

05;11;12

Растворение интерметаллидов в каскадах смещения при нейтронном облучении дисперсионно-твердеющих сплавов

© В.В. Сагарадзе, В.М. Колосков, В.А. Шабашов, Т.М. Лапина,
В.Л. Арбузов, Б.Н. Гощицкий, В.Д. Пархоменко

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

В окончательной редакции 24 октября 2000 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии показано активное низкотемпературное (340 К) растворение дисперсных интерметаллидов Ni_3Ti в гранецентрированной кубической решетке инварного сплава Fe–Ni–Ti при каскадообразующем нейтронном облучении, которое существенно интенсифицируется с уменьшением исходного размера частиц.

Процессы растворения вторых фаз в каскадах смещений рассмотрены теоретически в работе [1]. Экспериментальных работ, касающихся растворения частиц при ионном и особенно при нейтронном облучении, мало. В наиболее информативной работе [2] электронно-микроскопическим методом показано растворение достаточно крупных частиц γ' -фазы Ni_3Al и одновременное образование мелких γ' -частиц в никелевых сплавах при каскадообразующем ионном облучении в области повышенных температур (923 К). Однако в этом случае трудно разделить обычные термические, радиационно-ускоренные и неравновесные радиационно-индуцируемые процессы. Авторы [3], обсуждая работу [2], считают неприемлемой концепцию растворения γ' -частиц в каскадах смещения при анализе радиационно-индуцированных структурных изменений в состаренном сплаве PE-16. Проведенная оценка [2] низкотемпературного (298 К) растворения упорядоченных интерметаллидов Ni_3Al по исчезновению сверхструктурных отражений также неоднозначна и может быть связана только с разупорядочением частиц. Настоящее исследование посвящено мессбауэровскому изучению инициируемого нейтронами процесса растворения частиц Ni_3Ti , являющихся распространенной фазой в реакторных сплавах с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой.

Исследование было выполнено на стареющем модельном инварном сплаве H35T3 с ГЦК-решеткой, содержащем (в at.%): 34.2Ni; 3Ti; 0.1C; ост. Fe. Для анализа количества когерентной упорядоченной γ' -фазы Ni₃Ti в облучаемом сплаве оказались мало информативными как метод электронной микроскопии ввиду плохого разрешения дисперсных частиц, так и метод нейтрографии, так как облучение может приводить к разупорядочению фазы Ni₃Ti без ее растворения, что затрудняет количественный фазовый анализ по сверхструктурным отражениям. Поэтому процесс радиационно-индуцированного растворения или выделения высоконикелевой фазы Ni₃Ti, приводящий соответственно к обогащению или обеднению аустенитной матрицы никелем и сильно изменяющий магнитные свойства выбранного модельного сплава, анализировали наиболее информативным методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские измерения проводили при 298 К на ядерном гамма-резонансном (ЯГР) спектрометре с источником ⁵⁷Co(Cr). Растворение дисперсной γ' -фазы в каскадах смещения осуществляли в процессе облучения сплава быстрыми нейтронами (флюенс $5 \cdot 10^{19}$ н/см², повреждающая доза ~ 0.05 смещений на атом) в реакторе ИВВ-2М при температуре 340 К, чтобы избежать развития конкурирующих процессов старения, которые активизируются при повышенных температурах. Титан в позициях замещения в количествах 2–3 мас.% практически не влияет на вид спектров исследуемого сплава [4]. Сильное изменение магнитных характеристик, и в частности зеемановского расщепления мессбауэровских спектров, как было показано в работе [4], происходит вследствие растворения или выделения высоконикелевой фазы Ni₃Ti. Таким образом, для анализа перераспределения Ni в сплаве H35T3 допустимо квазибинарное приближение. Однако прямое спектральное решение, т.е. выделение отдельных компонент (подспектров) из экспериментального мессбауэровского спектра, отвечающих определенным позициям атомов в матрице Fe–Ni инваров, затруднено вследствие плохого разрешения спектров и распределенности мессбауэровских параметров. На основе моделей молекулярного типа, смешанного обменного взаимодействия [6,7] и ”размытого” магнитного перехода [8–10] в ГЦК Fe–Ni инварах развиты представления о связи неоднородности магнитной структуры Fe–Ni сплавов с флуктуациями состава [9–13] и сделан вывод о возможности анализа распределения атомов в матрице сплавов по функциям распределения внутреннего эффективного поля P(H) на ядрах ⁵⁷Fe. Для реставрации функций плотности распределения P(H) применяли алгоритмы Виндоу [14] и Хессе–Рубарча [15] с

