

IV. Радиационно-ускоренные и радиационно- стимулированные явления

Особенности структурно-фазовых превращений в материалах при облучении

С. Н. Вотинов, В. П. Колотушкин
ФГУП ВНИИНМ им. акад. А. А. Бочвара, Москва, Россия (kami@bochvar.ru)

В докладе на примере сплавов никель-хром, нержавеющей стали аустенитного и феррито-мартенситного классов и ванадиевых сплавов показано, что эффекты реакторного (нейтронного) облучения – упрочнение, охрупчивание, распухание – напрямую связаны с процессами распада неравновесного твердого раствора, каковым являются все промышленные стали и сплавы, т.е. с метастабильностью структурно-фазового состояния.

Показано, что именно неравновесный, метастабильный характер исходной структуры определяет степень изменения свойств материала. Это положение хорошо иллюстрируется результатами исследования сплавов никеля с хромом различного состава. После закалки и старения мы обнаруживаем в структуре сплавов с разным содержанием хрома:

- а) квазипериодичность в расположении доменов при дальнейшем упорядочении сплавов с ~33 мас.% Cr;
- б) переходную стадию от квазипериодичности к модулированной структуре в сплаве с содержанием хрома ~39 мас.% Cr;
- в) модулированную структуру (твидовый контраст) в сплавах с 39-41 мас.% Cr;
- г) прерывистость распада в сплавах с содержанием >41 мас.% Cr.

Перечисленные структурно-фазовые особенности, обусловленные разным содержанием хрома в сплавах никеля, приводят в процессе нейтронного облучения при температуре ≥ 350 °С к различному развитию структуры радиационных дефектов. В сплавах с неравновесной метастабильной модулированной структурой (твидовый контраст, БУ) развивается «стабильная» радиационная структура, т.е. структура, в которой образуются ловушки точечных дефектов. В результате подвижность точечных дефектов уменьшается и повышается степень их рекомбинации, что обеспечивает высокий уровень механических свойств и отсутствие пор.

Одним из важнейших факторов, контролирующих последствия радиационного повреждения в сталях и сплавах, в частности, временной интервал инкубационного периода при радиационном распухании, является стабильность (или лучше сказать нестабильность) структурно-фазового состояния при нейтронном облучении. Процессы выделения метастабильных фаз, ближнего упорядочения, расслоения твердого раствора

мы можем организовать как с помощью легирования, в том числе примесными элементами-модификаторами (типа В), так и термообработками.

Сделан вывод, что использование материала в температурных областях, когда в материале происходят структурно-фазовые превращения типа ближнего упорядочения, расслоения, образования зон Гинье-Престона и т.п., наличие пор не наблюдается. В температурной области, когда образуется с течением времени в конце концов стабильная структура, мы наблюдаем пористость и деградацию свойств.

Дозовая и температурная зависимость радиационно-стимулированного расслоения инварных сплавов Fe-36,5%Ni и Fe-36,5%Ni-0.1%P

С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов, В. А. Павлов
Институт Физики Металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия (danilov@imp.uran.ru)

Сплавы системы Fe-Ni являются основой большого класса сталей и сплавов широко используемых в промышленности и в ядерной энергетике. При термических обработках в них могут происходить структурно-фазовые превращения (СФП): расслоение, упорядочение и др. Облучение ускоряет эти процессы и позволяет добиться состояний, недостижимых при термических обработках. Изучение процессов генерации, миграции и отжига точечных дефектов помогает выяснять закономерности СФП, которые зависят также и от легирования фосфором (подавляющим радиационное набухание). Остаточное электросопротивление является удобной мерой СФП и позволяет выявлять детали и особенности этих процессов.

Для исследований использовался сплав Fe-36.5%Ni (НЗ6), закаленный от 1373 К. Сплав Fe-36.5%Ni-0.1%P (НЗ6Р) получали легированием сплава НЗ6 фосфором из газовой фазы. Облучения электронами с энергией 5 МэВ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на линейном ускорителе, а также изохронные отжики проводили в атмосфере чистого гелия.

