

ИНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛЛОВ АН УКРАИНЫ

---

На правах рукописи

СЛЕПЦОВ Алексей Николаевич

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ И ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
В Ni И FeCrNi СПЛАВАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ Sc

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1993



00814537 (S)

Ab 26. 730

Работа выполнена в Харьковском Физико-Техническом Институте.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Неклюдов И. М.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Бакай А. С. ;

доктор физико-математических наук,  
профессор Федоренко А. И.

Ведущая организация: Институт Металлофизики АН Украины.

Защита состоится "24" февраля 1993 г. в 15<sup>00</sup> час.  
на заседании Специализированного совета К 138.01.01 в  
Институте Монокристаллов АН Украины.

Замечания и отзывы по данной работе просим направлять по  
адресу: 310001, г. Харьков-001, проспект Ленина, 60, Институт  
Монокристаллов АН Украины, Специализированный совет К 138.01.01.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
Монокристаллов АН Украины.

Автореферат разослан "22" января 1993 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета  
кандидат технических наук

Атрошенко Л. В.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН УРСР

АВ-26.730

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Аустенитные железо-хром-никелевые стали и сплавы являются основными конструкционными материалами действующих атомных реакторов. Однако, как показали многочисленные исследования, эксплуатация данных материалов в условиях повышенных температур и воздействия интенсивных потоков нейтронов приводит к изменению их структурного состояния и, как следствие, к деградации их исходных физико-механических характеристик.

Одним из эффективных направлений модификации и создания радиационноустойчивых материалов является микролегирование. В ряду большого класса, используемых для этих целей легирующих добавок, редкоземельные элементы (РЗЭ) выделяются повышенной эффективностью. Установлено, что небольшие ( $\approx 0.2$  вес.%) добавки таких элементов, как Sc, Pr, Y и др., в металлы и сплавы приводят к значительному снижению величины распухания и повышению их устойчивости к высокотемпературному охрупчиванию. Несмотря на то, что положительное влияние микролегирования РЗЭ в увеличении радиационной стойкости сплавов экспериментально подтверждено, остается открытым вопрос о механизмах такого влияния. Общепринятые теоретические модели, объясняющие поведение материалов под облучением, не могут дать однозначной интерпретации экспериментально наблюдаемым явлениям. Одним из основных лимитирующих факторов, сдерживающих развитие представлений о роли примесных атомов в радиационно-стимулированных процессах, является отсутствие экспериментальных данных о возможности образования комплексов атомов примеси с точечными дефектами, об энергетических характеристиках этих комплексов, о растворимости легирующих добавок, и их влияние на атомную подвижность в металлах и сплавах.

В настоящее время одним из признанных методов, позволяющих получить наиболее полную информацию о фундаментальных характеристиках радиационных точечных дефектов (РТД) и примесных комплексов, является метод низкотемпературного облучения и отжига. Использование данного метода открывает возможность решения и другого аспекта задачи, связанной с исследованием влияния РТД на особенности протекания низкотемпературных магнитных превращений в многокомпо-

нентных системах, таких как Fe-Cr-Ni. Актуальность этой задачи обусловлена практическим применением данных материалов в криогенной технике, в том числе и в качестве корпусов криостатов сверхпроводящих магнитов для термоядерных реакторов. Несмотря на то, что в настоящее время достаточно широко исследованы особенности формирования низкотемпературного кластерного магнетизма в FeCrNi сплавах, однако данные о влиянии микролегирующих добавок P3Э и радиационного воздействия на эти процессы отсутствуют.

Все перечисленные выше проблемы в комплексе изучены недостаточно, вместе с тем они представляют значительный интерес как для физики радиационных повреждений, так и для физики магнетизма.

Цель диссертации. Экспериментальное исследование взаимодействия радиационных дефектов с примесными атомами P3Э в чистых металлах и FeCrNi сплавах. Выявление особенностей в формировании низкотемпературного магнитного состояния аустенитных сплавов при их легировании P3Э и радиационном воздействии.

Объекты и методика исследования. В качестве исследуемых материалов были выбраны Ni и аустенитные сплавы Fe-17Cr-14Ni, Fe-16Cr-25Ni и стали X18Ni10T, X16Ni15M3B, а в качестве основной легирующей добавки - скандий.

Основным методом исследования являлся метод низкотемпературной резистометрии, реализованный на криогенно-облучательном комплексе "КРИОС".

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- исследовано взаимодействие атомов Sc с междоузельными атомами в Ni; определены радиусы захвата СМА примесными атомами и энергетические характеристики образующихся комплексов;
- изучены механизмы отжига РТД в сплавах Ni (Me = Sc, Y, Ti) в интервале температур 0.16-0.44 T<sub>пл.</sub> и определены энергетические характеристики вакансионно-примесных комплексов;
- установлено, что атомы Sc в аустенитной матрице сплавов Fe-(16-18)Cr-Ni (Ni=10-25 вес.%) приводят к увеличению концентрации кластеров с ближним антиферромагнитным порядком и смещению процесса атомного упорядочения в область высоких температур;
- исследованы первичные процессы радиационного повреждения в FeCrNi сплавах при низкотемпературном ( $\approx 4.2\text{K}$ ) облучении высоко-

энергетичными электронами; определены удельные электросопротивления на пару Френкеля;

- в интервале 4.2-800K исследовано влияние скандия на кинетику накопления и отжига радиационных дефектов в низконикелевых (Ni=10-25 вес.%) FeCrNi сплавах, и определены энергетические характеристики радиационных дефектов и образующихся примесных комплексов;

- изучены низкотемпературные магнитные превращения в FeCrNi сплавах в процессе отжига после низкотемпературного ( $\approx 4.2K$ ) облучения; показано, что отжиг радиационных дефектов в сплавах приводит к увеличению концентрации кластеров с ближним ферро- и антиферромагнитным порядком; установлено, что усиление антиферромагнетизма в скандийсодержащих сплавах обусловлено образованием вакансионно-примесных комплексов.