регуляризацией [16]. В качестве исходной информации использовали данные об асимметрии спектров Fe–Ni вследствие различия изомерного сдвига I.S. пара- и ферромагнитного аустенита и представления ”размытого” магнитного перехода, допускающего сосуществование пара- и ферромагнитных областей при температуре ниже T_C . В ферромагнитной области устанавливали варьируемую линейную связь между H и I.S. (в соответствии с моделью зависимости магнитного момента на железе от ближайшего атомного окружения) и пренебрегали анизотропными магнитным и квадрупольным вкладами из-за малости магнитных моментов на атомах Fe и Ni и кубической симметрии кристаллической решетки. Критерием достоверности $P(H)$ наряду с регуляризацией являлась устойчивость решений $P(H)$ по отношению к различным алгоритмам реставрации [14,15]. Принято считать [9,11,12], что пикам плотности $P(H)$ с более высокими полями соответствует увеличенная концентрация Ni в пределах I координационной сферы атома Fe. Количественная интерпретация пиков $P(H)$ неоднозначна вследствие наложения динамических процессов в системе магнитных моментов [17], особенно вблизи T_C , и носит, скорее, качественный характер. Поэтому для количественного анализа наряду с $P(H)$ использовали алгоритмы ”фазового” мессбауэровского анализа, в которых ”фазы” (области структуры с локальной неоднородностью) можно характеризовать устойчивыми средними величинами распределенных мессбауэровских параметров, например \hat{H} , рассчитанного как средневзвешенное: $\hat{H} = \sum H P(H)$. Возможность количественного анализа по средним мессбауэровским параметрам объясняется сильной зависимостью как локальных, так и средних мессбауэровских параметров от локального и среднего состава сплавов. Рассчитанные средние \hat{H} использовали далее для анализа состава матрицы сплава H35T3 на основе полученных в [5] зависимостей $\hat{H} = f(C_{Ni})$. Верхний предел погрешности в определении \hat{H} , возникающей из допустимой погрешности аргюги заданных мессбауэровских параметров, на порядок уступает анализируемым далее изменениям \hat{H} .

Средний размер образующихся каскадов смещения в Fe–Ni ГЦК-сплавах типа H36 при облучении быстрыми нейтронами с энергией $E > 0.1$ MeV в реакторе ИВВ-2М составляет 4–6 nm [18]. Поэтому было интересно оценить интенсивность радиационно-индуцированного растворения дисперсных частиц интерметаллидов с размерами как меньше области каскада смещения, так и больше ее. Наиболее мелкие когерентные частицы γ' -фазы Ni₃Ti размером 2–3 nm [19–20] с

