

05.3;10;12

## **Превращения в электронной подсистеме металлических твердых растворов в области радиационно-индуцированного фазового перехода**

© В.С. Хмелевская, В.Г. Малынкин, М.Ю. Канунников

Обнинский институт атомной энергетики, Обнинск

Поступило в Редакцию 25 апреля 1998 г.

Демонстрируются немонотонные изменения механических свойств ряда сплавов при радиационном воздействии, стимулирующем фазовые переходы.

Сопоставление с результатами измерения термоэдс подтвердило предположение об изменении характера межчастичных связей.

Ранее было обнаружено [1–3], что в металлических твердых растворах под влиянием ионного облучения в узкой области радиационных параметров (доз, температур облучения и плотностей потока) образуется особое состояние вещества со следующими признаками: гетерофазностью, возникающей в ранее однородном равновесном материале; сильным изменением свойств (в частности, микротвердости); необычной морфологией (пространственной самоорганизацией).

Совокупность перечисленных свойств позволяет идентифицировать данное состояние как диссипативную структуру, предсказываемую термодинамикой необратимых процессов в области, "удаленной от равновесия" [4,5], а наблюдаемое превращение считать кинетическим фазовым переходом.

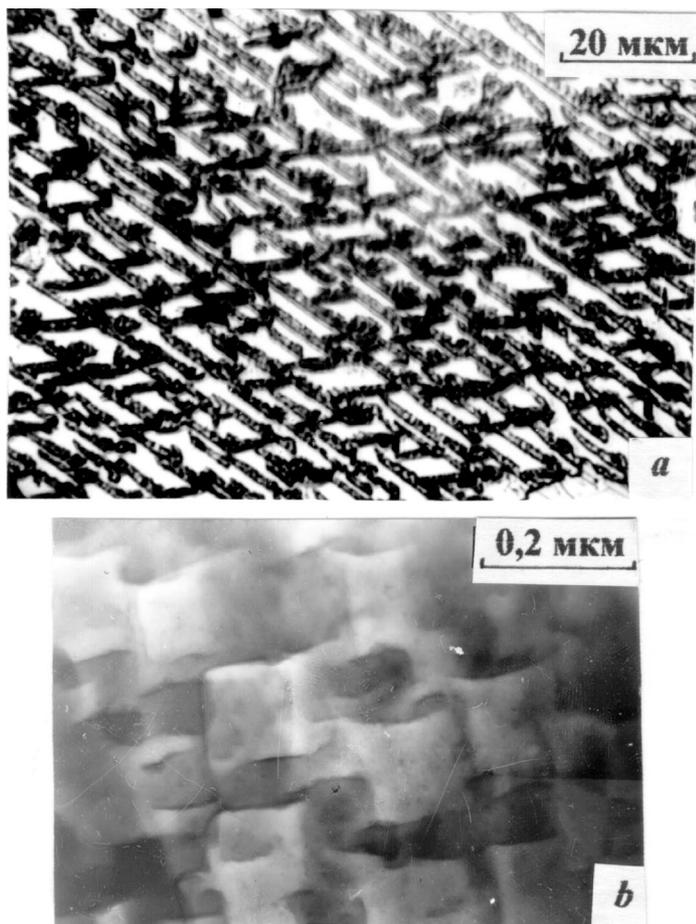
Данное состояние твердого тела имеет универсальные свойства для различных материалов (сплавы систем Fe–Ni, Fe–Cr–Ni, Ni–Cr,

Cu–Ni — все с ГЦК структурой; Fe–Cr, V–Ti–Cr — ОЦК структура; чистые металлы Zr и Ti — с ГП кристаллической решеткой) и разных способов ионного облучения (ускоритель, плазма, стационарная и импульсная). При изменении энергии и природы ионов, интенсивности ионного потока свойства состояния сохраняются, однако интервал его существования сдвигается по шкале внешних параметров.

Главным тестовым признаком, позволяющим распознавать и идентифицировать данное состояние, является изменение в рентгеновской дифракционной картине, указывающее на появление гетерофазности — расщепление дифракционных пиков или специфическое изменение их формы [3]. Одновременно в области дифракционных эффектов наблюдаются сильные изменения свойств и структурной морфологии. На рис. 1 показан пример структур, наблюдаемых на двух различных масштабных уровнях (методами металлографии и электронной микроскопии), причем в обоих случаях видна четко выраженная пространственная организация.