#### Практическая значимость работы:

Проведенные комплексные исследования особенностей структурообразования Ni(Sc) сплавов и взаимодействия атомов Sc с радиационными дефектами позволили установить, что примеси с атомным радиусом значительно превышающим матричный могут образовывать устойчивые радиационно-примесные комплексы. Полученные при этом данные об энергиях связи комплексов, радиусах захвата СИА и структуре междоузельно-примесных комплексов представляют значительный интерес как для физики радиационных повреждений кристаллов, так и для физики твердого тела в развитии теоретических представлений о механизмах взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами.

Результаты исследования свойств радиационных точечных дефектов в низконикелевых (Ni=10-25 вес.%) аустенитных FeCrNi сплавах и данные об атомной подвижности в сплавах при их легировании Sc могут использоваться при построении физической модели изменения структурной и фазовой стабильности многокомпонентных материалов в условиях ионизирующего излучения.

Примененный в работе метод изучения кинетических зависимостей электро- и магнитосопротивления облученных сплавов может быть рекомендован в качестве новой низкотемпературной методики при исследовании дефектной структуры концентрированных твердых растворов на основе железа. С использованием данной методики исследована

модификация магнитной структуры в чистых и скандийсодержащих Fe-CrNi сплавах в процессе отжига после низкотемпературного ( $\approx 4.2\text{K}$ ) облучения. Полученные при этом данные могут быть использованы при оптимизации структуры аустенитных нержавеющей сталей, работающих в области криогенных температур в полях ионизирующего излучения.

На защиту выносятся следующие положения диссертации:

- результаты исследования взаимодействия примесных атомов Sc с вакансиями и междоузельными атомами в никеле и Fe-(16-18)Cr-Ni сплавах (Ni=10-25 вес. %);

- данные об энергетических и кинетических параметрах радиационных точечных дефектов (эффективные энергии миграции вакансий, междоузельных атомов, удельные электросопротивления на пару Френкеля) в низконикелевом (Ni=10-25 вес. %) аустените;

- эффект изменения атомной подвижности и магнитной кластерной структуры в FeCrNi сплавах при их легировании скандием;

- результаты исследования модификации магнитной структуры в чистых и скандийсодержащих аустенитных FeCrNi сплавах в процессе отжига после низкотемпературного ( $\approx 4.2\text{K}$ ) облучения.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались на Всесоюзном совещании по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению (Харьков, 1986 г.); на 6-8 Школах по физике радиационных повреждений твердого тела (Алушта-1987, 1989 и 1991 г.); II Всесоюзном семинаре "Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов" (Псков, 1986 г.); Всесоюзной школе "Диффузия и дефекты" (Пермь-Куйбышев, 1989 г.); Республиканской школе молодых ученых "Структурно-фазовые превращения и формирование физико-механических свойств металлов" (Славско, Львовская область, 1989 г.); Международной конференции по радиационному материаловедению (Алушта-1990 г.); 15 Международном симпозиуме по воздействию облучения на материалы (Нэшвилл, США, 1990 г.).

Результаты исследований, полученные в ходе выполнения диссертации, вошли в комплекс работ "Влияние микролегирования на образование кластеров радиационных дефектов в Ni, Fe-Cr-Ni сплавах и их воздействие на процессы набухания", отмеченный премией Государственного Комитета по использованию атомной энергии в СССР в конкурсе на лучшую работу 1989 года по физике радиационных поврежде-

ний в твердых телах.

Публикации. По содержанию диссертации опубликовано 14 работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 176 наименований и содержит 228 страниц, включая 184 страницы машинописного текста, 63 рисунка, 17 таблиц.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность поставленной задачи, определена цель работы; изложены основные результаты и положения, выносимые на защиту; указана практическая значимость полученных результатов, их научная новизна; кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава диссертации является обзорной и состоит из трех разделов. В первом разделе приведены результаты исследования радиационного распухания никелевых сплавов и аустенитных сталей; представлены данные о влиянии композиционного состава, холодной деформации и легирования на склонность FeCrNi-сплавов к вакансионному порообразованию, и изложены различные представления о механизмах распухания. Во втором разделе приведены экспериментальные результаты и проанализированы сформировавшиеся к началу настоящего исследования представления о процессах отжига радиационных дефектов в металлических системах FeCrNi; описаны механизмы ответственные за различные стадии отжига облученных металлов; рассмотрено влияние концентрации Ni и Cr на характеристики РТД в сплавах. В третьем разделе систематизированы результаты теоретических и экспериментальных исследований взаимодействия примесных атомов с радиационными дефектами в чистых ГЦК-металлах и FeCrNi сплавах.

В заключении отмечено, что до сих пор данные о параметрах взаимодействия редкоземельных элементов с радиационными дефектами в металлах и сплавах отсутствуют. Не исследованы также свойства радиационных дефектов в  $\gamma$ -FeCrNi сплавах, содержащие никеля менее 25 вес.%. Здесь же поставлены задачи настоящего исследования.

Во второй главе описываются методики проведения экспериментов

и приготовления образцов.

