

Влияние химического состава на аморфизацию быстрыми нейтронами сплавов на основе никелида титана

© В.Д. Пархоменко, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: parkhomenko@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2008 г.)

Методами дифракции тепловых нейтронов исследовано структурное состояние монокристалла $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ после облучения быстрыми нейтронами ($F = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$) при температуре 340 К. Выбор сплава этого химического состава обусловлен поисками радиационно-стойкого материала с эффектом „памяти формы“. Установлено, что данный сплав после облучения сохраняет кристаллическое состояние, в то время как исследованный нами ранее кристалл $Ti_{49}Ni_{51}$ после аналогичного облучения полностью переходит в аморфное состояние. Детальный анализ структурного состояния облученного тройного сплава позволил сформулировать основные физические причины его радиационной стойкости.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394), при частичной поддержке РФФИ (грант № 07-02-00020), Минобрнауки РФ (контракт № 02.518.11.7026) и в рамках программ фундаментальных исследований: Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (Проект № 9 УрО РАН) и ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“.

PACS: 61.12.Ld, 61.43.Dg

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 существенным ограничением для его практического применения становится низкая радиационная стойкость. Под воздействием частиц высоких энергий, даже при облучении электронами с энергией $\sim 3 \text{ MeV}$, сплав переходит в аморфное состояние [2,3].

В работе [4] мы установили типы структурных дефектов, обуславливающих аморфизацию монокристалла $Ti_{49}Ni_{51}$ под воздействием быстрых нейтронов. Напомним картину повреждений быстрыми нейтронами кристаллической решетки металлических сплавов. Хорошо известно, что n^0 — быстрые нейтроны — обуславливают радиационные повреждения твердых тел по схеме [5] $n^0 \Rightarrow \text{ПВА} \Rightarrow \text{КАС}$, где ПВА — первичный выбитый быстрым нейтроном атом, который в процессе своего торможения производит смещения ближайших к нему атомов кристалла. Этот процесс атомных столкновений продолжается до полной остановки ПВА. Всю группу смещенных ПВА принято называть каскадом атомных столкновений — КАС. Средний геометрический размер отдельной поврежденной микрообласти существенно зависит от химического состава вещества и может находиться в пределах 1–100 nm.

Отметим здесь кратко основные типы дефектов в послекаскадной микрообласти, приводящие к потере трансляционной симметрии кристалла $Ti_{49}Ni_{51}$. Обра-

тимся в этой связи к данным компьютерного моделирования радиационных дефектов в $\beta\text{-NiTi}$ [6]. Результаты этих расчетов приведены в таблице для различных типов дефектных комплексов. Например, комплекс $Ti_{Ni} + V_{Ti}$ показывает, что около замещающего атома титана, расположенного в никелевой подрешетке, находится вакансия в титановой подрешетке.

Как видно из таблицы, наибольший вклад в эффект аморфизации никелида титана вносит дефектный комплекс $Ti_{Ni} + V_{Ti}$. В самом деле, этот дефект имеет наименьшую энергию образования и обуславливает относительно наибольшую деформацию кристаллической решетки.

Известно, что введение примеси железа в никелид титана [1] стабилизирует кристаллическую структуру B2, поэтому представляется интересным исследовать, окажет ли введение железа существенное влияние на характер дефектообразования в сплаве $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ при

Компьютерные расчеты энергий образования вакансий, комплексов антиузельный дефект–вакансия и относительных смещений атомов в кристаллической решетке никелида титана (в относительных единицах)

	Дефект					
	$Ti_{Ni} + V_{Ti}$	$Ti_{Ni} + V_{Ni}$	$Ni_{Ti} + V_{Ti}$	$Ni_{Ti} + V_{Ni}$	V_{Ti}	V_{Ni}
E	0.10	2.23	2.58	4.13	3.47	5.53
S_{Ti}	0.15	0.07	0.04	0.04	0.04	0.01
S_{Ni}	0.10	0.07	0.06	0.01	0.04	0.01

Примечание. E — энергии образования вакансий и дефектных комплексов, S_{Ti} , S_{Ni} — величины смещений атомов титана и никеля относительно идеальных позиций в исходном кристалле.

