

# РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

## ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

УДК 539.12.04:621.78: 669.15.24

### СТРУКТУРНО – ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В Fe-Ni-ИНВАРЕ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

*С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков, В.А. Казанцев, А.Э. Давлетшин,  
Д.А. Перминов, В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, А.В. Литвинов*  
*Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;*  
*E-mail: danilov@imp.uran.ru*

Методами остаточного электросопротивления, дилатометрии, аннигиляции позитронов и мессбауэровской спектроскопии проведено комплексное исследование структурно-фазовых превращений в Fe-Ni-инваре под действием облучения электронами при 573 К. Обнаружен сильный рост коэффициента термического расширения  $((1...6) \cdot 10^{-6} \text{ T}^{-1})$ , соответствующий расслоению твердого раствора на низконикелевую и высоконикелевую составляющие. Показано, что при таком облучении происходит накопление двумерных вакансионных дефектов типа вакансионных петель. Отжиг облученного сплава при 723 К приводит к исчезновению вакансионных дефектов, но расслоение твердого раствора (и КТР) практически не меняется.

#### 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...50 %. Вопросы стабильности этих сплавов при различных воздействиях и условия деградации инварности являются важными с практической и научной точек зрения, поскольку эти процессы до конца не ясны. Одной из причин обычно называют структурно-фазовые превращения, поскольку при комнатных температурах эти сплавы являются метастабильными.

Фазовая диаграмма согласно различным источникам неоднозначна в области низких температур [1, 2, 3]. Однако рентгеновскими, электронно-микроскопическими, нейтронографическими и мессбауэровскими методами было показано, что ниже 650 К существуют фазы FeNi и Fe<sub>3</sub>Ni.

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 Fe<sub>3</sub>Ni [2, 4, 5]. Было показано [6], что изохронный отжиг со средней скоростью около 1 К/мин не приводит к заметным фазовым изменениям. 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. При расслоении образуются

наноразмерные области с различным фазовым составом, границы между которыми, в свою очередь, могут также служить стоками для точечных дефектов.

При расслоении под электронным облучением нами было получено, что в сплаве N36 наблюдается сильный рост электросопротивления, который может быть использован в качестве индикатора происходящего расслоения [6]. При этом наиболее существенно радиационно-стимулированное расслоение твердого раствора происходит в интервале 450...600 К. При более высоких температурах этот процесс ослабляется в результате термической гомогенизации, а при более низких – вследствие накопления вакансионных кластеров, усиливающих рекристаллизацию.

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 из-за резкого уменьшения миграции дефектов и их средней концентрации. Это открывает возможности для создания материалов, приобретающих радиационную стойкость под действием облучения.

С другой стороны, радиационно-индуцированная потеря инварности может послужить способом модификации материалов для придания им новых свойств: квазибиметаллы, регулирование КТР в готовом изделии и т.п.

К сожалению, нет полной ясности в том, как именно сочетаются между собой расслоение на вы-

соконикелевую и низконикелевую составляющие и упорядочение в этих фазах.

Цель настоящей работы – выявить механизм влияния процессов, происходящих при облучении, на изменения коэффициента термического расширения (КТР) и структурные превращения в инварах.

## МЕТОДИКА

Исследования были проведены на сплаве Fe-34,7 ат.%Ni, содержащем около 0,01 ат.% углерода, закаленном от 1323 К. Облучение образцов, предназначенных для исследования процессов, идущих при облучении и последующем отжиге при помощи различных методов исследования, было проведено 5 МэВ электронами при одной и той же температуре, 573 К. Образцы отжигали в высоком вакууме при 723 К и быстро охлаждали со средней скоростью 100 К/с. Для определения характера превращений под облучением было проведено исследование методами электросопротивления, мессбауэровской спектроскопии, аннигиляции позитронов и линейной дилатометрии.