При облучении сплавов в диапазоне 270-573 К наблюдается расслоение твердого раствора с максимумом в районе 420 К. Такая температурная зависимость объясняется тем, что при низких температурах расслоение слабее из-за рекомбинации на вакансионных кластерах, образующихся при облучении, а при высоких температурах (573 К) ослабление связано с уменьшением степени равновесного расслоения. В сплаве НЗ6Р, при облучении, атомы фосфора взаимодействуют с вакансиями и стимулируют образование вакансионных кластеров, что приводит к большему, чем в сплаве НЗ6 накоплению этих комплексов.

При изохронном отжиге облученных сплавов расслоение продолжается в районе 400-500 К, что обусловлено диссоциацией вакансионных кластеров и появлением свободно мигрирующих вакансий. Исследование дозовой зависимости показывает, что это дополнительное расслоение уменьшается с увеличением дозы облучения. Расслоение

зависит от концентрации мигрирующих вакансий, и от диффузионной длины их миграции. Проведен анализ влияния фосфора на механизмы СФП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-02-16053 и проект № 04-02-96089).

Метастабильность структуры и радиационная стойкость никель-хромовых сплавов

В. П. Колотушкин, С. Н. Вотинов

ФГУП ВНИИНМ им. акад. А.А. Бочвара, г. Москва, Россия (kami@bochvar.ru)

Сопоставление результатов исследования электросопротивления (рис. 1) и структуры (рис. 2) сплавов с разным содержанием Cr после выдержек при температурах ≤ 450 °C показало, что в процессе отпуска в сплавах состава, соответствующего фазе Ni_2Cr , происходило гомогенное образование упорядоченной фазы (рис. 2, а), сопровождающееся значительным снижением электросопротивления.

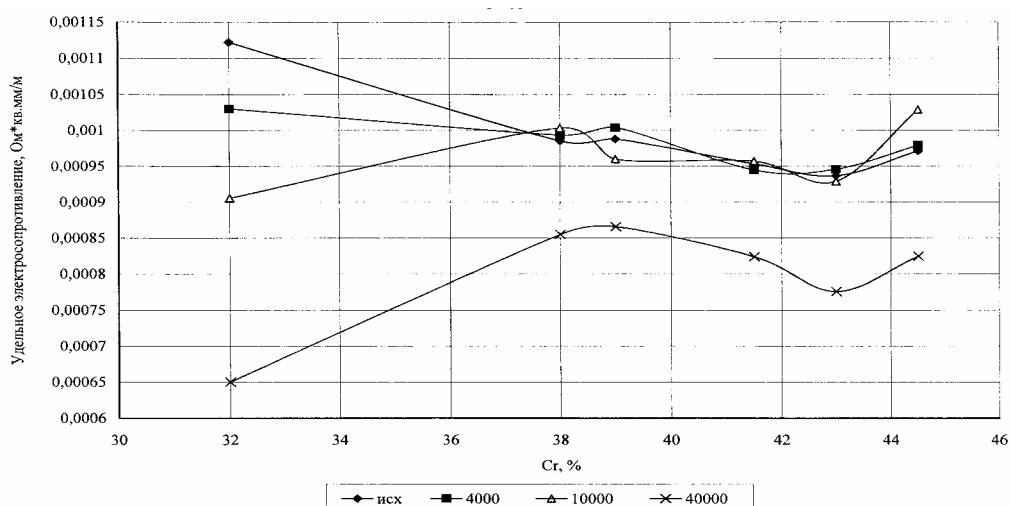


Рис. 1. Влияние содержания хрома на удельное сопротивление сплавов Ni-Cr после старения при температуре 450 °C

По мере удаления состава от стехиометрического интенсивность выделения частиц Ni_2Cr уменьшалась.

В сплавах с 39-41 мас.% Cr развивалась (рис. 2, б) структура ближнего порядка (БП). Снижение электросопротивления таких сплавов происходило лишь после длительного старения. Увеличение содержания Cr более 41 % привело к образованию прерывистого распада (ПР) (рис. 2, в) с выпадением пластин α - фазы, т.е. расслоению твердого раствора. В объеме между пластинами α - фазы формировались домены Ni_2Cr .

Таким образом, в сплавах никеля с 32-39 % Cr образование фазы дальнего порядка (ДП) Ni_2Cr происходило гомогенно, а при содержаниях 41-47 % Cr твердый раствор вначале расслаивался с образованием пластин α - фазы, затем выпадала упорядоченная

фаза. Формирование пластин начиналось от границ зерен. Сплав с ~41 мас.% Cr показал наибольшую стабильность структуры в процессе отпуска при 350-450 °C.

