

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра наноелектроніки

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

Зі спеціальності 153 – «мікро- та наносистемна техніка»
на тему:

"Радіаційна стійкість високоентропійних сплавів"

Студент гр. ФЕ-61

Д. С. Асєєв

Науковий керівник,
старший викладач

А. А. Багдасарян

Суми – 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження бакалаврської роботи є однофазні багатокомпонентні твердорозчинні сплави NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn з високою радіаційною стійкістю, включаючи високоентропійні сплави FeNiMnCr.

Мета роботи полягає у вивченні однофазних багатокомпонентних твердорозчинних сплавів, а також високоентропійних сплавів, вивченні зміни радіаційної стійкості, фазової стабільності, твердості, механічних властивостей під дією опромінення.

У даній роботі було досліджено радіаційну стійкість багатокомпонентних твердорозчинних сплавів, а також високоентропійних сплавів, розвиток дислокаційних петель, дефектів, міжвузлів, фазової стабільності і локальної хімічної сегрегації, які залежать від хімічного складу сплавів. Зростання кількості складових елементів призводить до сповільнення зростання дислокаційної петлі, зменшення розвитку дефектів, міжвузлів, дифузії, а також до покращення механічних властивостей, покращення фазової стабільності. У всіх досліджених сплавах спостерігалися як завершені так і розірвані міжвузельні дислокаційні петлі. При чому частка розірваних петель збільшувалася зі збільшенням складності хімічного складу. Наприклад частка розірваних петель в NiFe становить 8%, а зі збільшенням складності складу частка збільшилася до 17%, 34% і 52% в NiCoFe, NiCoFeCr і NiCoFeCrMn, відповідно.

Робота викладена на 60 сторінках, у тому числі містить 26 рисунків, 4 таблиці, список цитованої літератури із 60 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, РАДІОІНДУКОВАНА СЕГРЕГАЦІЯ, ПЕТЛІ ДИСЛОКАЦІЇ, ГУСТИНА ПОТОКУ, ТРАНСМІСІЙНА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ, ІМПЛАНТАЦІЯ, ДОЗА ОПРОМІНЕННЯ.

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	
1.1. Високоентропійні сплави: структура та властивості	6
1.2. Явище радіоіндукованої сегрегації	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	
2.1. Радіаційна стійкість сплавів NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn залежно від кількості складових елементів	14
2.2. Радіаційна стійкість високоентропійних сплавів FeNiMnCr	17
2.3. Радіаційна стійкість високоентропійних сплавів FeCrMnNi та сталі AISI-348	21
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ	
3.1. Результати експериментів сплавів NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn залежно від кількості складових елементів	23
3.2. Результати експериментів високоентропійних сплавів FeNiMnCr	35
3.3. Результати експериментів високоентропійних сплавів FeCrMnNi та сталі AISI-348	52
ВИСНОВКИ	59
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	60

СКОРОЧЕННЯ І УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

СТЕМ – скануюча трансмісійна електронна мікроскопія;

ЕРС – енергодисперсна рентгенівська спектрометрія;

SRIM – Stopping and Range of Ions in Matter (зупинка та діапазон іонів у речовині);

IBML – Ion Beams Material Laboratory (лабораторія іонно-променевих матеріалів);

REF – Radiation Effect Facility (ефект радіаційного впливу);

ФІП – сфокусований іонний пучок;

DFT – density functional theory (теорія функціональної густини);

SFT – stacking fault tetrahedral (укладання дефекту тетраедра);

SFE – stacking fault energy (укладання енергії дефекту);

SRO – short-range order (ступінь ближнього порядку);

EELS – electron energy loss spectroscopy (спектроскопія втрат енергії електронів);

IASCC – irradiation-assisted stress corrosion cracking (корозійне розтріскування під впливом радіації);

П/а – переміщення на атом;

ВЕС – високоентропійні сплави;

МС – молекулярно-статистичне;

ЕОМ – електронно-обчислювальна машина;

ЕПТ – електронно-променева трубка;

ВСТУП

Останнім часом велику увагу привернув новий клас матеріалів, який називається однофазними багатоконпонентними твердорозчинними сплавами, включаючи високоентропійні сплави (ВЕС). На відміну від традиційних сплавів, такі сплави містять два або більше основних елементів в рівних або майже рівних молярних відносинах. Ці елементи утворюють тверді розчини з ГЦК або ОЦК кристалічними структурами, які надають матеріалам виняткові властивості, такі як високий поріг протікання, висока термостійкість і твердість, жароміцність, зносостійкість, а також відмінна корозійна стійкість.

Окремий інтерес до цих сплавів, являє їх чудова радіаційна стійкість, як показали теоретичні і експериментальні дослідження. Завдяки цим властивостям такі сплави розглядаються як потенційні кандидати для застосовування в реакторах ділення та синтезу. Такі сплави як: NiFe, NiCo, NiCoFe, NiCoCr, NiCoFeCr, NiFeMnCr, NiCoFeCrMn, NiCoFeCrPd, Al_{0,1}CoCrFeNi стали об'єктом дослідження під час дипломної роботи.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Високоентропійні сплави: структура та властивості

Сьогодні попит на енергію у світі зростає небаченими темпами. Як важлива форма чистої енергії без викидів парникових газів, ядерна енергетика розглядається як гарний варіант у глобальній стратегії сталого розвитку [1]. Зокрема, було запропоновано революційну концепцію ядерного реактора IV покоління, яка, як очікується, стане важливим джерелом енергії базового навантаження в середньодовгостроковій перспективі [2]. Реактори IV-го покоління підкреслюють як безпечні, так і економічні операції. Як в реакторах нового покоління, так і в майбутніх термоядерних реакторах головне значення для успішної розробки приділяється питанням щодо продуктивності та надійності, які пов'язані зі структурними матеріалами всередині і зовні активної зони [3]. Структурні матеріали повинні переносити високі температури (до 1000 °C в реакторі дуже високої температури), високі дози нейтронного випромінювання (до 200 переміщень на атом), і сильне корозійне середовище [4].

Через ці суворі вимоги, звичайні сплави не можуть використовуватись в сучасних реакторах. Необхідно розробити нові радіаційно-стійкі матеріали, що відповідають цим вимогам. На відміну від традиційних сплавів, недавня розробка однофазних багатоконпонентних твердорозчинних сплавів, включаючи високоентропійні сплави (ВЕС), дозволила настроїти та сконструювати властивості сплавів, змінюючи елементи сплавів та їх концентрації в межах великого композиційного простору [5–7].

Високоентропійні сплави (ВЕС) складаються з чотирьох або більше металевих елементів, змішаних у еквімолярному або близькому до еквімолярного відношенні [8]. Впровадження майже еквіатомних багатоконпонентних однофазних високоентропійних сплавів змінило звичайний процес проектування сплавів, при якому лише один або два основних елемента визначають основні властивості матеріалу [9,10]. Однофазні багатоконпонентні твердорозчинні сплави складаються

з декількох головних елементів, всі з високою концентрацією, які утворюють твердорозчинні сплави на простій кристалічній ґратці, тобто у гранецентрованій кубічній (ГЦК), об'ємноцентрованій кубічній (ОЦК), або гексагональній щільного пакування (ГЦП). Залежно від складу було продемонстровано, що такі сплави можуть проявляти чудові механічні властивості, хорошу корозійну стійкість та підвищену радіаційну стійкість [11–18]. Ці властивості вказують на те, що ВЕС можуть бути перспективними матеріалами у майбутніх програмах з ядерної енергетики.

Високе спотворення решітки та складність хімічного зв'язку можуть змінити процес розсіювання енергії і сприяти відновленню радіаційного пошкодження на самих ранніх стадіях опромінення. Так, наприклад, в дослідженні [15] автори виявили, що хімічний безлад в бінарному сплаві NiFe ефективно зменшував довжину вільного пробігу електронів, електричну і теплопровідність, що значно уповільнювало розвиток дефектів при іонному опроміненні при кімнатній температурі.

Невпорядкована структура в ВЕС, випадкове розташування різних елементарних часток з високими концентраціями у кристалічній структурі спричиняє надзвичайні хімічні розлади. Роль розладу в ВЕС схематично проілюстрована на **рис.1**.

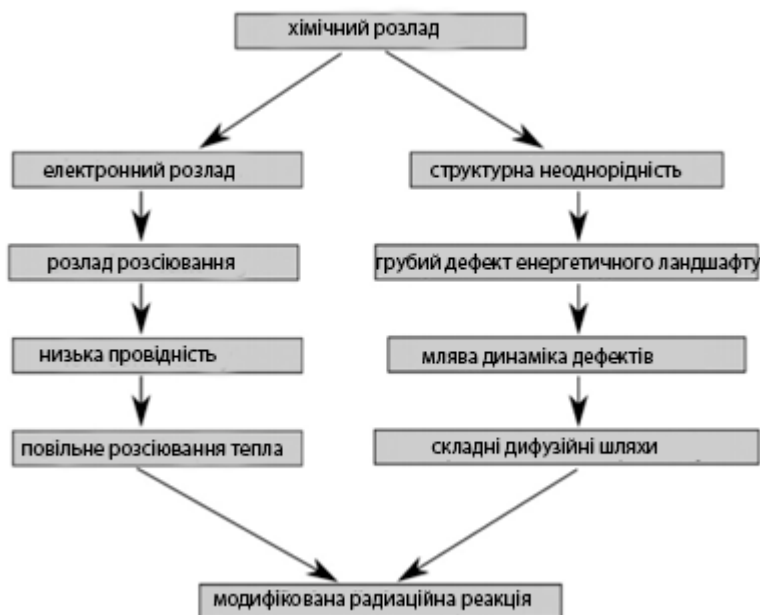


Рис. 1 Ілюстрація впливу хімічного розладу на властивості ВЕС, що стосуються ефективності опромінення

На електронному рівні (ліва частина **рис.1**) неупорядковані стани призводять до сильного розсіювання електронів, тим самим значно зменшуючи середній вільний шлях електрона. Початкові обчислення продемонстрували, що залежно від електронних властивостей складових елементів розсіювання, розлад може відігравати домінуючу роль у регулюванні транспортних властивостей ВЕС [15]. Відповідно, електронна та теплопровідність значно знижуються. В умовах опромінення низька провідність вказує на те, що енергія пошкодження від енергетичного іонного бомбардування залишатиметься локалізованою протягом тривалого часу, отже, сприяє рекомбінації дефектів.

Дійсно, експерименти показали, що ушкодження, які спричинені радіацією, пов'язані з властивостями дисипації енергії, припускаючи, що зміна основних елементів у ВЕС для впливу на їх внутрішні властивості переносу енергії може бути ефективним способом налаштування шляхів розсіювання енергії і, отже, розвитку дефектів [18].

Пошкодження від опромінення, модельоване двотемпературною моделлю, показали значну зміну розвитку дефектів зі зміною теплопровідності ВЕС.

Наприклад, Leino та співавт. [19] моделювали опромінення ВЕС швидкими важкими іонами (1.542 GeV Bi) з вхідними параметрами взятих з початкових розрахунків. Як в NiCo, так і в NiFe, результати показали, що легування зменшує розсіювання енергії в електронній підсистемі за рахунок їх меншої електронної провідності. В результаті відбулося локальне плавлення сплавів, на відміну від плавлення чи виявлення пошкоджень у чистому Ni.

Варто зазначити, що пошкодження від опромінення – це складний процес, який передбачає декілька різних факторів. Таким чином, внутрішні властивості переносу енергії не можна розглядати як єдиний фактор оцінки ефективності опромінення ВЕС. Властивості дефектів на атомному рівні, пов'язані з переносом маси, також можуть грати важливу роль. На атомному рівні (права частина рис.1) хімічний розлад говорить про те, що сусіднє середовище кожного атома решітки є унікальним. Як результат, в ВЕС спостерігається властива структурна неоднорідність.

Перший наслідок неоднорідності полягає в тому, що кожен атом зазнає невеликого зміщення щодо свого ідеального положення решітки. Ці коливання зміщення спотвореної решітки виявились однією з найважливіших причин їх надзвичайних механічних властивостей [6]. В умовах ураження опроміненням, спотворення атомного рівня робить енергію утворення дефектів та міграції сильно мінливою залежно від локального атомного середовища. Отже, енергія формування та міграції вакансій демонструє широкий розподіл [16]. Розподіл енергії міграції дефектів у ВЕС вказує на те, що міграція дефектів може проходити через більш жорсткий енергетичний ландшафт порівняно з чистими металами, що допомагає захоплювати дефекти в локальних енергетичних долинах та змінювати механізми дифузії дефектів.

Щоб проілюструвати різний енергетичний ландшафт для міграції дефектів, розглянемо розрахований енергетичний профіль для впровадження в Ni та в еквіатомний NiFe, який показаний на **рис.2**. Ці результати обчислюються у суперкомірці з 4000 атомів методом вбудованого атома [20]. Він демонструє, що дефект зазнає періодичного енергетичного ландшафту в Ni внаслідок його

періодичного розташування атомів. Навпаки, через випадкове розташування атомів Ni і Fe в NiFe, енергетичний ландшафт стає більш чітким, володіючи значною часткою енергетичних долин і піків. Коли дефекти починають мігрувати, є велика ймовірність того, що вони потраплять у ці енергетичні долини і загальна дифузія дефектів сповільниться.

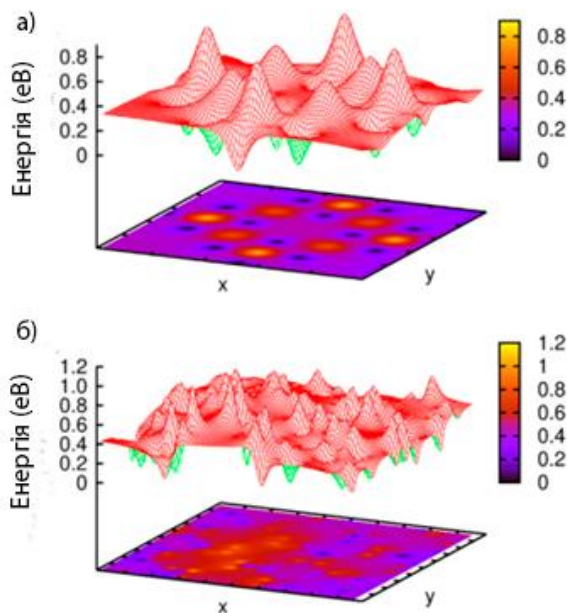


Рис. 2 Енергетичний ландшафт впровадження в Ni (a) та NiFe (b), отриманий з молекулярно-статистичної симуляції

Високе спотворення решітки та складність хімічного зв'язку можуть змінити процес розсіювання енергії і сприяти відновленню радіаційного пошкодження на самих ранніх стадіях опромінення. Так, наприклад, Zhang і співавт. [15] виявили, що хімічний безлад в бінарному сплаві NiFe ефективно зменшував довжину вільного пробігу електронів, електричну і теплопровідність, що значно уповільнювало розвиток дефектів при іонному опроміненні при кімнатній температурі.

А в роботі Lu і співавт. [21] показали, що при кімнатній температурі дефектні кластери мігрували повільніше, ніж в нікелі без домішок і NiCo. Використовуючи трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ), Kumar і співавт. [41] виявили, що неодноразний твердорозчинний FeNiMnCr (27% Fe - 28% Ni - 27% Mn - 18% Cr) сплав виявляв хорошу мікроструктурну стабільність і механічну поведінку при

високотемпературному (від кімнатної до 700 ° C) опроміненні іонами Ni з енергією 3-5,8 MeV.

Радіоіндукована сегрегація являє собою типове радіаційно-індуковане явище, яке переважно викликане взаємодією між потоком вакансій і впровадженням точкових дефектів, потоком розчинених речовин в поглиначі точкових дефектів, таких як границі зерна, дислокацій і пустот.

Радіоіндукована сегрегація може призвести до серйозного погіршення механічних властивостей структурних матеріалів, таких як радіаційна стійкість і крихкість. В даний час більшість досліджень фокусується на поведінці радіоіндукованої сегрегації в границях зерна. Наприклад, радіоіндуковане виснаження Cr викликане на границях зерна спостерігалось в аустенітних нержавіючих сталях протягом десятиліть, і воно було широко відомо як один з факторів, що сприяють корозійному розтріскуванню під дією радіаційного випромінювання.

Kumar [41] стверджував, що високоентропійний сплав FeNiMnCr (27% Fe - 28% Ni - 27% Mn - 18% Cr) демонструє кращу стійкість до радіоіндукованої сегрегації на границях зерен в порівнянні зі звичайним сплавом (20% Fe - 24% Cr - 66% Ni)

1.2. Явище радіоіндукованої сегрегації

Радіоіндукована сегрегація на границях зерен – це широко вивчене явище у багатьох матеріалах. Наприклад, добре відомо, що радіоіндуковане випромінювання на границях зерен в сталях типу 304L та аустенітних нержавіючих сталях типу 316L вважається основною причиною виникнення IASCC [23,24]. Однак, було проведено дуже обмежене дослідження щодо поведінки радіоіндукованої сегрегації на петлях дислокації.

Загальноприйнята думка, що поведінка сегрегації елементів у петлях дислокації схожа на поведінку на межі зерен, але з меншою величиною через більш легку силу занурення [25]. Радіоіндукована сегрегація для петель також може

впливати на механічні властивості, оскільки дислокаційні петлі є переважними місцями для зародження нової фази. Якщо концентрація розчиненої речовини поблизу петлі перевищує межу його розчинності, внаслідок радіоіндукованої сегрегації, може утворюватися нова фаза. У цій роботі ми спостерігали збагачення Ni та Co, поряд із виснаженням Cr, Fe та Mn в петлях дислокації міжвузельного типу в ВЕС (NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr та NiCoFeCrMn) за допомогою EELS.