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

Измерения угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) выполнялись на спектрометре с длиннощелевой геометрией при комнатной температуре. Использовался S-параметр формы спектра УКАИ [7], чувствительный к наличию вакансий или вакансионно-подобных дефектов. Вычислялся также R-параметр, чувствительный к типу вакансионно-подобных дефектов.

Мессбауэровская спектроскопия дает возможность по среднему магнитному полю на ядре  $^{57}\text{Fe}$  оценивать концентрацию никеля в твердом растворе, а также оценивать образование высоконикелевой и низконикелевой составляющих при расслоении твердого раствора. Среднее магнитное поле определяли путем расчета методом Виндоу функции плотности распределения полей.

Измерения коэффициента термического расширения проводились на дилатометре DL-1500 RHP фирмы ULVAC SINKU-RIKO (JAPAN) в динамическом режиме с постоянной скоростью нагрева 2 град/мин и 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 на интервале 300...360 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно нашим данным [6] эффект радиационно-индуцированного расслоения наиболее интенсивен в районе 450...600 К, а также на фазовой диаграмме присутствуют фазы FeNi и Fe<sub>3</sub>Ni. Исходя из этого была выбрана температура 573 К для облучения всех образцов, предназначенных для разных типов исследований.

На рис. 1 изображена дозовая зависимость относительного прироста электросопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  при электронном облучении до дозы  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>.

Величина  $\rho_0$  соответствует значению удельного остаточного электросопротивления перед облучением образца, закаленного от 1323 К, т.е. находящегося в полностью гомогенизированном состоянии. Из рассмотрения зависимостей видно, что при облучении происходит рост сопротивления, и этот рост имеет тенденцию к насыщению.

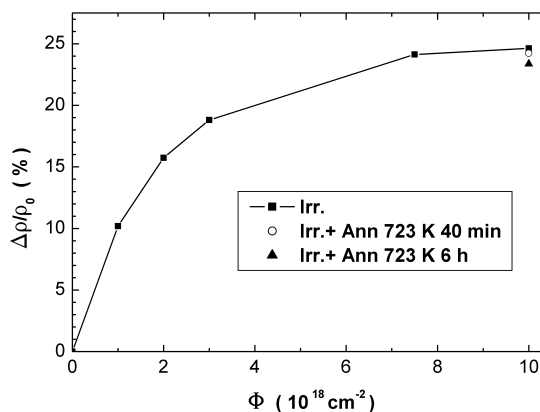


Рис. 1. Зависимость прироста остаточного электросопротивления от дозы облучения электронами при 573 К. Показаны также результаты отжига при 723 К

Наблюдающиеся величины прироста электросопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  доходят до 25%, что при типичных значениях удельного электросопротивления таких сплавов на уровне 80 мкОм.см, составит около 20 мкОм.см. Процессы структурно-фазовых изменений благодаря радиационно-индуцированной диффузии при миграции генерированных облучением вакансий являются практически единственной реальной причиной наблюдаемого роста сопротивления. Это дает возможность наблюдать за процессом радиационно-стимулированного расслоения твердого раствора и оценивать его степень по электросопротивлению. Из нашей работы [8] известно, что при температуре облучения 573 К не происходит образования трехмерных вакансионных кластеров в результате взаимодействия вакансий. Могут образовываться только двумерные вакансионные дефекты типа дислокационных петель. Они не могут давать сколь-нибудь существенного вклада в остаточное

электросопротивление. Кроме того, на рисунке показаны точки, соответствующие отжигу при 723 К после облучения. По нашим данным [8] при этой температуре происходит отжиг вакансионных петель.

Видно, что практически никаких заметных изменений электросопротивления не произошло, т.е. обратный процесс термической гомогенизации расслоенного при облучении твердого раствора еще не идет, чего и следовало ожидать в силу незначительного вклада в электросопротивление от вакансионных петель.