В первом разделе приводятся методы получения и характеристики исследуемых материалов. Эксперименты проводили на никелевых и FeCr-Ni сплавах и сталях, содержащие 10-25 вес. % Ni и 16-18 вес. % Cr. В качестве основного легирующего элемента в работе был выбран Sc, а в плане сравнения использовали и другие модифицирующие добавки. Сплавы Ni (Me = Sc, Ti, Y, Zr, Pr и Hf) с концентрацией легирующих добавок в интервале 0.01-1.7 ат. % и FeCrNi сплавы, содержащие до 0.2 вес. % Sc, приготавливали из особо чистых компонент методами электронно-лучевой и дуговой плавки. Образцы заданной формы для облучения и измерений изготавливали из фольг и проволоки, которые получали из массивных заготовок методами холодной прокатки и волочения. Окончательный отжиг материалов осуществляли в криогенном вакууме ( $p \approx 1 \cdot 10^{-5}$  Па) при температурах 1073K (1 час) и 1323K (0.5 часа), соответственно для никелевых и FeCrNi сплавов.

Во втором разделе приводится обоснование выбора метода низкотемпературных резистометрических измерений как одного из наиболее чувствительных методов к изменению концентрации РТД и структурного состояния металлов и сплавов. Далее дается кратко описание криогенного комплекса "КРИОС" и методик, реализованных на его базе. Облучение материалов при  $\approx 4.2$  K и измерение их остаточного электросопротивления (ОЭС) проводили в гелиевом криостате наливного типа. Нагрев облученных образцов до заданной температуры осуществляли в специально изготовленном низкотемпературном блоке отжига. Данный блок, состоящий из двух нагревателей и сверхпроводящего соленоида, обеспечивает проведение прецизионных измерений электрофизических и магнитных характеристик материалов в интервале температур 4.2-450K и в продольных магнитных полях напряженностью до 4 Тл в диапазоне 4.2-45 K. Для исследования взаимодействия междоузельных атомов (СМА) с атомами легирующих элементов в металлах в работе был разработан метод обратной скорости накопления (ОСН) дефектов. В данной методике облучение образцов (при фиксированной температуре в интервале 5-360 K) осуществляли в среде газообразного гелия с использованием криогенного блока, обеспечивающий проточный режим работы криостата.

В качестве источника заряженных частиц использовали линейные

ускорители электронов ЛУ-10 и ЛУ-40 ХФТИ с параметрами пучка, соответственно: энергия- 6, 30 МэВ; длительность импульса- 2, 8 мксек; величина плотности импульсного тока - 4 и 5 мА/см<sup>2</sup>.

В последующих подразделах данной главы приводится описание и других используемых в работе методик, обеспечивающих информацией о поведении радиационных дефектов и особенностях структурного состояния металлов и сплавов, реализующихся в процессе их механико-термической (МТО) и радиационной обработки.

В третьей главе диссертации представлены экспериментальные результаты комплексного исследования механизмов взаимодействия легирующей добавки Sc с междоузельными атомами и вакансиями в никеле.

Для установления эффективности влияния примесных атомов Sc на кинетику отжига радиационных дефектов в Ni и определения количественных параметров их взаимодействия с РТД необходима точная информация о характере распределения легирующей добавки в матрице растворителя. С этой целью в работе были изучены особенности структурного состояния Ni(Sc) сплавов, данные которых приведены в первом разделе. Из анализа концентрационных зависимостей изменения параметра кристаллической решетки сплавов, их остаточного электросопротивления и данных электронно-микроскопических исследований установлено:

- добавка Sc в никель приводит к положительной дилатации решетки матрицы; параметр объемного несоответствия ( $\Delta V/V$ ), определенный в области  $0 \leq C_{Sc} \leq 0.3$  ат.%, составил  $\Delta V/V \approx 45\%$ ;
- в интервале концентраций 0.15-0.5 ат.% Sc, в результате пересыщенности твердого раствора, происходят процессы формирования и роста частиц новой фазы (см. рис. 1);
- выделение интерметаллидной фазы типа  $Ni_2Sc$  наблюдается при  $C \geq 0.5$  ат.% Sc.

Дополнительные сведения об особенностях структурообразования твердого раствора Ni(Sc) сплавов были получены при изучении гальваномагнитного эффекта и величины коэрцитивной силы ( $H_c$ ). Измерение магнитосопротивления  $\Delta\rho(H)/\rho_0$  осуществляли при 4.2 К в продольном магнитном поле напряженностью до 0.4 МА/м. Было установлено, что в сплавах при  $H \leq 0.03$  МА/м с ростом концентрации Sc происходит инверсия знака величины ( $\delta\rho/\delta H$ ) и рост ее амплитуды. Анализ получен-

венные оценки таких параметров, как  $\sigma^{\uparrow\downarrow}$  и  $\alpha$  (характеризующий относительный вклад  $s(\uparrow)$  и  $s(\downarrow)$ -электронов в примесное электросопротивление) можно получить при изучении эффекта отклонения от правила Маттиссена. В связи с выше изложенным, в работе были исследованы температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  чистого Ni и сплавов, легированных Sc, Ti, Y, Zr, Pr и Hf. Все материалы подвергались одинаковой МТО. Проведенные измерения и обработка зависимостей  $\rho(T)$  в интервале температур 4.2-300 К показали: отклонение от правила Маттиссена ( $\Delta$ ) в сплавах наблюдается при  $T \geq 40\text{K}$ ; величина  $\Delta$  для всех материалов является положительной. Используя данные  $\Delta_{273\text{K}}$  и результаты измерений ОЭС сплавов, была рассчитана величина  $\alpha$ . Сравнение полученных результатов с аналогичными данными для сплавов, приведенных в равновесное состояние, позволило заключить о модификации электронной структуры вблизи примесных атомов в исследуемых материалах. Такое состояние легирующих элементов, реализующееся в процессе ХД, приводит к изменению физических свойств материалов и может объяснить особенности "структурного состояния" Ni(Sc) сплавов.

