

ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В СПЛАВАХ НЗ6, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ И ТИТАНОМ

С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков, К.В.Шальнов
Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия

Методами остаточного электросопротивления и аннигиляции позитронов исследован отжиг радиационных дефектов в облученных 5 МэВ электронами сплавах Fe-36.5%Ni (Fe-Ni), Fe-36.5%Ni-0,1%P (Fe-Ni-P) и Fe-36.5%Ni-2,5%Ti (Fe-Ni-Ti). Показано, что вакансии становятся подвижными в районе 220 К с энергией миграции около 0,6 эВ. При этом образуются вакансионно-примесные кластеры, а в сплаве НЗ6 – чисто вакансионные кластеры. Диссоциация вакансионных кластеров, происходящая в диапазоне 350–550 К, приводит к радиационноускоренным процессам упорядочения в сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-P и росту выделений Ni₃Ti в сплаве Fe-Ni-Ti. Обсуждаются детали и этапы диссоциации вакансионно-примесных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние облучения на аустенитные хромоникелевые нержавеющие стали неоднократно исследовалось из-за практического применения их в качестве конструкционных материалов для ядерных реакторов. Неоднократно отмечалась зависимость поведения этих сплавов от химического состава легирующих элементов [1,2]. Было показано, что по поведению сплава при низкодозном облучении на уровне 0,001 – 0,01 сна можно делать предсказания о характере высокодозных (на уровне десятков и сотен сна) процессов порообразования и охрупчивания [2]. Фазовая стабильность, механические свойства и подверженность распуханию во многих случаях определяются контролируруемыми диффузией реакциями между точечными дефектами и легирующими примесями [3].

Необходимо отметить, что энергетические характеристики взаимодействия точечных дефектов с примесями в этих сплавах, как правило, неизвестны, а подвижность собственных межузельных атомов (СМА) и вакансий зависит от состава сплава. Так, например, в Fe-Cr-Ni-сплавах при содержании хрома 16% увеличение содержания никеля от 20 до 45% приводит к изменению энергии миграции СМА от 0,92 до 0,69 эВ, энергия миграции вакансий при этом изменяется от 1,15 до 1,18 эВ [1]. Это почти единственный случай определения энергетических параметров точечных дефектов в аустенитных нержавеющих сталях.

Поведение радиационных дефектов в аустенитных нержавеющих сталях во многом определяется их взаимодействием с атомами примесей. Известно, что атомы фосфора и титана сильно взаимодействуют с радиационными дефектами, оказывая влияние на характер радиационного повреждения. Модельный чистый сплав НЗ6 является удобным объектом для выяснения этих взаимодействий.

Сплавы типа НЗ6, как это известно [4], диффузионно упорядочиваются по типу расслоения на две фазы FeNi и Fe₃Ni до 700 К. Аналогичные процессы происходят и в аустенитных хромоникелевых сталях [1]. При легировании титаном процессы упорядочения в аустенитных сталях подавляются, так как происходит образование выделений Ni₃Ti. И тот и другой процессы приводят к росту электросопротив-

ления, а их протекание при низких температурах контролируется миграцией точечных дефектов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Fe-36.5%Ni (Fe-Ni), и Fe-36.5%Ni-2,5%Ti (Fe-Ni-Ti) были приготовлены из железа, никеля и титана высокой чистоты. После прокатки, резки и электрополировки, образцы отжигали в вакууме 10⁻⁶ Па при 1323 К 15 ч и быстро охлаждали (~100 К/с). Для получения сплава Fe-36.5%Ni-0,1%P (Fe-Ni-P) часть образцов сплава Fe-Ni насыщали фосфором из газовой фазы в закрытом кварцевом объеме, предварительно откачанном до 10⁻⁶ Па при 1323 К, 18 ч с последующим быстрым охлаждением. Концентрация фосфора составляла ~0.1 at.%.

Сплавы Fe-Ni-Ti были взяты в двух состояниях: закаленном от 1373 К в воду со скоростью не менее 400 К/с (Q) и отожженном при 923 К в течение 5 ч в вакууме (A).