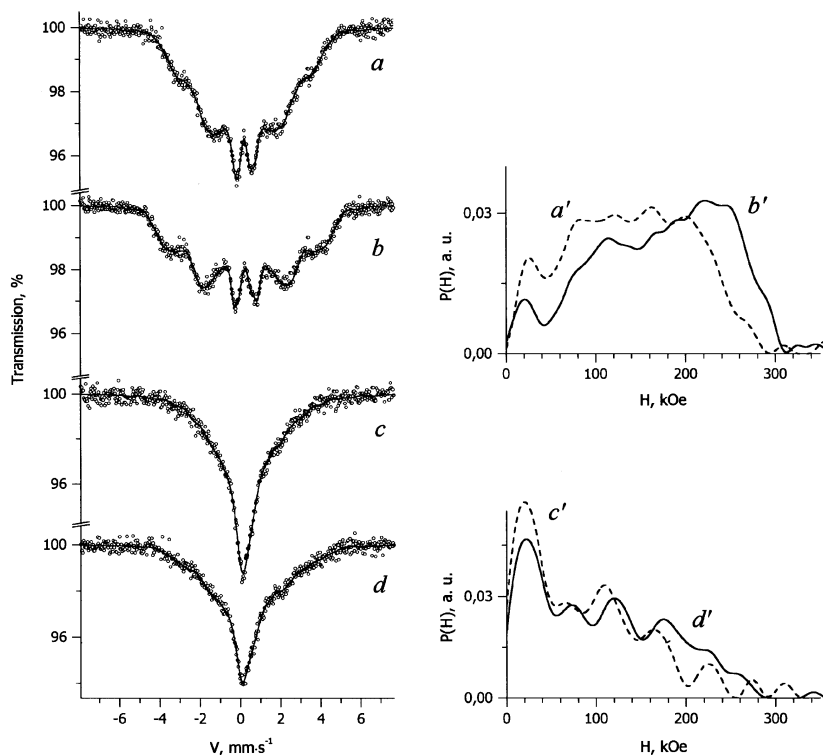


Рис. 1. Мессбауэровские спектры (*a–d*) и соответствующие им функции плотности вероятности распределения магнитных полей $P(H)$ (*a'–d'*) сплава N35T3 после закалки от 1373 К (*a, a'*), старения при 923 К (0.5 h) (*c, c'*) и последующего облучения быстрыми нейтронами при 340 К (флюенс $5 \cdot 10^{19}$ н/см²) в закаленном (*b, b'*), а также в состаренном (*d, d'*) состояниях.

ГЦК-решеткой, близкой по параметру к аустенитной матрице, создавали в сплаве N35T3 в процессе неполной закалки в воде от 1323 К. Эти частицы плохо разрешаются в электронном микроскопе и дают дифракционный контраст типа ряби. Выделения γ' -фазы более крупного размера (~ 8 nm в диаметре) создавали в результате старения закаленного сплава N35T3 при 923 К в течение 30 min. ЯГР спектры и соответствующие им распределения магнитных полей $P(H)$ в сплаве

НЗ5Т3, содержащем γ' -частицы разного размера, представлены на рис. 1, *a, d', c, c'*. После нейтронного облучения при 340 К мессбауэровские спектры и $P(H)$ сильно изменяются (рис. 1, *b, b', d, d'*). $P(H)$ спектров исходного и облученного образцов характеризуется рядом пиков плотности, рост H которых связан с увеличением количества атомов Ni в I КС железа [9]. Результатом облучения становится увеличение интегральной интенсивности под пиками с увеличенными H , что соответствует увеличению содержания никеля в матрице сплава. По среднему магнитному полю на ядре ^{57}Fe ($\hat{H}=137\text{ kOe}$) можно сказать (см. [5]), что в Fe–Ni–Ti аустенитной матрице сплава НЗ5Т3 содержится $\sim 31.2\text{ at.}\%$ никеля, хотя общая концентрация никеля в сплаве $34.2\text{ at.}\%$. Следовательно, $3\text{ at.}\%$ никеля находится в γ' -фазе Ni_3Ti , образовавшейся в процессе закалки. Таким образом, в закаленном сплаве НЗ5Т3 общее количество атомов, составляющих γ' -фазу, равно $4\text{ at.}\%$ (в соответствии со стехиометрией Ni_3Ti). Спектр облученного нейтронами образца (флюенс $5 \cdot 10^{19}\text{ n/cm}^2$, 340 К) представляет собой магнитный секстет с существенно большим средним полем на ядре ($\hat{H} = 171\text{ kOe}$), что отвечает среднему содержанию никеля в аустените $32.4\text{ at.}\%$ (рис. 1, *b, b'*). Этот результат может объясняться только радиационно-индуцированным растворением высоконикелевой γ' -фазы. Нейтронное облучение нестарееющего бинарного сплава Fe + 35 at.% Ni в таких же условиях не приводит к заметным изменениям в ЯГР спектрах. Следует отметить, что изменение H в ГЦК Fe–Ni может происходить в результате процессов расслоения и ближнего упорядочения. Однако в этих случаях [21,22] появление парциальных компонент с увеличенными полями в $P(H)$ сопровождается образованием компоненты с малыми полями. В результате \hat{H} изменяется незначительно. Мессбауэровские спектры и значения $P(H)$ старееющего сплава НЗ5Т3 с большим размером γ' -частиц (8 nm) до и после облучения представлены на рис. 1, *c, d*. В результате нейтронного облучения среднее поле на ядре \hat{H} возрастает от 90 до 104 kOe, что соответствует увеличению средней концентрации никеля [5] только на $0.2\text{ at.}\%$ (от 30.5 до 30.7 at.%).