Во втором разделе представлены результаты исследования взаимодействия примесных атомов Sc, Pr и Ti с междоузельными атомами в никеле. Основные экспериментальные данные получены из анализа кинетики накопления и отжига РТД в чистом Ni и сплавах, облученных высокоэнергетичными электронами в интервале температур 4.2-300 К.

Результаты изохронного отжига Ni и сплавов Ni(Sc), Ni(Pr) позволили оценить эффективность влияния легирующих добавок РЗЭ на диффузионные процессы эволюции первичного радиационного повреждения. Было установлено, что добавка Sc в никель, в отличие от Pr, приводит к существенной модификации кривых возврата ( $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ ) в области температур  $\geq 45\text{K}$ : значительно сокращается величина отжига-эффект возрастает с увеличением концентрации Sc; подавляются субструктурные процессы в интервале 90-220 К; проявляется ярко выраженная подстадия с пиком при температуре  $\approx 250\text{K}$ . Особенности отжига Ni(Sc) сплавов объясняются образованием радиационно-примесных комплексов типа "n\*СМА-атом Sc". Формирование таких комплексов происходит в температурном интервале 50-90К в результате захвата Sc мигрирующих междоузельных атомов (СМА) никеля. Высокая



Рис. 1. Структура чистого Ni (а) и сплава Ni+0.15 ат. % Sc (б), отожженных при 1073К (1 час).

ных результатов и данных по модификации магнитосопротивления в Ni, подвергнутому холодной деформации прокатки, низкотемпературному облучению 30 МэВ электронами, позволил выявить, что особенности поведения полевых зависимостей в сплавах определяются процессом зарождения предвыделений. Такие предвыделения приводят к увеличению плотности дислокаций (D) в материалах. Проведенные расчеты D, по данным измерений  $H_C$  и  $\Delta\rho(H)/\rho_0$ , и их сопоставление с аналогичными результатами, полученными из микроскопических исследований, показали, что формирование предвыделений происходит при содержании Sc  $\approx$  0.06 ат.%. Кроме этого, анализ полученных результатов позволил заключить, что наблюдаемые эффекты в структурообразовании Ni(Sc) сплавов связаны с изменением спектра электронных конфигураций примесных атомов в процессе формирования твердого раствора. Очевидно, что такая модификация электронной структуры волизи примесного узла будет оказывать влияние и на параметры электропроводности сплавов. Известно, что электропроводность в разбавленных сплавах на основе ферромагнитных металлов определяется рассеянием  $s(\uparrow, \downarrow)$  - электронов проводимости на примесных  $d(\uparrow, \downarrow)$ -электронах. Количест-

термическая стабильность образующихся комплексов предотвращает рекомбинацию захваченных СМА или их уход на стоки вплоть до температур начала вакансионной миграции в Ni. Вероятным механизмом, обуславливающим интенсификацию процесса отжига в интервале 190-260К является диссоциация наименее стабильных конфигураций междоузельно-примесных комплексов.

С целью определения величины радиуса захвата ( $r_t$ ) СМА атомами Sc в работе были изучены концентрационные зависимости изменения радиационно-индуцированного прироста ОЭС сплавов Ni(Sc) при их изохронном отжиге в температурном интервале подстадии  $I_D$  (44-64 К) и в процессе облучения при  $\approx 85$  и 250 К. Полученные результаты показали, что амплитуда стадии  $I_D$  в сплавах зависит как от содержания Sc ( $C_t$ ), так и концентрации дефектов ( $C_D$ ). С увеличением  $C_t$  и уменьшением  $C_D$  величина  $\delta = (f^{ALL} - f^{PURE})$  возрастает ( $f^{ALL}$ ,  $f^{PURE}$  - часть дефектов, отжигающаяся на подстадии  $I_D$  в сплаве и чистом материале, соответственно;  $f = \Delta\rho/\Delta\rho_0$ ). Используя экспериментальные данные, из соотношения:

$$f^{ALL}/f^{PURE} \approx (r_v/r_p)^n \exp [-(r_p - r_v)\sqrt{4\pi\gamma_t C_t}] \quad (1),$$

определяли радиус захвата  $r_t$  ( $r_p$  - среднее расстояние, пробегаемое СМА до аннигиляции;  $r_v$  - радиус зоны захвата СМА вакансией). Расчет показал, что величина  $r_t$  составляет  $\approx 1.9r_v$ . Из данных исследований ОСН было установлено, что зависимости  $(d\rho/d\Phi)^{-1}$  от  $\Delta\rho$  в сплавах Ni(Sc) нелинейны, а их наклон существенно меньше, чем для чистого Ni. Такое поведение объясняется возрастанием радиуса захвата  $r_{t_n} = r_{t_1} + (n-1)\Delta r$  при увеличении количества СМА ( $n$ ), захваченных примесным атомом ( $r_{t_1}$  - радиус захвата комплекса типа "СМА-Sc"). Результаты обработки кривых ОСН позволили заключить, что наблюдаемое с понижением температуры уменьшение  $r_t$  ( $r_t(85К) \approx r_v$ ,  $r_t(250К) \approx 0.1r_v$ ) свидетельствует о том, что в интервале температур  $\approx 250К$  происходит диссоциация наименее стабильных примесных комплексов. Проведенные, в качестве сравнения, исследования поведения кривых  $(d\rho/d\Phi)^{-1}$  от  $\Delta\rho$  в сплаве Ni(0.15 ат.% Ti) показали, что атомы Ti являются менее эффективной ловушкой для СМА; значение  $r_t(250К)$  для этого материала составило  $\approx 0.02r_v$ . Аналогичный эффект наблю-

дается и для сплава Ni(0.14 ат.% Y).

