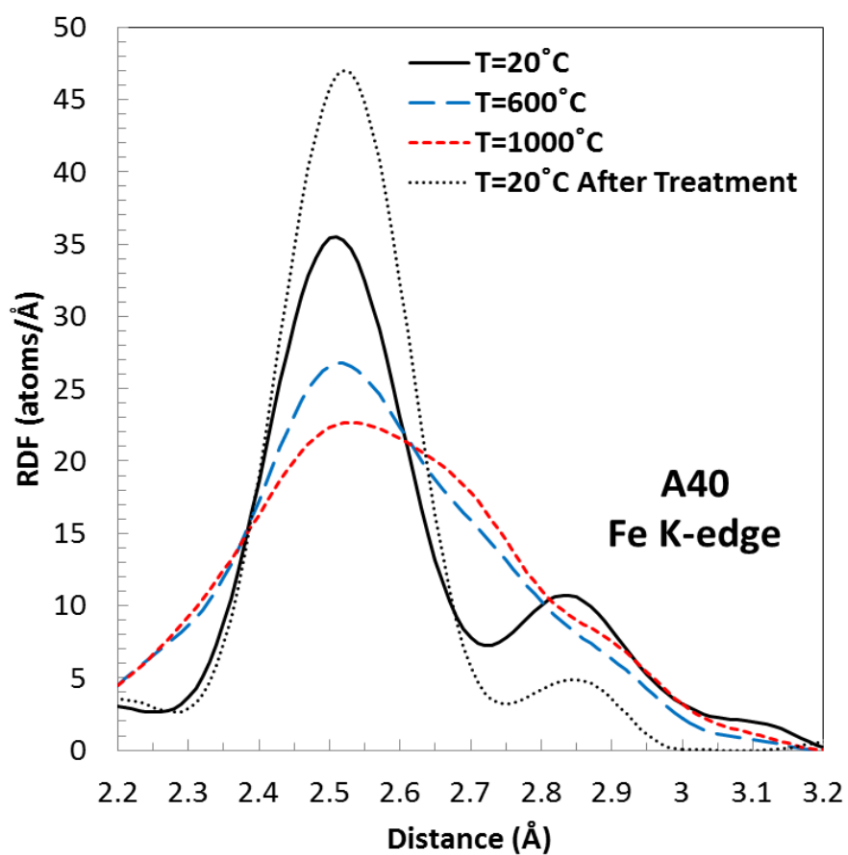
4.9. attēls. ODS tēraudu paraugu radiālās sadalījuma funkcijas (RDF) Cr-Me (Me=Fe,Cr,Ni) rekonstrukcija no Cr K-malas EXAFS signāla.

Attēlā 4.8. redzamas iegūtās vidējās radiālās sadalījuma funkcijas (RDF) dzelzs atomiem. A10h paraugam (tā pat kā etalona Fe folijai) RDF izdalās 2 pīķi, kas raksturīgi α -fāzei, kurā ir tuvākos kaimiņus veido 2 blakus esošas atomu grupas (2.49 un 2.87 Å). Savukārt A40h un A80h paraugiem dominē viens pīķis, kas ir raksturīgi γ -fāzei [8]. Tāpat RDF rekonstrukcija apstiprina no XANES spektru analīzes iepriekš izvirzīto hipotēzi. Tanī pašā laikā redzams, ka pat pēc 80 stundu malšanas otrs pīķis ap 2.85 Å turpina eksistēt. To ir iespējams izskaidrot ar to, ka pat pēc tik ilgas mehāniskās malšanas joprojām saglabājas neliels α -fāzes ieguldījums signālā, neskatoties uz to, ka lielākā daļa pārveidojās uz γ -fāzes metālu [7, 10, 11].