Результати відображають поведінку радіоіндукованої сегрегації на границі зерен, про яку повідомлялось у попередньому дослідженні [41]. Власне, численні дослідження показали, що Ni збагачується, тоді як Cr і Mn виснажуються на межах зерен в аустенітних нержавіючих сталях [23, 24, 25] і стверджують, що спостережувана поведінка сегрегації може бути пояснена зворотним механізмом Кіркендалла (1 К), що прогнозує збагачення швидкого дифузора Ni та виснаження повільного дифузора Cr та Mn у стоках. Хоча енергії міграції кожного елемента в ВЕС досі невідомі через відсутність кінетичних баз даних, особливо для складних сплавів, аналогічно, у цьому дослідженні, ми все ще можемо пояснити збагачення Ni та Co в стоках на основі того, що вони швидше дифундують, тоді як Fe, Cr і Mn виснажуються, оскільки вони повільніші.

Детальні кінетичні розрахунки потрібні для подальшого розуміння поведінки сегрегації в ВЕС. Ефект розчиненої речовини, здається, здатний ідеально пояснити тенденцію поведінки сегрегації всіх ВЕС, що спостерігаються в цьому дослідженні. Ni і Co, як низькорозмірні елементи, як правило, дифундують як проміжки до петель, тоді як Fe, Cr і Mn як негабаритні елементи мають тенденцію до обміну з пустотами, що дифундують від петель. Занадто великі атоми повинні бути відокремлені навколо порожнеч через їх зв'язок із потоком вакансій. Причина цього несподіваного результату потребує подальшого дослідження.

Останні спостережувані мікроструктури є інтегрованими результатами утворення дефектів, рекомбінації, міграції та кластеризації. Придушення поведінки радіоіндукованої сегрегації у NiCoFeCr та NiCoFeCrMn вказує на те, що підвищення складності елемента має значний вплив на розвиток дефектів у ВЕС. Атоми різних елементів розташовані випадковим чином серед вузлів ґратки у ВЕС. Це може

призвести до великих порушень структури ґратки. Недавні дослідження призвели до висновку, що складність композиції має значний вплив на реакцію опромінення в матеріалах [15,26], що дає нам розумне пояснення щодо зниження рівня радіоіндукованої сегрегації в NiCoFeCr та NiCoFeCrMn: високе спотворення ґратки може значно зменшити дифузію дефектів та посилити вакансії/міжвузельну рекомбінацію, зменшити потік дефектів у напрямку до стоків і послідовно збільшити складність процесу радіоіндукованої сегрегації, пригнічуючи рівень сегрегації у складніших сплавах.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Радіаційна стійкість сплавів NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn залежно від кількості складових елементів

Зразки NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn опромінювали іонами Ni^{2+} з енергією 3 MeV до значення густини потоку 5×10^{16} іона/см² при 773 К. Потік контролювався на рівні $2,8 \times 10^{12}$ /см². Растровий пучок використовувався для забезпечення однорідного опромінення. Значення порогової енергії випромінювання 40 eV [27]. Розміри втрат і концентрації імплантованих іонів зображені на **рис. 3**. Область 500 ± 100 нм з дозою близько 38 ± 5 зміщень на атом була обрана для статистики розподілу петель і хімічної характеристики, що дозволяє уникнути штучних ефектів, пов'язаних з поверхневим зануренням і введеними проміжними ефектами. Досліджувана область виділена, як показано на **рис. 3**.

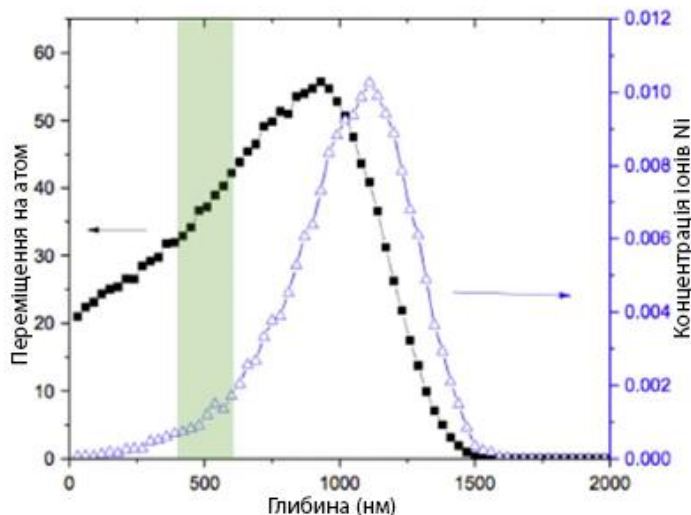


Рис. 3. Розміри амплітуди переміщення до її втрат та індукована концентрація іонів Ni для однофазних багатокомпонентних твердорозчинних сплавів, опромінених іонами Ni^{2+} з енергією 3 MeV, до значення густини потоку рівня 5×10^{16} іона/см²

Структура композицій сплавів щодо петель дислокації показана на **рис. 7** (див. підрозділ 3.1). Для підвищення виявлення кожного елемента ми використовували вдосконалену систему фільтрації зображень. Для всіх наборів енергетичних спектрів використовувався відносно великий розмір зонду, великий струм пучка (близько 63 пА) разом з великим кутом збору (>140 мрад).

Оскільки досліджувані матеріали складаються з усіх 3d-перехідних металів з їх енергетичними-спектрами на краю L23, де переважають інтенсивні гострі піки шириною в кілька eV, межа виявлення для цих елементів повинна бути на рівні 0,1%. Видимість сегрегації елементів може бути оцінена за отриманими кривими, показаними на **рис. 7** (див. підрозділ 3.1), з використанням критерію Роуза, тобто використовувався для оцінки пікової характеристики по її фону.

Основні пошкодження, спричинені опроміненням конструкційних матеріалів, включають вакансії, петлі дислокації та локальну хімічну сегрегацію. Як нове сімейство сплавів, дослідження ВЕС під високим температурним опроміненням дуже обмежене. Jin та співавт. встановили, що поведінка набухання ВЕС сильно контролюється кількістю та типом легуючих елементів [28]. Загартовування сплавів після опромінення також вивчалася, але детальні механізми не були укладені через брак інформації про петлі дислокації [28]. Lu та співавт. [29] спостерігали петлі дислокації і вакансії в ВЕС шляхом поперечної характеристики ПЕМ, а також досліджували внутрішні механізми опору порожнеч у ВЕС [29].

Однак, попереднє дослідження в основному зосереджувалося на розподілі глибини петель та вакансій, детальний аналіз формування та розвитку петель ще був мізерним [29]. Ця робота систематично вивчала розподіл та розвиток петель дислокацій в опромінені ВЕС та надала необхідну інформацію для заповнення проміжку між змінами мікроструктури та механічними властивостями цих сплавів [28]. Чотири ВЕС представили різні етапи формування та зростання розірваних петель. Відомо, що в сплавах з ГЦК-структурою, зростання петлі відбувається за рахунок поглинання атомів впровадження на площинах $\{111\}$. Зі збільшенням дози розірвані петлі можуть перетворюватися на нерозірвані /завершені петлі відповідно до відомої реакції [29]:

$$(a / 3) \langle 111 \rangle + (a / 6) \langle 112 \rangle = (a / 2) \langle 110 \rangle \quad (1)$$

Процес трансформації розірваної / нерозірваної петлі зі збільшенням дози опромінення спостерігався у NiFe. Радіаційне загартування досліджуваних сплавів вимірювали за допомогою наноіндикації [28]. Для тестів було використано Nanoindenter XP за допомогою трикутної піраміди індентора Берковича. Ряд відступів був виконаний як в незайманій області, так і в області опромінення з постійною $\frac{\dot{p}}{p} = 0,05\text{с}^{-1}$.

Характеристика EELS проводилася на деяких некрайових розірваних петлях, але вони не в змозі спостерігати радіоіндуковану сегрегацію через низькі сигнали. Для уточнення стилю області сегрегації навколо $1/3 \langle 111 \rangle$ розірваної дислокаційної петлі були проведені обчислювальні моделювання для визначення енергетичного ландшафту різних станів сегрегації. Розглянути форми диска або кільця моделі дислокації. Побудовано $1/3 \langle 111 \rangle$ петля дислокації радіусом (R) 2,5 нм, вставивши один додатковий атомний шар уздовж напрямку. Поле напруження, введене вставкою, спочатку було послаблено за допомогою переміщення пов'язаних атомів відповідно до обчислених переміщень. Обчислювальна коробка була побудована з X, Y та Z відповідно до напрямків [111], [112] та [110], а довжина вздовж кожного напрямку – близько 10 нм.

Через хімічний розлад очікується, що властивості дефектів у однофазних багатокomпонентних твердорочинних сплавах будуть кардинально відрізнятися від властивостей чистих металів та розведених сплавів. Щоб продемонструвати, як енергія дефектів може змінюватися від чистого металу до розбавлених сплавів, і до концентрованих композицій, залежна від концентрації енергія утворення міжвузлів в сплавах Ni-Fe показана на **рис. 12** (див. підрозділ 3.1).

Результати розраховуються в суперкомірці з 4000 атомів, використовуючи потенціал Бонні [30]. Цей потенціал дає узгоджену енергію дефектів для сплавів NiFe.

Метод молекулярної статистики (МС) використовувався для послаблення системи при 0 К та обчислення загальної енергії без врахування ефекту ентропії. Після релаксації ядро петлі було визначено в області $R \pm \Delta R$, як показано на **рис. 4**. Тут для порівняння було встановлено ΔR 0,5 нм та 1,0 нм. Для виявлення області сегрегації було випробувано два випадки. Випадок I (локальна сегрегація): Розрахунок в основному зосереджувався на локальній області навколо розірваної петлі, де враховано загальну кількість атомів в області $R-\Delta R$. У цьому випадку концентрація Fe навколо петлі була встановлена на рівні 0,4, що менше 0,5 ВЕС.

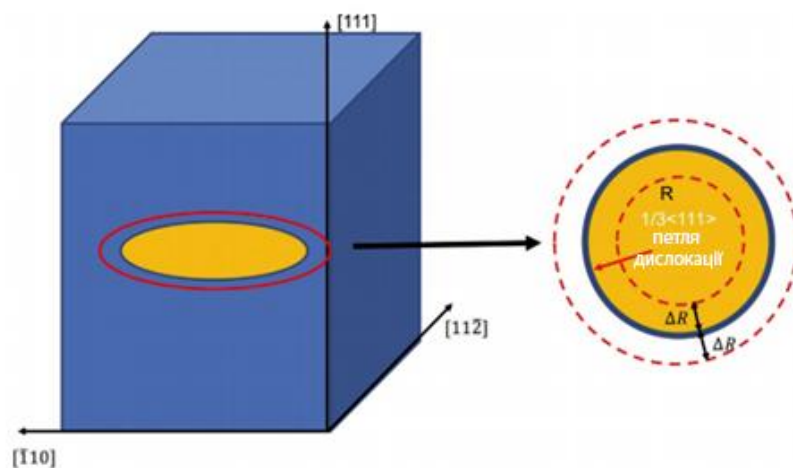


Рис. 4. Принципова ілюстрація параметрів $1/3$ петлі дислокації ГЦК-структури для МС моделювання

2.2. Радіаційна стійкість високоентропійних сплавів FeNiMnCr

Дози іонного опромінення обчислювали за допомогою SRIM [31], приймаючи енергію переміщення 40 еВ та дотримуючись рекомендацій Столлера (швидкий варіант Кінчіна-Піаса) [32]. Мікроструктурна та мікрохімічна характеристика в основному проводилася на глибинах середнього діапазону (проміжні між поверхневими та піковими ділянками ураження) для мінімізації ефектів артефакту, пов'язаних із поверхневими стоками та імплантованими іонами, відповідно [33–35].

Іонне опромінення Ni з енергією 3 МеВ проводили при густині потоку $4,2 \times 10^{13}$, $4,2 \times 10^{14}$ та $4,2 \times 10^{15}$ іонів/см² (دوزи середнього діапазону 0,03, 0,3 та 3

переміщення на атом; див. підрозділ 3.2. **рис.13** та **табл.2**) при кімнатній температурі та 500 °С у IBML при тиску випробувальної камери, що знаходиться поблизу або нижче 10^7 тор, і при опроміненні іонами Ni з енергією 5,8 MeV до густини потоку $2,43 \times 10^{15}$ і $2,43 \times 10^{16}$ іонів/см² (середні дози 1 і 10 переміщень на атом; див. підрозділ 3.2. **рис.14** та **таб.2**) при температурах 400, 500, 600, 700 °С було виконане в REF при номінальному тиску нижче 10^6 тор.

Вимірювання твердості на неопромінених та Ni-іонно-опромінених з енергією 3 MeV зразках проводили при кімнатній температурі за допомогою наноіндентора MTS XP. Твердість не вимірювалася на зразках, опромінених іонами Ni з енергією 5,8 MeV, через мінливість, яка пов'язана з шаром поверхневого забруднення в цих зразках. Для випробувань було використано алмазний індентор Берковича (тристоронній пірамідальний наконечник). Усі випробування проводилися в режимі неперервного вимірювання жорсткості [36] з постійною швидкістю навантаження $\frac{P}{p} = 0,05 \text{с}^{-1}$, а максимальне прикладене навантаження становило 150 мН. Для гарного статистичного аналізу кожна вибірка мала відступ, щонайменше 16-25, і в результаті аналізу використовувались середні результати.

Твердість вимірювали як функцію глибини від точки контакту наноіндентора з поверхнею до глибини близько 1800 нм. Дані твердості в межах ~200 нм від поверхні зразка були викинуті через велике розсіювання даних, пов'язане з шорсткістю поверхні.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на виготовленому об'ємному матеріалі ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr з мідною трубкою (довжина хвилі K_{α} $\lambda=1,5406$ Å) при кімнатній температурі та прискорювальній напрузі і струмі 40 кВ та 40 мА . Інтервал між кожним придбанням становив $0,02^{\circ}$, а час кроку – 1 с.

Мікроструктурна характеристика включала скануючу електронну мікроскопію (SEM) та трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ). Для аналізу темних плям на зразках ВЕС був використаний апарат JOEL 6500F SEM, оснащений дисперсійною рентгенівською спектрометрією (ДРС). Для роботи ДРС напруга прискорення SEM становила 20 кВ; робоча відстань становила 10 мм. Зразки трансмісійної

електронної мікроскопії (ТЕМ) з опромінених зразків готували за допомогою системи фокусованого іонного пучка (ФІП) (FEI Quanta 3D 200i) з іонами Ga⁺. Енергія іонів в основному проріджуваному стані становила 30 кеВ, а на пізніх стадіях проріджування енергія поступово зменшувалася до 8, 5 і 2 кеВ, остаточне проріджування при товщині фольги ~100 нм виконували струмом 27 пА.

Зображення спектру ДРС були отримані та проаналізовані за допомогою програмного забезпечення Bruker Esprit на щонайменше двох репрезентативних границях зерен під високим кутом для кожного зразка, опроміненого за високою температурою (400-700 °С).

Розміри петлі визначали шляхом вимірювання найдовшої осі видимих петель, взятої з мікрофотографій темного поля слабкого променя. Середній розмір петлі в середньому відповідав діаметру 75-100 нм. Об'ємну густину петлі дислокації визначали з ухилу вимірюваної густини ареальної петлі в залежності від товщини фольги; цей метод усуває помилки, пов'язані з можливими артефактами пошкодження ФІП поверхні або приповерхневими ділянками, які не мають петель дислокації [37].

Крім того, якщо візуалізація малих петель виконується в товстих (>150 нм) областях фольги, спостерігається менша густина петлі (до коефіцієнта ~2) через поганий контраст малих (~2 нм) петель та ефектів накладання [38]. У цьому дослідженні всі спостереження були зроблені у відносно тонких фольгах (товщина 60-80 нм, виміряна методом конвергентно-променевої дифракції електронів). Однак ні диференціація «чорної плями», ні ефекти товстої фольги не можуть пояснити різницю в ~100 густини петлі для ВЕС проти звичайних аустенітних сплавів при 700°C і виражену різницю в розмірі петлі у ВЕС на відміну від розміру петлі дислокації у звичайних сплавах при високих температурах.

На **рис.16** (підрозділ 3.2.) показані мікрофотографії скануючої трансмісійної електронної мікроскопії (СТЕМ) зразків ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr, що піддалися різним умовам опромінення, та інтегрованих профілів ліній, які були витягнуті з сканування областей, виконаного по границям зерен. Для вимірювання сегрегації були обрані випадкові висококутні границі зерен, оскільки ці границі зазвичай

мають більш високу сегрегацію розчинених речовин, ніж границі з низьким кутом [29].

Температурна залежність радіоіндукованої сегрегації була досліджена на границях зерен ВЕС FeNiMnCr, опромінених до постійної дози 10 переміщень на атом, з температурами опромінення від 400 до 700°C. На **рис. 17** (підрозділ 3.2.) представлені нормовані профілі складу, прилягаючі до границь зерен під високим кутом для кожного елемента розчиненої речовини, які були отримані зі скану області SuperX ДРС, як функція температури (тобто залежна від позиції концентрація розчиненої речовини нормалізується до вимірюваної концентрації матриці вдалечі від границі зерна). Це масштабування з концентрацією розчиненої речовини в матриці корегує виснаження матричного Mn і незначне підвищення концентрацій матричних Fe та Ni в зразках ВЕС, опромінених при 600 і 700 °C за рахунок ефектів окислення поверхні.