О тенденции сплавов к упорядочению или расслоению можно судить по знаку энергии упорядочения, которую необходимо учитывать по абсолютной величине. При отклонении содержания хрома в сплавах Ni-Cr от составов, соответствующих $E_{ord} = 0$, сплавы приобретают тенденцию к стабилизации структуры, т.е. упорядочению или расслоению.

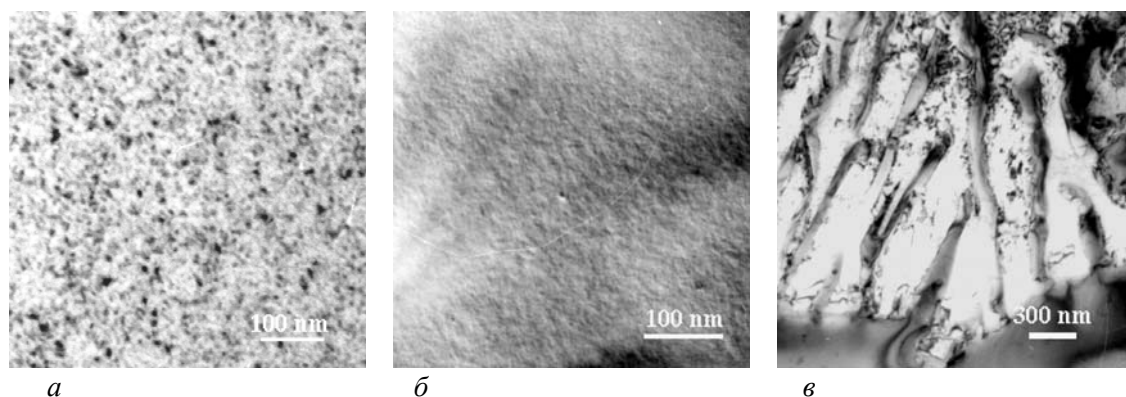


Рис. 2. Структура сплавов системы Ni-Cr-Mo после старения 40 тыс. ч при 450 °C: а) ~32,0; б) ~41,0; в) ~44,0 мас. % Cr, соответственно

Изучение распада твердого раствора сплавов Ni-Cr при температурах 300 и 450 °C с помощью рентгеноструктурного анализа позволяет предположить, что плотность сплавов увеличивается при увеличении степени БП и уменьшается при уменьшении. Степень увеличения плотности материала увеличивается по мере удаления от состава с ~41 % Cr. Поскольку в сплавах с 39-41 % Cr при температуре 450 °C развивалась структура БП без признаков фазового распада, можно полагать, что в этих сплавах E_{ord} близка к нулю. В условиях открытой системы, например, под нейтронным облучением, степень ближнего порядка в его структуре может непрерывно меняться. Это обусловлено тем, что выделяющиеся фазы изменяют состав окружающей матрицы. При этом должны меняться степень БП и E_{ord} новой матрицы. С изменением степени ближнего порядка соответственно изменяются и физические характеристики.

Итак, под действием температуры и нейтронного облучения степень ближнего порядка и плотность сплава будут в разных участках матрицы непрерывно увеличиваться и уменьшаться. Можно ожидать, что такие изменения, создавая непрерывно возобновляемые стоки и ловушки вакансий и межузельных атомов, усилят степень их рекомбинации, что будет способствовать стабилизации свойств облучаемого сплава.

Резюмируя приведенные рассуждения, можно предложить концепцию поведения метастабильных сплавов при нейтронном реакторном облучении:

Устойчивые к нейтронному облучению сплавы имеют метастабильную структуру с энергией упорядочения, близкой к нулю. Эти сплавы имеют примерно одинаковую

склонность к расслоению или упорядочению, а при отклонении от составов с $E_{ord}=0$, получают склонность к упорядочению или расслоению. При нейтронном облучении в структуре сплава с $E_{ord} \sim 0$ возникает динамическое равновесие. Непрерывно возобновляемые стоки и ловушки вакансий и межузельных атомов усиливают степень их рекомбинации, что способствует стабилизации свойств сплавов под облучением.

