

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И ДЕФОРМАЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАССЛОЕНИЕ И КТР ИНВАРНЫХ СПЛАВОВ Fe-Ni и Fe-Ni-P

С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, В.А. Казанцев

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: danilov@imp.uran.ru

Методами остаточного электросопротивления и измерения линейного коэффициента термического расширения (КТР) исследованы процессы радиационно-индуцированного расслоения твердого раствора в инварах Fe-Ni и Fe-Ni-P. Показано, что наблюдается сильный рост КТР при электронном облучении вплоть до полной потери инварного эффекта. При этом рост КТР почти линейно связан с приростом остаточного электросопротивления. Пластическая деформация приводит к появлению высокой плотности дислокационных стоков для точечных дефектов и тем самым к существенному ослаблению процессов радиационно-индуцированного расслоения твердого раствора. Легирование фосфором усиливает образование вакансионных кластеров при облучении и при деформации.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Fe-Ni являются важной основой для многих конструкционных материалов. В том числе существует ряд практически важных инварных сплавов с концентрацией никеля на уровне 30...40 %. Вопросы стабильности этих сплавов, метастабильных при комнатной температуре, при различных воздействиях и условия деградации инварности являются важными с практической и с научной точек зрения, поскольку эти процессы до конца не ясны. Инварные сплавы являются удобным модельным материалом для исследования радиационно-индуцированных структурно-фазовых превращений в сплавах в силу чувствительности инварных свойств к изменениям структуры. Создание высокой плотности стоков точечных дефектов может служить основой для повышения радиационной стойкости различных материалов за счет резкого уменьшения длины миграции дефектов и их средней концентрации. С другой стороны, радиационно-индуцированное изменение инварности может послужить способом модификации материалов для придания им новых свойств.

Фазовая диаграмма согласно различным источникам неоднозначна в области низких температур [1-3]. Однако рентгеновскими, электронно-микроскопическими, нейтронографическими и мессбауэровскими методами было показано, что ниже 650 К происходит расслоение твердого раствора в таких сплавах на две фазы с составом, близким к FeNi и Fe₃Ni [1] с последующим их упорядочением. В случае применения облучения для ускорения диффузии было получено, что в районе 500...600 К в сплавах с концентрацией никеля на уровне 30...45 % происходит расслоение на высоконикелевую и низконикелевую фазы, и упорядочение их по типу FeNi и Fe₃Ni [2,4,5]. При расслоении под электронным облучением нами было показано [6], что в сплаве Н36 процессы расслоения сопровождаются сильным ростом электро-

сопротивления, который может быть использован в качестве индикатора происходящего расслоения. При этом наиболее существенно радиационно-стимулированное расслоение твердого раствора происходит в интервале 400...600 К. При более высоких температурах этот процесс ослабляется за счет термической гомогенизации, а при более низких – в результате накопления вакансионных кластеров, усиливающих рекомбинацию. Эффективность облучения в ускорении структурно-фазовых изменений определяется температурой, скоростью генерации дефектов, типом и концентрацией стоков точечных дефектов, которыми могут служить дислокации, вакансионные кластеры, межфазные границы.

Цель настоящей работы – исследовать процессы радиационно-индуцированного расслоения двумя чувствительными методами: измерением остаточного электросопротивления и измерением линейного КТР в закаленных и деформированных сплавах и выявить механизмы этих процессов, определить роль фосфора в процессах расслоения.

МЕТОДИКА

Исследования были проведены на сплаве Fe-Ni (Fe-34,7 ат.%Ni) и на сплаве Fe-Ni-P (0.1 ат.% P), полученном путем легирования сплава Fe-Ni фосфором из газовой фазы. Сплавы были взяты как в закаленном от 1373 К состоянии, так и в деформированном прокаткой при комнатной температуре на 45 %. Облучения 5 МэВ электронами этих типов сплавов при 423 К до дозы $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² и изохронные отжиги со средней скоростью нагрева 1 К/мин были проведены в атмосфере гелия.

В данной работе использовалось измерение остаточного электросопротивления, чувствительного к искажениям решетки не только около дефектов, но и к изменениям порядка во взаимном расположении атомов компонентов сплава в решетке. Остаточное электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым потенциометрическим методом с чувстви-

тельностью на уровне 0.01 нОм·см и точностью не хуже 0.05%.

