

# Структурное состояние радиационно-модифицированного монокристалла $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ в области низких температур

© В.Д. Пархоменко, С.Ф. Дубинин, В.И. Максимов

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: parkhomenko@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2010 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов при 78 К исследовано структурное состояние монокристалла  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ , облученного быстрыми нейтронами. Интерес к данному вопросу обусловлен поисками радиационно-стойкого материала с эффектом „памяти формы“. Обнаружено, что основной структурный мотив кристалла после воздействия облучения сохраняется, но мартенситные превращения в нем отсутствуют. Сделаны оценки радиационной стойкости кристаллов данного класса.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394), при частичной поддержке РФФИ (грант № 07-02-00020), Минобрнауки РФ (контракт № 02.518.11.7119) и в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“.

## 1. Введение

Хорошо известно, что сплавы на основе никелида титана относятся к классу промышленных материалов с большим эффектом „памяти формы“ [1]. В этом плане никелид титана является привлекательным конструкционным материалом для использования в ядерно-физических установках. Однако низкая радиационная стойкость существенным образом ограничивает его практическое применение. Даже при облучении электронами с энергией  $\sim 3$  MeV сплав аморфизуется [2,3].

Известно [1], что введение примеси железа в никелид титана стабилизирует кристаллическую структуру  $B2$ , поэтому в [4] мы исследовали влияние допирования никелида титана железом на характер дефектообразования в сплаве при нейтронном облучении. Проведенные в работе [4] структурные исследования методами дифракции тепловых нейтронов показали, что в облученном быстрыми нейтронами монокристалле  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  эффект аморфизации отсутствует. Однако в структурном состоянии тройного сплава наблюдались изменения. Интенсивности структурных и сверхструктурных рефлексов уменьшились примерно вдвое, наблюдался эффект малоуглового рассеяния нейтронов, существенно увеличился фон некогерентного рассеяния, выпали небольшие частицы новой фазы. Тем не менее сам факт сохранения атомно-упорядоченного кристаллического состояния в облученном сплаве позволял надеяться, что эффект „памяти формы“ тоже сохранился. Поэтому нами было предпринято исследование структурного состояния облученного тройного сплава в низкотемпературной (78 К) области с целью обнаружения мартенситных превращений, обуславливающих эффект „памяти формы“.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исходный сплав  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  получен из электрического никеля марки Н-0, иодидного титана и высокочистого

железа. Монокристалл выращен по методу Бриджмена в атмосфере гелия с предварительным вакуумированием до  $10^{-3}$  Па. Исходное структурное состояние —  $B2$  — получено закалкой от температуры 1120 К в воде. Поверхностный слой закаленного образца удалялся методом химической полировки на глубину  $\sim 25$   $\mu\text{m}$ .

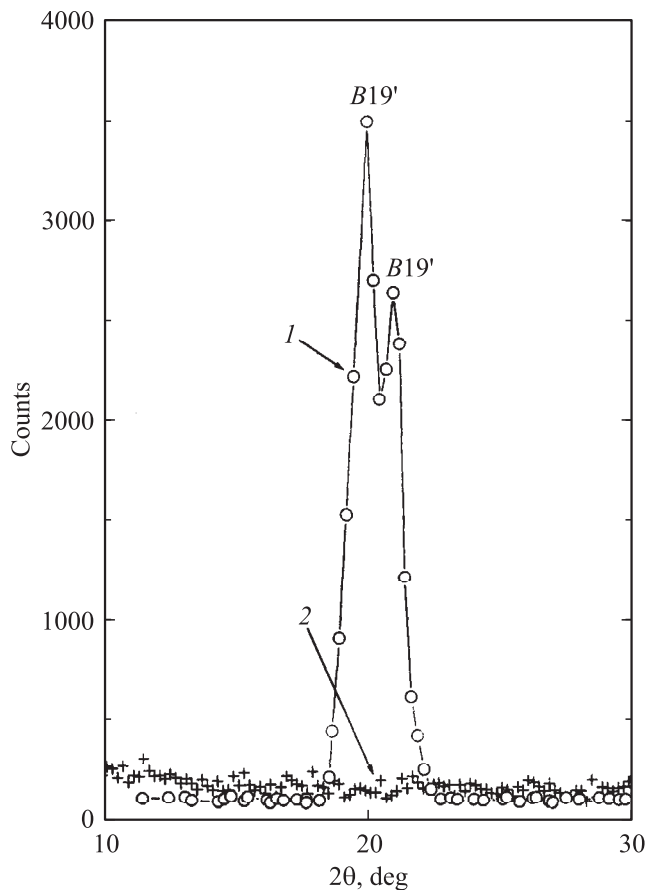
Для нейтрон-дифракционных измерений был изготовлен монокристаллический образец в виде цилиндра диаметром 10 mm и высотой 15 mm. Ось цилиндра совпадала с направлением кристалла [001].

Облучение проводилось в „активной“ зоне атомного реактора ИВВ-2М при температуре 340 К, поток быстрых нейтронов —  $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , флюенс —  $2.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследования тонкой кристаллической структуры. Длина волны нейтронов, падающих на образец, сформирована двойным кристаллом-монокроматором из пиролитического графита и германия и составляет 0.157 nm.