Данные об энергетических характеристиках междоузельно-Sc комплексов были получены из анализа эффективных энергий процессов отжига РТД в температурном интервале 44-260К в чистом никеле и сплавах Ni(Sc). Было установлено, что энергия миграции СМА в никеле составляет 0.15 эВ, а минимальная энергия связи комплексов типа "n\*СМА-Sc" - 0.8 эВ.

В третьем разделе изложены результаты исследования механизмов отжига радиационных дефектов в Ni и сплавах Ni (Me = Sc, Y, Ti) в интервале температур 0.17-0.44  $T_{пл}$ .

С использованием методов измерения ОЭС и аннигиляции позитронов исследована кинетика отжига РТД в области III-стадии в чистом Ni и Ni(Sc) сплавах. Установлено, что III-стадия в никеле, наблюдаемая в интервале 270-410 К, характеризуется отжигом дефектов вакансионного типа и состоит из двух подстадий: низкотемпературной (НТ-288 К) и высокотемпературной (ВТ-  $\approx$  390 К). Из анализа модификации спектров возврата в зависимости от дозы облучения показано, что НТ-подстадия обусловлена аннигиляцией вакансий в пределах одной каскадной области, а ВТ-подстадия - их отжигом в процессе свободной миграции. Рассчитанная в температурном интервале ВТ-подстадии энергия миграции вакансий составила 1.02 эВ.

Кинетика отжига РТД в сплавах Ni(Sc) в области температур III-стадии контролируется двумя процессами: диссоциацией междоузельно-примесных комплексов с последующей рекомбинацией СМА на вакансиях и образованием "вакансионно-Sc" комплексов. Протекание этих двух процессов приводит к появлению в сплавах дополнительной подстадии с пиком при  $T \approx$  350К, с одной стороны, и разбросу значений эффективных энергий активации процесса отжига (1.0-1.3 эВ), с другой.

Отжиг при более высоких температурах выявил в спектрах возврата Ni(Sc) сплавов две стадии с пиками при  $\approx$  430 и 630К. Сравнительный анализ поведения кривых  $\Delta\rho(T)/\rho_0$  и  $W(T)$ -параметра аннигиляции позитронов позволил заключить, что примесные атомы приводят к задержке отжига РТД и смещению максимума процесса вакансионной кластеризации в материалах в область высоких температур (рис. 2). Такая задержка обусловлена наличием в сплавах вакансионно-примес-

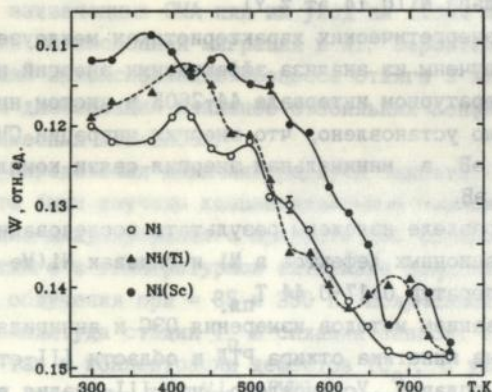


Рис. 2. Кривые возврата W-параметра аннигиляции позитронов в облученном Ni и сплавах Ni(0.15 ат. % Sc), Ni(0.15 ат. % Ti) при их изохронном отжиге. (Облучение 5 МэВ электронами при  $T \approx 250$  К).

ных комплексов, обладающих высокой энергией связи ( $E_{VP}^B$ ). Проведенные расчеты показали, что величина  $E_{VP}^B$  составляет 0.6-0.8 эВ.

Сравнительные исследования кинетики накопления и отжига РТД в никеле, легированном  $\approx 0.15$  ат. % Sc, Ti и Y, показали, что атомы титана и иттрия, подобно как и атомы Sc, являются ловушками для вакансий. Однако энергия связи образующихся примесных комплексов ниже (0.15-0.3 эВ), чем в сплавах Ni(Sc), что обуславливает их диссоциацию, а следовательно, и полное восстановление свойств облученных материалов при более низких температурах отжига (см. рис. 2).

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию эффекта легирования Sc на особенности структурообразования твердого  $\gamma$ -раствора и кинетику накопления и отжига радиационных дефектов в FeCrNi сплавах, содержащих 10-25 вес. % Ni и (16-18) вес. % Cr.

В первом разделе с использованием методов магнитных измерений, рентгеноструктурного анализа, ЯГР-спектроскопии, измерения кинетических зависимостей электро- и магнитосопротивления изучено влияние легирования Sc и условий МТО на структурное состояние и фазовую стабильность аустенита FeCrNi сплавов. Установлено: в

сплавах, содержащих  $Ni < 15$  вес.%, холодная деформация (ХД) приводит к зарождению и росту в аустенитном зерне  $\alpha$ -фазы; критическая степень ХД, при которой в материалах наблюдается интенсивный процесс  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, увеличивается с повышением концентрации никеля; легирование 0.2 вес.% Sc усиливает эти процессы; отжиг при температурах 1073 и 1323К приводит к обратному  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращению. В рамках модели электронной локализации проведена интерпретация наблюдаемых эффектов. Показано, что локальное изменение композиционного состава твердого  $\gamma$ -раствора, реализующееся в процессе ХД и легирования Sc, приводит к изменению спектра электронных конфигураций атомов железа. Подтверждением этого являются данные измерений электрофизических и структурных характеристик FeCrNi сплавов. Из анализа деформационной зависимости изменения параметра решетки аустенитной матрицы ( $a_\gamma$ ) в чистых и скандийсодержащих сплавах установлено, что: уменьшение величины  $a_\gamma$  обусловлено формированием в твердом растворе двух сортов атомов Fe-  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , которые характеризуются различными атомными объемами и магнитным упорядочением (антиферро-(АФ) и ферромагнитным ( $\Phi$ ), соответственно); легирование скандием приводит к повышению концентрации атомов  $\gamma_1$ -Fe и тем значительнее, чем ниже содержание Ni в сплавах.