Измерения линейного КТР проводились на dilatометре DL-1500 RHP в динамическом режиме с постоянной скоростью нагрева 2 град/мин, в интервале температур от комнатной до 100...110 °С в атмосфере чистого гелия. Образцы представляли собой фольги толщиной ~100 мкм с габаритными размерами 8x4.5 мм, которые закреплялись в специально сконструированной кварцевой ячейке. Это, в свою очередь, потребовало корректного определения паразитного собственного хода, который измерялся не менее 10 раз. Достоверность каждого измерения следовала из факта возврата кривой расширения в исходную (стартовую) точку при остывании образца. При этом вычислялось усредненное значение КТР в интервале 300...360 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [7] показано, что взятый нами для получения усредненного значения КТР интервал температур в инварном Fe-Ni-сплаве, с составом, близким к использованному нами, соответствует участку с незначительной зависимостью КТР от температуры. Как показано в этом же исследовании, при деформации на уровне 40...60 % в инварах наблюдается снижение КТР до уровня $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В нашем случае также наблюдалось снижение КТР в деформированных сплавах ниже значения, соответствующего гомогенному, отожженному состоянию. Наличие фосфора привело к меньшему снижению КТР, всего до $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, наши исследования проведены на типичных образцах инваров, и КТР измерялся в диапазоне наиболее устойчивого проявления инварного эффекта.

На рис. 1 изображены результаты измерения электросопротивления и КТР при изохронном отжиге с одинаковой скоростью и на идентичных необлученных закаленных и деформированных сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-P.

В закаленных сплавах изменения происходят лишь в районе 700...900 К и связаны согласно диаграмме состояния с образованием фазы с высоким содержанием железа благодаря термической диффузии [1]. Выше 800 К наблюдается растворение этой фазы и гомогенизация твердого раствора.

Поведение зависимостей для электросопротивления и для КТР похожее, причем температуры, при которых начинаются и заканчиваются изменения, также совпадают. Этот параллелизм между электросопротивлением и КТР ранее не наблюдался. Рост КТР и электросопротивления на сплаве, легированном фосфором, выше.

В деформированных сплавах рост КТР и электросопротивления происходит начиная с 350 К, что связано с процессами диссоциации вакансионных кластеров. При этом наблюдается миграция вакансий к стокам. Благодаря этой миграции происходит расслоение твердого раствора, выражающееся в росте КТР и электросопротивления.

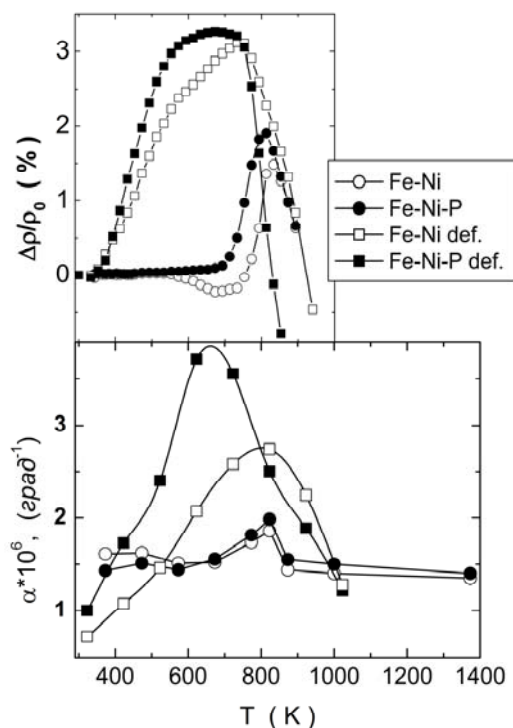


Рис. 1. Изменения остаточного электросопротивления и линейного КТР сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P в закаленном и деформированном состоянии при изохронном отжиге со скоростью 1 К/мин

Видно, что в случае легирования фосфором рост сопротивления и КТР больше, что связано с действием атомов фосфора в качестве центров зарождения вакансионных кластеров [6]. При температурах выше 800 К так же, как и в случае отжига закаленных сплавов, происходит гомогенизация твердого раствора и рекристаллизация [8]. В этом случае также наблюдается одинаковость зависимостей для КТР и электросопротивления. Легирование фосфором, приводящее к увеличению накопления вакансионных кластеров [9] в русле обнаруженного параллелизма, одинаково приводит к более сильному росту как КТР, так и электросопротивления.