нейтронном облучении. В этой связи в настоящей работе мы подробно разбираем экспериментальную ситуацию в тройном сплаве $\text{TiNi}_{47}\text{Fe}_3$.

2. Образцы и методика эксперимента

Исходный сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ получен из электрического никеля марки Н-О, иодидного титана и высокочистого железа. Монокристалл выращен по методу Бриджмена в атмосфере гелия с предварительным вакуумированием до 10^{-3} Па. Исходное структурное состояние В2 получено закалкой от температуры 1120 К в воде. Поверхностный слой закаленного образца удалялся методом химической полировки на глубину $\sim 25 \mu\text{m}$. Дифракционные измерения проводились на монокристаллическом образце в виде цилиндра диаметром 1 см и высотой 1.5 см. Ось цилиндра совпадала с направлением кристалла [001].

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследования тонкой кристаллической структуры. Длина волны нейтронов, падающих на образец, была сформирована двойным кристаллом-монокроматором из пиролитического графита и германия и составляла 1.57 \AA .

3. Результаты нейтронного эксперимента и их обсуждение

Анализ структурного состояния радиационно-модифицированного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ удобно проводить путем сравнения с эффектами подавления быстрыми нейтронами дальнего атомного порядка в ранее изученном нами сплаве $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$. В этом плане представляется

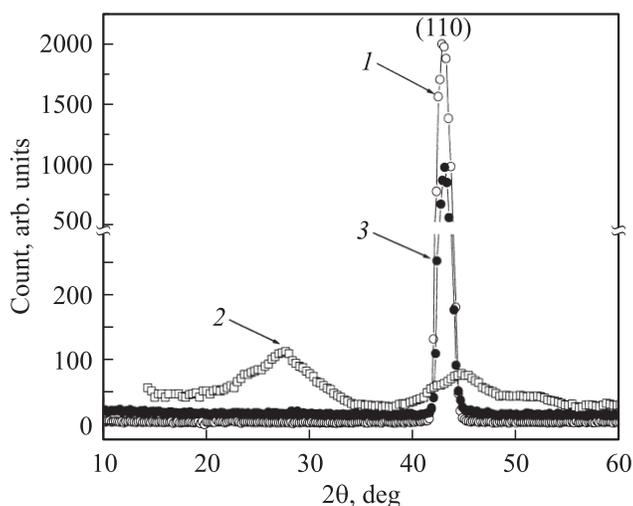


Рис. 1. Картины нейтронной дифракции кристаллов на основе никелида титана $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (1, 3) и $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (2), измеренные при 300 К в направлении [100] до (1) и после воздействия быстрых нейтронов (2, 3).

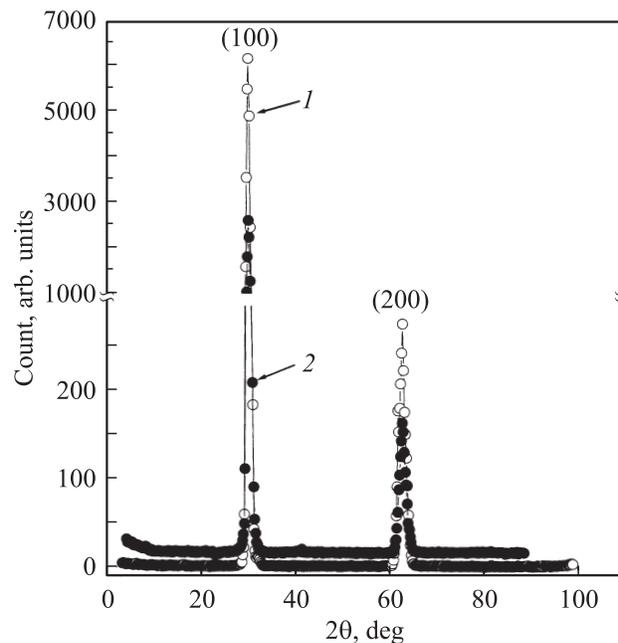


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции кристалла $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$, измеренные при 300 К вдоль направления [100] до (1) и после (2) воздействия быстрых нейтронов.