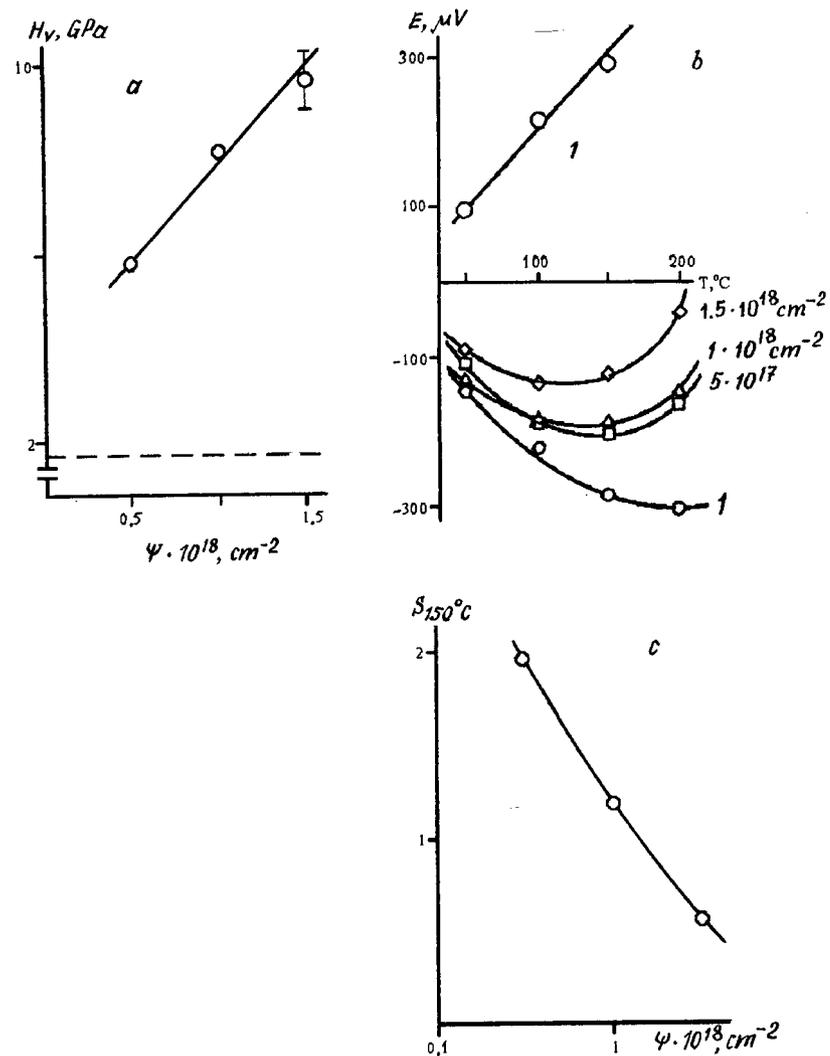
Изменения свойств, в частности, микротвердости сплавов в области существования диссипативных структур во многих случаях аномально велики. Так, в сплавах Fe–Cr значения микротвердости превышают 10 000 МПа (исходная микротвердость — 2000 МПа), в сплавах V–Ti–Cr — 12 000 МПа (исходное значение 1600 МПа), в сплавах Fe–Cr–Ni — около 7000 МПа (1500 МПа — исходная микротвердость). Столь высокий уровень микротвердости в металлах не может быть описан в рамках какого-либо дислокационного механизма, поэтому сделано предположение об изменении состояния металлической связи в области диссипативной структуры.

Для проверки этой идеи выполнены измерения температурной зависимости термоЭДС. В эксперименте использованы сплавы Fe–12Cr–Mo–V–Nb, V–4Ti–4Cr и Fe–18Cr–10Ni–Ti, в исходном состоянии все они находились в состоянии твердого раствора. Образцы облучены в ускорителе ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 40 keV при различных температурах облучения (V–Ti–Cr — от комнатной до 900°C, Fe–Cr–Ni — от комнатной до 600°C) и до различных доз (Fe–Cr, 500°C, от  $0.5 \cdot 10^{18}$  до  $1.5 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>). Измерения термоЭДС выполнены интегральным методом [6], установка сконструирована на основе микротвердомера ПМТ-3, в котором индентор заменен вольфрамовой иглой с надетой на нее микрочечью, приводимой в соприкосновение с поверхностью металла (горячий спай). Результаты измерений показаны на рис. 2–4.