Наноіндикаційна твердість є корисним інструментом для контролю змін механічних властивостей у малих уражених областях, пов'язаних зі зразками, опроміненими іонами. Нормовані (опромінені до неопромінені) значення величини твердості, залежної від глибини опромінених зразків ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr показані на **рис.19** (підрозділ 3.2.). Оскільки поля еластичного напруження під індентором чутливі до мікроструктурних особливостей до ~10 разів перевищує глибину індентора, максимальна ступінь опроміненого іонами приповерхневого покриття, на яку не впливає базовий (більш м'який) неопромінений субстрат, визначали, використовуючи метод, викладений Nix та Gao [39], щоб відповідати глибині індентора ~350 нм. Було виявлено, що дані про твердість наноіндикації поблизу поверхні, виявляють велике розсіювання через вплив поверхневих нерівностей тощо. Отже, в кількісному аналізі твердості наноіндикації зразків, опромінених іонами, використовували глибини індентора від ~200 до 350 нм.

Отже, зміна дефектної структури сама по собі може пояснити зменшене затвердіння матеріалу ВЕС при більш високій температурі опромінення. Для кількісного визначення внеску дислокаційних петель у загартування в опромінених зразках ВЕС, вимірювана твердість порівнюється наступним чином, а саме з

прогнозами добре відомої моделі диспергованого бар'єрного твердіння (ДБТ) (див. рівняння (2)) [37, 40].

$$\Delta\sigma_y = M_\alpha \mu b \sqrt{Nd} \quad (2)$$

де $\Delta\sigma_y$ – збільшення межі протікання, M –коефіцієнт Тейлора (3,06 для рівноосьових ОЦК та ГЦК металів), α –коефіцієнт міцності бар'єру, μ –модуль зсуву, b –вектор Бургера з дислокацій ковзання, N –густина кластера дефектів, d –діаметр кластера. Використовуючи модуль зсуву аустенітних сталей 77 ГПа, $\alpha \sim 0,4$ (для сильних перешкод, таких як петлі дислокації) та вектор Бургера дислокації ковзання в аустенітній сталі $(a_0/2)\langle 110 \rangle$, $a_0 = 0,364$ нм, що дає величину вектора Бургера 0,257 нм, це дозволяє порівняти поточні результати затвердіння з прогнозами моделі DBH. Niggy і Hammed показали лінійну залежність між межею протікання і твердістю форми [41].

$$\Delta H = K \Delta\sigma_y \quad (3)$$

де константа K дорівнює ~ 3 для опромінених аустенітних нержавіючих сталей [41]. Використовуючи рівняння (2) і (3), можна розрахувати приріст твердості (ΔH_c) на основі моделі DBH.

2.3. Радіаційна стійкість високоентропійних сплавів FeCrMnNi та сталі AISI-348

Аналізи TEM з експериментами по іонному опроміненню в реальному часі були проведені на установах MIAMI-1 та -2 в Університеті Хаддерсфілда з 134 кеВ іонами Xe^+ та 6 кеВ He^+ . Енергія іонів була обрана таким чином, що більшість цих видів інертного газу буде зберігатися в зразках TEM на основі розрахунків SRIM. Імплантації проводили при кімнатній температурі, щоб мінімізувати об'ємну

дифузію. МІАМІ-1 складається з ТЕМ JEOL JEM-2000FX, поєднаного з прискорювачем іонів 100 кВ, в той час як МІАМІ-2 поєднує ТЕМ Hitachi H-9500 з прискорювачем іонів 300 кВ [42].

Енергії легких і важких іонів були вибрані для наближення як діапазону імплантованих іонів, так і профілю пошкодження. Деталі щодо проекту експерименту представлені в підрозділі 3.3. на **рис. 20** (а та б). Після опромінення зразки відпалювали до 673 К приблизно протягом 40 хв за допомогою гатанового утримувача з подвійним нахилом. Розвиток їх мікроструктур контролювали в реальному часі в межах ТЕМ за допомогою цифрової камери Gatan ORIUS SC200. Температура нагріву 60 К на хвилину була використана для досягнення температури 673 К.

Газові бульбашки спостерігалися в режимі світлого поля з об'єктивом, орієнтованим на лінзу приблизно 1000 нм, щоб отримати чітко окреслені зображення бульбашок [42]. Розміри бульбашок вимірювали за допомогою програмного забезпечення ImageJ [42] за протоколами, про які вже писали в літературі [42].

Вимірюючи діаметр бульбашок He та Xe, які стали нуклеїровані та вирости після опромінення до 4 П/а та подальшого відпалу при 673 К, було проведено статистичний аналіз розподілу за розмірами для досліджуваних сплавів [42]. Вивчення нуклеації та розвитку бульбашок інертного газу в сталі AISI-348 та ВЕС було поділено на бульбашки в матриці та зафіксовано на інтерфейсах(границях) з результатами, які представлені в підрозділі 3.3. на **рис. 26**, демонструючи також гістограми розподілу розмірів для кожного випадку. як середні значення розмірів діаметра і пов'язане з цим стандартне відхилення.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Результати експериментів сплавів NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn залежно від кількості складових елементів

На **рис. 5** наведені зображення дислокаційних петель в зернах NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr і NiCoFeCrMn після опромінення. Слід зазначити, що зображення петель на **рис. 5**, взяті з більшої області для поліпшення візуалізації і кращого порівняння.

Всі мікрофотографії на **рис. 5** були взяті в двопробеновому кінематичному стані з використанням вектора дифракції $g=200$. Після опромінення, дислокаційні петлі в бінарному NiFe демонстрували найбільші розміри і найменші значення густини, тоді як в високоентропійному NiCoFeCrMn були найменші розміри і найбільше розподілення густини.

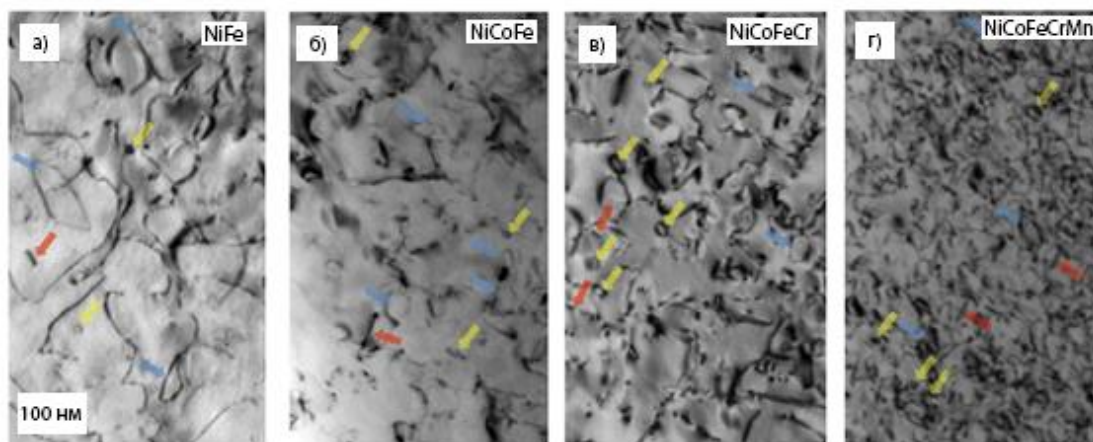


Рис. 5. Петлі дислокації в кінетичному двопробеновому положенні, зображення однофазних багатоконпонентних твердорозчинних сплавів, які опромінені до 38 ± 5 зміщень на атом при 773 К. Завершені петлі позначені синіми стрілками, розірвані петлі позначені жовтими стрілками, крайові(реброві) розірвані петлі – позначені червоними стрілками. (а) NiFe; (б) NiCoFe; (в) NiCoFeCr; (г) NiCoFeCrMn

На **рис. 6 (а)** представлені густини числа петель в чотирьох Ni-містючих однофазних багатоконпонентних твердорозчинних сплавах після опромінення до 38 ± 5 зміщень на атом при 773 К. Було виявлено, що густина петель в NiCoFe і NiCoFeCr приблизно в два рази більше, ніж в NiFe. Що ще більш важливо, густина петель в високоентропійному NiCoFeCrMn була приблизно на один порядок вище, ніж в бінарному NiFe. Густина петлі може серйозно впливати на радіоіндуковане зміцнення матеріалів.

На **рис. 6 (б) і (в)** показано розподіл за розмірами і середнім діаметром дислокаційних петель в чотирьох сплавах після опромінення. Розміри петель визначали шляхом вимірювання найдовшої осі петлі. NiFe показує найбільший розмір петлі із середнім діаметром 76 нм. Слід зазначити, що багато петель більшого розміру (> 150 нм) спостерігалися в сплаві NiFe, але не в інших трьох сплавах. NiCoFe, NiCoFeCr і високоентропійний NiCoFeCrMn мають менші петлі, ніж NiFe, із середніми діаметрами 42 нм, 51 нм і 24 нм відповідно.

Підтверджено, що після опромінення при 773 К дефекти, що залишилися після рекомбінації в NiCoFeCr, згрупувалися в дислокаційні петлі, а вільні місця, які залишилися – в вакансії. Подібні випробування, проведені на інших сплавах показали, що дислокаційні петлі в цих Ni-містючих сплавах також створюють дефекти. Загальне число петель в сплавах складається з суміші завершених $1/2 \langle 110 \rangle$ і розірваних $1/3 \langle 111 \rangle$ петель, які відзначені синіми і жовтими стрілками на **рис. 5**, відповідно. Крайові зображення розірваних $1/3 \langle 111 \rangle$ петель були відзначені червоними стрілками. Очевидно, що завершених петель було набагато більше, ніж розірваних у всіх чотирьох сплавах. На **рис. 6 (г)** показана частка розірваних $1/3 \langle 111 \rangle$ петель в різних сплавах.

Частка розірваних петель в NiFe становить 8%. Зі збільшенням складності складу зв'язку частка збільшилася до 17%, 34% і 52% в NiCoFe, NiCoFeCr і NiCoFeCrMn, відповідно.

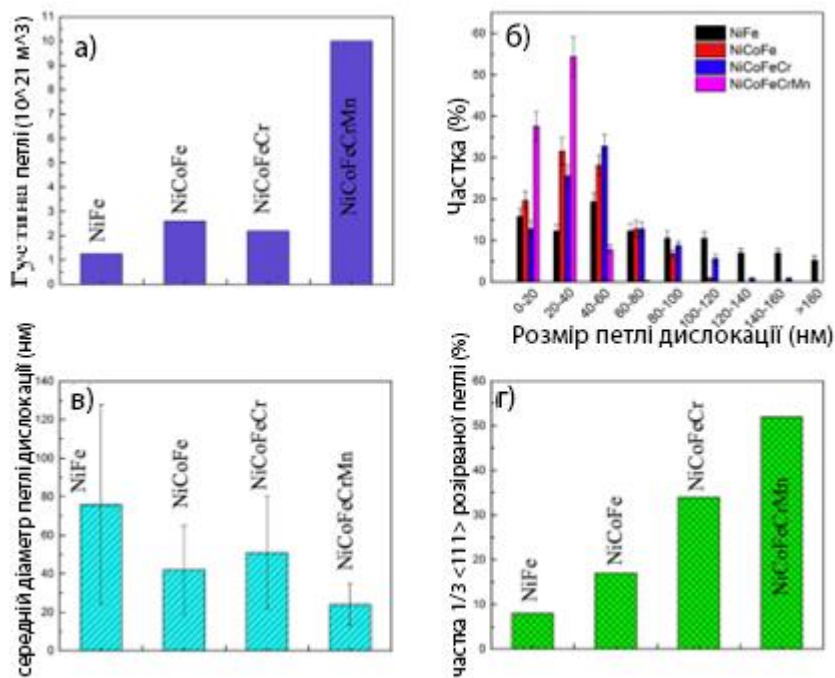


Рис. 6. (а) густина петлі; (б) розподіл за розміром петлі; (в) середній діаметр петель; (г) доля 1/3 розірваних петель у розглянутих сплавах, опромінених до 38 ± 5 зміщень на атом при 773 К

Очевидно, що NiFe, NiCoFe і NiCoFeCr показали значну елементну сегрегацію та виснаження поблизу петель. Ni і Co завжди збагачені, в той час як Cr і Fe завжди виснажені навколо дефектних кластерів в цих трьох сплавах. Максимальна ширина області протяжності розчиненої сегрегації, прилеглої до петель в трьох сплавах, становить близько 10 нм. Слід зазначити, що ВЕС NiCoFeCrMn не показав явної радіоіндукованої сегрегації поблизу петель. Це передбачає або відсутність сегрегації, або сегрегація занадто слабка, щоб бути виявленою.

Виміряна величина збагачення або виснаження елементів значно нижче в NiCoFeCrMn, ніж в NiCoFeCr, в той час як в NiCoFeCr вона трохи нижче, ніж в NiFe і NiCoFe. після високотемпературного опромінення. Ясно, що склад сплаву відіграє значну роль в поведінці сегрегації. Складні з'єднання можуть збільшувати складність процесу радіоіндукованої сегрегації і знижувати її рівень в однофазних багатокомпонентних твердорозчинних сплавах.

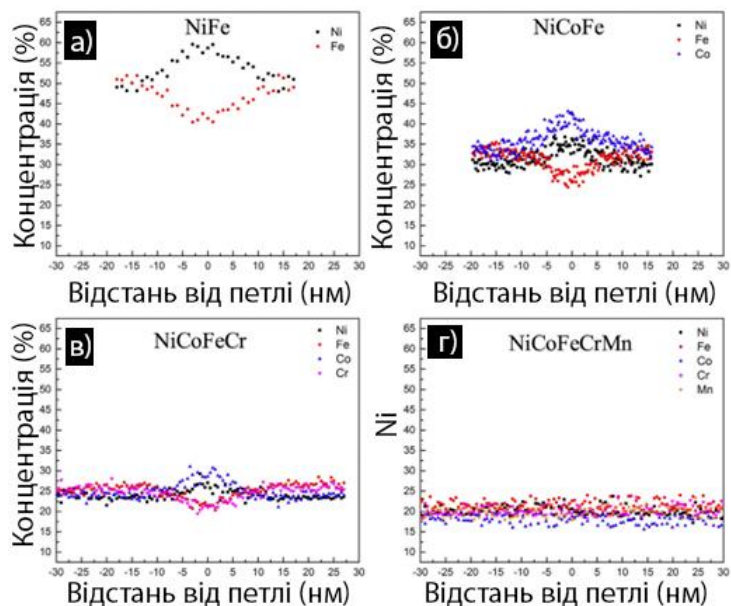


Рис. 7. Зображення структури через петлі дислокації в (а) NiFe; (б) NiCoFe; (в) NiCoFeCr; (г) NiCoFeCrMn

На **рис. 8** показані двопробеневі зображення світлого поля з бінарних сплавів NiFe, опромінених дозами 0,53 та 4 переміщень на атом відповідно. Сині стрілки вказують на нерозірвані петлі, а жовті – на розірвані петлі. Інформація про середній діаметр петлі, густина петлі та частку розірваних петель показана у **таблиці 1**. Очевидно, що зі збільшенням дози опромінення збільшувались не лише розміри петель та зменшувалась густина петель, але й частка розірваних петель. значно зменшилася. Це точно той самий процес розвитку петлі, який базується на вищезгаданому механізмі росту.

Отже, на підставі вищезазначеного спостереження ми припускаємо, що петлі в NiCoFeCrMn були на початковій стадії розвитку, оскільки NiCoFeCrMn утворював менші розміри та більшу частку розірваних петель порівняно з іншими, як показано на **рис. 5** та **6**. NiCoFe та NiCoFeCr, ймовірно, знаходились у середній стадії розвитку петлі, тоді як NiCoFeCr знаходився на більш ранній стадії, ніж NiCoFe через більшу густину розірваної петлі. Мабуть, петлі в NiFe були в порівняно пізній стадії розвитку серед чотирьох сплавів, тому що розірвані петлі здебільшого перетворювалися в завершені петлі і виростили до неймовірних розмірів.

В цілому, аналіз поведінки петлі в кожному сплаві показав, що період інкубації для перетворення розірваної петлі в завершену циклу був довшим у більш складних сплавах, таких як NiCoFeCrMn і NiCoFeCr.

Іншими словами, збільшення кількості елементів та правильне коригування типами елементів може затримати зростання петлі в ВЕС. Однак, оскільки петлі дислокації з високою густиною в складних сплавах можуть сприяти радіаційному загартуванню матеріалу, придушення розвитку петлі може не бути бажаним результатом.

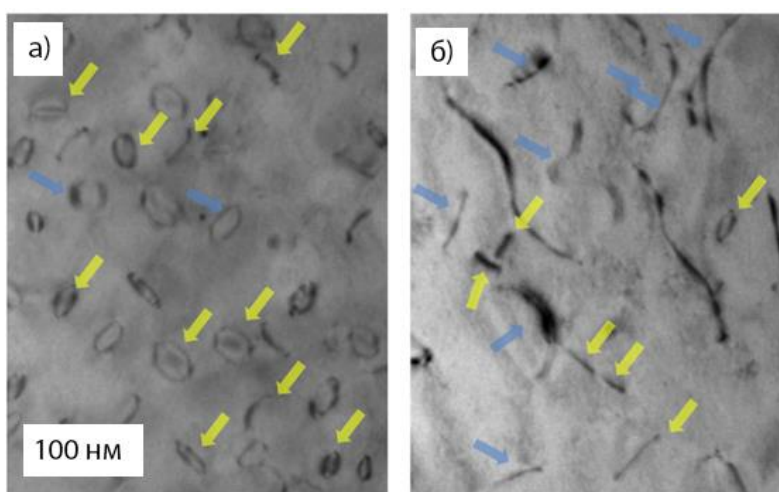


Рис. 8. Дислокаційні петлі у кінетичному двопробному стані. Зображення світлого поля NiFe, опроміненого до (а) 0,53 П/а и (б) 4 П/а при 773 К. Завершені петлі відмічені синіми стрілками, розірвані петлі відмічені жовтими стрілками

Таблиця 1. Розмір петлі дислокації, густина, доля розірваної петлі в NiFe, який опромінений до 0,53 П/а та 4 П/а при 773 К.