Проведенные исследования температурных зависимостей электросопротивления сталей и сплавов позволили установить, что наблюдаемый в области  $T < 40K$  минимум на зависимостях  $\rho(T)$  обусловлен так называемым "эффектом Кондо". Из анализа модификации кривых  $\rho(T)$  при легировании материалов Sc и при их охлаждении в магнитном поле показано, что магнитное состояние, возникающее в области низких температур, представляет собой структуру из взаимодействующих кластеров с ближним АФ- и  $\Phi$ -порядком; легирование Sc увеличивает концентрацию АФ-кластеров; такое состояние обусловлено неоднородным ближним атомным порядком, который реализуется в процессе МТО материалов.

Результаты исследования кинетики изменения ОЭС сплавов и сталей при их изохронном нагреве и охлаждении показали (см. рис. 3):

- рост ОЭС, наблюдаемый в интервале температур 300-700 К, обусловлен процессом ближнего атомного упорядочения;
- самодиффузия в сплавах становится заметной при  $T \geq 700K$ ;
- легирование материалов Sc приводит к замедлению скорости упоря-

И. В. Сидорова  
АН УРСР

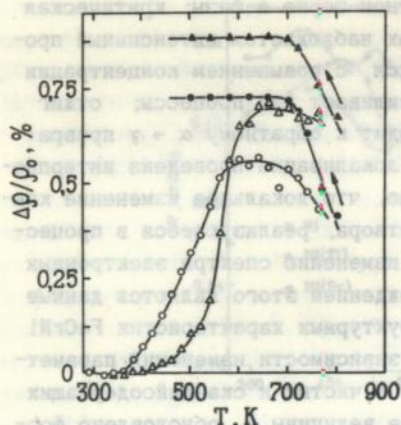


Рис. 3

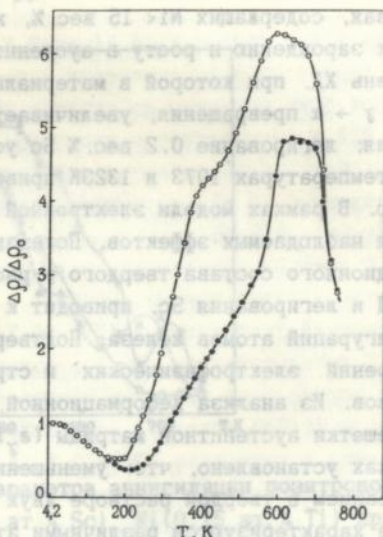


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика изменения остаточного электросопротивления сплава Fe-16Cr-25Ni при его изохронном нагреве (○, △) и охлаждении (●, ▲). (○, ● - чистый материал; △, ▲ - легированный Sc концентрацией 0.19 вес. %).

Рис. 4. Кинетика возврата электросопротивления сплавов 16-25-(○) и 16-25(Sc)-(●), облученных 30 МэВ электронами при  $\approx 4.2\text{K}$ .

дочения и смещению его максимума в область высоких температур; величина такого смещения возрастает с увеличением концентрации Ni в сплавах. Учитывая, что процесс упорядочения контролируется элементарными актами обмена атомов местами и осуществляется по вакансионному механизму, из анализа полученных данных высказано предположение, что атомы Sc в процессе формирования твердого раствора могут образовывать с вакансиями структурные комплексы.

Во втором разделе представлены данные исследования взаимодействия примесных атомов скандия с радиационными точечными дефектами в  $\gamma\text{-FeCrNi}$  сплавах.

Используя метод низкотемпературной резистометрии изучены пер-

вичные процессы дефектообразования в чистых и легированных Sc сплавах и сталях при их низкотемпературном ( $\approx 4.2$  К) облучении 30 МэВ электронами. Установлено, что наблюдаемый рост радиационно-индуцированного ОЭС в материалах, подобно как и в чистых металлах, связан с накоплением РТД. На основе экспериментальных данных рассчитаны удельные электросопротивления ( $\rho_F$ ) на пару Френкеля. Показано, что величина  $\rho_F$  в FeCrNi сплавах увеличивается с уменьшением концентрации Ni. Из анализа полученных результатов и литературных данных установлено соотношение между величиной  $\rho_F$  и  $C(Ni)$  в материалах и показано, что значение  $\rho_F \approx 15.7$  мкОм.см/ат.% является максимальной величиной для нержавеющих сталей аустенитного класса.