Облучения при 80 и 270 К 5 МэВ электронами на линейном ускорителе электронов проводили в проточном гелиевом криостате в атмосфере чистого гелия.

Образцы отжигали в атмосфере чистого гелия, дополнительно очищенного титановым геттером. Изохронные отжижки со средней скоростью нагрева 1 К/мин проводились до 900 К.

Для измерения остаточного электросопротивления применяли стандартный потенциометрический метод с погрешностью измерения 0.02%.

В работе использовался одномерный спектрометр угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) с угловым разрешением 160x1мрад. УКАИ спектры представляют зависимость скорости счета совпадений N(θ) от угла θ. Угол $\theta = p_z/m_0c$, где p_z - проекция импульса аннигилирующей электронно-позитронной пары на ось z; m₀ - масса покоя электрона и c - скорость света. В УКАИ экспериментах можно разделять вклады от аннигиляции позитронов с почти свободными электронами (низкоимпульсная часть спектра) и электронами ионного остова (высокоимпульсная часть спектра). Кристаллическое поле решетки оказывает слабое воздействие на сильносвязанные электроны, следовательно, высокоимпульсная часть УКАИ спектра несет

информацию о типе атомов в области аннигиляции позитронов.

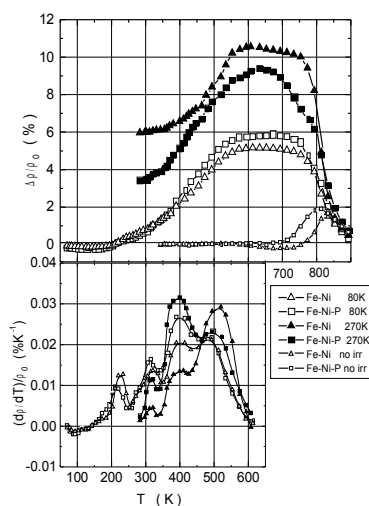


Рис.1. Результаты изохронного отжига сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P после электронного облучения при 80 и 270 К

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 изображены зависимости остаточного электросопротивления от температуры изохронного отжига для сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P до и после облучения при 80 К до дозы $1,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$ и при 270 К до дозы $5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$. В нижней части рисунка приведены дифференцированные зависимости в интервале 80...600 К. Прирост сопротивления при 80 К облучении очень мал по сравнению с наблюдаемым ростом сопротивления при отжиге и не виден на его фоне. Как видно из рисунка, наблюдается рост сопротивления начиная примерно с 220 К, что обусловлено процессами ближнего упорядочения по типу расслоения, которые идут в облученных сплавах. В необлученных сплавах никаких изменений не происходит до 700 К, когда в результате термической диффузии происходит упорядочение до 820 К, а затем – разупорядочение в соответствии с температурной зависимостью ближнего порядка. К этой зависимости сходятся также графики для облученных сплавов.

Таким образом, рост сопротивления в интервале 100 – 600 К на облученных сплавах может быть обусловлен только миграцией точечных дефектов, которые этим самым и обеспечивают упорядочение. Из дифференцированных зависимостей видно, что миграция дефектов происходит в несколько этапов, которые приводят к появлению пиков при 220, 320, 400 и 510 К, причем пики на кривых после 80 К и 270 К облучения (три последних) совпадают.

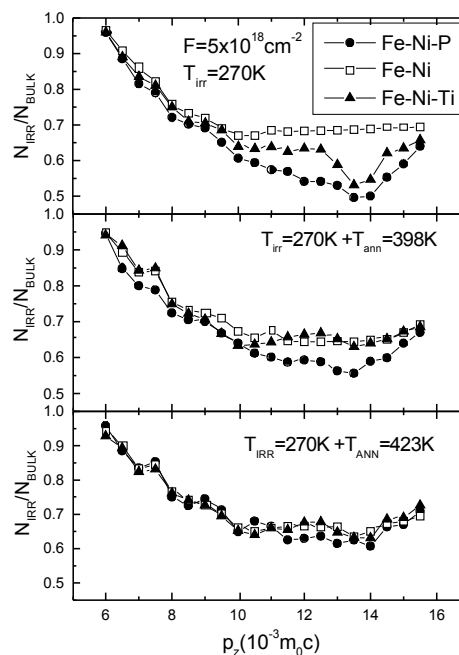


Рис.2. Результаты изохронного отжига закаленных (Q) и состаренных (A) сплавов Fe-Ni-Ti после электронного облучения при 80 и 270 К

На рис.2 изображены зависимости остаточного электросопротивления от температуры изохронного отжига для сплавов Fe-Ni-Ti в закаленном (Q) и состаренном (A) состояниях необлученных и облученных при 80 К до дозы $1,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$ и при 270 К до дозы $5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$. В нижней части рисунка приведены дифференцированные кривые в интервале 80 – 500 К.