На рис. 2 изображена зависимость S-параметра угловой корреляции аннигиляционного излучения при облучении и последующем отжиге так же приготовленного сплава, как и при измерениях остаточного электросопротивления. Так же, как и в случае электросопротивления, при облучении наблюдаются существенные изменения S-параметра, величина которого к концу облучения, однако, не превышает максимально возможного значения насыщения [8] для случая, когда центрами аннигиляции позитронов являются только дислокации. В нижней части графика показана зависимость R-параметра от дозы облучения, которая подтверждает, что центрами аннигиляции позитронов в облученном сплаве являются именно двумерные вакансионные скопления. При отжиге в отличие от электросопротивления наблюдается приближение S-параметра и R-параметра к исходным значениям, подтверждающим представления об отжиге двумерных вакансионных дислокационных петель.

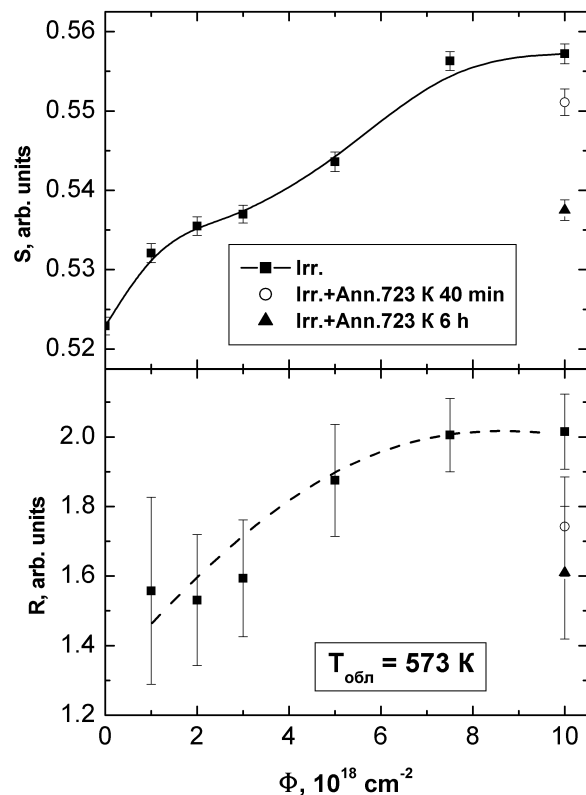


Рис. 2. Зависимость аннигиляционных параметров от дозы облучения и от последующих отжигов

Таким образом, видно, что изменения, наблюдающиеся при облучении, имеют двойную природу. С одной стороны, происходит структурная перестройка, приводящая к большому росту электросопротивления и потере инвариантности, остающаяся практически неизменной после отжига при 723 К, а с другой стороны, при облучении происходит накопление дислокационных петель и их отжиг.

На рис. 3 изображены результаты измерения линейного коэффициента термического расширения (КТР) при облучении исследуемого сплава, находящегося в том же состоянии, при той же температуре, что и в предыдущих двух случаях, до дозы  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Так же, как и в случае остаточного электросопротивления, видны сильные изменения КТР, указывающие на практически полную потерю инвариантного эффекта. Наблюдаемое небольшое изменение КТР при отжиге, вероятно, связано с частичным восстановлением инвариантных свойств.

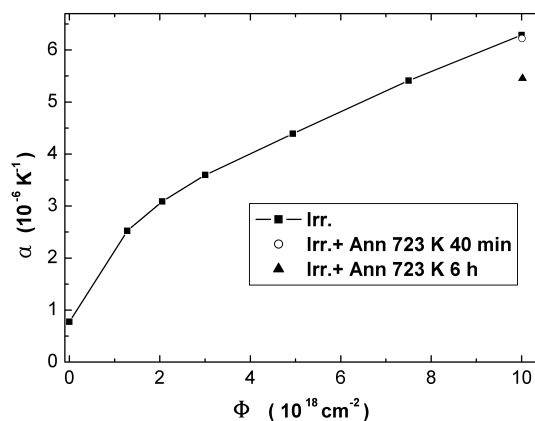


Рис. 3. Зависимость величины КТР от дозы электронного облучения и от последующего отжига при 723 К

Необходимо отметить, что все изменения происходят наиболее быстро в начале облучения. С другой стороны, отжиг вакансионных петель мало повлиял на КТР и электросопротивление, что подтверждает структурную природу инвариантности, а также то, что достигнутое при облучении при 573 К расслоение является достаточно устойчивым и при температуре 723 К, чтобы за 6 ч отжига заметных изменений состояния не наблюдалось.