На рис. 2 приведены дозовые зависимости изменения КТР и электросопротивления исследуемых сплавов при электронном облучении при 423 К. Эта температура соответствует диссоциации мелких вакансионных кластеров [9], и, таким образом, при облучении движение вакансий лимитируется в основном расстоянием до стоков.

Начальные значения КТР (при нулевой дозе) для измерений деформированных образцов оказались нестабильными. После нескольких последовательных измерений, в которых КТР принимали все большие значения, были получены стабильные и воспроизводимые результаты. Это происходило из-за того, что температура окончания измерения КТР (около 370...380 К) соответствует диссоциации мелких вакансионных кластеров,

приводящей к расслоению твердого раствора и соответственно к росту КТР. Пунктиром указано положение точек, полученных для первого замера. При этом в соответствии с вышесказанным прирост КТР на легированном сплаве больше.

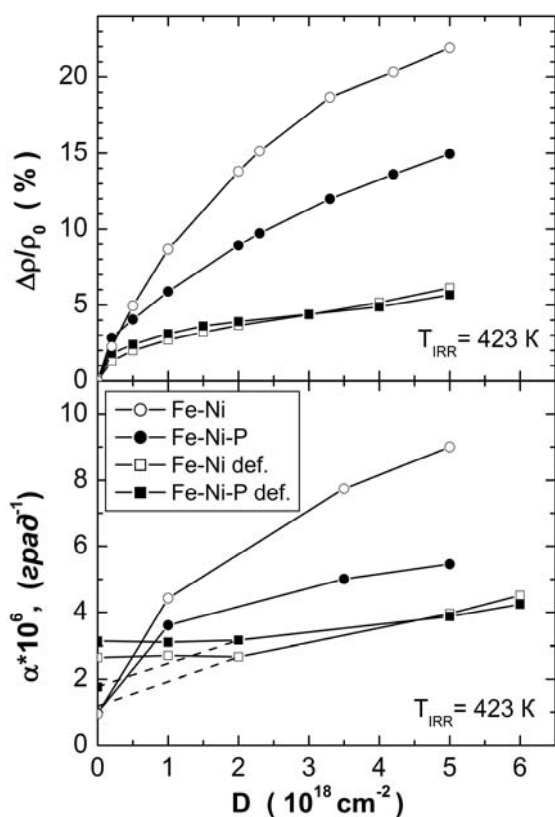


Рис. 2. Изменения КТР и электросопротивления сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P в закаленном и деформированном состояниях при электронном облучении при 423 К

Из рисунка также видно, что при облучении закаленных образцов расслоение происходит наиболее сильно, достигая значений более 20% по электросопротивлению и $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по КТР, что соответствует подавлению инварного эффекта. Как уже было отмечено нами в [9], присутствие атомов фосфора в твердом растворе благодаря их взаимодействию с вакансиями приводит к усилению процессов образования вакансионных кластеров, которые служат стоками и уменьшают диффузионную длину миграции вакансий, уменьшая, тем самым, и процессы расслоения. Это видно как на зависимостях электросопротивления, так и на зависимостях КТР от дозы облучения, где эффект на легированных образцах заметно ниже.

Предварительная деформация существенно снижает эффективность влияния облучения на процессы расслоения твердого раствора. Это связано с высокой концентрацией стоков точечных дефектов, дислокаций деформационного происхождения. При этом видно, что в деформированных сплавах влияние фосфора нивелируется, подтверждая то, что процессы радиационно-индуцированного расслоения существенно зависят от концентрации стоков.

Необходимо отметить, что в случае облучения также наблюдается практически полное подобие зависимостей, полученных двумя вышеописанными методами.

