

## НЕОДНОРОДНЫЙ БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВАХ Ni-Mo И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА АННИГИЛЯЦИЮ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

*Н.П.Кулиш, Н.А.Мельникова, П.В.Петренко, В.Г.Порошин, В.В.Шлапацкая*  
*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г.Киев*  
*E-mail: nkulish@mail.univ.kiev.ua*

Вивчена будова близького порядку в твердих розчинах Ni-11,8 ат.% Мо поблизу границі розчинності. Опромінення цього сплаву у квазірівноважному стані сприяє зародженню неоднорідного близького порядку, який приводить до зміни механізму взаємної рекомбінації радіаційних дефектів і, нарешті, впливає на радіаційну стійкість сплавів

Изучено строение ближнего порядка в твердых растворах Ni-11,8 ат.% Мо вблизи границы растворимости. Облучение этого сплава в квазиравновесном состоянии способствует зарождению неоднородного ближнего порядка, который приводит к изменению механизма взаимной рекомбинации радиационных дефектов и, в конечном счете, влияет на радиационную стойкость сплавов.

The structure of the short range order of Ni - 11.8 at.% Mo alloy near to the boundary of solid solution was investigated. The irradiation of this alloy in quasi equilibrium state contributes to formation of unhomogeneous short range order. This leads to change of radiation defects inter recombination mechanism and influences on radiation stability of alloys consequently.

Известно, что в макроскопически однофазных твердых растворах имеет место неоднородный ближний порядок разного типа, появление которого зависит от концентрации и термообработки сплавов [1]. Наличие такого сложного строения ближнего порядка сопровождается скоррелированными локальными упругими полями, закономерности которых определяются установившимся типом и степенью межатомных корреляций, т.е. параметрами ближнего порядка. Взаимодействие упругих полей, создаваемых в результате различия размеров атомов компонент с радиационными дефектами, приводит к возрастанию их аннигиляции вследствие взаимной рекомбинации. Такой механизм аннигиляции радиационных дефектов способствует возрастанию радиационной стойкости против деградации многих свойств сплавов при облучении, в частности, развития вакансионного распухания [2]. Механизмы аннигиляции радиационных дефектов при наличии в сплавах ближнего порядка практически не изучены, что обусловлено необходимостью комплексного рассмотрения закономерностей строения ближнего порядка, возникающих упругих полей, взаимодействия с ними радиационных дефектов, радиационно-стимулированной диффузии атомов компонент.

Одной из важных при этом задач является исследование строения ближнего порядка. Подавляющее большинство таких исследований проведено методом диффузного рассеяния для рентгеновских лучей поликристаллических сплавов [1, 3]. Однако для них из-за конечности интервала обратного пространства, используемого на дебаеграммах, не представляется возможным вычислить параметры ближнего порядка Уоррена-Каули  $\alpha(r_i)$  для многих координационных сфер и соответственно правильно определить тип ближнего порядка. Кроме того, полученные в этом методе параметры размерного эффекта являются интегральными характеристиками статических смещений атомов, поэтому обычно нельзя ввести микро-

скопические характеристики локальных упругих полей, обусловленных ближним порядком.

В данной работе на основе разработанного метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей для монокристаллов [4-7], а также метода остаточного электросопротивления изучено строение ближнего порядка в квазиравновесном состоянии твердого раствора Ni-11,8 ат.%Мо вблизи границы растворимости и его изменения при электронном облучении.

### БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВЕ Ni-11,8 ат.% Мо

Наиболее детальные исследования эффектов межатомных корреляций в системе Ni-Mo были проведены методами электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии для сплавов стехиометрического состава Ni<sub>4</sub>Mo. Было показано, что спинодальное упорядочение, которому соответствуют диффузные максимумы в положениях волновых векторов  $k_0$  звезд Лифшица  $\{1/2\}$ , маскирует в этих сплавах фазовый переход первого рода, который приводит к равновесному состоянию со сверхструктурой D1<sub>a</sub>, описываемой дифракционными пиками в положениях  $1/5\{420\}$ . Такие дифракционные особенности способствовали появлению ряда противоречивых моделей субкристаллического строения этих сплавов, которые не нашли разрешения также при более ранних исследованиях методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей, что объясняется ограниченностью дифракционной теории Бори-Спаркса, используемой для разделения компонент рассеяния.