	Доза	Середній розмір петлі	Густина петлі	Доля розірваної петлі
NiFe	0,53 П/а	$28 \pm 2,2$ нм	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$	$88 \pm 4,2\%$
	4 П/а	$45 \pm 4,8$ нм	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$	$40 \pm 2,8\%$

Серед чотирьох сплавів, досліджених у дослідженні, NiFe представив найменший ефект загартування, а NiCoFeCrMn виявив найбільшій ефект радіаційного загартування.

Вважається, що джерелом загартування є петлі дислокації [29], що також підтверджено в цьому дослідженні. Як показано на **рис. 6**, бінарний сплав NiFe з найнижчою густиною петлі має найменше відносне загартування між незайманою та опроміненою областю, тоді як ВЕС NiCoFeCrMn з найвищою густиною петлі має найсильніший відносний загартувуючий ефект. Радіаційне загартування Ni та NiCo як функція дози опромінення також повідомляється у посиланнях [29]. Результат показав, що гартування Ni зросло до 25% зі збільшенням густини потоку іонів до 1×10^{16} іонів/см², але зменшилося, коли доза іонів зростає далі, знизившись до ~ 6% при 5×10^{16} іонів/см². Зменшення ефекту загартування пояснювалося зменшенням густини петель дислокацій через зростання петлі при високій дозі опромінення.

Однак гартування NiCo при густині потоку $1,5 \times 10^{16}$ іонів/см² аналогічне тому, що і при 5×10^{16} іонів/см². Результат вказує на те, що розвиток петель у Ni та NiCo був схожим, але процес у NiCo затягувався. Тому, виходячи з результатів загартування в роботі [29] та характеристик мікроструктури у цьому дослідженні ми робимо висновок, що зміна гартування затримується при ускладненні складу сплаву в ВЕС з більш малою зміною петлі дислокації.

Були розглянуті чотири моделі (**рис. 9**).

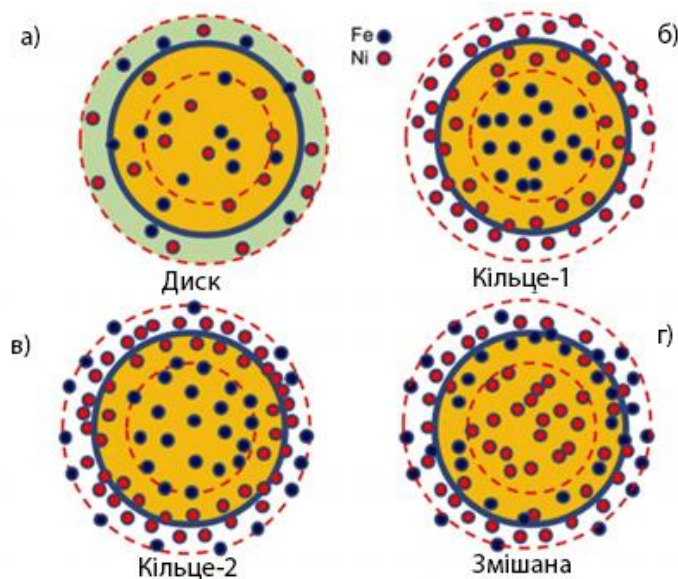


Рис. 9. Чотири моделі сегрегації поблизу 1/3 петлі в NiFe. (а) типу "диск"; (б) Кільце-1; (в) Кільце-2; (г) Змішана

- (1) Обидва атоми Fe і Ni рівномірно розподілені по всій області (диску);
- (2) Атоми Fe розподіляються в області, визначеній $R-\Delta R$, і, таким чином, область ядра петлі займає атоми Ni (Кільце-1);
- (3) Атоми Fe частково розподілені як в області, визначеній $R-\Delta R/2$, так і в області, визначеній від $R+\Delta R/2$ до $R+\Delta R$ (Кільце-2);
- (4) Атоми Fe розподіляються навколо області ядра, визначеної від $R-\Delta R$ до $R+\Delta R$, а атоми Ni – в інших регіонах; таким чином, виснаження Fe та збагачення Ni навколо петлі також можна перевірити, порівняно з вищезазначеними моделями.

Загальна енергія чотирьох моделей сегрегації показана на **рис. 10** (а), але лише при $\Delta R=0,5$ нм, оскільки енергетичні тенденції для значень ΔR 0,5 нм та 1,0 нм однакові.

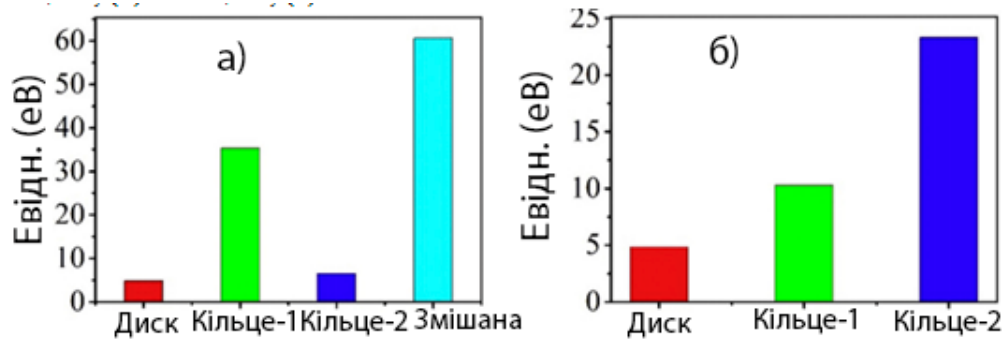


Рис. 10. Обчислена загальна енергія для чотирьох моделей сегрегації (а) локальна сегрегація; (б) глобальна сегрегація

Конфігурація типу «диск» має найнижчу загальну енергію. Загальна енергія як кільця-1, так і кільця-2 перевищує конфігурацію типу «диск». Порівняно з атомними конфігураціями типу «диск», наприклад, кільце-1 і кільце-2, тип суміші має найвищу концентрацію Fe. З **рис. 10** (а) також зрозуміло, що збагачення Fe навколо серцевини петлі значно збільшує його енергію, що вказує на те, що виснаження Fe є кращим навколо розірваної петлі. Випадок II (глобальна сегрегація): Наведена вище модель була зосереджена на локальній області навколо петлі дислокації. Щоб зрозуміти глобальний вплив на сегрегацію, були також розглянуті розподіли атомів Fe та Ni у всій обчислювальній шкалі. Для цієї справи було використано три моделі:

(1) Атоми Ni і Fe рівномірно розподілені з рівною молярною концентрацією навіть у серцевині 1/3 петлі дислокації. Радіус цієї петлі також встановлюється рівним 2,5 нм, а область серцевини визначається знову ж таки $R \pm \Delta R$ з $=R = 0,5$ нм. Виходячи з цього припущення, кількість атомів Ni і Fe в області ядра визначається як N_{Ni} і N_{Fe} (диск);

(2) На основі наведеної моделі ми збільшуємо N_{Ni} до $1,5N_{Ni}$ і зменшуємо N_{Fe} до $N_{Fe} - 0,5N_{Ni}$. Однак атоми $0,5 N_{Fe}$ вставляються в розчин для заміни атомів Ni, тим самим збільшуючи концентрацію Fe в розчині, але концентрація Ni і Fe в системі все одно рівне (Кільце-1);

(3) Ми продовжуємо збільшувати кількість атомів Ni і вводимо всі атоми в області ядра дислокації на атоми Ni. Концентрація Fe в розчині збільшується за

рахунок заміни атомів Ni атомами N_{Fe} Fe. Однак концентрації Ni і Fe в системі рівні (Кільце-2).

Обчислені енергії для цих моделей показані на **рис. 10 (б)**. Знову ж таки, що "дискова" конфігурація має стан з найменшою енергією. Отже, і локальні, і глобальні розрахунки дозволяють припустити, що область сегрегації надає перевагу конфігурації типу «диск», а не конфігурації кільцевого типу для бінарної системи NiFe під випромінюванням. Хоча моделювання МС не проводилось на інших високоентропійних сплавах, доцільно припустити, що "диско" подібна сегрегація також буде кращою на периферії розірваних петель, оскільки ВЕС проявляють подібну поведінку радіоіндукованої сегрегації, як ми обговорювали вище [29].

Однією з можливих причин переваги такого «диска», як сегрегації, може бути пов'язана з рівномірним розподілом напруженого поля розірваної петлі. На **рис. 11** показана схема полів напруженості розірваних (а) та завершених (б) петель.

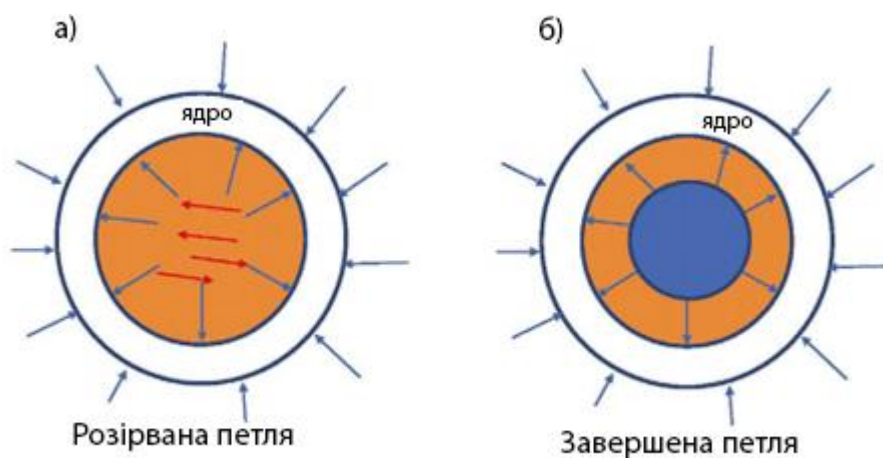


Рис. 11. Схематика напруженого поля навколо (а) розірваної петлі; (б) завершеної петлі

Для розірваної петлі поле високого напруження з'являється не тільки навколо основної області, але і на всій петлі через атомне укладання [29]. Для завершеної петлі поле високого напруження з'являється лише навколо основної області, хоча нижнє напружене поле існує також через цілу петлю, яка може виникати з можливої суміші атомів Ni та Fe. Тому поле високого напруження, яке введене через

несправність укладання, може бути однією з причин такого «диску», як сегрегації. Отже, для завершених петель дислокації кращі конфігурації типу кільця. Для уточнення такої гіпотези потрібні подальші розрахунки.

У дослідженні [29] представлено три різні аспекти радіаційного реагування, пов'язані з радіоіндукованою сегрегацією у ВЕС, тобто розвиток петлі дислокації, поведінка радіоіндукованої сегрегації та конфігурація петлі. Усе спостережуване явище можна пояснити млявою дифузією атомів у більш хімічно складних ВЕС. Взагалі, зі збільшенням композиційної складності розвиток петлі значно затримується через повільнішу дифузію атомів, що призводить до високої густини дрібних розірваних петель. Більш висока густина петель може додатково розсіяти потік дефектів у напрямку до раковин, викликаючи слабку поведінку радіоіндукованої сегрегації у складніших сплавах.

Слабка сегрегація може гальмувати утворення нової фази і стабілізувати хімічну складність матриці. З іншого боку, «кільцева» подібна сегрегація з відносно більшим масштабом є кращою у більш простих сплавах через більшу частку великих завершених петель, тоді як «диск», подібний до сегрегації з меншим масштабом, є кращим у хімічно складніших сплавах через більшу густину розірваних петель [29].

З невеликим додаванням Fe в Ni енергії утворення міжвузлів демонструють три розділені розподілів. Зокрема, міжвузля Fe-Fe мають найвищі енергії формування, потім Ni-Fe та Ni-Ni. Розподіл енергій утворення для міжвузлів Ni-Ni зосереджено близько 4,08 eV, що є енергією утворення в чистому Ni. Зі збільшенням концентрації Fe розподіл енергій міжвузлів Fe-Fe і Ni-Fe зміщується в бік нижчих енергій, і три розділені розподіли мають області перекриття. Перекриття починається від $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$, який є репрезентативним для концентрованої структури сплавів Ni-Fe.

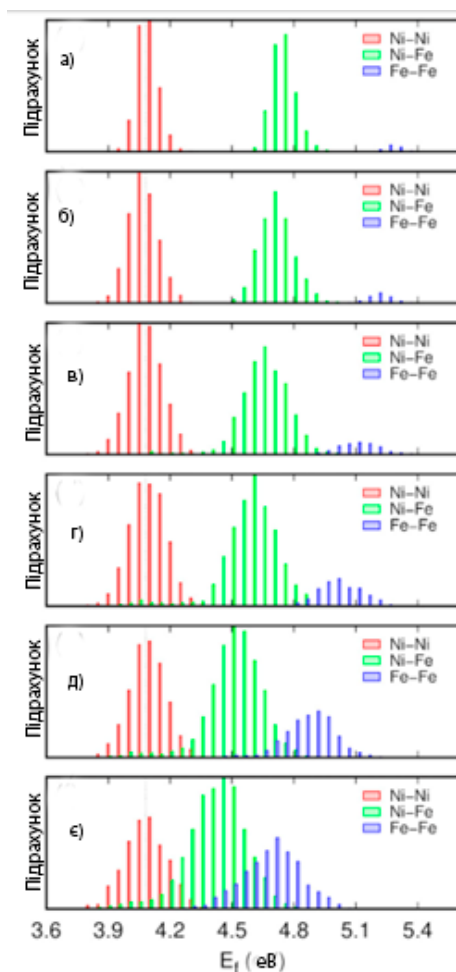


Рис. 12 Енергія утворення міжвузлів у сплавах Ni-Fe зі збільшенням концентрації Fe: (a) $\text{Ni}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}$, (b) $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$, (c) $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$, (d) $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$, (e) $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$ і (f) $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$. Пунктирна лінія позначає енергію утворення в чистому Ni

Для розглянутих тут багатокомпонентних сплавів фазова стабільність при опроміненні є важливим питанням. Зокрема, опромінення при високій температурі часто викликає прискорену дифузію дефектного потоку, що призводить до переносу маси, що потенційно може призвести до осадження елементів та поділу фаз. За цієї умови динаміка дефектів та термодинамічні властивості однофазних багатокомпонентних твердорочинних сплавів будуть поєднані та ускладнюватимуть реакцію опромінення.

З різних експериментів із опроміненням було показано, що неупорядкована структура однофазних багатокомпонентних твердорочинних сплавів є досить стійкою при іонному опроміненні за кімнатною температурою. Наприклад, фаза

розподілу не виникає в опроміненому Ni_xFe_{1-x} ($x= 0-60$ ат.%), $NiFeCrMn$ та $Al_{0,1}CoCrFeNi$ [41]. Варто зазначити, що деякі однофазні багатоконпонентні твердорочинні сплави є стабільними навіть при високотемпературному опроміненні, наприклад, $Al_{0,1}CoCrFeNi$ який був опромінений при 923К [30]. При високій температурі в таких сплавах спостерігали сегрегацію елементів та осадження навколо дислокацій та меж зерна. Через мляву дифузію в таких сплавах, ступінь сегрегації низька.

He [43] досліджував фазову стабільність та сегрегацію елементів у сплавах $NiCoFeCr$, $NiCoFeCrMn$ та $NiCoFeCrPd$ під опроміненням електронами 1250 кВ при 673К до рівня пошкодження 1 зміщення на атом. Було встановлено, що $Cr/Fe/Mn/Pd$ можуть виснажуватись, а Co/Ni може накопичуватися в радіоіндукованих петлях дислокації, хоча активно сегрегуючі елементи є специфічними для сплаву. Хоча $NiCoFeCr$ не демонстрував видимого розкладання фаз, спостерігалось упорядковане розкладання типу $L1_0$ ($NiMn$), та спінодальне розкладання, яке орієнтоване на $\langle 001 \rangle$ між Co/Ni та Pd у $NiCoFeCrMn$ та $NiCoFeCrPd$ відповідно.

Було обґрунтовано, що як різниця розмірів атомів, так і ентальпія зсувів між легуючими елементами можуть впливати на поведінку сегрегації. Ще одне дослідження Lu [29] досліджувало радіаційну сегрегацію у $NiFe$, $NiCoFe$, $NiCoFeCr$ та $NiCoFeCrMn$, підданих опроміненню іонами Ni з 3 MeV при 773К до густини потоку $5 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$. Відповідно до результатів електронного опромінення, було встановлено, що Ni і Co мають тенденцію до збагачення, але Cr , Fe та Mn воліють виснажуватись поблизу дислокацій. Подібні властивості сегрегації уздовж меж зерен були також виявлені у $NiCoFeCrMn$ [30]. При іонному опроміненні в $NiCoFeCrMn$ не спостерігалось поділу або розкладання фаз, на відміну від електронного опромінення.

Отже, фазова стійкість однофазних багатоконпонентних твердорочинних сплавів залежить не тільки від його внутрішніх термодинамічних властивостей, але й від умов опромінення. Така ж сегрегаційна поведінка цих елементів була також виявлена в $Al_{0,1}CoCrFeNi$ під час опромінення, і було помічено, що Co і Fe демонструють дещо більшу сегрегацію, ніж Ni і Cr відповідно [30].

Виходячи з ідеї, що енергія зсуву може бути дескриптором фазової стабільності у сплавах, було запропоновано, щоб енергія зсуву безпосередньо корелювалась із показниками опромінення однофазних багатоконпонентних твердодорочинних сплавів [30]. Зокрема, низька енергія зсуву пов'язана з низьким числом дефектів, обчисленим за накопиченими каскадними моделюваннями. Однак, чи можна це поняття поширити на всі багатоконпонентні твердодорочинні сплави, все ще потребує подальшого дослідження.