Метод мессбауэровской спектроскопии позволяет определять детали взаимного расположения атомов компонентов сплава и отслеживать изменения в их расположении в процессе облучения и отжига. В ГЦКжелезоникелевых сплавах составов 30...50 ат.% никеля с увеличением содержания никеля в рассчитанных по мессбауэровским спектрам распределения поля на ядре наблюдается рост парциальных вкладов от составляющих с большими полями в результате вкладов от составляющих с малыми полями. Рост эффективного поля в спектрах связан преимущественно с ростом количества соседств никеля около железа в первой координационной сфере [9-11].

Спектр исследуемого сплава после закалки представляет собой секстет с сильно уширенными лини-

ями. Расчет функции плотности распределения внутренних эффективных полей  $P(H)$  отражает наличие широкого распределения полей, в котором можно условно выделить большие, средние и малые поля. Малые поля связаны с антиферромагнитноупорядо-

ченными областями ГЦК-фазы, обогащенными железом. В процессе облучения исследуемого сплава электронами при 573 К начиная от  $\Phi = 1018$  эл·см<sup>-2</sup> наблюдаются изменения в спектре, как это изображено на рис. 4.

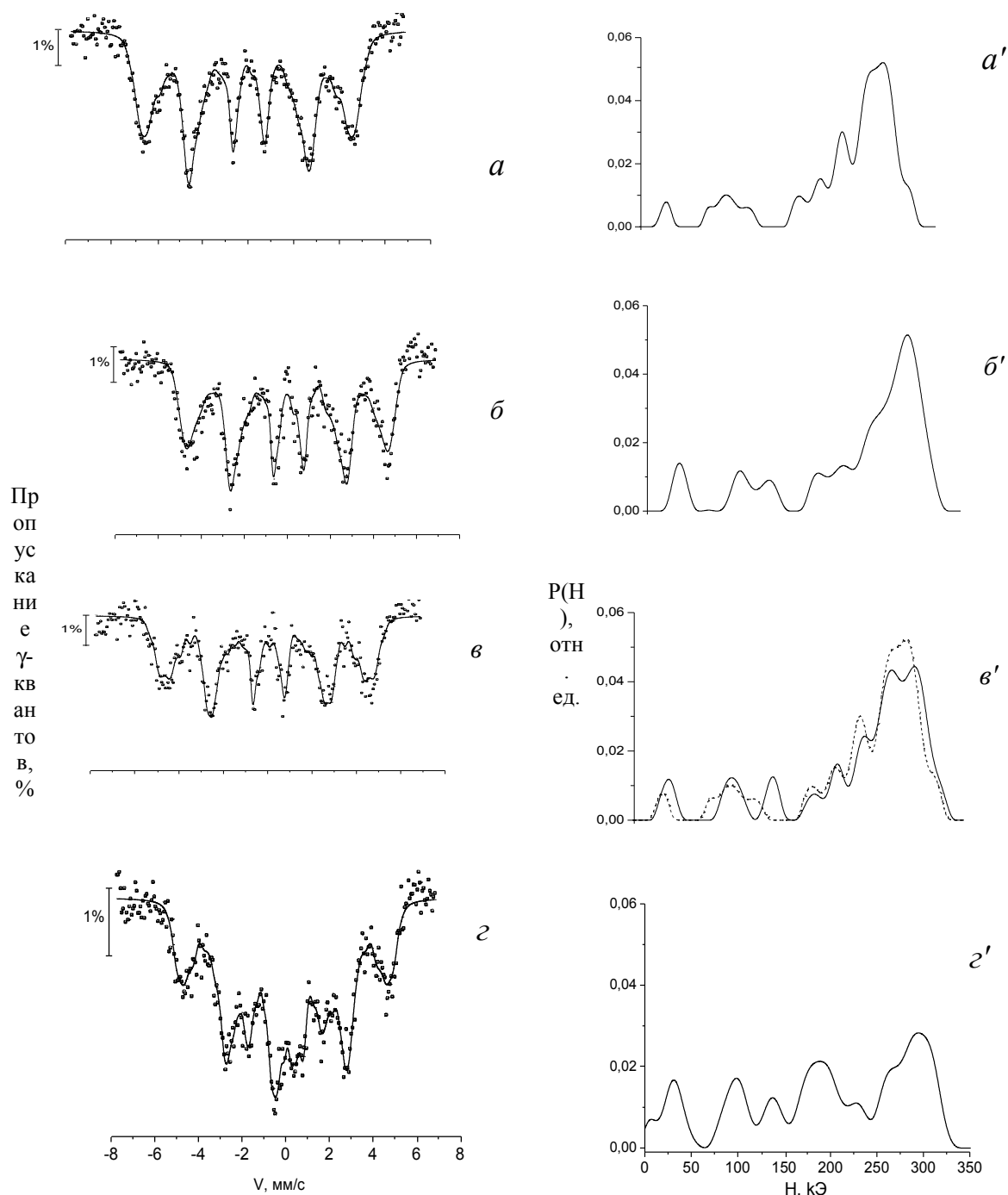


Рис. 4. Мёсбауэровские спектры (а-г) и соответствующие им функции распределения  $P(H)$  (а'-г') образца сплава N35, закаленного при 1100 °С в воду (а, а'); после облучения электронами при 573 К, флюенс  $10^{19}$  эл·см<sup>-2</sup> (б, б'); отжиг при 723 К, 40 мин (в, в'); отжиг при 723 К, 6 ч (г, г')