Таким образом, увеличение концентрации никеля в аустенитной матрице при облучении сплава НЗ5Т3 с мелкими (2–3 nm) и более крупными (8 nm) частицами γ' -фазы, соответственно на 1.2 и 0.2 at.%, свидетельствует о радиационно-индуцированном растворении 1.6 at.% Ni и Ti, составляющих дисперсные частицы γ' -фазы Ni_3Ti в закаленном сплаве и 0.27 at.% Ni и Ti, составляющих более крупные частицы γ' -фазы в предварительно состаренном сплаве. Атомное перемешивание

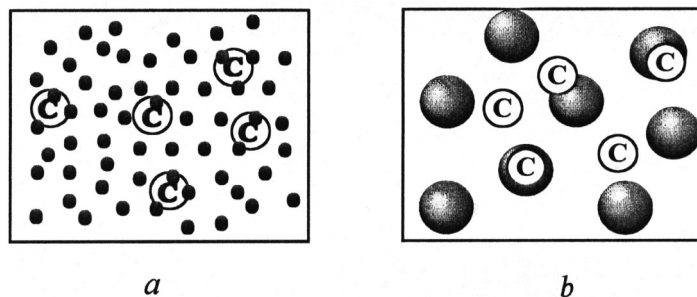


Рис. 2. Схематическое распределение каскадов смещения (светлые круги) среди мелких (*a*) и более крупных (*b*) γ' -частиц (темные круги) в сплаве N35T3.

и растворение γ' -частиц может происходить, когда каскад смещений задевает край частицы и край матрицы или когда каскад перекрывает всю частицу при ее размерах, меньших, чем каскадная область. Если каскад смещений формируется внутри крупной частицы Ni_3Ti , то происходит только разупорядочение этой области интерметаллида, а не его растворение.

Сопоставим характер распределения γ' -частиц в состаренном и закаленном образцах с распределением каскадных областей, возникающих в процессе нейтронного облучения. В аустенитной матрице закаленного сплава N35T3 (с 34.2 at.% Ni), по мессбауэровским данным, содержится всего 31.2 at.% Ni. Остальной никель (3.0 at.%) находится в дисперсной γ' -фазе Ni_3Ti , что соответствует 4 at.% Ni и Ti. При размере γ' -частиц 2 nm их плотность составит (см. таблицу в [23]) $\sim 4.5 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ со средним расстоянием между центрами частиц 5 nm или между поверхностями 3 nm (такой характер распределения интерметаллидов представлен на рис. 2, *a*). После старения стали N35T3 при 923 K разница между исходным и оставшимся в аустените количеством никеля составляет 3.7 at.%, что соответствует количеству атомов Ni и Ti в фазе Ni_3Ti 4.9 at.%. При размере частиц 8 nm их плотность равна $\sim 10^{17} \text{ 1/cm}^3$, межчастичное расстояние $\sim 17 \text{ nm}$, расстояние между поверхностями частиц $\sim 9 \text{ nm}$ [23] (рис. 2, *b*). Если принять первоначальный размер каскада смещений 6 nm [18], то при любом случайном распределении каскадов в закаленном сплаве N35T3 каждый каскад попадет на одну или больше дисперсных частиц и растворит их

(рис. 2, *a*). В состаренном сплаве при расстоянии между частицами ~ 9 нм каскад смещений может формироваться как на краю частицы, так и между частицами или внутри них (рис. 2, *b*). В последних двух случаях растворение интерметаллидов происходить не будет. Концентрация каскадов смещений размером 6 нм при флюенсе быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{19}$ н/см² может составить $\sim 10^{18}$ 1/см³ [18], что равно $\sim 1/3$ объема образца [23]. Если не учитывать повторного попадания каскадов в одно и то же место, что число растворенных мелких γ' -частиц при таком облучении в закаленном сплаве НЗ5Т3 достигнет также $\sim 33\%$. Естественно, доля растворенных более крупных частиц при облучении состаренного сплава будет существенно меньше.

