

**Received:** 31.10.2023

**Revised:** 15.12.2023



**Accepted:** 29.12.2023

**DOI:** 10.17804/2410-9908.2023.6.159-164

## SEPARATION IN Fe–Ni AND Fe–Ni–P ALLOYS UNDER ELECTRON IRRADIATION AND ISOCHRONOUS ANNEALING

S. E. Danilov

*M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620137, Russia*

 <https://orcid.org/0000-0001-9815-8196>  [danilov@imp.uran.ru](mailto:danilov@imp.uran.ru)

\*Corresponding author. E-mail: [danilov@imp.uran.ru](mailto:danilov@imp.uran.ru)

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russia

Tel.: +7 (343) 378-3850

The annealing of radiation defects in the Fe–34.7at.%Ni and Fe–34.6at.%Ni–0.1at.%P alloys irradiated with 5 MeV electrons is studied by the method of residual electrical resistivity. It is shown that, during annealing after irradiation at 80 K, vacancies become mobile in the region of 220 K with a migration energy of about 0.6 eV. In this case, vacancy-impurity complexes (clusters) are formed, and in the H36 alloy vacancy clusters are formed. Under irradiation at room temperatures, vacancy defects accumulate in the form of vacancy clusters. The dissociation of these clusters at 350–550 K results in the appearance of freely migrating vacancies and enhanced self-diffusion. This leads to radiation-accelerated ordering processes in the Fe–Ni and Fe–Ni–P alloys. At temperatures around 800 K, homogenization of the solid solution occurs. The details and stages of the dissociation of vacancy-impurity complexes are discussed.

**Keywords:** irradiation, electrons, electrical resistivity, Fe–Ni invar alloy, phosphorus, point defect sinks, solid solution separation

### Acknowledgment

*The research was carried out under the state assignment from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme Function, No. 122021000035-6).*

### References

1. Dimitrov, C. and Dimitrov, O. Composition dependence of defect properties in electron-irradiated Fe–Cr–Ni solid solutions. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1984, 14 (4), 793–811. DOI 10.1088/0305-4608/14/4/005.
2. Huguenin, D., Moser, P., and Vanoni, F. Vacancy clustering in electron-irradiated FeNiCr austenitic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1989, 169 (2), 73–78. DOI: 10.1016/0022-3115(89)90522-9.
3. Chamberod, A., Laugier, J., and Pénisson, J. Electron irradiation effects on iron–nickel invar alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1979, 10 (2–3), 139–144. DOI: 10.1016/0304-8853(79)90165-3.
4. Arbuzov, V.L., Druzhkov, A.P., and Danilov, S.E. Effects of phosphorus on defects accumulation and annealing in electron-irradiated Fe–Ni austenitic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 295 (2–3), 273–280. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00505-0.
5. Arbuzov, V.L., Danilov, S.E., Druzhkov, A.P., and Pavlov, V.A. Accumulation and annealing of radiation defects in Fe–Ni and Fe–Ni–P electron-irradiated alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 2000, 89 (4), 373–377.
6. Druzhkov, A.P., Danilov, S.E., Perminov, D.A., and Arbuzov, V.L. Formation and evolution of intermetallic nanoparticles and vacancy defects under irradiation in Fe–Ni–Al ageing alloy characterized by resistivity measurements and positron annihilation. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 476, 168–178. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.04.045.

Подана в журнал: 31.10.2023



УДК 539.12.04:621.78: 669.15.24

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.6.159-164

## РАССЛОЕНИЕ В СПЛАВАХ Fe–Ni И Fe–Ni–P ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ И ИЗОХРОННОМ ОТЖИГЕ

С. Е. Данилов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137, Россия*

 <https://orcid.org/0000-0001-9815-8196>  [danilov@imp.uran.ru](mailto:danilov@imp.uran.ru)

\*Ответственный автор. Электронная почта: [danilov@imp.uran.ru](mailto:danilov@imp.uran.ru)  
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия  
Тел.: +7 (343) 378-38-50

Методом остаточного электросопротивления исследован отжиг радиационных дефектов в облученных 5-МэВ электронами сплавах Fe–Ni, и Fe–Ni–P. Показано, что при отжиге после облучения при 80 К вакансии становятся подвижными в районе 220 К с энергией миграции около 0,6 эВ. При этом образуются вакансионно-примесные комплексы (кластеры), а в сплаве N36 – чисто вакансионные кластеры. При облучении в районе комнатных температур происходит накопление вакансионных дефектов в виде вакансионных кластеров. Диссоциация этих кластеров при температурах 350–550 К приводит к появлению свободно мигрирующих вакансий и усилению самодиффузии. Это приводит к радиационно-ускоренным процессам упорядочения в сплавах Fe–Ni и Fe–Ni–P. При температурах около 800 К происходит гомогенизация твердого раствора. Обсуждаются детали и этапы диссоциации вакансионно-примесных комплексов.