Эти изменения не сводятся к однонаправленному, регулярному изменению поля, т.е. росту парциальных вкладов от больших полей, что соответство-

вало бы формированию гомогенного ближнего порядка или, напротив, снижению парциальных вкладов больших полей, что соответствовало бы рассло-

ению. В спектрах и кривых распределения плотности вероятности внутреннего эффективного поля  $P(H)$  наблюдаются оба процесса, т.е. как ближнее упорядочение, так и расслоение, аналогично тому, как это рассматривалось в [4]. При наборе дозы происходит увеличение парциального вклада компоненты с большим полем  $H = 290$  кЭ и малыми полями ( $H = 34, 80 \dots 120$  кЭ) в результате компоненты с полями, близкими к среднему  $\langle H \rangle = 240$  кЭ. При этом вплоть до флюенса  $\Phi = 5 \cdot 10^{18}$  не происходит сколько-нибудь существенного изменения средневзвешенного поля, рассчитанного с использованием  $P(H)$ , а именно:

$$\langle H \rangle = \frac{\int_0^{H_{\max}} H \cdot P(H) dH}{\int_0^{H_{\max}} P(H) dH}$$

Можно условно провести разделение спектра  $P(H)$  на две части. В качестве полевой границы между высоконикелевой и низконикелевой составляющими спектра был выбран центр тяжести  $P(H)$  исходного, закаленного состояния, усредненного по всему интервалу, т.е.  $\langle H \rangle = 240$  кЭ.

В процессе облучения величина средневзвешенной величины низконикелевой составляющей, полученной аналогично вышеописанным усреднением, на интервале  $0 \dots 240$  кЭ уменьшается от 180 ( $\Phi = 0$ ), до 123 кЭ ( $\Phi = 10^{19}$ ).