Хороша фазова стабільність при опроміненні була також виявлена в тонких плівках, що складаються з однофазних багатоконпонентних твердодорочинних сплавів, що робить їх перспективними матеріалами для покриття в аварійно-паливній системі [30]. Крім того, Zhang [44] вивчав ріст зерна та фазову стабільність нанокристалічного NiCoFeCrCu при опроміненні. Було продемонстровано, що ГЦК-фаза стабільна і середній розмір грануляції збільшується з 15,6 до 25,2 нм при опроміненні Ni з 3 MeV до 600 зміщень на атом за кімнатної температури.

Відповідно до експериментів [30], промодельовали реакцію опромінення декількох нанокристалічних однофазних багатоконпонентних твердодорочинних сплавів і виявили, що ці сплави можуть витримати значно більшу дозу опромінення до втрати нанокристалічності порівняно з нанокристалічним Ni, тим самим пропонуючи перспективні характеристики опромінення нанокристалічних однофазних багатоконпонентних твердодорочинних сплавів.

3.2. Результати експериментів високоентропійних сплавів FeNiMnCr

Обчислені діапазони іонів для іонів Ni з енергіями 3 MeV та 5,8 MeV становлять $\sim 1,07$ та $\sim 2,5$ μm , а середній діапазон дози оцінюється на глибині $\sim 0,5$ та ~ 1 μm відповідно. Профілі пошкодження та імплантовані іони, що утворюються за допомогою SRIM, показані на **рис. 13**.

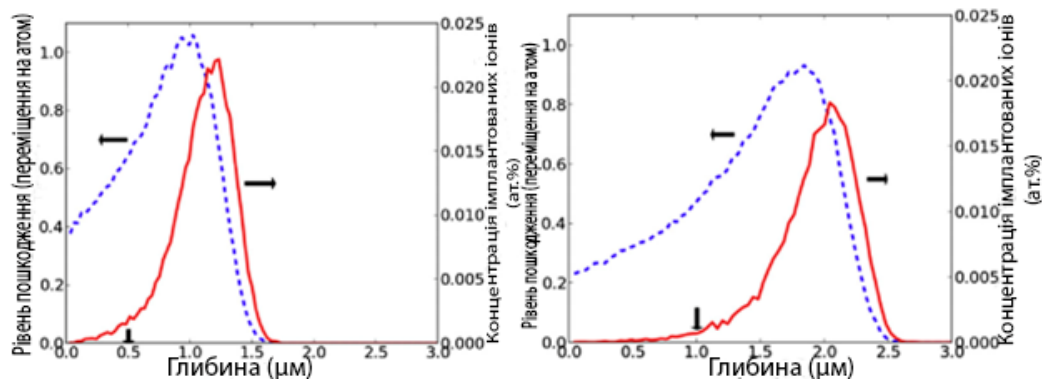


Рис. 13. Діаграми SRIM, що показують розраховані пошкодження (пунктирна лінія) та профілі імплантованих іонів (суцільна лінія) для іонів Ni з енергією 3 MeV (зліва) та 5,8 MeV (праворуч) в 27%Fe-28%Ni-27%Mn-18%Cr, нормалізовані до густини іонного потоку 10^{15} іонів/см². Вертикальні стрілки вказують на глибину оцінювання дози середнього діапазону

Для 3-MeV-іонного опромінення Ni, потоки частинок становили $\sim 3,5 \times 10^{11}/\text{см}^2\text{-с}$ (2×10^{-4} переміщення на атом/секунду в середньому діапазоні) при кімнатній температурі і $\sim 3,5 \times 10^{12}/\text{см}^2\text{-с}$ (2×10^{-3} переміщення на атом/секунду в середньому діапазоні) при 500 °C. Для іонів Ni з енергією 5,8 MeV, потік частинок становив $\sim 6,5 \times 10^{11}/\text{см}^2\text{-с}$ ($\sim 3 \times 10^{-4}$ переміщення на атом/секунду при середньому діапазоні) при всіх температурах.

Таблиця 2 Підсумок умов іонного опромінення високоентропійного сплаву Fe-28%Ni-27%-Mn-18%Cr. Всі дози відносяться до середніх значень (глибини 0,5 та 1 мм для іонів Ni з енергіями 3 і 5,8 MeV відповідно).

Іони Ni (3 MeV)	Іони Ni (5,8 MeV)
0,03 переміщень на атом при кімнатній температурі	1 переміщень на атом при 500°C
0,3 переміщень на атом при кімнатній температурі	10 переміщень на атом при 400°C
0,3 переміщень на атом при 500°C	10 переміщень на атом при 500°C
3 переміщень на атом при 500°C	10 переміщень на атом при 600°C
	10 переміщень на атом при 700°C

Дрібнодисперсні петлі дислокації діаметром від 1 до 10 нм домінували у мікроструктурі видимого дефекту при 400-700°C. Після опромінення до 0,03 та 0,3 переміщень на атом при кімнатній температурі спостерігалася висока густина петель трохи меншого розміру. На **рис. 14а** показано репрезентативне зображення слабкого променя темного поля дислокаційної структури іонно-опроміненого зразка ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr при дозі 10 переміщень на атом, та 700°C, отриманого з орієнтацією фольги поблизу осі зони $\langle 110 \rangle$. **Рис. 14б** підсумовує температурну залежність вимірюваного діаметра петлі дислокації після опромінення дозою 10 переміщень на атом при 400-700°C.

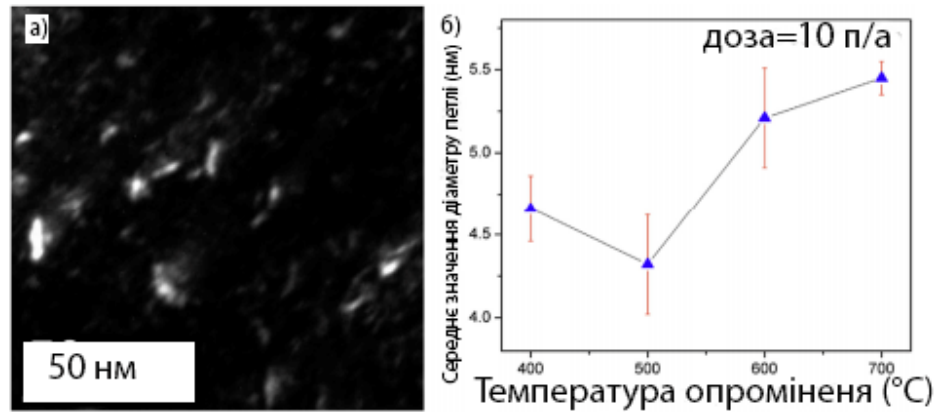


Рис. 14. а) Дислокаційні петлі та невеликі скупчення(кластери) дефектів у зображенні темного поля із слабким пучком опромінених зразків дозою 10 переміщень на атом при 700°C g , 3 g , ($g=200$), б) Зміна розміру петлі дислокації в залежності від температури опромінення

У таблиці 3 підсумовані середній діаметр петлі (d) та об'ємна густина петлі (N) у зразках ВЕС для різних доз опромінення і температур. Невелике збільшення розміру петлі та зменшення густини петлі спостерігається із збільшенням температури для опромінення дозами вище 0,3 переміщень на атом. Збільшення розміру петлі дислокації зі збільшенням температури порівняно скромне (від 4 до 5,5 нм при підвищенні температури від 400 до 700°C для дози 10 переміщень на атом).

Таблиця 3 Підсумок вимірюваних параметрів петлі дислокації в іонно-опромінених зразках ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr

Температура (°C)	Доза (переміщень на атом)	Середнє значення діаметру петлі (нм)	Густина петлі (м^{-3})
Кімнатна	0,03	2,98	$7,3 \times 10^{22}$
Кімнатна	0,3	3,23	$1,5 \times 10^{23}$
400	10	4,66	$1,9 \times 10^{22}$
500	3	4,13	$7,1 \times 10^{21}$
500	10	4,32	$9,4 \times 10^{21}$
600	10	5,21	$6,7 \times 10^{21}$
700	10	5,45	$4,3 \times 10^{21}$

Здається, що густина петлі майже насичується після впливу дози опромінення 0,3 переміщень на атом при 500°C, що відповідає попереднім дослідженням іонного опромінення сплавів Fe-Cr-Ni при температурі близько 500°C [45]. Слід зазначити, що концентрація точкових дефектів, які зберігаються у видимих скупченнях(кластерах) дефектів в опромінених зразках ВЕС ($N_{\text{пл}}d^2b/4$, де $b \sim 0,2$ нм), становить ~ 30 атомних частин на мільйон, тобто майже на 6 порядків менше, ніж інтегральна концентрація точкових дефектів, що виникає при опроміненні 10 переміщень на атом. Рис. 3 порівнює густини петель дислокації, які залежать від температури ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr з раніше повідомленими даними [36, 45–57] іонно-опромінених Fe-Cr-Ni сплавів.

При низьких температурах між кімнатною і температурою $\sim 400^\circ\text{C}$, густина петлі ВЕС та звичайного Fe-Cr-Ni порівнянна і майже не залежить від дози опромінення ($> 0,3$ переміщень на атом) і температури зі значеннями близько $\sim 10^{23}\text{м}^{-3}$. При температурах опромінення понад 400°C, густина петель монотонно

зменшується, а їх розміри монотонно зростають із збільшенням температури. Однак температурна залежність при 400-700°C менш виражена, а загальні густини петель в опроміненому ВЕС значно вище порівняно з повідомленими густинами петель дислокації в звичайних сплавах Fe-Cr-Ni, опромінених за аналогічних умов; густина петлі ВЕС майже в 100 разів більша, ніж вимірювана у сплавах Fe-CrNi, опромінених при 700°C. Відповідні розміри петлі для зразків ВЕС значно менші, ніж у сплавах Fe-Cr-Ni [45,56,57].

Наприклад, при температурі опромінення 400-700°C, Hudson [56] повідомив, що середній діаметр петлі в опроміненій іонами Ni нержавіючої сталі типу 316 збільшився з ~33 нм при 525°C до 110 нм при 650°C після опромінення дозою близько 10 переміщень на атом, та Williams [57] повідомив, що діаметр петлі в опроміненому іонами Ni з дозою 1 переміщень на атом у нержавіючої сталі типу 316 збільшився з ~5 нм при температурі 400°C до ~30 нм при 600°C, тоді як середній діаметр петлі ВЕС, який також був опромінений іонами не перевищував 6 нм при температурі опромінення до 700°C (**Рис. 146**). Незначна зміна в густини кластерів дефектів (особливо для температур опромінення $\leq 300^\circ\text{C}$) може бути пов'язана з тим, що деякі автори поділяють «чорні плями» (невеликі скупчення(кластери) дефектів) та петлі дислокації, тоді як у поточному дослідженні ВЕС як чорні плями, так і петлі дислокації розглядаються як петлі дислокації через їх зіставні розміри.

Густина мережевої дислокації складає $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$, вона вимірялася у відпаленому неопроміненому ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr за допомогою стандартних методів перехоплення ліній на світлих ТЕМ-зображеннях в умовах динамічного контрасту. Ніяких змін у густині мережевої дислокації при опроміненні не спостерігалось при будь-якому стані опромінення, що вказує на те, що петлі дислокації недостатньо вирости для злиття та формування мережевих дислокацій при будь-яких з досліджуваних умов опромінення. Відносно постійну густину кластерів дефектів (петля дислокації) спостерігали також для зразків, опромінених високою температурою (400-700°C). У звичайних сплавах Fe-Cr-Ni підвищення температури опромінення понад 400°C призводить до вираженого зменшення

густини петлі та збільшення діаметра петлі через збільшення швидкості дифузії міжвузлів та вакансій [56,57,58,59].

Однак майже постійна густина петлі дислокації (зменшення лише в 5 разів між 400 і 700°C) та обмежене збільшення розміру петлі (збільшення розміру на 17% між 400 і 700°C, таблиця 3) у зразках ВЕС, опромінених іонами, свідчать про те, що кінетика дифузії в ВЕС є більш повільною, ніж у звичайних сплавах Fe-Cr-Ni. Крім того, менший розмір петлі в ВЕС говорить про те, що лише невелика частка вироблених точкових дефектів в решті-решт потрапляє в петлі, а рекомбінація вакансій є домінуючим процесом відновлення в ВЕС. Хоча концентрація точкових дефектів, що містяться у видимих петлях дислокації ($N_{\text{д}}d^2b/4$) ВЕС при температурі іонного опромінення 500°C, є лише приблизно в 3 рази нижчою, ніж у звичайних сплавів Fe-Cr-Ni, придушена густина мережевої дислокації в опромінених високоентропійних зразках ($\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$ проти $\sim 5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в іонно-опроміненій нержавіючої сталі типу 316 при $\sim 500-650^\circ\text{C}$ [56,57]) має забезпечувати дещо переважну стійкість до набухання пустот, повзучості металів при опроміненні, тощо.

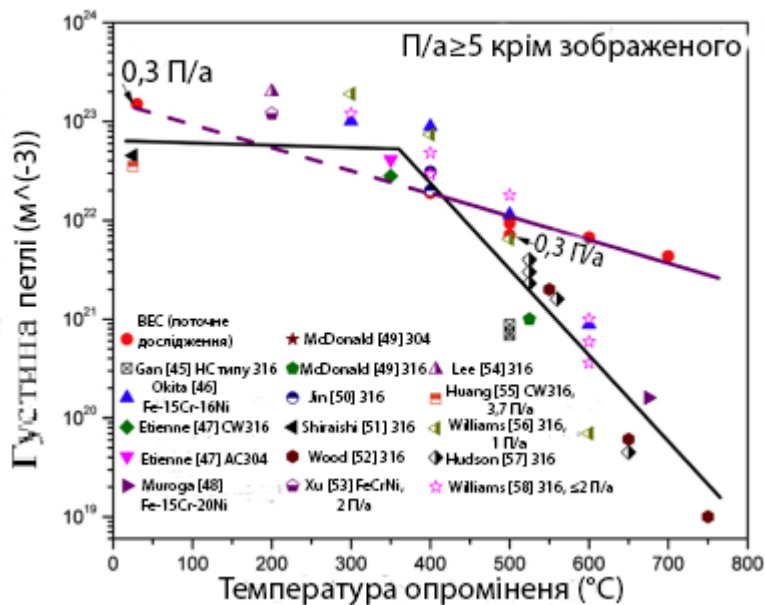


Рис. 15. Вплив температури іонного опромінення на густину петлі дислокації для ВЕС Fe-Ni-MnCr порівняно зі звичайними аустенітними сплавами Fe-Cr-Ni [45–57], опроміненими при зіставних дозах та швидкостях пошкодження. Намальовані лінії служать орієнтиром

Опромінення від кімнатної температури до 500 $^{\circ}C$ та 1 переміщення на атом не виявило жодної вимірюваної сегрегації, виявленої детекторами Talos SuperX SSD.

Опромінення більш високими дозами (10 переміщень на атом) при температурі 500, 600 та 700 $^{\circ}C$ показали збагачення Ni на границях зерен, тоді як Fe, Cr та Mn були виснажені поблизу границь зерен. Типова повна ширина половини максимальної міри області розчиненої сегрегації, що прилягає до границь зерен, становила ≤ 100 нм і була симетричною по обидва боки від меж зерен. У зразках, опромінених при 600 і 700 $^{\circ}C$, де окислення поверхні Mn супроводжувалося зниженням концентрації матриці Mn з ~ 27 ат.% до ≤ 16 ат.%, на кількісну величину радіоіндукованої сегрегації, може впливати композиційні зміни матриці (зменшення Mn та збільшення Fe та Ni). Однак очікується, що якісні спостережувані тенденції радіоіндукованої сегрегації будуть дійсними.

Загалом, радіоіндуковану сегрегацію у сплавах Fe-Cr-Mn або Fe-Cr-Ni можна пояснити за допомогою двох механізмів; зворотний ефект Кіркендолла [29] і ефект

розтягування розчиненої речовини [29]. Обидва механізми можуть сприяти однаковому ефекту сегрегації (наприклад, для зворотного механізму Кіркендолла, де Ni збагачується, оскільки це великогабаритний атом, який повільніше дифундує, а Cr або Mn виснажується, оскільки вони швидше дифундують (розсіюють) низькорозмірні атоми). Розгляд обох механізмів можна знайти в іншому дослідженні [29]. В цілому, попередні експериментальні вимірювання та модельні прогнози для звичайних сплавів Fe-Cr-Ni дозволяють припустити, що значна радіоіндукована сегрегація спостерігається при дозах $\sim 0,1-1$ переміщення на атом, а тенденція до насичення виникає при більш високих дозах (тобто порівняно невелика додаткова радіоіндукована сегрегація виникає при більш високих дозах) [29].

В цілому тенденції сегрегації границь зерен, що спостерігаються в досліджуваних зразках ВЕС, є якісно схожими, але менш вираженими за величиною порівняно з поведінкою, що спостерігається в аустенітних нержавіючих сталях, де відмічають збагачення Ni та виснаження Cr та Mn на границях зерен після опромінення при проміжних температурах у численних попередніх дослідженнях [41]. На **рис.16** (д,е) показані експериментально спостережені профілі радіоіндукованої сегрегації на границях зерен під високим кутом у зразках ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr, які були опромінені іонами з величиною дози 10 переміщень на атом при 400 і 600 °C.