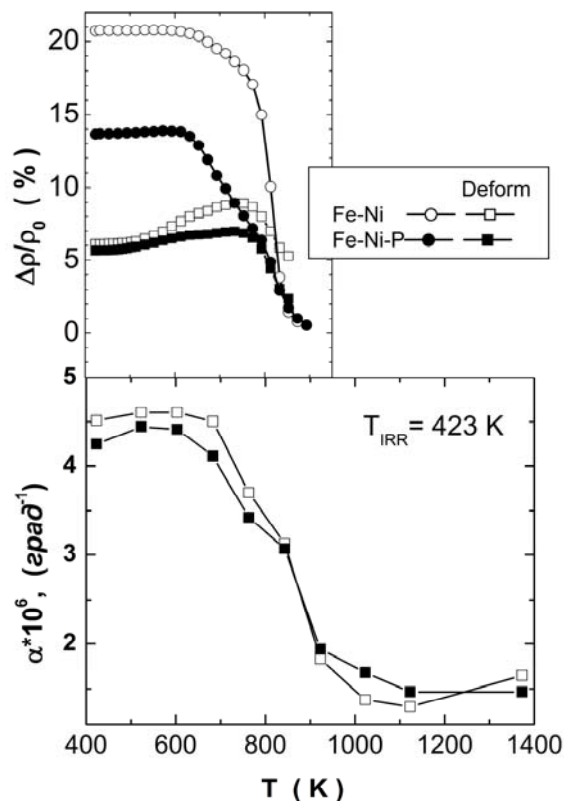


Рис. 3. Изменения остаточного электросопротивления и КТР в процессе изохронного отжига облученных деформированных и недеформированных сплавов со средней скоростью 1 К/мин

На рис. 3 изображены результаты изохронных отжигов облученных образцов. Из рисунка видно, что достигнутый при облучении уровень расслоения твердого раствора сохраняется при изохронном отжиге до 600 К. Гомогенизация в легированных сплавах начинается при более низких температурах. Однако наиболее существенно гомогенизация твердого раствора происходит выше 800 К на всех сплавах. Рекристаллизация в этих сплавах происходит также в районе 900 К, как это было показано в [8]. Данные по изохронному отжигу облученных сплавов соответствуют результатам по отжигу необлученных сплавов. Необходимо также отметить, что как и на двух предыдущих рисунках наблюдается полное соответствие между данными, полученными обоими методами.

Учитывая соответствие между электросопротивлением и КТР, естественно попытаться выяснить характер этой корреляции. На рис. 4 изображены зависимости КТР от изменений остаточного электросопротивления, полученные для облученных образцов в закаленном состоянии.

Как видно из рисунка, зависимости близки к линейным. То есть в случае осуществления расслоения твердого раствора в этих сплавах величину КТР можно оценивать экспрессно по изменениям в электросопротивлении.

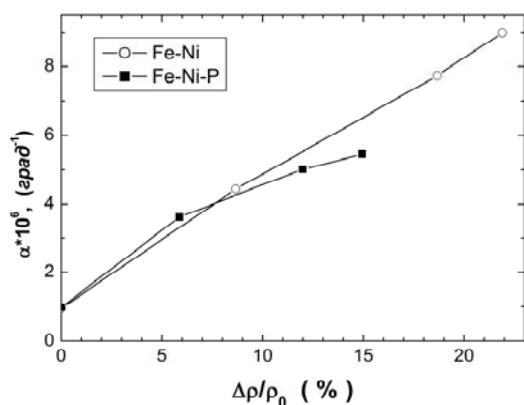


Рис. 4. Зависимость линейного КТР от изменений остаточного электросопротивления при облучении электронами при 423 К для закаленных сплавов

По нашим данным, изменения КТР при электронном облучении закаленных сплавов могут быть достигнуты в диапазоне $(1...14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это, а также пластическая деформация позволяют регулировать эту величину с помощью облучения и отжига в максимально широком диапазоне, что имеет чисто практическое значение. Поскольку воздействие облучения можно регулировать как по набираемой дозе, так и по пространственному распределению облученных участков, можно таким образом создавать конструкционные детали, имеющие различный КТР в разных своих частях.

ВЫВОДЫ

1. Установлена зависимость роста КТР инваров при радиационно-индуцированном расслоении твердого раствора. Этот рост может привести к полной потере инварности. При этом рост КТР практически линейно коррелирует с приростом остаточного электросопротивления.

2. Установлено уменьшение КТР в случае пластической деформации ниже уровня для гомогенного отожженного состояния инваров. Небольшой нагрев (до 100 °С) деформированного инвара приводит к заметному росту КТР, что указывает на нестабильность свойств деформированных инваров.

3. Взаимодействие вакансий с атомами фосфора приводит к усилению образования вакансионных кластеров как в деформированном, так и в облученном инваре и уменьшению расслоения твердого раствора и роста КТР.