интересной экспериментальной ситуацией, показанная на рис. 1. На рис. 1 (кривая 1) приведена измеренная вдоль направления [110] при 300 К нейтрон-дифракционная картина монокристаллического сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$, которая практически совпадает с исходной картиной кристалла $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, и поэтому последняя на рисунке не представлена. Как видно из рисунка, структура упомянутых выше сплавов различным образом изменяется под воздействием примерно одинаковых флюенсов быстрых нейтронов. Действительно, картина рассеяния сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (рис. 1, кривая 2) соответствует дифрактограмме аморфного вещества. А дифракционная картина облученного кристалла $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (кривая 3) свидетельствует о том, что тип кристаллической структуры в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ остался неизменным, хотя интенсивность структурного рефлекса (110) уменьшилась по отношению к исходной величине примерно в 2 раза. Увеличение фона обусловлено, очевидно, образованием точечных дефектов в решетке тройного сплава. Более полное представление о деградации кристаллической структуры тройного сплава под воздействием быстрых нейтронов можно получить из данных рис. 2.

На рис. 2 представлены исходная картина дифракции тепловых нейтронов кристалла $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (1) и картина рассеяния этого же кристалла, подвергнутого воздействию быстрых нейтронов (2). Обе нейтронограммы были измерены при 300 К в направлении [100]. Как видно из рисунка, величина сверхструктурного (100) рефлекса, интенсивность которого сильно зависит от степени атомного порядка, и величина структурного (110) рефлекса, интенсивность которого практически не зависит

от степени атомного порядка, уменьшаются одинаково (примерно в 2 раза относительно исходных значений). Отмеченный факт однозначно свидетельствует о том, что эффект радиационного разупорядочения в тройном сплаве незначителен. Другими словами, антиузельные дефекты и комплексы дефектов типа $Ti_{Ni} + V_{Ti}$ в облученном тройном сплаве практически отсутствуют. По нашему мнению, это является следствием того, что введение в сплав атомов железа вместо атомов никеля существенно стабилизирует исходную кубическую решетку — фазу *B2* (рис. 2.17 в монографии [1]), по этой причине дефекты замещения и комплексы дефектов, включающие в себя дефекты замещения (см. таблицу), становятся нестабильными.

Теперь рассмотрим картины малоуглового рассеяния нейтронов в обсуждаемых нами кристаллах. Прежде всего сделаем важное качественное замечание. Эффекты малоуглового рассеяния тепловых нейтронов наблюдаются только в материалах, в которых существуют микрообласти (частицы), имеющие значительный контраст сечения нейтронного рассеяния относительно сечения нейтронного рассеяния окружающего объема (матрицы).

Результаты измерений интенсивности тепловых нейтронов, рассеянных в интервале малых переданных импульсов ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ — угол рассеяния, λ — длина волны нейтронов), представлены на рис. 3. Кривые 1 и 2 относятся соответственно к эффектам малоуглового рассеяния в облученных сплавах $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ и $Ti_{49}Ni_{51}$, измеренных при комнатной температуре. Как видно из рисунка, в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ малоугловое рассеяние возникает в области значений $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Анализ картин малоуглового рассеяния нейтронов, проведенный в работе [7], однозначно показал, что в радиационно-модифицированном сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ сформировались крупные вакансионные кластеры фрактального типа (фрак-