При изучении монокристаллического образца сплава Ni-11,8 ат.% Мо была использована дифракционная теория [4-7], которая путем выбора минимального объема обратного пространства с отличающимися значениями интенсивности диффузного рассеяния, обусловленной ближним порядком, а также

выбора аналогичных объемов в широкой области обратного пространства позволяет провести разделения компонент диффузного рассеяния, связанных с ближним порядком, линейными и квадратичными статическими и динамическими смещениями атомов. В общем виде это выражение можно записать следующим образом [5]:

$$I_D(h_1h_2h_3) = NC_A C_B (f_A - f_B)^2 [I_{SRO} + \eta h_1 Q_x^{AA} + \varepsilon h_1 Q_x^{BB} + \eta h_2 Q_y^{AA} + \varepsilon h_2 Q_y^{BB} + \eta h_3 Q_z^{AA} + \varepsilon h_3 Q_z^{BB} + K_k^{ij} R_k^{ij} + L_k^{ij} S_k^{ij}] + I_{TDS}^{2+3+...} \quad (1)$$

Здесь  $N$  - общее число атомов в рассеивающем объеме;  $C_A$   $C_B$ ;  $f_A$  и  $f_B$  - атомные концентрации и функции атомного рассеяния компонент бинарного сплава  $A$  и  $B$  соответственно;  $\eta = f_A/(f_A - f_B)$ ;  $\varepsilon = f_B/(f_A - f_B)$ ;  $I_{TDS}^{2+3+...}$  - двух- и многофонное диффузное рассеяние.

Величина  $I_D(h_1h_2h_3)$  соответствует суммарной интенсивности диффузного рассеяния в точке обратного пространства с координатами  $h_1h_2h_3$ . Слагаемое  $I_{SRO}(h_1h_2h_3)$  является компонентой интенсивности диффузного рассеяния, связанной с ближним порядком. Эта интенсивность является фурье-образом параметров ближнего порядка  $\alpha_{lmn}$ , величина которых указывает на условную вероятность нахождения в узле решетки с координатами  $lmn$  атома сорта  $B$ , если в нуле расположен атом сорта  $A$ . Таким образом, можно записать

$$I_{SRO}(h_1h_2h_3) = \sum_{l,m,n} \cos \pi l h_1 \cos \pi m h_2 \cos \pi n h_3. \quad (2)$$

Величины интенсивностей  $Q_k^i$  являются фурье-образами компонент линейных статических смещений. Так для  $x$ -й компоненты линейных статических смещений можно записать:

$$Q_x^{AA} = -\pi \sum_{l,m,n} \left( \frac{C_A}{C_B} + \alpha_{lmn} \right) (x_{lmn}^{AA}) \sin \pi l h_1 \cdot \cos \pi m h_2 \cdot \cos \pi n h_3. \quad (3)$$

$$Q_x^{AA} = -\pi \sum_{l,m,n} \left( \frac{C_A}{C_B} + \alpha_{lmn} \right) (x_{lmn}^{AA}) \sin \pi l h_1 \cdot \cos \pi m h_2 \cdot \cos \pi n h_3. \quad (4)$$

Аналогичные выражения можно представить для усредненных по кристаллу проекций линейных смещений между атомами разных сортов  $\langle y_{lmn}^{ij} \rangle$ ,  $\langle z_{lmn}^{ij} \rangle$ .

Компоненты  $R_k^{ij}$  и  $S_k^{ij}$  обусловлены квадратичными статическими и динамическими проекциями смещений;  $K_k^{ij}$  и  $L_k^{ij}$  - коэффициенты, выраженные через  $\eta$ ,  $\varepsilon$  и координаты  $(h_1h_2h_3)$  [5-7].

Для сплава  $Ni-11,8$  ат.%  $Al$ , отожженного при  $1000$  °C в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением со скоростью  $2^\circ/\text{мин}$  до комнатной температуры, можно предположить, что при такой термообработке было получено квазиравновесное состояние, соответствующее низким температурам. Распределение интенсивности  $I_{SRO}(h_1h_2h_3)$  характери-

зуется наличием диффузных максимумов в положениях  $1/4\{420\}$ , вытянутых в направлении  $1/5\{420\}$  (рис.1). Близость положений  $(1^{1/2}0)$ ,  $1/5\{420\}$  и размытость диффузных максимумов не позволяют по виду распределения диффузного рассеяния однозначно определить тип ближнего порядка, который соответствует этому состоянию. Количественно описать строение ближнего порядка можно, воспользовавшись фурье-преобразованием интенсивности  $I_{SRO}(h_1h_2h_3)$  для всей совокупности точек обратного пространства в минимальном объеме, т.е., определив параметры ближнего порядка для многих координационных сфер.