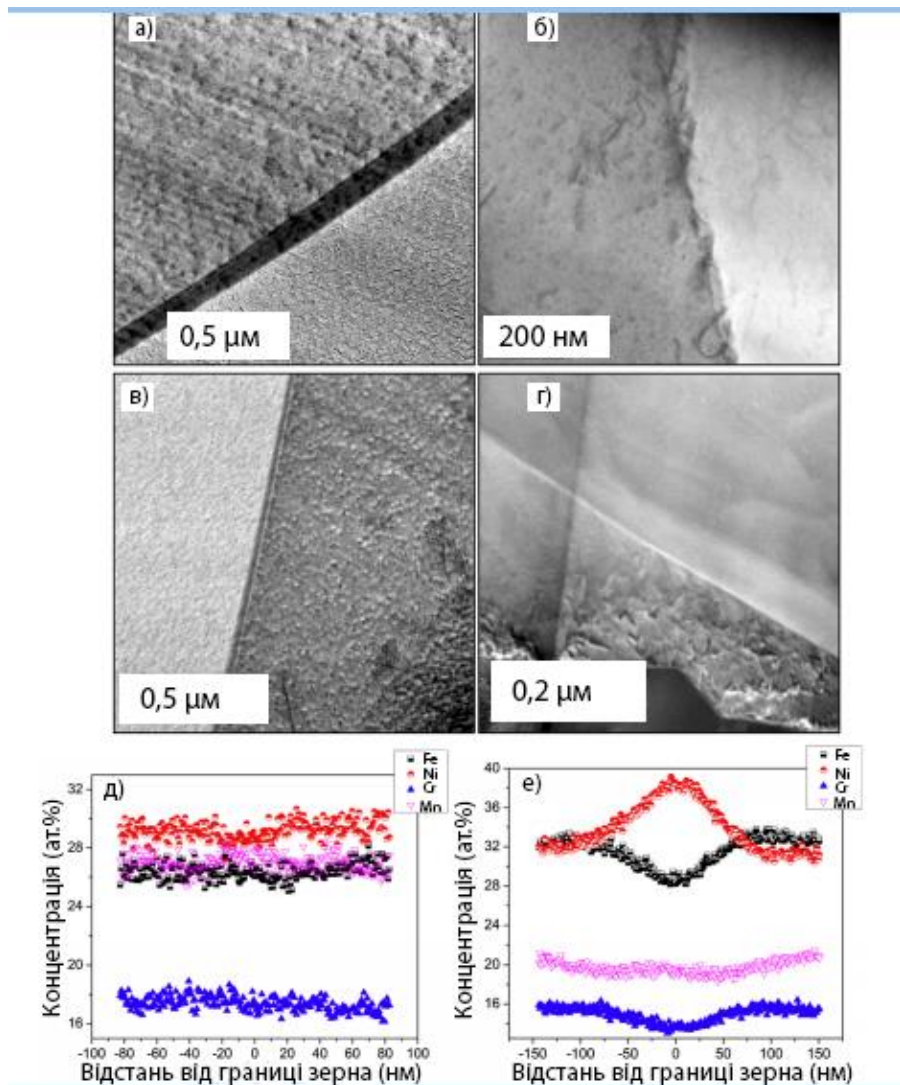


Рис. 16. Мікрофотографії STEM, що показують границі зерен ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr а) контрольного зразка, б) ТО 0,03 переміщень на атом в) ТО 0,3 переміщень на атом г) 10 переміщень на атом 700 °С. Також показані профілі складу границь STEM/ДРС зерна для д) зразки 10 переміщень на атом 400 °С та е) зразки 10 переміщень на атом 600 °С

Незначна радіоіндукована сегрегація в розчиненій речовині спостерігається при 400 °С, тоді як вимірювана радіоіндукована сегрегація спостерігається для розчинів Ni, Fe і Cr при температурі 600 °С з типовим профілем сегрегації на половину максимальної ширини, що прилягає до границі зерна, ~90 нм.

Варто зазначити, що ця ширина радіоіндукованої сегрегації значно більша за ширину ~5-40 нм, яку спостерігають у звичайних іонних сплавах Fe-Cr-Ni, опромінених при 280 °С [41] та 520 °С [41] відповідно. Виміряна кількість

збагачення Ni або збіднення Cr на границі опроміненого зерна ВЕС значно нижча (у два рази і більше), ніж у аустенітних сталях при аналогічних потужностях і температурах опромінення важкими іонами. Наприклад, звичайна нержавіюча сталь 316, яка опромінена іонами Fe при 350 °C з дозою 10 переміщень на атом показало збагачення концентрації Ni на ~17 ат% і виснаження концентрації Cr на ~12 ат% [41], а збіднення Cr на 6-8 ат% повідомлялося в 304 НС і 316 НС після опромінення іонами Ni при температурі 500 °C до 5 переміщень на атом [41].

Аналогічно, збіднення Cr в границях зерен 304 НС після опромінення іонами He з 400 кеВ до 3-10 переміщення на атом при 300, 400 і 500 °C становило 3, 11,5 і 13,5 ат% відповідно, і відповідне збагачення Ni становило ~4, 13 і 19 ат% відповідно [41]. Однак у нинішньому зразку ВЕС, опроміненому до 10 переміщень на атом при 600 °C, спостерігався максимум ~7 ат% збагачення Ni та ~3 ат% виснаження Cr, при цьому <1%-на сегрегація розчинної речовини спостерігалася після 10 переміщень на атом при 400 °C. Інші елементи ВЕС (Mn і Fe) виявляли ≤ 3 ат% виснаження границі зерен порівняно з концентрацією матриці після 10 переміщень на атом при 600 °C. Ранні експерименти з простими потрійними сплавами Fe-Cr-Ni та Fe-Cr-Mn показали, що склад сплаву відіграє значну роль у його сегрегаційній поведінці [41].

Дифузійність елементів, таких як Fe, Cr і Ni, змінюється залежно від складу сплаву, що призводить до різної сегрегації на границях зерен [41]. Тому не дивно, що досліджуваний ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr з більш високими концентраціями Ni, Mn та Cr може значно вплинути на його сегрегаційну поведінку. Спостережуване придушення виснаження Cr в опроміненому ВЕС у порівнянні зі звичайними сплавами Fe-Cr-Ni та аустенітними нержавіючими сталями може бути наслідком збільшення концентрації нікелю для ВЕС [41]. Потенційну складність поведінки радіоіндукованої сегрегації також проілюстровано попередніми результатами радіоіндукованої сегрегації з границями зерен для аустенітних сплавів Fe-Cr-Mn. На відміну від сучасних спостережень щодо ВЕС та для сплавів з низькою концентрацією Mn (помірне збіднення Mn або відсутність змін у порівнянні з концентрацією матриці), про збагачення Mn на границях зерен повідомлялося після опромінення сплавів з більш високим вмістом Mn [41].

Тим не менш, важливо зазначити, що, на відміну від звичайних сплавів, у ВЕС не існує елемента розчинника, який би домінував у складі твердого розчину (твердорозчинності). Отже, вплив інших ефектів, таких як конкурентоспроможна кінетика радіоіндукованої сегрегації розчиненої речовини, висока ентропія та сильне спотворення решітки, які менш виражені у багатьох звичайних сплавах, можуть збільшити складність процесів радіоіндукованої сегрегації в ВЕС.

Просторова ширина вимірюваного профілю сегрегації розчинених речовин біля меж зерен становила ≤ 100 нм при всіх температурах опромінення. У більшості випадків спостережуваний профіль радіоіндукованої сегрегації демонстрував просту симетричну просторову залежність у формі дзвіночка, хоча профілі Fe і Cr з умовою опромінення низькою дозою (~ 1 переміщення на атом) при 500°C виявляли незначне відхилення від профілю у формі "W", про який раніше повідомлялося в дослідженні радіоіндукованої сегрегації в аустенітних нержавіючих сталях [41].

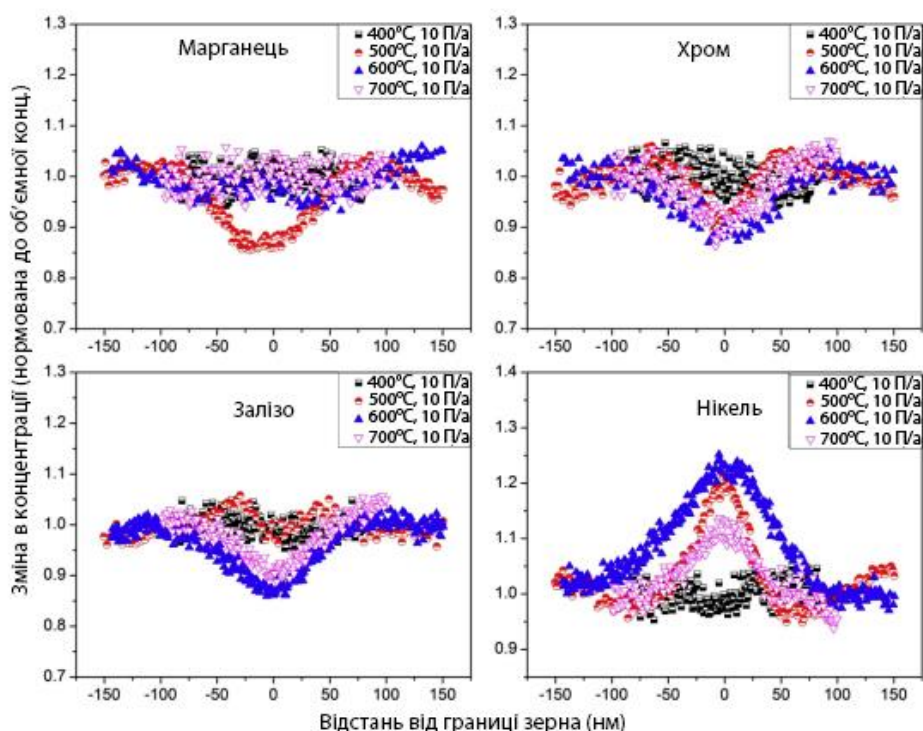


Рис. 17. Радіоіндукована сегрегація: зміна концентрацій на границі зерен окремого елемента в залежності від температури опромінення

Рис. 18 підсумовує залежність температур опромінення від концентрації розчиненої речовини на границях зерен (нормованих по рівням розчиненої речовини в матриці) в ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr після іонного опромінення з дозою 10 переміщень на атом.

Поведінка радіоіндукованої сегрегації для звичайного опроміненого протонами сплаву Fe-Cr-Ni також показана для порівняння. Значної сегрегації розчинних речовин на границях зерен не спостерігалось при температурі 400 °С в опроміненому ВЕС. Невеликі кількості збагачення Ni та виснаження Cr, Fe та Mn спостерігалися при температурі від 500 до 700 °С. Величина радіоіндукованої сегрегації була найбільш вираженою для Ni і найменшою для розчинів Cr і Fe. Максимальне збагачення Ni та збіднення Cr було зафіксовано при 600 °С. З підвищенням температури до 700 °С кількість сегрегації розчинених речовин зменшується порівняно з 600 °С. Зниження радіоіндукованої сегрегації при 700 °С можна пояснити збільшенням рухливості точкових дефектів в залежності від температури, що, в свою чергу, спричинить зворотну дифузію для всіх розчинених речовин, зменшивши таким чином просторовий градієнт концентрації поблизу границь зерен [41]. При заданій дозі опромінення сегрегація досягає піку при проміжних температурах і падає як при більш високій, так і нижчій температурі. Відповідно до існуючих моделей радіоіндукованої сегрегації, спостереження максимізованої радіоіндукованої сегрегації в опроміненому ВЕС поблизу 600 °С відповідає перевазі рекомбінації точкових дефектів при низьких температурах та високій зворотній дифузії при високих температурах.

Порівняння результатів радіоіндукованої сегрегації розчинних речовин ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr та звичайного сплаву Fe-Cr-Ni на **рис.18** вказує на те, що максимальна сегрегація відбувається при більш високій температурі в ВЕС. Як правило, у звичайних аустенітних сплавах Fe-Cr-Ni максимальна радіоіндукована сегрегація, відбувається при проміжних температурах 300-500 °С, залежно від конкретного складу сплаву, потужності дози та інших параметрів опромінення [41]. Однак у нинішньому ВЕС жодної радіоіндукованої сегрегації не було виявлено при 400 °С, а пікова сегрегація спостерігалася при 600 °С, що вказує на можливість млявої

кінетики дифузії в ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr порівняно зі звичайними аустенітними сплавами Fe-Cr-Ni.

Можливість відносно низької дифузії розчинених речовин у сплавах ВЕС підтверджується нещодавним дослідженням високоентропійного сплаву Co-Cr-Fe-Mn-Ni, де повідомлялося, що ВЕС виявляв більші коливання в потенційних комірках решітки, внаслідок чого був присутній достаток низькоенергетичних вузлів решітки, які можуть знизити дифузійну кінетику атомів розчинених речовин [41]. Альтернативне пояснення більш високої температури опромінення для пікової радіоіндукованої сегрегації в ВЕС пояснюється більш високою потужністю дози в 200 разів (3×10^{-4} переміщення на атом/с проти 7×10^{-6} переміщення на атом/с для звичайних сплавів, опромінених протонами на **рис.15**), яка, як очікується здійснить зміщення піка сегрегації до більш високої температури [41]. Подальші дослідження також потрібні для визначення того, чи може виснаження Mn в матриці, та незначне підвищення концентрації розчинених Fe та Ni в матриці, яке пов'язане із спостережуваним окисленням поверхні при 600 та 700 °C, суттєво впливати на загальні спостережувані тенденції радіоіндукованої сегрегації у ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr; якщо дифузійність розчиненої речовини справді пригнічена в майже екіатомному ВЕС, можна очікувати, що зміна складу розчиненої речовини матриці ВЕС при 600 і 700 °C до неоднакових концентрацій розчинених речовин матиме вплив на дифузійність здібність розчиненої речовини.

У будь-якому випадку кількісно менша кількість радіоіндукованої сегрегації розчиненої речовини у ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr в широкому температурному діапазоні 400-700 °C свідчить про хорошу стійкість цього матеріалу до радіоіндукованої сегрегації.

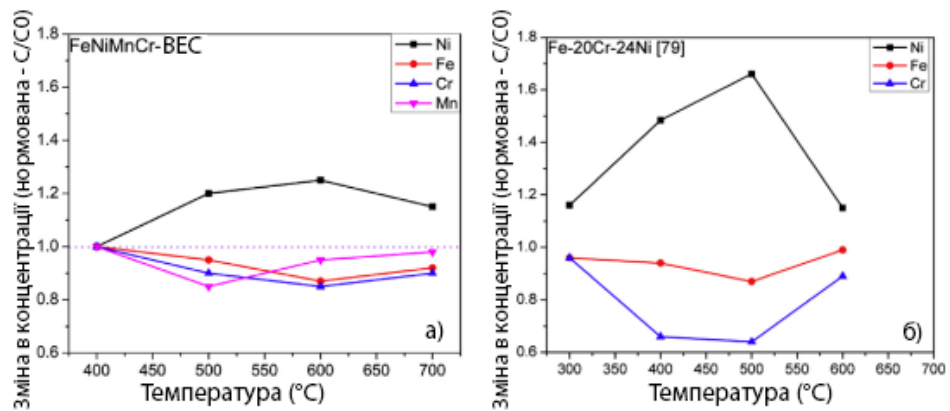


Рис.18. Сегрегація розчиненої речовини вздовж границь зерен, побудована як функція від температури опромінення для а) ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr в цьому дослідженні, і б) Fe-20Cr-24Ni, опроміненого протонами з 3,2 МеВ до рівня пошкодження 0,1-3 переміщень на атом

Твердість в опроміненій іонами зразках ВЕС швидко зростала зі збільшенням дози при кімнатній температурі від ~35% вище, ніж неопромінене значення на 0,03 переміщень на атом, приблизно до 80% вище неопроміненої твердості при 0,3 переміщень на атом. Аналогічне збільшення твердості було зареєстровано в іоні аустенітної нержавіючої сталі типу 316, опроміненому до 0,6 та 3,7 переміщень на атом при кімнатній температурі [41]. Збільшення твердості опроміненого ВЕС було менш вираженим для опромінення при температурі 500 °С, при цьому значення 10-15% збільшувались при 0,3 переміщень на атом і ~18% збільшувались при 3 переміщень на атом. Високу твердість низькотемпературних опромінених зразків можна пояснити загальноприйнятими моделями, запропонованими Orowan та Seeger [37,40,60]. У цих моделях наявність кластерів дефектів опромінення, таких як петлі дислокації, підвищить твердість матеріалу, діючи як перешкоди для ковзання дислокацій. Аналогічно, менші збільшення твердості зразків, опромінених високою температурою, що містять меншу густину петель, можна пояснити за тією ж моделлю. Наприклад, зразок, опромінений до дози 0,3 переміщень на атом при кімнатній температурі, мав густину петель $1,54 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$, тоді як зразок, підданий тій же дозі, але опромінений при 500 °С, показав різке падіння густини петель до $7,13 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, тільки з трохи більшим середнім розміром петель.

У **таблиці 4** показано порівняння між обчисленими змінами твердості ΔH_c та отриманими експериментально змінами твердості ΔH_c для опромінених зразків. Видно, що обчислені зміни твердості за допомогою моделі ДВН відповідають змінам твердості, отриманим тестами наноіндетування. Невелика різниця в експериментальних значеннях та обчислених значеннях для опромінення дозою 0,3 переміщень на атом при кімнатній температурі може бути обумовлена наявністю додаткових кластерів невидимих дефектів, які не виявляються за допомогою ТЕМ. В цілому виявляється, що видимі петлі дислокації є основними факторами для радіоіндукованого загартовування ВЕС при опроміненні за кімнатною температурою та більш високими температурами.