В сплавах Fe-Ni-Ti рост сопротивления, начинающийся при 200 К обусловлен образованием предвыделений γ' -фазы состава Ni_3Ti вследствие радиационно-ускоренной диффузии. В состаренном сплаве также происходит рост сопротивления, связанный с образованием предвыделений из оставшегося в твердом растворе титана. Эти процессы, а следовательно, и рост сопротивления обусловлены миграцией радиационных дефектов. В необлученном закаленном сплаве рост сопротивления начинается при 500 К и связан с началом термического распада твердого раствора. В состаренном сплаве также заметен небольшой рост сопротивления, связанный с этими же причинами. Однако, по крайней мере, ниже 500 К эти процессы могут быть обусловлены только миграцией радиационных дефектов. Так же, как и в случае сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P, в интервале 80 – 200 К можно выделить определенные пики на дифференцированных зависимостях при 220, 270, 320, 360 и 450 К. Видно, что положение пиков на кривых, полученных после 80 К и 270 К облучения (три последних), совпадает.

Исследование сплавов методом аннигиляции позитронов проводилось на образцах, облученных при 270 К до дозы $5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$ в тех же условиях. Сплав Fe-Ni-Ti был взят в закаленном состоянии.

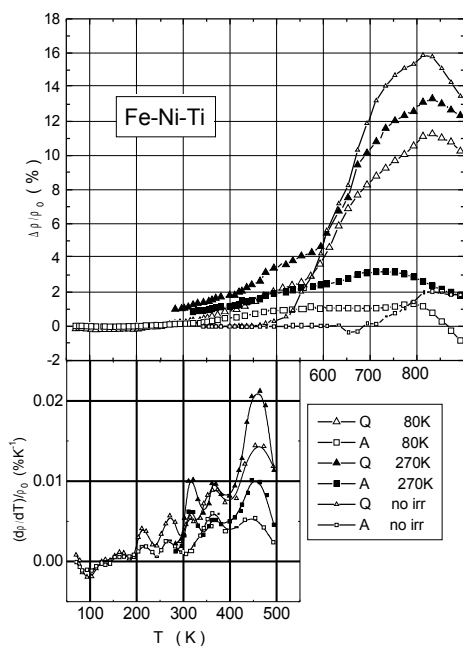


Рис.3. Высокоимпульсная часть спектров УКАИ, облученных при 270 К и отожженных при 398 и 423 К после облучения сплавов, отнесенных к спектрам УКАИ для необлученных сплавов

На рис. 3. представлены отношения спектров УКАИ для облученных образцов к таким же спектрам, снятым с необлученного образца в высокоимпульсной части, характеризующей аннигиляцию позитронов с электронами ионного остова. Эти зависимости показаны для сплавов после облучения и после отжига при 398 и 423 К.

Из сравнения графиков видно, что после облучения при 270 К для сплавов Fe-Ni-P и Fe-Ni-Ti в отличие от Fe-Ni наблюдается резкий провал, свидетельствующий о наличии в ближайшем окружении вакансионно – подобных дефектов, где и локализируются позитроны чужеродных атомов. В данном случае такими атомами служат атомы фосфора или титана. Кроме того, величины S – параметра, полученные на всех трех сплавах после облучения, превышают величину S_v – параметр насыщения для одиночных вакансий. Это свидетельствует о том, что аннигиляция позитронов происходит в вакансионных комплексах, которые могут обеспечить большее, чем S_v значение S – параметра. После отжига при 398 К в сплаве Fe-Ni-Ti различия со сплавом Fe-Ni пропадают (провал отсутствует), а для сплава Fe-Ni-P становятся существенно меньше. После отжига при 423 К все три сплава дают одинаковые спектры, что свидетельствует о том, что центры захвата позитронов имеют одинаковое окружение.