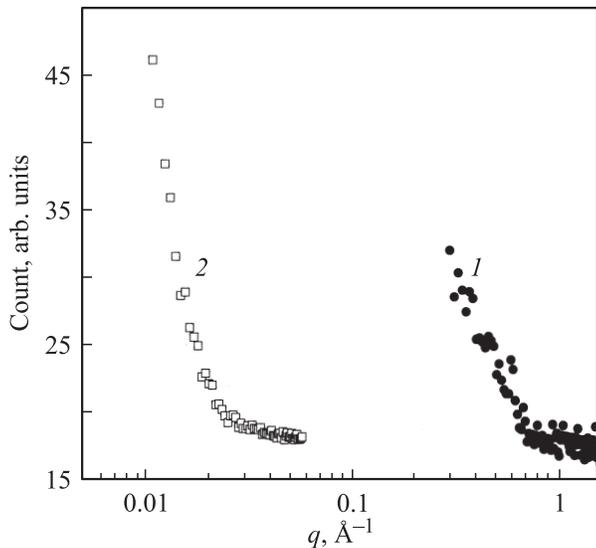


Рис. 3. Картины малоуглового рассеяния тепловых нейтронов при 300 К в облученных кристаллах $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ (1) и $Ti_{49}Ni_{51}$ (2).

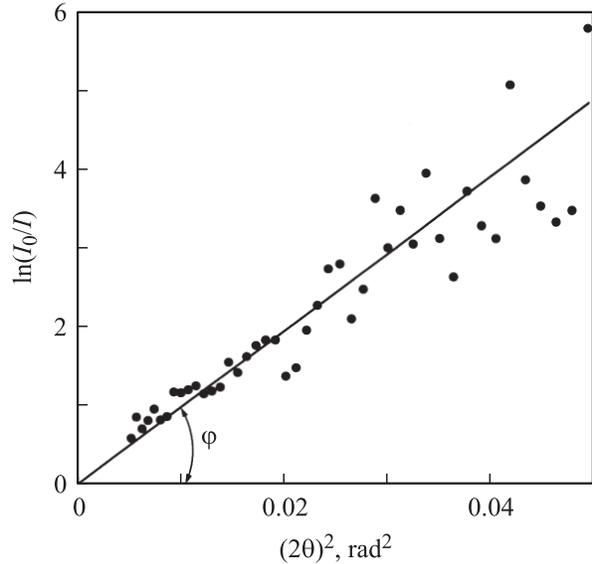


Рис. 4. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния тепловых нейтронов в облученном кристалле $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ при 300 К на плоскости $\ln(I_0/I) - (2\theta)^2$.

тильные агрегаты), средний радиус которых составляет 8.5 nm.

В сплаве $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ малоугловое рассеяние возникает в области значений $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$, которые существенно превышают соответствующий порог величин в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$. Это означает, что средний размер выделений в радиационно-модифицированном сплаве $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ значительно меньше, чем в $Ti_{49}Ni_{51}$. Оценка размера выделений в облученном $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ была проведена по традиционной методике Гинье [8]. На рис. 4 представлена интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов в облученном образце в виде $\ln(I_{2\theta=0}/I_{2\theta}) = f(2\theta)^2$. В соответствии с [8] средний радиус выделений определяется выражением

$$R^2 = C\lambda^2 \text{tg } \varphi / 13,$$

где R — средний радиус выделений, C — масштабный множитель, λ — длина волны нейтронов, φ — угол наклона прямой на рис. 4. Определенный этим методом средний радиус выделений в облученном $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ равен $R = 0.44 \text{ nm}$. Столь малый размер выделений позволяет сделать заключение о том, что этими выделениями могут быть только вакансии и/или их скопления, потому что при таких малых размерах частиц только они обладают заметным контрастом сечения нейтронного рассеяния по сравнению с окружающей матрицей.

Существенное различие размеров выделений в облученных тройном и бинарном сплавах также обусловлено стабилизацией структурного состояния *B2* в тройном сплаве. Действительно, концентрация вакансий в вакансионных кластерах (фрактальных агрегатах), образующихся в облученном $Ti_{49}Ni_{51}$, составляет 35% [7], т.е. фрактальные агрегаты представляют собой скопление