Изменение низконикелевой составляющей в процессе облучения изображено на рис. 5. В интегральном спектре  $P(H)$  появляется компонента (парциальный вклад  $\approx 20\%$ ) в интервале полей  $180 \dots 190$  кЭ, т.е. с полем, соответствующим составу сплава, содержащего 32% Ni. С учетом крутой зависимости  $\langle H \rangle$  от содержания никеля в области составов 29...35 ат.% снижение низконикелевой составляющей при наборе дозы  $10^{19}$  отвечает уменьшению содержания никеля на 1...1,5 %.

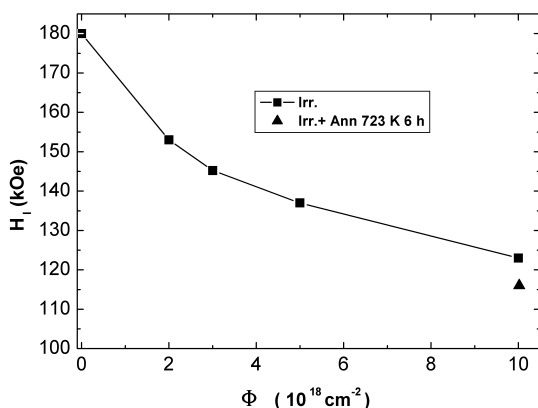


Рис. 5. Изменение средневзвешенной величины низконикелевой составляющей ( $0 \dots 240$  кЭ) в процессе облучения и последующего отжига при 723 К

Величина высоконикелевой составляющей, полученной аналогично как средневзвешенное поле на интервале  $240 \text{ кЭ} \dots H_{\max}$ , изменяется мало: от 284 ( $\Phi = 0$ ) до 290 кЭ ( $\Phi = 10^{19}$ ). Незначительный рост поля от 284 до 290 кЭ в высоконикелевой состав-

ляющей отвечает росту содержания никеля также примерно в пределах 1...1,5 % Ni.

При этом среднее поле для всего распределения к концу набора дозы ( $\Phi = 10^{19}$ ) уменьшается до 216 кЭ, т.е. начинается активное уменьшение среднего поля спектра.

Отжиг облученного образца в течение 40 мин и особенно 6 ч существенно изменяет спектр и  $P(H)$ , (см. рис. 4) Он приводит к еще более значительному уменьшению низконикелевой составляющей до 116 кЭ (см. рис. 5). Кроме того, отжиг рафинирует линию с большим полем и увеличивает его до 301 кЭ. Рост поля и сужение линии этой компоненты может означать процесс ближнего упорядочения с увеличением количества соседств железа и никеля, предвещающий формирование сверхструктуры FeNi. Основная компонента в распределении  $P(H)$ , таким образом, распадается на почти равновеликие части с полями 180 и 290 кЭ. Появляется также парамагнитная компонента с полем  $H \approx 0$ , что дополнительно свидетельствует в пользу расслоения.

Видно, что наблюдается корреляция между приростом остаточного электросопротивления, ростом КТР, снижением низконикелевой составляющей поля на ядре, появлением и стабилизацией составляющих при 180 и 290 кЭ среднего поля на ядре. Это указывает на интенсивный процесс расслоения при облучении. При этом образуются фазы с концентрацией никеля на уровне 32 и 37...38%.

Таким образом, наблюдается противоречие, состоящее в том, что при отжиге сплава расслоение согласно полученным мессбауэровским данным по остаточному электросопротивлению и КТР возможно, только несколько увеличивается, в то время как соответственно имеющимся в литературе данным по диаграмме состояния должна происходить гомогенизация того или иного свойства с образованием твердого раствора железо-никель.

## ВЫВОДЫ

1. При облучении инвара электронами при 573 К наблюдается рост остаточного электросопротивления на 25 % и повышение величины КТР от 1 до  $6 \cdot 10^{-6}$  Т-1. Наиболее сильный рост этих параметров происходит в районе доз  $(2 \dots 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

2. Наблюдается расслоение твердого раствора с образованием низконикелевой составляющей с концентрацией никеля около 32% в количестве около 20% и высоконикелевой составляющей с концентрацией никеля около 37...38%. Кроме этого на начальных этапах облучения происходит частичное упорядочение.