4. Деформация, создающая высокую плотность дислокационных стоков для точечных дефектов, существенно ослабляет процесс радиационно-индуцированного расслоения твердого раствора.

Работа выполнена по плану РАН (тема «Импульс» № г.р. 01.2.006 13394), при частичной поддержке РФФИ (проекты № 07-02-00020-а и 07-02-96052-р_урал_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Кубашевски. *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*: Справочник / Пер. с англ. М.: «Металлургия», 1985, 183 с.
2. Chamberod, J. Laugier, and J.M. Penisson. Electron irradiation effects on iron – nickel invar alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1979, v. 10, p. 139-144.
3. G. Couderchon, J.L. Porteseil. Some Properties of Nickel – Rich Commercial Fe-Ni Alloy // *The Iron-Nickel alloys* / Ed. G. Beranger and other, Invar-1996, Lavoisier publishing, p. 29-58.
4. Ю.Л. Родионов, Г.Г. Исфандияров, О.С. Сарсенбин. Упорядочение железоникелевых сплавов // *ФММ*. 1979, т. 48, в. 5, с. 979-985.
5. С.С. Алиев, П.Л. Грузин, Меньшиков, Б.М. Могутнов, Ю.Л. Родионов, Н.Г. Шапошников. Низкотемпературные фазовые превращения в железоникелевых сплавах при облучении электронами // *Металлофизика*. 1985, т. 7, № 5, с. 80-85.
6. С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов. Расслоение инварного сплава Н36 в зависимости от дозы и температуры электронного облучения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2005, №5, с. 22-25.
7. E. Duffault, R. Cozar. Property adjustments in controlled expansion and elasticity alloys // *The Iron-Nickel alloys* / Ed. G. Beranger and other, Invar-1996, Lavoisier publishing, p. 109-139.
8. В.Л. Арбузов, С.Е. Данилов, А.П. Дружков, Д.А. Перминов. Влияние пластической деформации и радиационных дефектов на структурно-фазовые превращения в аустенитных сплавах Н36 и Н36Т2 // *ФММ*. 2004, т. 98, №5, с. 64-69.
9. В.Л. Арбузов, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, А.В. Карькин, Д.А. Перминов. Эффективности нейтронного и электронного облучений в радиационно-индуцированном расслоении твердого раствора сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P // *ФММ*. 2008, т. 106, №3, с. 1-10.

Статья поступила в редакцию 20.08.2008 г.

ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ ПРИ ОПРОМІНЕННІ І ДЕФОРМАЦІЇ ТА ЇХ ВПЛИВ НА РОЗШАРУВАННЯ І КТР ІНВАРНИХ СПЛАВІВ Fe-Ni і Fe-Ni-P

С.Є. Данілов, В.Л. Арбузов, В.А. Казанцев

Методом залишкового електроопору та вимірювання лінійного коефіцієнту термічного розширення (КТР) досліджені процеси радіаційно-індукованого розшарування твердого розчину в інварах Fe-Ni і Fe-Ni-P. Показано, що спостерігається сильне зростання КТР при електронному опроміненні аж до повної втрати інварного ефекту. При цьому зростання КТР майже лінійно пов'язане із зростанням остаточного електроопору. Пластична деформація призводить до появи високої щільності дислокаційних стоків для точкових дефектів і тим самим до суттєвого послаблення процесів радіаційно-індукованого розшарування твердого розчину. Легування фосфором підсилює утворення вакансійних кластерів при опроміненні і при деформації.

POINT DEFECTS UNDER IRRADIATION AND DEFORMATION AND THEIR EFFECT ON DECOMPOSITION AND TEC OF Fe-Ni AND Fe-Ni-P INVAR ALLOYS

S.E. Danilov, V.L. Arbuzov, V.A. Kazantsev

The methods of residual resistivity and measurements of the linear thermal expansion coefficient (TEC) were used to study processes of the radiation-induced decomposition of the solid solution in Fe-Ni and Fe-Ni-P invars. It was shown that under electron irradiation the TEC increased considerably, up to the complete vanishing of the invar effect. The TEC increased almost linearly with growing residual resistivity. Plastic deformation caused a high density of dislocation sinks of point defects and, hence, a considerable deterioration of processes involved in the radiation-induced decomposition of the solid solution. Alloying with phosphorus amplified the formation of vacancy clusters under irradiation and deformation.