Влияние примесных элементов на радиационно-стимулированную диффузию в слабо легированных сталях

К. В. Митюрёв, Е. А. Смирнов

Московский инженерно-физический институт (smirnov@phm.mephi.ru)

В развитии представлений о кинетике радиационно-стимулированной диффузии (РСД) в сплавах в докладе анализируются экспериментальные данные и методы прогнозирования РСД в железе и его сплавах с учетом влияния примесей и легирующих элементов. Для оценки характеристик РСД в α -Fe в работе использован метод, предложенный ранее [1]. Рассчитанная с помощью этого метода температурная зависимость $D_{РСД}$ в α -Fe имеет вид:

$$D_{РСД} = (7,37^{+1,84}_{-0,67}) \cdot 10^{-13} \exp\left[-\frac{1,19 \pm 0,02 \text{ эВ}}{k \cdot T}\right], \text{ см}^2/\text{с}$$

Оцененное значение энергии миграции вакансии составляет $E_v^m = 0,55 \div 1,3$ эВ.

В рамках модели разбавленных растворов рассматриваются приближенные решения систем кинетических уравнений для РСД с учетом реакций образования и распадов неподвижных и мигрирующих комплексов вакансии – примесный атом. Полученные выражения анализируются для коэффициента ускорения РСД в присутствии ускоряющей примеси [2]. С использованием экспериментальных данных по влиянию Мо и Сг на термически - активируемую самодиффузию в α -Fe [3] оценены значения энергии связи E^b пар вакансии – примесь, равные: $-(0,76 \pm 0,13)$ и $-(0,72 \pm 0,58)$ для Сг и Мо соответственно. Для различных концентраций примесей Сг и Мо получены численные оценки ускорения РСД и температурные зависимости коэффициентов РСД с учетом влияния примесей.

Литература.

1. Е. А. Smirnov, А. А. Shmakov. Defect and Diffusion Forum, 2001, v.194-199, p.1451.
2. Е. А. Смирнов, А. А. Шмаков. Тез. V Межд. Уральского Семинара “Радиационная физика металлов и сплавов”, Снежинск, 2003, с. 63.
3. В. Million, Диффузия в сплавах железа. Брно, Ин-т Металлургии, 1981.

Two types of decomposition under electron irradiation at 420 K in Fe-16Cr alloys

A. L. Nikolaev

Institute of Metal Physics, Ekaterinburg GSP-170, 620219 Russia (nikolaev@imp.uran.ru)

Concentration dependencies of ideal and residual resistivities were revealed in Fe-Cr system. Basing on these dependencies the analysis of available data on resistivities and decomposition parameters, obtained by neutron small angle scattering, was done. The interrelations between resistivities variations, on one hand, and fraction of α' phase and chromium solid solution depletion, on another one, were found in Fe-Cr alloys. Obtained data on resistivity variations in Fe-16Cr alloy under electron irradiation at 295-420 K were analysed basing on found interrelations.

Two stages of decomposition were found in initially homogeneous alloy under electron irradiation in Fe-16Cr alloy at 420 K. First stage is characterised by reduction in residual resistivity. It is caused by increase in short-range order parameter due to α' precipitate nucleation. The second one is seen as residual resistivity rise and characterised by growth of nucleated α' particles. The continuous increase of chromium content in α' precipitates is observed through both stages and under doses used is still below equilibrium values. It is likely that the observed process is radiation-induced spinodal decomposition. In equilibrium conditions Fe-16Cr alloy lies far from spinodal area (~30 at. %) in Fe-Cr system.

Another kinetics of decomposition is observed at 420 K if alloy has been preliminary irradiated at 295 K. This case is characterised by fast rise of residual resistivity due to fast rise of α' precipitates and interpreted as radiation-enhanced decomposition. It is likely that α' phase nucleus formed at defect clusters under 295 K irradiation and further irradiation at 420 K leads to growth of these nucleus.

Изменение структуры в объеме сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{60}$ при облучении ионами меди и аргона

Л. С. Чемеринская¹, Ф. Ф. Махинько¹, Н. В. Гущина¹, В. В. Овчинников¹, И. Н. Сачков²,
F. Eichhorn³, E. Wieser³

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия (vladimir@iep.uran.ru)

²Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

³Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Россендорф, Германия

В работе исследовалась устойчивость фазового состояния сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{60}$ под действием облучения ионами меди (Cu^+) и аргона (Ar^+). Данный сплав активно упорядочивается при отжиге в интервале температур 300-500 °C после предварительной деформации.