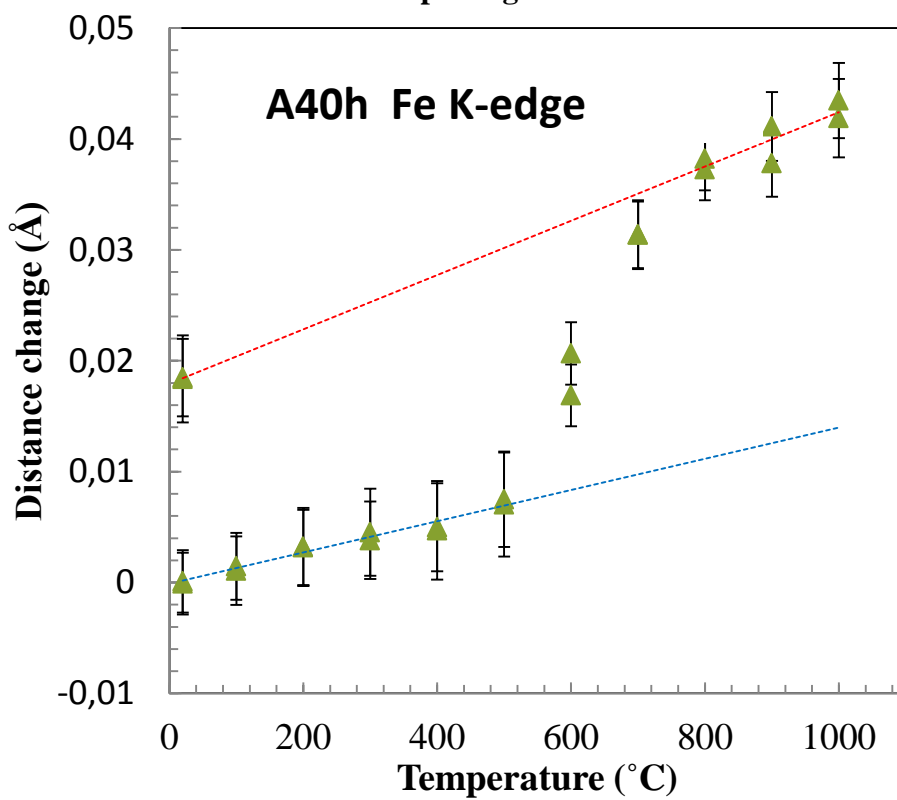
Analizējot Cr K-malas EXAFS spektru, kas redzams attēlā 4.5, tika iegūta RDF hromam atomiem (4.9 attēls), kura ir līdzīga dzelzim. Hroma atomi pakļaujas matricas, kurā dominē dzelzs, transformācijai, taču lokālā atomārā struktūra ir vairāk nesakārtota, jo iegūtie radiālās sadalījuma funkcijas (RDF) pīķi ir platāki nekā dzelzij. To ir iespējams izskaidrot ar to, ka daļa Cr atomi atrodas citā lokālā apkārtnē, nevis tikai kā piemaisījumi Fe matricā, piemēram, veidojas Cr klasteri ap graudu robežām vai ap oksīdu nanodaļiņām. To plānots precizēt veicot augstas izšķirtspējas TEM mērījumus

No EXAFS spektra tika rekonstruētas arī RDF A40h paraugam, kurš tika *in situ* termiski karsēts no 20°C līdz 1000°C un pēc tam atdzesēts līdz 20 °C, tās redzamas 4.10. attēlā. Palielinoties temperatūrai, RDF kļūst platāka. jo pieaugot atomu termiskajām svārstībām, pieaug termiskā nesakārtotība. Kā redzams, tad pēc termiskās apstrādes atdzesēts A40h paraugs neatgriežas sākumstāvoklī. Pēc termiskās apstrādes RDF pīķis pie 2.85 Å samazinās, salīdzinot ar sākotnējo (pirms karsēšanas), bet pirmais pīķis pieaug, kas liecina, ka materiālā dominē γ -fāze. Tas tika novērots arī Enayati un līdzautoru 2008.gada [10] un Yingli un līdzautoru 2013.gada [11] darbos.

EXAFS signālu analizējam arī ar 2.2 un 2.3 nodaļās aprakstīto Gausa tuvinājuma metodi vienkārtējās izkliedes tuvinājumā. Arī šajā gadījumā analizējam EXAFS FT redzamo pirmo pīķi, kas satur tikai vienkārtējās izkliedes signālus no tuvākajiem kaimiņiem. Rezultātā, ka atainot 4.8 attēlā, ieguvām vidējos relatīvos attālumus starp Fe atoma tuvāko kaimiņu, kas kā liecina ķīmiskais sastāvs, pārsvarā arī ir Fe. No iegūtā rezultāta redzams, ka šajā paraugā notiek strukturāla fāzes pāreja, kas sākas 600 °C un beidzās ap 800 °C. Kā jau iepriekšējā analīzē redzējām pēc termiskās apstrādes paraugs neatgriežas sākuma stāvoklī, bet paliek tajā pašā augstas temperatūras fāzē.