3. При облучении также идет накопление двумерных вакансионных дефектов типа вакансионных колец. Отжиг при 723 К в течение 6 ч позволяет отжечь эти дефекты при одновременном сохранении практически в неизменном виде состояния расслоения твердого раствора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 04-02-16053 и № 04-02-96089-Урал) и Про-

граммы поддержки ведущих научных школ (2006-РИ-112/001 )

#### 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 Alloys // *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, А.З. 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 НЗ6 в зависимости от дозы и температуры электронного облучения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (88). 2005, №5, с. 22 – 25.
7. А.П. Дружков, С.М. Клоцман, В.Г. Пушин и др. Исследование отжига дефектов в пластически деформированном никеле методом аннигиляции позитронов // *ФММ*. 1987, № 64, с. 525 – 532.
8. V.L. Arbuzov, A.P. Druzhkov, S.E. Danilov. Effect of phosphorous on defects accumulation and annealing in electron-irradiated Fe-Ni austenitic alloys // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 295, p. 273 – 280.
9. A. Heilmann, W. Zinn. Eine Methode zur Bestimmung der Nanordnung in Nickel – Eisen Legierungen mit Hilfe des Mössbauer Effects // *Z. Metallk.* 1967, v. 58, N 2, p. 113 – 120.
10. А.З. Меньшиков, Е.Е. Юрчиков. Эффект Мёссбауэра в ГЦК железоникелевых сплавах // *ЖЭТФ*. 1972, т. 63, С1, с. 190 – 194.
11. S. Tomiyashi, H. Yamamoto, H. Watanabe. Temperature dependent distribution of internal magnetic fields at 57Fe nuclei in iron-nickel alloys // *J. Phys. Soc. Jap.* 1971, v. 30, N 6, p. 1905 – 1909.

#### СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ЗМІНИ В Fe-Ni-ИНВАРІ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕЛЕКТРОННОМУ ОПРОМІНЕННІ

*С.Є. Данілов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков, В.А. Казанцев, А.Е. Давлетшин,  
Д.О. Пермінов, В.В. Сагарадзе, В.О. Шабашов, О.В. Літвінов*

Методами залишкового електроопору, ділатометрії, анігіляції позитронів та мессбауеровської спектроскопії проведено комплексне дослідження структурно-фазових перетворень в Fe-Ni-інварі під впливом опромінення електронами при 573 К. Виявлено сильне зростання коефіцієнту термічного розширення (від 1 до  $6 \cdot 10^{-6}$  Т<sup>-1</sup>), відповідний розшаруванню твердого розчину на низько нікелєву та високонікелєву складові. Показано, що при такому опроміненні відбувається накопичення двомірних вакансійних дефектів типу вакансійних петель. Відпал опроміненого сплаву при 723 К приводить до зникнення вакансійних дефектів, але розшарування твердого розчину (і КТР) практично не змінюється.

#### STRUCTURAL CHANGES IN Fe-Ni INVAR UNDER HIGH-TEMPERATURE ELECTRON IRRADIATION

*S.E. Danilov, V.L. Arbuzov, A.P. Druzhkov, V.A. Kazantsev, A.E. Davletshin,  
D.A. Perminov, V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov, A.V. Litvinov*

The methods of residual resistance, dilatometry, positron annihilation and Mössbauer spectroscopy were used in a comprehensive study of structural and phase transformations in the Fe-Ni invar exposed to electrons at 573 K. It was found that the thermal expansion coefficient considerably increased (1 to  $6 \cdot 10^{-6}$  T<sup>-1</sup>) and this growth corresponded to the decomposition of the solid solution into low- and high-nickel components. It was shown that the electron irradiation leads to accumulation of two-dimensional vacancy defects like vacancy loops. When the irradiated alloy was annealed at 723 K, vacancy defects vanished, but the solid solution decomposition changed insignificantly. The TEC remained almost unchanged either.