Таким образом, к концу облучения при 270 К во всех трех сплавах уже образовались вакансионные кластеры. При этом в легированных сплавах эти кластеры содержат в своем окружении атомы легирующей примеси, фосфора или титана. Поскольку при электронном облучении генерируются одиночные дефекты, нет другого объяснения этого, кроме миграции вакансий в процессе облучения при 270 К.

Обратимся к дифференцированным кривым после облучения при 80 К. Ниже 270 К присутствует только один общий для всех сплавов пик при 220 К, который может отвечать миграции вакансий. В этом случае по положению пика можно оценить энергию миграции вакансий, которая составляет около 0,6 эВ. Эта величина заметно отличается от 1,15 эВ для близкого к нашему случаю сплава Fe-16%Cr-20%Ni из работы [1]. В то же время в работе [2] приводятся данные по аннигиляции позитронов в облученных электронами сплавах $Fe_{59}Ni_{25}Cr_1$, свидетельствующие о миграции вакансий, по крайней мере, уже при 275 К.

Таким образом, миграция вакансий при 220 К приводит в сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-P к образованию вакансионных кластеров, причем в сплаве Fe-Ni-P эти кластеры образуются на атомах фосфора. В сплаве Fe-Ni-Ti процесс образования кластеров, как это видно из рис.2, проходит в два этапа, при 220 и 270 К. Возможно, пик при 220 К соответствует лишь захвату вакансий на атомах титана, а пик при 270 К – их отрыву и образованию кластеров.

Пики, расположенные на температурной шкале выше 300 К, очевидно, соответствуют различным этапам эволюции вакансионных кластеров. Возможно, пик при 320 К, присутствующий на дифференцированных кривых для всех сплавов, соответствует распаду простейших кластеров типа тривакансии с последующим укрупнением оставшихся кластеров. Судя по результатам, полученным по аннигиляции позитронов (см. рис.3), вакансионные кластеры, содержащие атомы титана, распадаются ниже 389 К по температуре. Кластеры, содержащие атомы фосфора, практически распадаются до 423 К с образованием более крупных вакансионных комплексов. Следовательно, пик около 400 К (см. рис.1) связан именно с этим процессом и соответственно этому он существенно выше именно для сплава, содержащего фосфор.

ВЫВОДЫ

1. Миграция радиационных дефектов приводит к ускорению процессов упорядочения и распада твердого раствора. Исследование этих процессов с помощью измерения электросопротивления позволяет проследить за поведением точечных дефектов (за этапами эволюции точечных дефектов).
2. Миграция моновакансий начинается уже при 220 К. Энергия миграции около 0,6 эВ.
3. В процессе миграции вакансий образуются вакансионные кластеры. Атомы фосфора и титана служат центрами для зарождения этих кластеров, причем вакансионные кластеры на атомах фосфора термически более устойчивы.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 467-97) и Программы поддержки ведущих научных школ (проект № 00-15-96581).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Dimitrov and O. Dimitrov Composition dependence of defect properties in electron – irradiated Fe-Cr-Ni solid solutions // *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol.14 (1984), p.793 – 811.

2. D. Huguenin, P. Moser and F. Vanoni Vacancy clustering in electron – irradiated FeNiCr austenitic alloys // *J. Nucl. Mater.*, vol. **169** (1989), p.73-78.
3. S. Mantl, B.D. Sharma, G Antesberger Positron annihilation studies on electron- and α -particle – irradiated 75Ni13Cr12Fe alloys // *Phil. Mag. A.* 1979, vol 39, No. 4, p. 389-397.
4. A. Chamberod, J. Laugier and J.M. Penisson Electron irradiation effects on iron – nickel invar alloys // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.10 ,1979, p.139-144.
5. Арбузов В.Л., Данилов С.Е., Дружков А.П., Павлов В.А. // *ФММ*, т.89, №4, 2000, с. 56-63.
- 6.

7.