4.10. attēls. Rekonstruētās RDF Fe-M (M=Fe,Cr,Ni) temperatūras atkarība A40h paraugam



4.11.attēls. Temperatūras atkarība dzelzs tuvāko kaimiņu starpatomu vidējā attāluma izmaiņām A40h paraugam.

Secinājumi

Šajā darbā tika analizēta lokālā atomārā struktūra ferīta un austentiskam ODS tēraudam, balstoties uz Fe un Cr K-malas rentgenabsorbcijas spektriem 10 – 80 stundas ilgi mehāniski kausētiem, ka arī *in situ* līdz 1000 °C karsētiem, ferīta un austeniskajiem ODS tērauda pulveriem.

Pēc 10 stundu malšanas (mehāniskās kausēšanas) austeniskajiem ODS tērauda pulveriem konstatējām izmaiņas, kas liecina, ka pāreja no ferīta (BCC) uz austenisko (FCC) struktūru ir sākusies. Austeniskās fāzes koncentrācija pieaug turpinot malt līdz 40 stundām, turpinot malšanu līdz pat 80 stundām tālākas izmaiņas vairs nav novērojamas. Tas nozīmē, ka transformācija uz austenisko tēraudu ir beigusies pēc 40 h ilgas mehāniskās kausēšanas. Tanī pašā laikā, izmantojot RDF rekonstrukcijas metodi, konstatējām, ka visos austeniskajos tērauda pulveros nelielos daudzumos ir redzama arī α - (ferīta) fāze.

Lai labāk saprastu termiskās apstrādes procesu un tā ietekmi uz lokālo atomāro struktūru, tika veikts *in-situ* eksperiments, kurā paraugus karsēja no 20 °C līdz 1000 °C un pēc tam atdzesēja līdz 20 °C. Šajā eksperimentā tika izvēlēts A40h paraugs. Aplūkojot attēlus 4.10 un 4.11, var redzēt, ka pāreja no α -fāzes uz γ -fāzi notiek pēc 600 °C. Datu analīzē tika konstatēts, ka pēc atdzesēšanas A40h paraugs neatgriežas sākotnējā fāzē, bet paliek γ -fāzē ar nelielu α -fāzes piejaukumu.

Tika atklāts, ka Cr K-mala EXAFS dod mums informāciju par lokālo nesakārtotību, un radās hipotēze par hroma klasteru veidošanos graudu robežās vai oksīdu nanodaļiņu tuvumā.

Izmantotā literatūra un avoti

1. **Odette G R, Alinger M J, Wirth B D.** Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels. *Annu. Rev. Matter. Res.*, 2008. 38, p. 471–503.
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. **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
5. **Rehr J.J., Albers R.C.** Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 2000, 72, p 621-654
6. **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
7. **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
8. **Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery and A. L. Sutton,** The Lattice Expansion of Iron, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1955, 229,p. 459-467
9. **A. Kuzmins.** EDA: EXAFS data analysis software package. *Physica B*,1995,p. 208-209
10. **Enayati M. H., and Bafandeh M. R.** Phase transitions in nanostructured Fe–Cr–Ni alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008,454,p.228-232

11. **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
12. **C. Suryanarayana.** Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, 46, 1-184
13. **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
14. **S. Ochiai.** Mechanical Properties of Metallic Composites. CRC Press, 1993. p.
15. **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
16. **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.
17. Transitions that contribute to XAS edges. [atsauce- 02.05.2015] Pieejams: http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_absorption_spectroscopy
18. **A. Kuzmin.** EDA: EXAFS Data Analysis Software Package. 8.2. Version Manual. [atsauce- 01.06.2015] Pieejams: http://www.dragon.lv/eda/EDA_Manual.pdf

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. 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.

Bakalaura darbs „ODS tērauda izejmateriālu lokālās struktūras analīze, izmantojot 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.h. Phys. Ruvins Ferbers

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā ____ . ____ . 2015.

Studiju metodiķe _____

/paraksts/

Darba aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

____ . ____ . 2015. protokols Nr. _____ , vērtējums _____

Komisijas sekretārs: _____

/paraksts/