**Ключевые слова:** облучение, электроны, электросопротивление, инварный сплав Fe–Ni, фосфор, стоки точечных дефектов, расслоение твердого раствора

### 1. Введение

Аустенитные нержавеющие стали широко используются в качестве конструкционных материалов для компонентов атомных реакторов. Много усилий было сделано, чтобы продлить срок их службы за счет повышения сопротивления распуханию [1, 2]. Сплавы системы Fe–Ni являются важной основой для многих конструкционных сталей. В том числе существует ряд практически важных инварных сплавов с концентрацией никеля на уровне 30–50 %. Вопросы стабильности этих сплавов при различных воздействиях и условий деградации инварности являются важными с практической и научной точек зрения, поскольку эти процессы до конца не ясны. Одной из причин нестабильности обычно называют структурно-фазовые превращения, поскольку при комнатных температурах эти сплавы являются метастабильными [3]. При облучении происходят радиационно-ускоренные процессы, в том числе и структурно-фазовые превращения (СФП), которые во многом определяют радиационную повреждаемость, приводя к таким негативным явлениям, как вакансионное распухание и охрупчивание. Эти процессы непосредственно связаны со свободной миграцией точечных дефектов, генерируемых облучением. При электронном облучении генерируются только отдельные свободно мигрирующие дефекты. Диффузионная длина мигрирующих радиационных дефектов, определяющая эффективность облучения в осуществлении СФП, зависит от типа и концентрации стоков точечных дефектов.

При температурах 300–600 К диффузионная подвижность атомов мала, поэтому применение традиционных методов, основанных на термических и термомеханических воздействиях, не позволяет достичь состояний, близких к равновесным. Воздействие частицами высоких энергий значительно ускоряет протекание диффузионных процессов вследствие образования большого числа радиационных точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов.

Известно, что атомы фосфора сильно взаимодействуют с радиационными дефектами в никелевых сплавах, оказывая влияние на характер радиационного повреждения. 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 [4]. При расслоении образуются наноразмерные области с различным фазовым составом, границы между которыми, в свою очередь, могут также служить стоками для точечных дефектов. В случае применения облучения для ускорения диффузии было установлено, 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 [3].

При расслоении под электронным облучением нами было получено, что в сплаве Fe–Ni с содержанием никеля 36 % при повышенных температурах наблюдается сильный рост электросопротивления, который может быть использован в качестве индикатора происходящего расслоения. При этом наиболее существенно радиационно-стимулированное расслоение твердого раствора происходит в интервале температур 450–600 К [5].

Целями данной работы было изучение поведения точечных дефектов и их воздействия на процессы расслоения и эволюции образующихся наноразмерных фаз при различных температурах и при накоплении и отжиге вакансионных дефектов в сплавах Fe–Ni и Fe–Ni–P при электронном облучении при низких и комнатных температурах.

## 2. Материалы и методики

Исследования были проведены на чистых сплавах Fe–Ni (34,7 ат. % Ni) и Fe–Ni–P (34,6 ат. % Ni и 0,1 ат. % P), содержащих около 0,01 ат. % углерода. Пластины сплава Fe–Ni толщиной 100 мкм после вакуумного переplava компонентов были получены холодной прокаткой. Из них электроискровым способом были вырезаны образцы для измерения электросопротивления с шириной рабочей части 0,6 мм и длиной 8 мм. Далее образцы травили электрополировкой на глубину около 10 мкм, отжигали в вакууме 10<sup>-6</sup> торр около часа при 1323 К и закачивали в воду со скоростью ≈500 К/с. Для получения сплава Fe–Ni–P часть образцов сплава Fe–Ni насыщали фосфором из газовой фазы в закрытом кварцевом объеме, предварительно откачанном до 10<sup>-6</sup> Па. Насыщение проводилось 18 часов при 1323 К с последующим быстрым охлаждением. Концентрация фосфора составляла ~0,1 ат. %.