Сплав был получен сплавлением чистых компонентов: Pd (99,99) и Cu (99,99), гомогенизирован при 1000 °C и закален в воду. В результате прокатки были получены фольги толщиной 25 мкм.

Облучение проводилось на ускорителе IMSA-100 (Исследовательский Центр Россендорф, Германия) сканирующим пучком ионов Cu^+ (сечением 5 мм, частотой 10 Гц, площадь сканирования – $4 \times 4 \text{ см}^2$, энергия ионов $E = 40 \text{ кэВ}$, плотность ионного тока в пучке $j = 100 \text{ мкА/см}^2$) дозами 10^{16} ион/см^2 ($\tau = 11 \text{ мин}$) и 10^{17} ион/см^2 ($\tau = 106 \text{ мин}$). Нагрев образцов не превышал 210°C . Температура облучения выбиралась исходя из температурной зависимости электросопротивления (\sim на 120°C ниже термического фазового превращения $\text{A1} \rightarrow \text{B2}$).

Для прямого сравнения характера влияния светового, что является фактически нагревом, и ионного облучения на состояние образцов сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{60}$ использовалась лампа накаливания. Температура нагрева образца составляла 210°C , время облучения – 106 мин.

Фазовый состав образцов после ионного облучения (стационарная температура $T = 206^\circ\text{C}$) и пучком света ($T = 210^\circ\text{C}$) определялся с помощью рентгеноструктурного анализа в излучении меди с использованием монохроматора, причем съемка фольги производилась с двух сторон (облученной и необлученной).

При дозе облучения $D = 10^{17} \text{ ион/см}^2$ образец становится двухфазным: кроме линий ГЦК фазы появляются линии упорядоченной B2 фазы, причем как с облученной, так и с необлученной стороны образца. При нагреве лампой и выдержке в вышеуказанном режиме наблюдается только одна фаза A1 (ГЦК). При дозе облучения пучком ионов $D = 10^{16} \text{ ион/см}^2$ на рентгенограмме с обеих сторон фольги, присутствуют также только линии ГЦК фазы.

Переход $\text{A1} \rightarrow \text{B2}$, инициируемый облучением, смещает температуру перехода приблизительно на 120° .

Исследование деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni

С. А. Стариков*, А. Р. Кузнецов*, В. В. Сагарадзе*,
И. А. Степанов**, В. А. Печенкин**, М. Giersig***

*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия (Starikov@imp.uran.ru)

**ГНЦ РФ Физико-энергетический институт, Обнинск, Россия

***Hahn-Meitner-Institute Berlin, Germany

Целью настоящей работы [1] является изучение процессов деформационно-индуцированной сегрегации Ni на границах зерен в сплаве Ni-Cr-Fe, которой объяснялось экспериментально наблюдаемое образование ферромагнитных кластеров при комнатной температуре в результате большой пластической деформации в стабильных аустенитных сталях X12H30 и X12H40, на основе численного решения диффузионных уравнений. Учтены потоки точечных дефектов, их рождение и поглощение на стоках, а также их взаимная рекомбинация. Исследуемый сплав моделируется как трехкомпонентный. Методом прямого разрешения кристаллической решетки исследована структура стали X12H30 после деформации, а также исследован его состав с целью проверки и уточнения теоретической модели.

Путем численного решения системы диффузионных уравнений для трехкомпонентного сплава Fe-Cr-Ni рассчитаны профили концентраций компонент сплава, возникающие при большой пластической деформации в зависимости от температуры и исходного состава сплава. Показано, что при сравнительно низких температурах $T = 350-400$ К возможно заметное обогащение приграничной зоны Ni и обеднение Fe и Cr. Получена зависимость усредненных значений концентраций компонент и ширины зоны обогащения на границах от температуры сплава и содержания никеля в нем. Используемая модель позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое появление кластеров с повышенной температурой Кюри в данном сплаве после большой пластической деформации. Предсказано резкое увеличение эффекта сегрегации никеля на границы зерен при повышении температуры до 600-800 К. Методом прямого разрешения кристаллической решетки изучена структура зерен и их границ. Показано, что предполагаемая сегрегация на границах идет без образования зародышей новых фаз.

Литература

1. Кузнецов А. Р., Стариков С. А., Сагарадзе В. В., Степанов И. А., Печенкин В. А., Giersig M., *ФММ* **98**, No.3 (2004).