## 3. Результаты нейтронного эксперимента и их обсуждение

Анализ структурного состояния радиационно-модифицированного сплава  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  удобно проводить путем сравнения картин нейтронной дифракции необлученного и облученного монокристаллов, измеренных вдоль направления [110], выше и ниже температур мартенситных превращений (см., например, [5]). Мартенситные превращения в необлученном сплаве осуществляются в последовательности  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ . При этом переход в ромбоэдрическую ( $R$ ) фазу происходит при температуре  $T_R = 264$  К, а переход в моноклинную ( $B19'$ ) фазу начинается при температуре 154 К [1]. На рис. 1



**Рис. 1.** Нейтронограммы монокристалла  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ , измеренные при температуре 78 К вдоль направления [110]. 1 — необлученный, 2 — облученный ( $\Phi = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) образец.

представлены нейтронограммы необлученного и облученного образцов, измеренные вдоль направления [110] при температуре 78 К. На нейтронограмме исходного образца видны хорошо выраженные рефлексы  $B19'$  мартенситной фазы, на нейтронограмме облученного образца эти рефлексы отсутствуют. Это обстоятельство позволяет сделать однозначный вывод, что тройной сплав  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ , подвергнутый облучению быстрыми нейтронами (флюенс  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ), мартенситных превращений не испытывает и эффект „памяти формы“ в этом образце отсутствует.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что для сохранения эффекта „памяти формы“ недостаточно сохранения в облученном тройном  $TiNi(Fe)$  сплаве атомно-упорядоченного кристаллического состояния.

Напомним, что радиационные повреждения твердых тел быстрыми нейтронами осуществляются по схеме [6]



где  $n^0$  — быстрый нейтрон, ПВА — первично выбитый нейтроном атом (РКА — primary knocked atom), КАС — каскад атомных столкновений, создаваемый ПВА в

процессе торможения в кристалле. При флюенсе быстрых нейтронов  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  практически весь объем образца охвачен каскадами атомных столкновений, и образовавшиеся радиационные дефекты — вакансии и выделения [4] — также распределены по всему объему. Именно эти дефекты и препятствуют, по-видимому, протеканию мартенситных превращений.

Таким образом, область применения сплавов с „памятью формы“ в нейтронных полях ограничивается областью малых значений флюенсов, когда каскадами атомных столкновений охвачена незначительная часть объема кристалла. Обсудим эту ситуацию более подробно на примере бинарного сплава  $Ni_{51}Ti_{49}$ .

Ранее в работах [5,7] нами было показано, что в области сравнительно малых значений флюенсов быстрых нейтронов  $\Phi = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  мартенситные превращения в облученном сплаве  $Ni_{51}Ti_{49}$  еще наблюдаются, а при флюенсе  $\Phi = 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  уже не происходят.

В работе [7] было установлено, что аморфная фаза при флюенсе  $\Phi = 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  либо отсутствует, либо концентрация ее незначительна, так как интенсивности структурных рефлексов облученного и необлученного образцов в пределах экспериментальной ошибки совпадают. Интенсивность же сверхструктурного рефлекса (100) уменьшилась примерно в 2 раза, что указывает на существенное радиационное разупорядочение облученного образца, степень дальнего атомного порядка которого уменьшилась до значения  $S = 0.48$ . Очевидно, что разупорядочение происходит в областях, охваченных каскадами атомных столкновений, которые составляют около половины объема образца. Такая концентрация разупорядоченной фазы уже достаточна для препятствия мартенситным превращениям в оставшейся нетронутой матрице [7]. При флюенсе быстрых нейтронов  $\Phi = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  только четверть объема образца охвачена КАС, в оставшемся нетронутым объеме мартенситные превращения имеют место [5]. В этой связи естественно предположить, что до тех пор пока размер нетронутых каскадами атомных столкновений областей не достигнет некоего критического размера, мартенситные превращения в них происходят.

Для определения этого критического размера мы оценили протяженность и топографию КАС. С помощью программы The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM-2003.19) [8] были рассчитаны каскады атомных столкновений, создаваемые первично выбитыми атомами Ni ( $E_{РКА} = 68 \text{ keV}$ ) и Ti ( $E_{РКА} = 84 \text{ keV}$ ) в сплаве  $Ni_{51}Ti_{49}$ . Энергию ПВА при облучении нейтронами спектра делений оценивали по формуле [9]

$$E_{РКА} = 4/M [\text{MeV}], \quad (2)$$

где  $M$  — массовое число атома мишени. На рис. 2 представлены два типичных примера расчета каскадов атомных столкновений для первично выбитых атомов