Облучение 5-МэВ электронами проводилось при 80 К и при 270 К на линейном ускорителе электронов ЛУЭ-5 в проточном гелиевом криостате. Для обеспечения гомогенности облучения проводилось сканирование пучка электронов по облучаемому сечению. Температура в процессе облучения поддерживалась с точностью ±10 К. После облучения сплавы отжигали изохронно со средней скоростью нагрева 1 К/мин. Использовалось измерение остаточного электросопротивления, чувствительного не только к искажениям решетки 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 %. Согласно оценкам по данным ПЭМ, средний размер зерна в образцах составлял ≈50 мкм, плотность дислокаций – ≈10<sup>11</sup> м<sup>-2</sup>. Рентгеноструктурный анализ закаленных образцов показал наличие в них 100 % аустенитной фазы.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображены зависимости остаточного электросопротивления от температуры изохронного отжига для сплавов Fe–Ni и Fe–Ni–P, необлученных 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 для облученных сплавов на интервале 80–600 К.

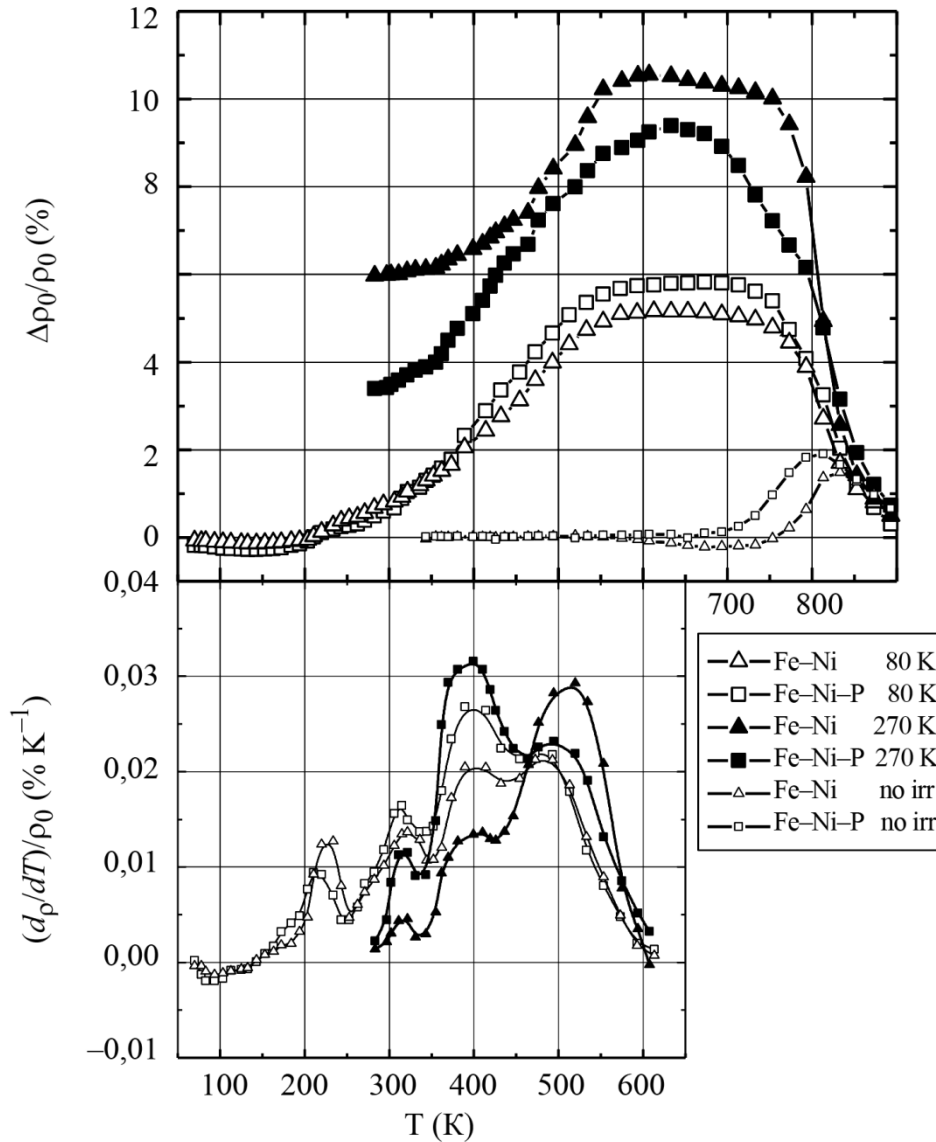


Рис. 1. Изменения остаточного электросопротивления сплавов Fe–Ni и Fe–Ni–P после облучения при 80 К, при 270 К и без облучения в зависимости от температуры изохронного отжига со средней скоростью нагрева 1 К/мин. В нижней части рисунка приведены результаты дифференцирования этих зависимостей.