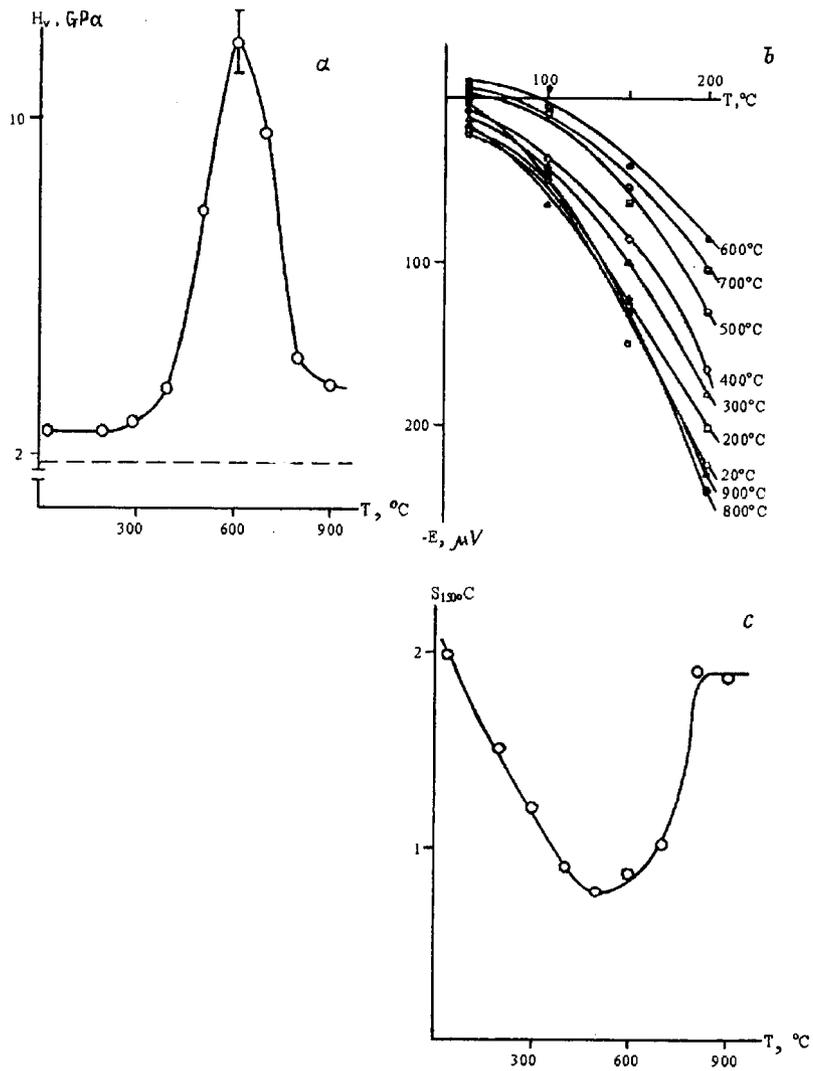


**Рис. 1.** Микроструктура сплава Fe-12Cr-Mo-W-V-Nb, зарегистрированная методом металлографического анализа (a) и электронной микроскопии (b).

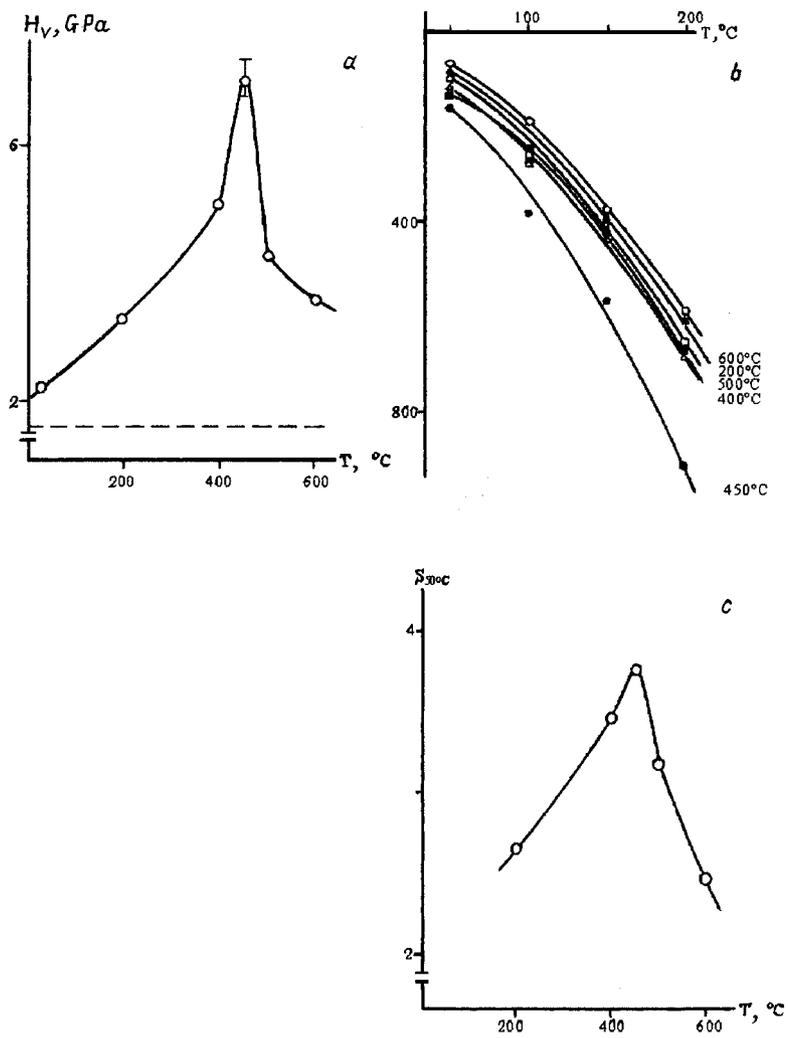
В облученных сплавах Fe-Cr в области параметров, соответствующих существованию диссипативной структуры (рис. 2), наклон температурной зависимости  $E(T)$  изменяется от исходного образца с дозой облучения, изменения максимальны при наибольшей дозе  $1.5 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>,