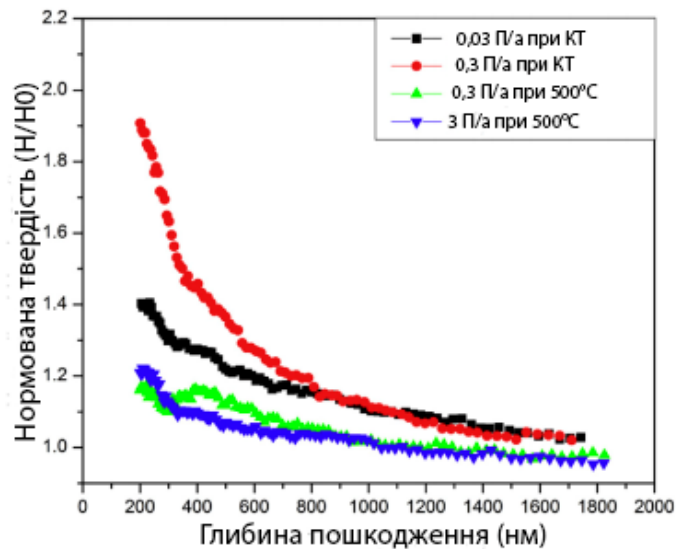


Рис. 19. Зміна твердості (нормована та неопромінена твердість) з глибиною індентора для зразків ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr, опромінених іонами Ni з енергією 3 MeV

Таблиця 4 Порівняння розрахункової зміни твердості (ΔH_c) та експериментально отриманої зміни твердості (ΔH_e) у зразках ВЕС Fe-Ni-Mn-Cr, опромінених іонами.

Температура опромінення (°C)	Доза (переміщень на атом)	Експериментально отримана зміна твердості ΔH_e (ГПа)	Розрахункова отримана зміна твердості ΔH_c (ГПа)
Кімнатна	0,03	0,92	1,06
Кімнатна	0,3	2,31	1,59
500	0,3	0,33	0,39
500	3	0,47	0,46

3.3. Результати експериментів високоентропійних сплавів FeCrMnNi та сталі AISI-348

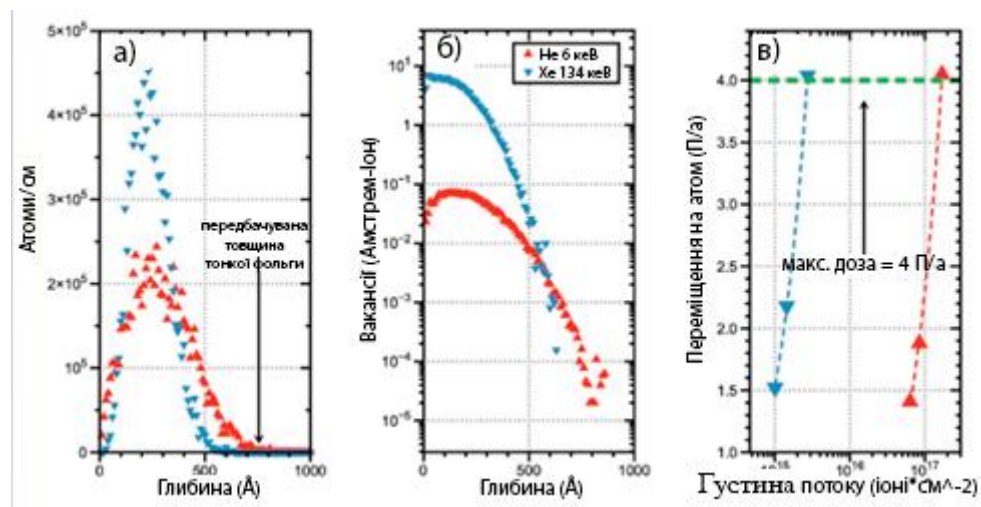


Рис. 20. Обчислення SRIM-2013 (а) імпантованих діапазонів, (б) профілів пошкоджень та (в) конверсії густини потоку П/а для обох сплавів, опромінених іонами He 6 кеВ та Хе 134 кеВ. Розрахунки методом Монте-Карло з SRIM-2013 призвели до еквівалентної кількості зіткнень переміщень на іон як у сталі AISI-348, так і в ВЕС FeCrMnNi

Мікроструктура FeCrMnNi перед опроміненням іонами He з 6 кеВ показана на мікрофотографії ТЕМ світлого поля **21(а)**. Бульбашки вперше спостерігали (розчиняли) у ВЕС під впливом густини потоку $7,1 \times 10^{16}$ іонів \times см⁻² (або 1,5 П/а) і стали чітко помітні у всій матриці та захоплені на інтерфейсах до 4 П/а. **Рис. 21(б і в)**. Мікроструктура пошкодження ВЕС після подальшого відпалу представлена на **рис. 21(г)**, де бульбашки He демонструють переважне зростання на інтерфейсах. На вставці дифрактограми на **рис. 21(г)** видно (кристалічна структура ГЦК), що ВЕС FeCrMnNi не зазнав фазового розкладання, що дозволяє припустити, що матеріал залишається у вигляді однофазної матриці (форми) з невпорядкованим твердим розчином.

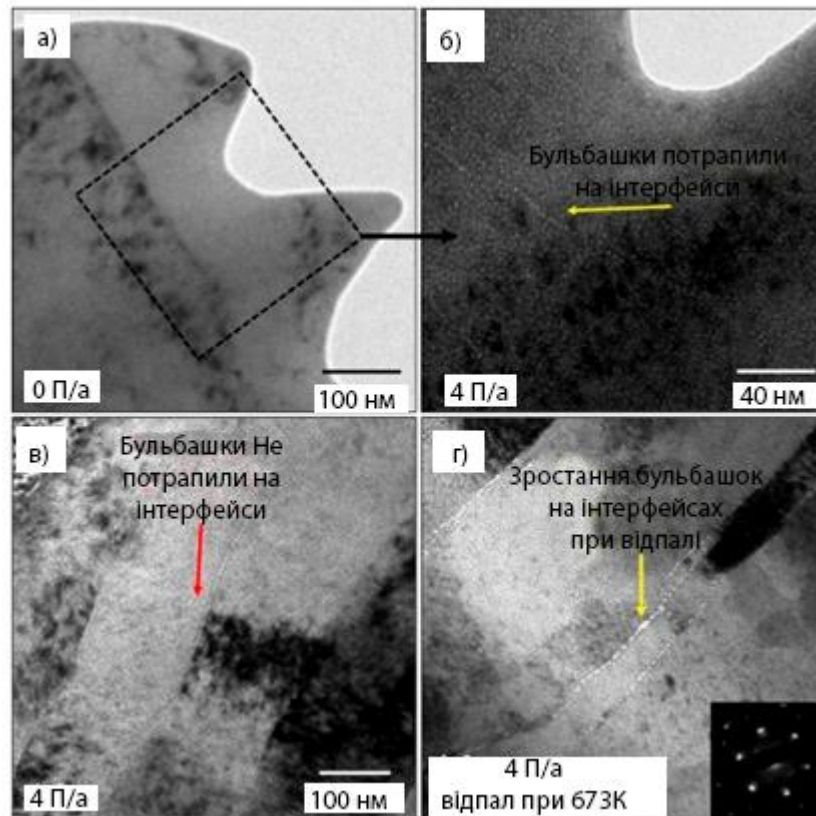


Рис. 21. Сфокусовані мікрофотографії світлого поля за допомогою TEM ВЕС FeCrMnNi (а) перед опроміненням та (б – в) після опромінення He з енергією 6 кеВ до 4 переміщень на атом. Мікроструктура сплаву після 4 переміщень на атом та подальшого відпалу при 673 К (г), де вставка являє собою дифракційну картину цієї області після опромінення та відпалу. Примітка: маркер масштабу в (в) також застосовується до (г)

Аналогічно мікроструктура сталі AISI-348 перед опроміненням показана на **рис. 22(а)**, на якій близьнюки відпалу спостерігаються в аустенітній формі. Бульбашки He спостерігаються в аустенітній нержавіючої сталі при опроміненні до рівня густини потоку $3,7 \times 10^{16}$ іонів \times см⁻² (або 0,83 Па). Пошкоджена мікроструктура після опромінення іонами He з 6 кеВ до 4 Па показана на **рис. 22(б)**, де бульбашки He спостерігалися в аустенітовій формі при 4 Па, але не на інтерфейсах між матрицею та близнюками відпалу. Після 4 Па та подальшого відпалу при 673 К спостерігалася зростання бульбашок у матриці, як показано на **рис. 22(в і г)**.

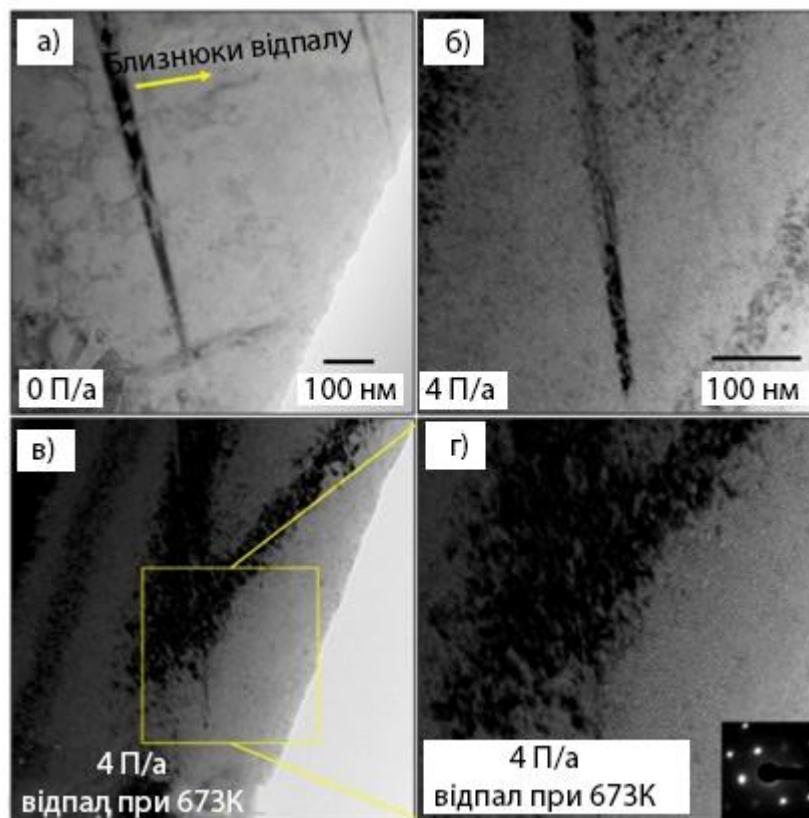


Рис. 22. Сфокусовані мікрофотографії світлого поля за допомогою ТЕМ, що показують мікроструктуру сталі AISI-348 (а) перед опроміненням і (б) після опромінення He з енергією бкеВ до 4 переміщень на атом. На мікрофотографіях (в) та (г) показано сплав після 4 переміщень на атом та подальшого відпалу при 673 К. Вставка (г) показує дифракційну картину цієї області після опромінення та відпалу. Примітка: маркер масштабу в (а) також застосовується до (в), а масштабний маркер у (б) також застосовується до (г)

Було помічено, що бульбашки He потрапляють на межі зерна в сталі AISI-348 після 4 П/а, як показано на **рис. 23(а)** як після опромінення, так і після відпалу, також спостерігалось, що бульбашки ростуть на цих інтерфейсах, як показано на **рис. 23(б – г)**. Як підтверджено вставкою дифракції на **рис. 22(г)**, фаза аустеніту не зазнала розкладання. Для всіх експериментів із опроміненням та відпалу електронний пучок, мабуть, має мінімальний очевидний вплив на зародження та ріст бульбашок інертного газу, і це було підтверджено аналізом ділянок, які не

піддавалися до впливу електронного пучка під час експериментів іонного опромінення [22].

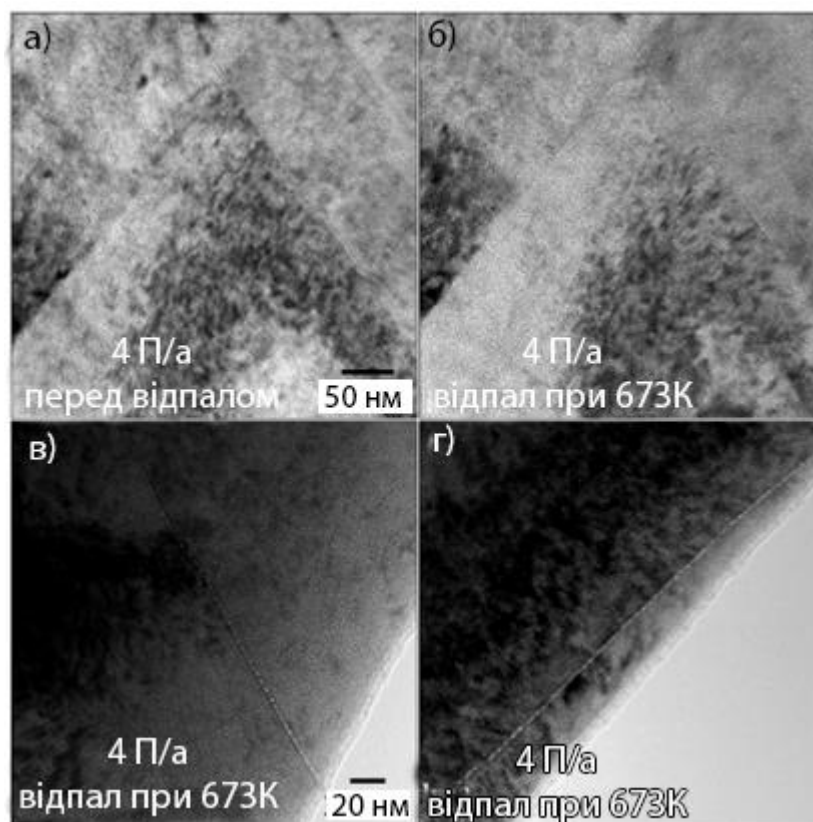


Рис. 23. Мікрофотографії ТЕМ світлого поля сталі AISI-304, опроміненої He з енергією 6 кеВ до 4 переміщень на атом, які показують: (а) Бульбашки He, захоплені на інтерфейсах(границях) до відпалу, та (б – г) після відпалу при 673 К. Мікрофотографії (в) та (г) показують, що такий ефект накопичення був виявлений також на інтерфейсах(границях), які не перебували під постійним опроміненням пучка електронів. Примітка: маркер масштабу в (а) також застосовується до (б), а маркер масштабу в (в) також застосовується до (г)

Мікроструктура ВЕС FeCrMnNi перед опроміненням іонами Хе з енергією 134 кеВ показана на **рис. 24(а)**. Під час опромінення бульбашки Хе стали помітні в матриці ВЕС FeCrMnNi при густині потоку приблизно $4,8 \times 10^{14}$ іонів \times см $^{-2}$ (або 0,73 П/а), а після 4 П/а бульбашки Хе спостерігалися як в матриці, так і на інтерфейсах, як показано на **рис. 24(б і в)**. Подальший відпал при 673 К, **рис. 24(г)**, виявив, що бульбашки Хе не зазнали значних змін у порівнянні з тими, що були безпосередньо до відпалу [22]. Вставка на **рис. 24(г)** показує, що ВЕС не зазнав фазового розкладання в цих експериментальних умовах.

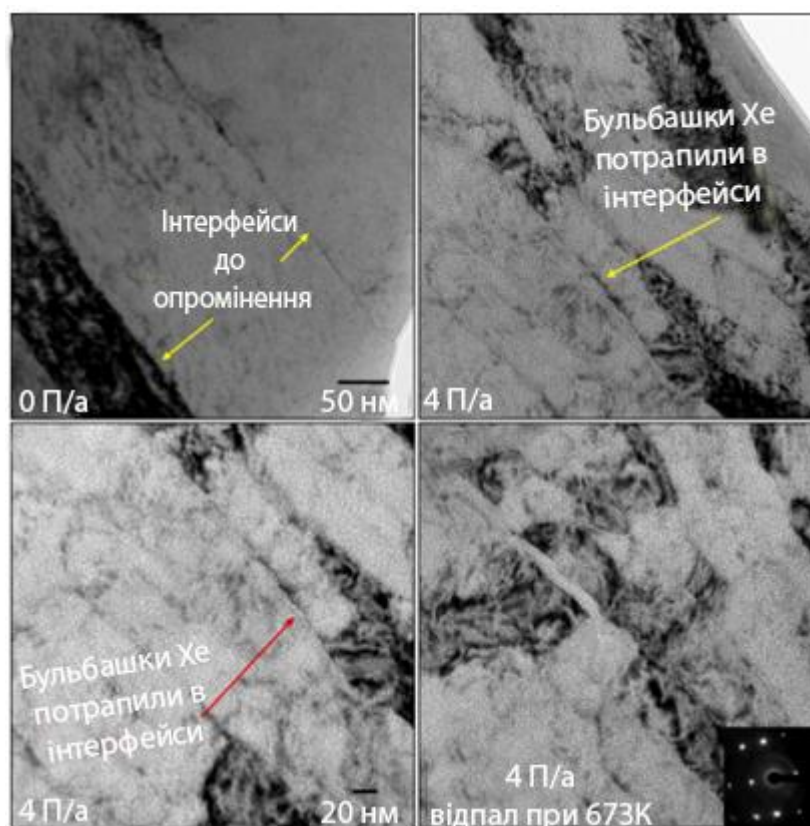


Рис. 24. Мікрофотографії TEM світлого поля ВЕС FeCrMnNi (а) перед опроміненням та (б – в) після опромінення Хе з енергією 134 кеВ до 4 переміщень на атом. Мікрофотографія (г) демонструє пошкоджену мікроструктуру після подальшого відпалу при 673 К. Вставка (г) – це дифракційна картина цієї області після опромінення та відпалу. Примітка: маркер масштабу в (а) також застосовується до (б), а маркер масштабу в (в) також застосовується до (г)

Відповідно, мікроструктура сталі AISI-348 перед іонним опроміненням Хе з енергією 134 кеВ показана на **рис. 25(а)**, в якій близнюки відпалу були присутні в аустенітній формі. Бульбашки Хе стали помітними в аустенітній формі при опроміненні під впливом $1,0 \times 10^{15}$ іонів \times см $^{-2}$ (або 1,5 П/а). Близнюки відпалу були розчинені після опромінення до 4 П/а (підтверджено нахилом зразка), а бульбашки Хе були захоплені як на межах зерна, так і в аустенітній матриці, як показано на **рис. 25(б і в)**. Після подальшого відпалу при 673 К – **рис. 25(д і е)** – бульбашки Хе переважно виростили в матриці, як показано на **рис. 25(є)**.