титана и никеля. Видно, что протяженность КАС, образованного ПВА Ti, несколько больше, чем ПВА Ni. Необходимо обратить внимание на то, что приведенные расчеты относятся к динамической стадии каскада ( $\sim 10^{-12}$ – $10^{-11}$  s от начала движения ПВА) и на стадии релаксации топография дефектов претерпит существенные изменения. Тем не менее эти расчеты позволяют оценить масштаб производимых ПВА нарушений. В результате анализа картин прохождения КАС был сделан следующий вывод: каждый ПВА независимо от его типа образует одну разупорядоченную область диаметром  $\sim 10$  nm. Будем считать, что среднее расстояние между разупорядоченными областями равно

$$l = (1/n)^{1/3} - 2R \text{ [cm]}, \quad (3)$$

где  $n$  — количество разупорядоченных областей в  $1 \text{ cm}^3$  образца,  $R$  — радиус разупорядоченных областей. Оценим величину  $l$  для флюенсов  $\Phi = 2.9 \cdot 10^{19}$  и  $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Количество разупорядоченных областей можно определить используя выражение [9]

$$n \approx N_{\text{РКА}} = \Phi \sigma_{\text{ав}} N, \quad (4)$$

где  $N_{\text{РКА}}$  — количество ПВА,  $\Phi$  — флюенс быстрых нейтронов,  $\sigma_{\text{ав}}$  — среднее сечение рассеяния,  $N$  — плотность атомов мишени. Результаты вычислений представлены в таблице. На основании этих расчетов можно сделать вывод, что критический размер областей,

Расчет среднего расстояния между разупорядоченными областями

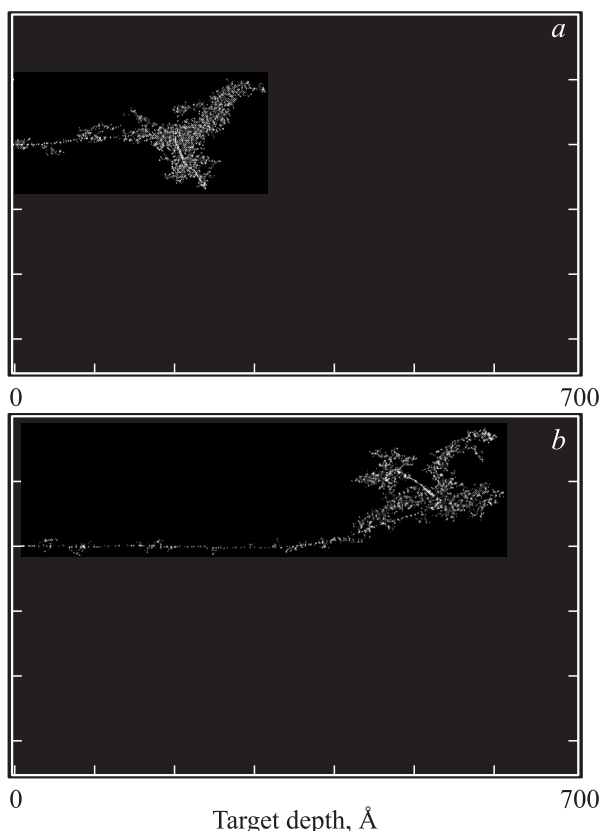
Флюенс быстрых нейтронов, $\text{cm}^{-2}$	Количество разупорядоченных областей $n$ , $\text{cm}^{-3}$	Среднее расстояние между областями $l$ , nm
$2.9 \cdot 10^{19}$	$8.41 \cdot 10^{18}$	390
$8 \cdot 10^{19}$	$2.32 \cdot 10^{19}$	250

ограничивающий протекание мартенситных превращений, равен  $\sim 300$  nm. Это значение хорошо совпадает с размером доменов  $\sim 200$  nm в NiTi [1]. Естественно предположить, что в неповрежденных областях, имеющих размер меньше, чем размер доменов, мартенситные превращения не происходят. Очевидно, что в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3\text{Ti}$ , облученном быстрыми нейтронами при флюенсе  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ , этот критерий значительно меньше и мартенситные превращения в нем отсутствуют.

В заключение отметим основной итог работы. Показано, что легирование железом NiTi-сплава стабилизирует его кристаллическое состояние относительно воздействия быстрых нейтронов, но при высоких значениях нейтронных флюенсов мартенситные превращения в нем не происходят. Сформулирован критерий устойчивости мартенситных превращений в облученных сплавах данного класса.

## Список литературы

- [1] В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана. Структура и свойства. Наука, М. (1992). 160 с.
- [2] J.L. Brimhal, H.E. Kissinger, A.R. Pelton. Rad. Effects **90**, 241 (1985).
- [3] J. Delage, O. Popola, J.P. Villain, P. Moine. Mater. Sci. Eng. A **15**, 133 (1989).
- [4] В.Д. Пархоменко, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов. ФТТ **50**, 10, 1737 (2008).
- [5] С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФММ **87**, 1, 75 (1999).
- [6] М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Мир, М. (1971). 367 с.
- [7] С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФММ **78**, 2, 84 (1994).
- [8] J.F. Ziegler, J.P. Biersack. www.SRIM.com.
- [9] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко. ФММ **90**, 2, 83 (2000).



**Рис. 2.** Каскады атомных столкновений в  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ . *a* — ПВА никеля,  $E_{\text{РКА}} = 68 \text{ keV}$ , *b* — ПВА титана,  $E_{\text{РКА}} = 84 \text{ keV}$ .