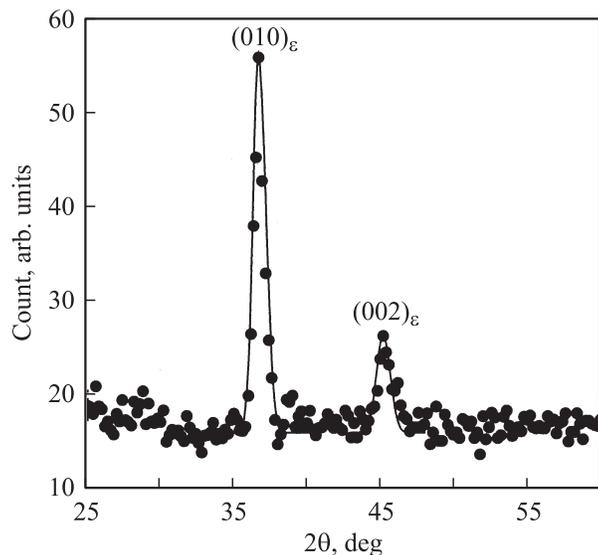


Рис. 5. Картина нейтронной дифракции фазы α -Ti, образовавшейся в кристалле $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ в результате воздействия быстрых нейтронов.

комплексов дефектов типа $\text{Ti}_{\text{Ni}} + \text{V}_{\text{Ti}}$, которые в тройном сплаве отсутствуют.

Перейдем далее к анализу дополнительной информации, которая позволит обозначить структурные особенности облученного быстрыми нейтронами тройного сплава. На рис. 5 приведена дифракционная картина, измеренная в кристаллографическом направлении общего типа в решетке облученного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ при комнатной температуре. Отметим, что подобная картина дифракции отсутствует как в исходном тройном сплаве, так и в бинарном никелиде титана до и после воздействия быстрых нейтронов. На указанном рисунке наблюдаются отчетливые дифракционные максимумы, которые не могут быть расшифрованы в рамках структуры $B2$. Эти относительно небольшие по интенсивности рефлексы свидетельствуют о том, что в радиационно-модифицированном сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ образуется примесь новой фазы. Рефлексы этой фазы соответствуют гексагональной структуре α -Ti с хорошо известными параметрами решетки $a = 2.95 \text{ \AA}$, $c = 4.68 \text{ \AA}$. Этот эффект связан, по-видимому, со следующим обстоятельством. Как уже упоминалось выше, методами малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что в облученном тройном сплаве содержатся радиационные вакансии и их скопления. Соответствующее вакансиям количество междоузельных атомов диффундирует на стоки, где выделяется в виде частиц металла, о чем свидетельствуют результаты, приведенные на рис. 5.

4. Заключение

Проведенные в настоящей работе методами дифракции тепловых нейтронов структурные исследования показали, что в облученном быстрыми нейтрона-

ми ($F = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) монокристалле $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ тип кристаллической структуры сохраняется, т.е. эффект аморфизации отсутствует. Однако в структурном состоянии тройного сплава наблюдались существенные изменения. Интенсивности структурных и сверхструктурных рефлексов уменьшились примерно вдвое, наблюдался эффект малоуглового рассеяния нейтронов, обусловленный накоплением радиационных вакансий и их скоплений, существенно увеличился фон некогерентного рассеяния, выпали небольшие частицы металлического титана с гексагональной структурой.

Перечисленный набор наблюдаемых структурных изменений в облученном сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ и отличие его поведения в радиационном поле быстрых нейтронов от поведения бинарного сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ объясняются действием введенных в сплав атомов железа, стабилизирующих кристаллическую фазу $B2$.

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] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, Б.Н. Гошицкий. ФТТ **40**, 1584 (1998).
- [5] М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Мир, М. (1971). 367 с.
- [6] N.V. Moseev. In: 2nd Int. Workshop NDTCS-98. St. Petersburg, Russia (1998). С. 6. P. 42.
- [7] В.Д. Пархоменко, С.Ф. Дубинин, С.Г. Богданов, С.Г. Теплоухов, Э.З. Валиев, А.В. Козлов, Е.Н. Щербаков. ФММ **94**, 5, 34 (2002).
- [8] Я.С. Уманский. Рентгенография металлов. Металлургия, М. (1967). 235 с.