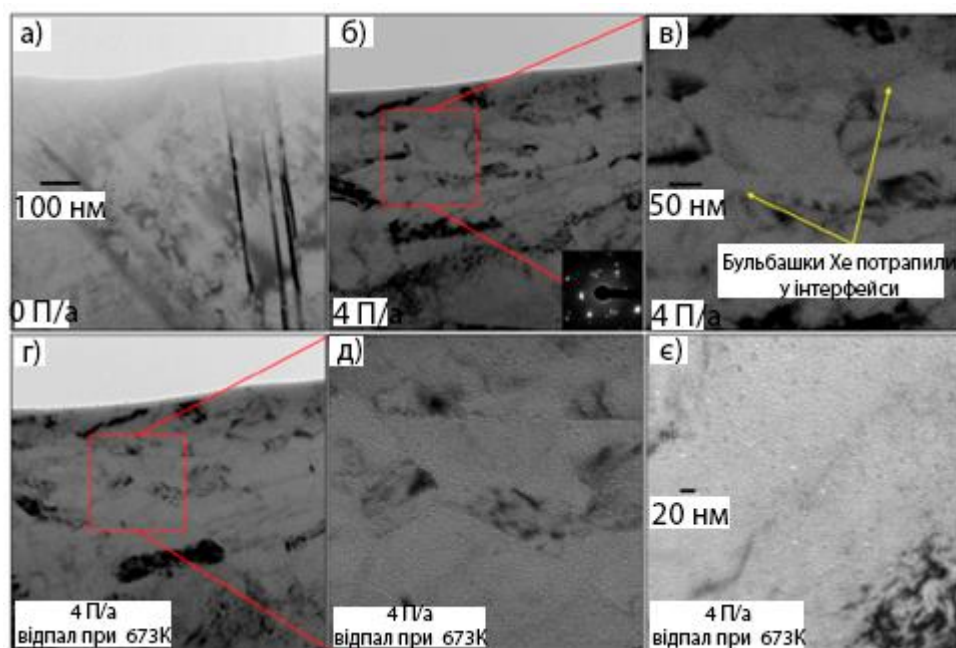


Рис. 25. Мікрофотографії ТЕМ світлого поля сталі AISI-348 (а) перед опроміненням і (б – в) після опромінення Хе з енергією 134 кеВ до 4 переміщень на атом. Мікроструктура після відпалу при 673 К показана на мікрофотографіях (д – е).

Примітка: маркер масштабу в (а) також застосовується до (б) та (д), а маркер масштабу в (в) також застосовується до (е)

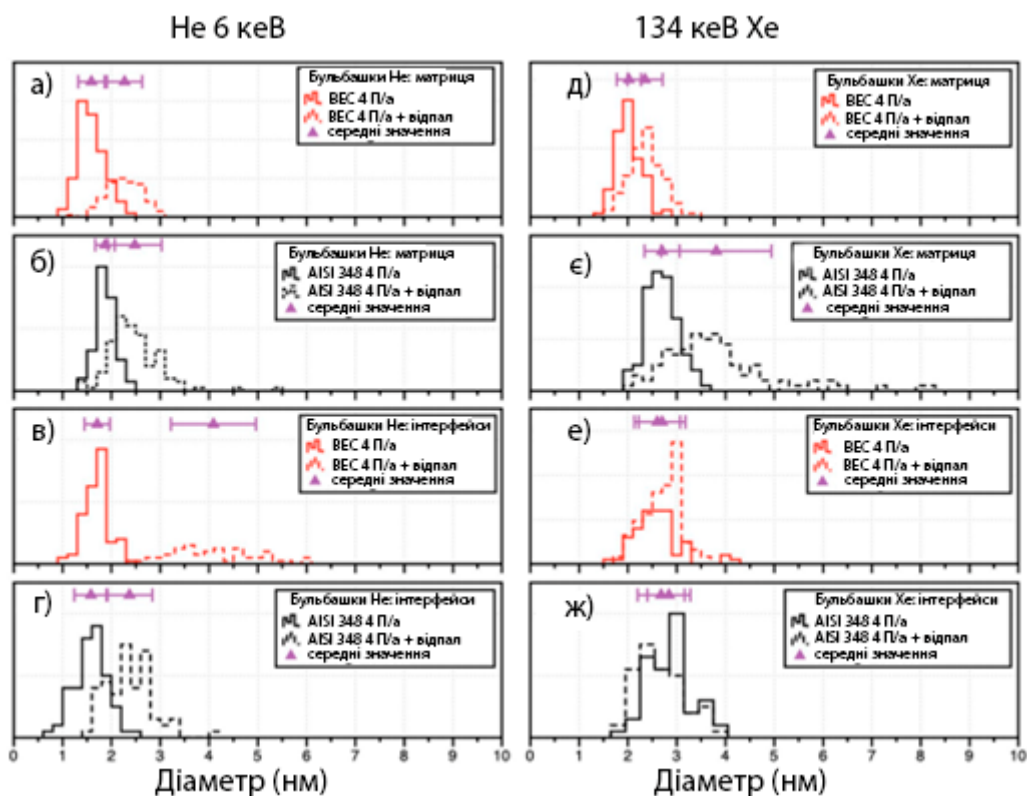


Рис. 26. Розподіл діаметрів бульбашок He та Xe в матриці та на інтерфейсах як в ВЕС FeCrMnNi, так і в сталі AISI-348 після опромінення до 4 П/а та подальшого відпалу при 673 К. Примітка: смуги похибок – це стандартні відхилення кожного набору даних

ВИСНОВОК

На сьогоднішній день існує близько 5000 робіт по вивченню матеріалів, які є радіаційно стійкими. Незважаючи на постійне зростання наукових публікацій, присвячених дослідженню радіаційної стійкості багатокomпонентних матеріалів, необхідні подальші дослідження для вивчення розвитку дислокаційних петель, дефектів, міжвузлів, фазової стабільності і локальної хімічної сегрегації, особливо залежних від хімічного складу сплавів.

Зростання кількості складових елементів призводить до сповільнення зростання дислокаційної петлі, зменшення розвитку дефектів, міжвузлів, дифузії, а також до покращення механічних властивостей, покращення фазової стабільності і т.д.

Практично, у всіх досліджених сплавах спостерігалися як завершені так і розірвані міжвузельні дислокаційні петлі. При чому частка розірваних петель збільшувалася зі збільшенням складності хімічного складу. Наприклад частка розірваних петель в NiFe становить 8%, а зі збільшенням складності складу частка збільшилася до 17%, 34% і 52% в NiCoFe, NiCoFeCr і NiCoFeCrMn, відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Duffey, R.B., 2005. Sustainable futures using nuclear energy. *Prog. Nucl. Energy* 47(1–4), 535–543.
2. Murty, K.L., Charit, I., 2008. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities. *J. Nucl. Mater.* 383(1–2), 189–195.
3. Zinkle, S.J., 2017. Advanced irradiation-resistant materials for generation IV nuclear reactors. In: Yvon, P. (Ed.), *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*. Woodhead Publishing, 569–594.
4. Zinkle, S.J., Was, G.S., 2013. Materials challenges in nuclear energy. *Acta Mater.* 61(3), 735–758.
5. Cantor, B., Chang, I.T.H., Knight, P., Vincent, A.J.B., 2004. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 375, 213–218.
6. Miracle, D.B., Senkov, O.N., 2017. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 122, 448–511.
7. Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., et al., 2004. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 6(5), 299–303.
8. M.C. Tropicovsky, J.R. Morris, M. Daene, Y. Wang, A.R. Lupini, G.M. Stocks, Beyond atomic sizes and Hume-Rothery rules: understanding and predicting high entropy alloys, *JOM* 67 (2015) 2350-2363.
9. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299-303.
10. J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou, Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2533-2536.
11. Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., et al., 2014. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science* 345 (6201), 1153–1158.

12. Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Thurston, K.V.S., et al., 2016. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nat. Commun.* 7, 10602.
13. Chen, Y.Y., Duval, T., Hung, U.D., 2005. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – A comparison with type-304 stainless steel. *Corros. Sci.* 47 (9), 2257–2279.
14. Qiu, Y., Thomas, S., Gibson, M.A., Fraser, H.L., Birbilis, N., 2017. Corrosion of high entropy alloys. *npj Mater. Degrad.* 1 (1), 15.
15. Zhang, Y., Stocks, G.M., Jin, K., et al., 2015. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys. *Nat. Comm.* 6, 8736.
16. Zhang, Y., Jin, K., Xue, H., et al., 2016. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in advanced alloys. *J. Mater. Res.* 31 (16), 2363–2375.
17. Zhang, Y., Zhao, S., Weber, W.J., et al., 2017b. Atomic-level heterogeneity and defect dynamics in concentrated solid-solution alloys. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 21 (5), 221–237.
18. Zhang, Y., Egami, T., Weber, W.J., 2019a. Dissipation of radiation energy in concentrated solid-solution alloys: Unique defect properties and microstructural evolution. *MRS Bull.* 44, 798–811.
19. Leino, A.A., Samolyuk, G.D., Sachan, R., et al., 2018. GeV ion irradiation of NiFe and NiCo: Insights from MD simulations and experiments. *Acta Mater.* 151, 191–200.
20. Bonny, G., Terentyev, D., Pasianot, R.C., Poncé, S., Bakaev, A., 2011. Interatomic potential to study plasticity in stainless steels: The FeNiCr model alloy. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 19 (8), 85008.
21. C. Lu, L. Niu, N. Chen, K. Jin, T. Yang, P. Xiu, Y. Zhang, F. Gao, H. Bei, S. Shi, M. He, I.M. Robertson, W.J. Weber, L. Wang, Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13564, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms13564>.

22. Z. Wu, H. Bei, Microstructures and mechanical properties of compositionally complex Co-free FeNiMnCr18 FCC solid solution alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 640 (2015) 217-224.
23. C.M. Barr, G.A. Vetterick, K.A. Unocic, K. Hattar, X.-M. Bai, M.L. Taheri, Anisotropic radiation-induced segregation in 316L austenitic stainless steel with grain boundary character, *Acta Mater* 67 (2014) 145-155, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.060>.
24. G.S. Was, J.P. Wharry, B. Frisbie, B.D. Wirth, D. Morgan, J.D. Tucker, T.R. Allen, Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys, *J. Nucl. Mater* 411 (2011) 41-50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.031>.
25. Z. Jiao, G.S. Was, Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels, *Acta Mater* 59 (2011) 1220-1238, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.055>.
26. F. Granberg, K. Nordlund, M.W. Ullah, K. Jin, C. Lu, H. Bei, L.W. Wang, F. Djurabekova, W.J. Weber, Y. Zhang, Mechanism of radiation damage reduction in equiatomic multicomponent single phase alloys, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 135504-135509, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.135504>.
27. R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instit. Methods Phys. Res. B* 310 (2013) 75e80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008>.
28. K. Jin, C. Lu, L.M. Wang, J. Qu, W.J. Weber, Y. Zhang, H. Bei, Effects of compositional complexity on the ion-irradiation induced swelling and hardening in Ni-containing equiatomic alloys, *Scr. Mater* 119 (2016) 65e70, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.03.030>.
29. Chenyang Lu (2017). Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution [etc.]: *Acta Materialia*.
30. Shijun Zhao (2020). *High Entropy Alloys: Irradiation [etc.]*: Elsevier Inc.
31. James F. Ziegler, SRIM software. Retrieved July 2015, from <http://www.srim.org>.

32. R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 310 (2013) 75-80.
33. D.L. Plumton, W.G. Wolfer, Suppression of void nucleation by injected interstitials during heavy ion bombardment, *J. Nucl. Mater* 120 (1984) 245-253.
34. F.A. Garner, Impact of the injected interstitial on the correlation of charged particle and neutron-induced radiation damage, *J. Nucl. Mater* 117 (1983) 177-197.
35. G.S. Was, R.S. Averback, Radiation damage using ion beams, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 195-221.
36. S. Wood, J.A. Spitznagel, W.J. Choyke, N.J. Doyle, J.N. McGruer, J.R. Townsend, Microstructural development in dual ion bombarded 316 stainless steel, in: *Effects of Radiation on Materials: 10th International Symposium*, ASTM STP 725, Amer. Soc. for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1980, p. 455.
37. S.J. Zinkle, Y. Matsukawa, Observation and analysis of defect cluster production and interactions with dislocations, *J. Nucl. Mater.* 329e333 (Part A) (2004) 88-96.
38. L. Barnard, J.D. Tucker, S. Choudhury, T.R. Allen, D. Morgan, Modeling radiation induced segregation in NieCr model alloys from first principles, *J. Nucl. Mater* 425 (2012) 8-15.
39. W.D. Nix, H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solids* 46 (1998) 411-425.
40. A. Seeger, *Proceedings of the 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, vol. 6, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1958, p. 250.
41. N.A.P. Kiran Kumar (2016). Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation [etc.]: *Acta Materialia*.
42. Matheus A. Tunes (2019), Investigating sluggish diffusion in a concentrated solid solution alloy using ion irradiation with *in situ* TEM [etc.]: *Intermetallics*.
43. He, M.-R., Wang, S., Shi, S., et al., 2017. Mechanisms of radiation-induced segregation in CrFeCoNi-based single-phase concentrated solid solution alloys. *Acta Mater.* 126, 182–193.

44. Zhang, Y., Tunes, M.A., Crespillo, M.L., et al., 2019b. Thermal stability and irradiation response of nanocrystalline CoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Nanotechnology* 30 (29), 294004.
45. J. Gan, E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, L. Fournier, B.H. Sencer, G.S. Was, The effect of oversized solute additions on the microstructure of 316SS irradiated with 5 MeV Ni⁺⁺ ions or 3.2 MeV protons, *J. Nucl. Mater* 325 (2004) 94-106.
46. T. Okita, T. Sato, N. Sekimura, T. Iwai, F.A. Garner, The synergistic influence of temperature and displacement rate on microstructural evolution of ionirradiated Fe₁₅Cr₁₆Ni model austenitic alloy, *J. Nucl. Mater.* 367-370 (Part B) (2007) 930-934.
47. A. Etienne, M. Hernandez-Mayoral, C. Genevois, B. Radiguet, P. Pareige, Dislocation loop evolution under ion irradiation in austenitic stainless steels, *J. Nucl. Mater* 400 (2010) 56-63.
48. T. Muroga, F.A. Garner, J.M. McCarthy, N. Yoshida, The influence of nickel content on microstructures of Fe-Cr-Ni austenitic ternaries irradiated with fast neutrons or heavy ions, in: *Radiation Effects on Materials: 15th International Symposium*, ASTM STP 1125, American Soc. for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1992, p. 1015.
49. S.G. McDonald, A. Taylor, Void swelling behavior of types 304 and 316 Stainless steel irradiated with 4-MeV Ni⁺ ions, in: *Effects of Radiation Effects on Substructures and Mechanical Properties of Metals and Alloys*, ASTM STP 529, American Soc. for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1973, p. 228.
50. H.-H. Jin, E. Ko, S. Lim, J. Kwon, Effects of helium and hydrogen on radiationinduced microstructural changes in austenitic stainless steel, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 359 (2015) 69-74.
51. K. Shiraishi, K. Fukai, E. Yagi, Damage profiles in a stainless steel irradiated with Ar and N ions, *J. Nucl. Mater.* 179e181 (Part 1) (1991) 550-553.
52. Q. Xu, H. Watanabe, N. Yoshida, Microstructural evolution in FeCrNi alloy irradiated with Ni ion under varying temperature, *J. Nucl. Mater.* 233-237 (Part 2) (1996) 1057-1061.

53. E.H. Lee, T.S. Byun, J.D. Hunn, M.H. Yoo, K. Farrell, L.K. Mansur, On the origin of deformation microstructures in austenitic stainless steel: part I microstructures, *Acta Mater.* 49 (2001) 3269-3276.
54. H.F. Huang, J.J. Li, D.H. Li, R.D. Liu, G.H. Lei, Q. Huang, L. Yan, TEM, XRD and nanoindentation characterization of xenon ion irradiation damage in austenitic stainless steels, *J. Nucl. Mater.* 454 (2014) 168-172.
55. T.M. Williams, The effect of soluble carbon on void swelling and low dose dislocation structures in type 316 austenitic stainless steel irradiated with 46.5 MeV Ni⁶⁺ ions, *J. Nucl. Mater.* 88 (1980) 217-225.
56. J.A. Hudson, Void formation in solution-treated AISI 316 and 321 stainless steels under 46.5 MeV Ni⁶⁺ irradiation, *J. Nucl. Mater.* 60 (1976) 89-106.
57. T.M. Williams, Interstitial loop nucleation and growth in solution-treated type-316 stainless-steel irradiated to low-doses with 22 MeV C²⁺ and 46.5 MeV Ni⁶⁺ ions, *J. Nucl. Mater.* 79 (1979) 28-42.
58. P.J. Maziasz, Temperature dependence of the dislocation microstructure of PCA austenitic stainless steel irradiated in ORR spectrally-tailored experiments, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (Part B) (1992) 701-705.
59. P.J. Maziasz, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 39 (1981) 433-485.
60. E. Orowan, *Internal Stresses in Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, 1948, p. 451.