В интервале температур 4.2-800 К исследована кинетика возврата электросопротивления в аустенитных FeCrNi сплавах и сталях, облученных при  $\approx 4.2$  К. Установлено, что кривая возврата является немонотонной функцией (рис. 4). При этом показано, что низкотемпературное уменьшение ОЭС обусловлено процессами аннигиляции близких пар Френкеля, а рост - атомным упорядочением в результате дальнепробежной миграции СМА и вакансий. Из сравнительного анализа поведения кривых возврата в чистых и легированных сплавах установлено, что атомы Sc задерживают процесс упорядочения и смещают его в область высоких температур. Такое поведение объясняется образованием примесных комплексов типа "радиационный дефект-Sc". Данный вывод подтверждается и результатами измерений параметров времени жизни позитронов ( $\bar{\tau}, \tau_2$ ) в материалах при их облучении 6 МэВ электронами при 300К. Из анализа дозных зависимостей изменения  $\bar{\tau}(Pt)$  показано, что неизменность  $\bar{\tau}$  в скандийсодержащих сплавах обусловлена формированием вакансионно-примесных комплексов; такие комплексы, являясь центрами рекомбинации радиационных дефектов, препятствуют развитию процесса вакансионного порообразования.

Данные об энергетических характеристиках РТД и примесных комплексов в FeCrNi сплавах были получены из анализа эффективных энергий процессов возврата в интервале температур 200-450К. Показано, что энергия миграции вакансий  $E_V^M$  слабо зависит от композиционного состава материалов и составляет  $\approx 1.2$  эВ, в то время как величина  $E_i^M$  возрастает (от 0.92 до 1.02 эВ) с уменьшением концентрации Ni. Из анализа энергетических характеристик спектров возвра-

АНБ им. В. Стефанис  
АН УРСР

та в сплавах 16-25 и 16-25(Sc) установлено, что минимальная энергия связи комплекса типа "вакансия-Sc" составляет  $\approx 0.1$  эВ, а энергия связи комплекса типа "СМА-Sc" -  $\approx 0.65$  эВ и оказывается близкой к аналогичной величине в системе Ni-Sc.

Проведен сравнительный анализ кинетики возврата  $\Delta\rho/\Delta\rho_0$  в сплавах Fe<sub>59</sub>Cr<sub>18</sub>Ni<sub>25</sub>, легированных Sc, Si и Ti. Полученные результаты позволили заключить, что атомы Sc являются более эффективными ловушками для РТД в сравнении с другими примесными атомами.

Для выявления эффекта радиационного воздействия на особенности низкотемпературных магнитных превращений в FeCrNi сплавах были изучены температурные и кинетические зависимости электро- и магнитосопротивления (М) в процессе изохронного отжига после  $\approx 4.2$ К облучения. В качестве исследуемых материалов использовали чистый и легированный Sc сплав Fe<sub>69</sub>Cr<sub>17</sub>Ni<sub>14</sub>. Было установлено, что отжиг облученных материалов приводит: к увеличению амплитуды минимума на зависимости  $\rho(T)$ , эффект обнаруживается при  $T_{\text{отж.}} \geq 200\text{K}$ ; в легированном сплаве при  $T_{\text{отж.}} \geq 300\text{K}$  происходит смещение положения  $\rho_{\text{min}}$  в сторону высоких температур. Полученные результаты объясняются процессами упорядочения при отжиге РТД, которые приводят к увеличению концентрации АФ и Ф-кластеров. В скандийсодержащем сплаве усиление антиферромагнетизма (рост  $T_{\text{min}}$ ) связывается с образованием вакансионно-примесных комплексов. Такие комплексы, являясь термически стабильными, задерживают процесс возврата величины М вплоть до высоких (750К) температур.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследовано структурное состояние Ni(Sc) сплавов. Установлено, что в сплавах при содержании Sc  $\geq 0.06$  ат. % наблюдается зарождение предвыделений, в интервале 0.15-0.5 ат. % реализуется пересыщенный твердый раствор, а при  $C \geq 0.5$  ат. % Sc происходит выделение интерметаллида типа Ni<sub>2</sub>Sc. Из сопоставления данных по модификации параметров электропроводности в сплавах Ni(Me) (Me = Pr, Y, Sc, Ti, Zr, Hf) показано, что предварительная ХД материалов приводит к изменению электронной структуры вблизи примесного узла. Такое

состояние примесных атомов, реализующееся в растворе, может объяснить особенности в структурообразовании Ni(Sc) сплавов.

2. Исследовано взаимодействие примесных атомов Sc с радиационными дефектами в Ni. Установлено, что атомы Sc являются ловушками для СМА и образуют с ними сложные примесные комплексы, энергия связи которых составляет 0.80 эВ. В интервале температур 50-250 К определены радиусы захвата СМА атомами Sc. Показано, что образование вакансионно-примесных комплексов с энергией связи 0.6-0.8 эВ приводит к задержке отжига радиационных дефектов и смещению максимума процесса вакансионной кластеризации в Ni(Sc) сплавах в область высоких температур.

3. Проведены сравнительные исследования кинетики накопления и отжига РТД в разбавленных сплавах Ni(Sc), Ni(Ti), Ni(Y) и Ni(Pr). Установлено, что из всех легирующих элементов, обладающие большим атомным радиусом, атомы Sc являются наиболее эффективными примесными ловушками для радиационных дефектов.

4. Исследован эффект предварительной холодной деформации и легирования Sc на структурное состояние Fe-(16-18)Cr-Ni сплавов (Ni= 10-25 вес. %). Установлено, что предварительная ХД приводит к образованию концентрационных неоднородностей, а атомы Sc усиливают этот эффект. Показано, что такое состояние в области низких температур реализуется в виде магнитной структуры из взаимодействующих кластеров с ближним Ф- и АФ-порядком; атомы скандия увеличивают концентрацию АФ-кластеров.

5. Изучена кинетика атомного упорядочения в FeCrNi сплавах. Установлено, что энергия активации процесса упорядочения уменьшается с увеличением концентрации Ni и возрастает при легировании материалов скандием.