Необходимо отметить, что в сплавах типа НЗ5Т3 равновесным процессом фазового превращения при таких пониженных температурах является старение с выделением γ' -фазы. Этот результат подтверждается наблюдением радиационно-ускоренного старения такого сплава при 433–473 К в процессе бескаскадного облучения электронами с энергией 5.5 MeV [5], формирующего в основном одиночные вакансии и междоузельные атомы. Отсюда можно заключить, что наблюдаемое при 340 К радиационно-индуцируемое растворение интерметаллидов в сплаве НЗ5Т3 связано преимущественно с процессами, происходящими в области каскадов смещения, и не является "постдинамическим" эффектом, ускоренным точечными дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 467) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00–15–96581).

Список литературы

- [1] Бакай А.С., Кирюхин Н.М. // Вопросы атомной науки и техники. 1983. В. 5 (28). С. 33–40.
- [2] Nelson R.S., Hudson J.A., Mazey D.J. // J. Nucl. Mat. 1972. V. 44. P. 318–330.
- [3] Gelles D.S. // J. Nucl. Mater. 1979. V. 83. P. 200–207.
- [4] Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Морозов С.В., Волков Г.А. // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 4. С. 107–114.
- [5] Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Латина Т.М., Арбузов В.Л. // ФММ. 1994. Т. 78. В. 4. С. 88–96.
- [6] Сидоров С.К., Дорошенко А.В. // ФММ. 1965. Т. 19. В. 5. С. 786–788.
- [7] Меньшиков А.З., Юрчиков Е.Е. // ЖЭТФ. 1971. Т. 63. № 1. С. 190–198.

- [8] Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига: Зинатне, 1972. 311 с.
- [9] Bukhalenkov V.V. // ISAME 83. H5. P. 273.
- [10] Crangle J., Hallam G.C. // Proc. Roy. Soc. 1963. V. A 272. N 1348. P. 119–132.
- [11] Меньшиков А.З., Юрчиков Е.Е. // Изд. АН СССР. Сер. Физ. 1972. Т. 36. № 7. С. 1463–1487.
- [12] Макаров В.А., Пузей И.М., Сахарова Т.В., Гutowский И.Г. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 2. С. 771–779.
- [13] Kotura S., Lippman G., Shmats W. // J. Magn. Mater. 1977. V.S. N 2. P. 123–128.
- [14] Window B. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1971. V. 4. N 5. P. 401–402.
- [15] Hesse J., Rubartsch A. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1974. V. 7. N 7. P. 526–532.
- [16] Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. // Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982. 143 с.
- [17] Van der Woud F., Bekker A.J. // Phys. status solidi. 1965. V. 9. N 3. P. 775–786.
- [18] Goshchitskii B.N., Sagaradze V.V., Arbutov V.L. et al. // J. Nucl. Mater. 1998. V. 258–263. P. 1681.
- [19] Abraham J.K., Jackson J.K., Leonard K. // Trans. ASM. 1968. V. 61. P. 223.
- [20] Алябьев В.М., Вологин В.Г., Дубинин С.Ф. и др. // ФММ. 1990. № 8. С. 142–148.
- [21] Chamberod A., Laugier J., Penisson J.M. // J. Magn. Mater. 1979. V. 10. N 2–3. P. 139–144.
- [22] Алиев С.С., Грузин П.Л., Меньшиков А.З. и др. // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 5. С. 80–86.
- [23] Sagaradze V.V., Nalesnik V.M., Lapin S.S., Alyabiev V.M. // J. Nucl. Mater. 1993. V. 202. P. 137–144.