**Рис. 2.** Микротвердость (а) (штриховой линией показана исходная величина), температурная зависимость термоЭДС (b) (1 — исходная) и температурный коэффициент термоЭДС (c) в сплаве Fe-12Cr-Mo-W-V-Nb, облученном ионами  $\text{Ar}^+$  (40 keV, 500°C) до различных доз; 1 —  $\sigma$ -фаза.



**Рис. 3.** Микротвердость (a) (штриховая линия — исходная), температурная зависимость термоЭДС (b) и температурный коэффициент термоЭДС (c) в сплаве V-4Ti-4Cr, облученном ионами  $Ar^+$  (40 keV,  $1.5 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) до различных температур.



**Рис. 4.** Микротвердость (а), температурная зависимость термоЭДС (b) и температурный коэффициент термоЭДС (c) в сплаве Fe-18Cr-10Ni-Ti, облученном ионами  $Ar^+$  ( $40 \text{ keV}$ ,  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ ion/cm}^2$ ) до различных температур.

причем здесь знак  $S = -dE/dT$  противоположен исходному. На том же графике для сравнения показана зависимость  $E(T)$  для  $\sigma$ -фазы, интерметаллида FeCr с преимущественно ковалентной связью. Видно, что в металлическом твердом растворе и в интерметаллиде  $S$  имеет разный знак. Таким образом, с увеличением дозы происходит поворот от "металлического" коэффициента термоЭДС к "ковалентному", причем изменения  $S$  коррелируют с изменением микротвердости.

Такая же "диэлектризация" наблюдается для сплава системы V-Ti-Cr. Диссипативная структура здесь возникает в интервале температур облучения 500–700°C, этому интервалу соответствует сильнейшее радиационное упрочнение (рис. 3). Соответственно наклон  $E(T)$  изменяется от исходного 100, 200 и далее до 600°, где все эффекты максимальны, а затем, при более высоких температурах, возвращается к исходному значению. Подсчитанные по этим кривым изменения  $S$  соответствуют изменениям микротвердости.

Такая же корреляция наблюдалась и для сплавов системы Fe-Cr-Ni (рис. 4). Наклон температурной зависимости термоЭДС здесь также изменяется параллельно с остальными эффектами, однако знак изменений противоположен тому, что наблюдается в сплавах Fe-Cr и V-Ti-Cr. Можно предположить, что это связано с различиями электронной структуры в двух разных кристаллических решетках — ОЦК (сплавы Fe-Cr и V-Ti-Cr) и ГЦК (Fe-Cr-Ni).

Известно, что  $S$  есть функция производной плотности состояний на поверхности Ферми. В сплавах переходных металлов при многосвязных поверхностях Ферми такие различия вполне возможны.

Авторы благодарны профессору В.Г. Ваксу за весьма ценные замечания и интерес к работе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований: проект № 96-021632-а.

## Список литературы

- [1] Хмелевская В.С., Соловьев С.П., Малышкин В.Г. Итоги науки и техники. Сер.: Пучки зар. частиц и тв. тело. 1990. Т. 2. С. 151–193.
- [2] Khmelevskaya V.S., Malynkin V.G., Solovyev S.P. // J. Nucl. Mater. 1993. V. 199. P. 214–220.
- [3] Khmelevskaya V.S., Malynkin V.G. // Phase Transitions. 1997. V. 60. P. 59–65.

- [4] *Nicolis G., Prigogine I.* Self-organization in Nonequilibrium Systems. 1977. New York, London, Sydney, Toronto. Wiley.
- [5] *Haken G.* Synergetics. 1978. Springer-Verlag.
- [6] *Blatt F.A., Shroder P.A., Foiles K.L., Greig D.* Thermoelectric Power of Metals. 1976. New York. Plenum.