6. Показано, что накопление радиационных точечных дефектов является преобладающим механизмом при низкотемпературном (4.2К) облучении FeCrNi сплавов. Рассчитаны удельные электросопротивления на пару Френкеля и установлено эмпирическое соотношение, связывающее величину  $\rho_f$  с концентрацией никеля в  $\gamma$ -FeCrNi сплавах.

7. В интервале температур 4.2-800 К изучена кинетика отжига радиационных дефектов в FeCrNi сплавах и определены эффективные энергии процессов миграции точечных дефектов. Установлено, что

формирование термически устойчивых примесных комплексов является основным механизмом, контролирующим кинетику отжига РТД в скандийсодержащих FeCrNi сплавах. Показано, что атомы Sc препятствуют развитию вакансионного порообразования в материалах.

8. Методами измерения температурных зависимостей электро- и магнитосопротивления исследована модификация магнитной структуры в облученных FeCrNi сплавах в процессе их изохронного отжига. Показано, что в чистых сплавах отжиг радиационных дефектов приводит к увеличению концентрации кластеров с различным магнитным порядком. Установлено, что усиление антиферромагнетизма в скандийсодержащих сплавах обусловлено образованием вакансионно-примесных комплексов.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н., Мальхин Д. Г. Влияние легирования скандием и празеодимом на отжиг радиационных дефектов в никеле. // Препринт ХФТИ 89-63, Харьков, 1989, 24 с.

2. Арбузов В. Л., Давлетшин А. Э., Данилов С. Е., Дружков А. П., Зеленский В. Ф., Клоцман С. М., Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Резниченко Э. А., Слепцов А. Н. Влияние примесных атомов титана на взаимодействие и отжиг радиационных дефектов в никеле. // ФММ, 1989, том 68, вып. 5, с. 974-980.

3. Арбузов В. Л., Данилов С. Е., Клоцман С. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Отжиг радиационных дефектов в области III стадии в сплаве никель-иттрий. // ФММ, 1990, N12, с. 156-157.

4. Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Субструктура III стадии возврата в Ni и Ni-Sc сплавах, облученных 30 МэВ электронами. // ВАНТ. Серия: ФРП и РМ, 1991, вып. 1(55), с. 42-47.

5. Арбузов В. Л., Давлетшин А. Э., Данилов С. Е., Дружков А. П., Клоцман С. М., Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Отжиг радиационных дефектов в области III стадии в никеле и сплаве никель-скандий. // ВАНТ. Серия: ФРП и РМ, 1991, вып. 1(55), с. 48-51.

6. Волобуев А. В., Ганя В. В., Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Отжиг радиационных дефектов в никеле, легированном скандием. Эксперимент и моделирование на ЭВМ. // В кн.: Радиацион-

ное материаловедение (Труды Международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта, 22-25 мая 1990 г.), Харьков, 1990, т. 2, с. 58-69.

7. Ганн В. В., Марченко И. Г., Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Вакансионно-примесные комплексы в системе Ni-Sc и их влияние на процессы радиационного распухания. // В кн.: Радиационное материаловедение (Труды Международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта, 22-25 мая 1990 г.), Харьков, 1990, т. 5, с. 202-208.

8. Marchenko I.G., Sleptsov A.N., Sleptsov S.N. Radiation Resistance of Nickel Doped by Large Atomic Radius Impurities: Theory and Experiment. // 8th International Meeting on Radiation Processing (Abstracts). Beijing, China, September 13-18, 1992, S 10-5.

9. Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Влияние микрорегирования на отжиг радиационных дефектов в аустенитных FeCrNi сплавах. // В кн.: "Диффузия и дефекты" (Программа и тезисы). Свердловск: ИФМ УрО АН СССР, 1989, с. 39.

10. Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н. Влияние скандия на отжиг радиационных дефектов и структурное состояние  $\gamma$ -фазы сплавов X17Ni4 и X18Ni10T. // Препринт ИМФ 41.89, Киев, 1989, с. 38.

11. Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Слепцов А. Н., Юдин О. В., Слепцов С. Н., Вьюгов П. Н., Донде А. Л. Скорость дефектообразования в аустенитных FeCrNi сплавах и сталях, облученных 30 МэВ электронами при 4.2 К. // ВАНТ, Серия: ФРП и РМ, 1990, вып. 1(52), с. 3-9.

12. Слепцов А. Н., Неклюдов И. М., Петрусенко Ю. Т., Заболотный В. Д. Эффект легирования скандием на отжиг радиационных дефектов в FeCrNi сплавах, облученных высокоэнергетичными электронами. // В кн.: Радиационное материаловедение (Труды Международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта, 22-25 мая 1990 г.), Харьков, 1990, т. 5, с. 34-41.

13. Sleptsov A.N., Neklyudov I.M., Sleptsov S.N., Malykhin D.G. Formation of a magnetic cluster structure in nonequilibrium dilute austenitic Fe-Cr-Ni alloys. // The European Magnetic Materials and Applications Conference (Abstracts). Dresden,

Germany, April 16-19 1991, BP 23.

14. Neklyudov I.M., Petrusenko Yu. T., Sleptsov A.N. Production and Annealing of Radiation Defects in Scandium-Doped Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys. // Effects of Radiation on Materials: 15th International Symposium, ASTM STP 1125, 1992, p. 472-485.

*Власов*

Подписано в печать 25.12.92. Формат 60x84/16. 0фсетн. печ.  
Уч.-изд.л. 1,0. Усл.п.л. 1,0. Тираж 100. Заказ 17.

310108, Харьков, ротاپринт ХФТИ

470500

AB 26.730

**AB 26.730**