Прирост сопротивления после облучения при температуре 80 К 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 за счет термической диффузии начинается расслоение, происходящее до 820 К, а затем –

термическая гомогенизация в соответствии с равновесной температурной зависимостью. К этой зависимости сходятся также графики для облученных сплавов.

Рост сопротивления в интервале 100–600 К на облученных сплавах существенно превышает величины, которые могут быть достигнуты за счет накопления точечных дефектов. Этот рост, вероятно, обусловлен только процессами расслоения, которые происходят за счет ускорения диффузии при миграции точечных дефектов. Из дифференцированных зависимостей видно, что миграция дефектов происходит в несколько этапов, которые приводят к появлению пиков на дифференцированных кривых при 220, 320, 400 и 510 К, причем три последних пика на кривых для сплавов, облученных при 80 и 270 К совпадают.

Известно из данных по аннигиляции позитронов [4], что вакансии в этих сплавах при 300 К уже мигрируют при облучении и образуют вакансионные скопления. На дифференцированных кривых после облучения при 80 К ниже 300 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.

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. 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 тривакансий с последующим укрупнением оставшихся кластеров. Кластеры, содержащие атомы фосфора, практически распадаются до 423 К с образованием более крупных вакансионных комплексов. Следовательно пик около 400 К связан именно с этим процессом и, соответственно, он существенно выше именно для сплава, содержащего фосфор.

#### 4. Заключение

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). Миграция моновакансий начинается уже при 220 К. Энергия миграции около 0,6 эВ. В процессе миграции вакансий образуются вакансионные кластеры. Атомы фосфора служат центрами для зарождения этих кластеров, причем вакансионные кластеры на атомах фосфора термически более устойчивы.

Необходимы дополнительные исследования, чтобы лучше понять, как когерентные интерметаллические выделения влияют на эволюцию точечных дефектов. Измерение остаточного электросопротивления в сочетании с методом аннигиляции позитронов представляется многообещающим подходом к исследованиям этого явления.

#### Благодарность

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (тема «Функция», № 122021000035-6).*

#### Литература

1. Dimitrov C., Dimitrov O. Composition dependence of defect properties in electron-irradiated Fe–Cr–Ni solid solutions // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1984. – Vol. 14 (4). – P. 793–811. – DOI 10.1088/0305-4608/14/4/005.
2. Huguenin D., Moser P., Vanoni F. Vacancy clustering in electron-irradiated FeNiCr austenitic alloys // Journal of Nuclear Materials. – 1989. – Vol. 169 (2). – P. 73–78. – DOI: 10.1016/0022-3115(89)90522-9.

3. Chamberod A., Laugier J., Pénisson J. Electron irradiation effects on iron–nickel invar alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1979. – Vol. 10 (2–3). – P. 139–144. – DOI: 10.1016/0304-8853(79)90165-3.
4. Arbuzov V. L., Druzhkov A. P., Danilov S. E Effects of phosphorus on defects accumulation and annealing in electron-irradiated Fe–Ni austenitic alloys // *Journal of Nuclear Materials*. – 2001. – Vol. 295 (2–3). – P. 273–280. – DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00505-0.
5. Accumulation and annealing of radiation defects in Fe-Ni and Fe-Ni-P electron-irradiated alloys / V. L. Arbuzov, S. E. Danilov, A. P. Druzhkov, V. A. Pavlov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – Vol. 89 (4). – 373–377.
6. Formation and evolution of intermetallic nanoparticles and vacancy defects under irradiation in Fe–Ni–Al ageing alloy characterized by resistivity measurements and positron annihilation / S. E. Danilov, D. A. Perminov, V. L. Arbuzov // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Vol. 476. – P. 168–178. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.04.045.