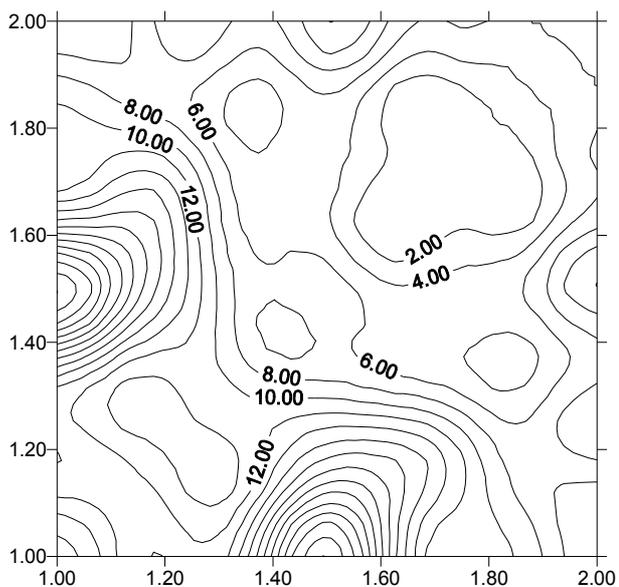


Рис. 1. Распределение интенсивности диффузного рассеяния, обусловленного ближним порядком, в плоскости  $(100)^*$  для сплава  $Ni-11,8$  ат.%  $Mo$

Для измерений интенсивности диффузного рассеяния в минимальном объеме была выбрана 61 точка. Набор параметров ближнего порядка, полученных для 160 координационных сфер [5], свидетельствует о наличии в отожженном состоянии сплава  $Ni-11,8$  ат.%  $Mo$  ближнего порядка типа  $DI_a(Ni_4Mo)$ . Такой вывод подтверждается также сопоставлением значений интенсивностей диффузного рассеяния в положениях максимумов  $\{1^{1/2}0\}$ , рассчитанных через экспериментально полученные разными авторами [6] параметры ближнего порядка для различных состояний сплавов  $Ni-Mo$ . Обычно монокристаллические образцы имеют большую толщину, что не позволяет провести их закалку от высоких температур и зафиксировать строение ближнего порядка при этих температурах. Однако анализ поведения диффузного рассеяния в максимуме  $\{1^{1/2}0\}$  подтверждает, что при высоких температурах в сплавах  $Ni-Mo$  устанавливается ближний порядок типа  $DO_{22}(Ni_2Mo)$ . Такой вывод подтверждается также результатами исследований остаточного электропропитывания при изохронном отжиге и электронном облучении сплавов  $Ni-Mo$ .

## ОСТАТОЧНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ Ni-Mo

Известно, что остаточное электросопротивление чувствительно к особенностям структуры сплавов. В данной работе исследовалось поведение остаточного электросопротивления при изохронном отжиге в широкой области концентраций от 8 до 18 ат.% Mo поликристаллических сплавов Ni-Mo. Поскольку для всех концентраций Mo изменения электросопротивления от температуры имеют подобный характер, то более детально результаты исследований будут представлены только для сплава Ni-11,8 ат.% Mo.

Методики приготовления сплавов, образцов, измерения остаточного электросопротивления аналогичны описанным в работе [8]. Особенностью образцов для исследования поведения остаточного электросопротивления является их малая толщина, которая составляет ~0,1 мм, что позволяет при закалке сохранить высокотемпературное состояние.

На рис.2 приведена зависимость остаточного удельного электросопротивления от температуры изохронного отжига для сплава Ni-11,8 ат.% Mo, пребывающего в двух исходных состояниях, и ее изменение при электронном облучении. Одно исходное состояние (отожженное) достигалось таким же образом, как и для монокристаллического образца, используемого при исследованиях диффузного рассеяния, т.е. отвечает низким температурам. Другое исходное состояние (закаленное) получено закалкой от 700°C.

Можно предположить, что оно отвечает строению ближнего порядка, характерному для высоких температур. Естественно ожидать, что в случае изохронного отжига при низких температурах с усилением диффузионных процессов будет увеличиваться степень низкотемпературного типа ближнего упорядочения  $DI_a$ , что соответствует росту остаточного электросопротивления (кривая 1).

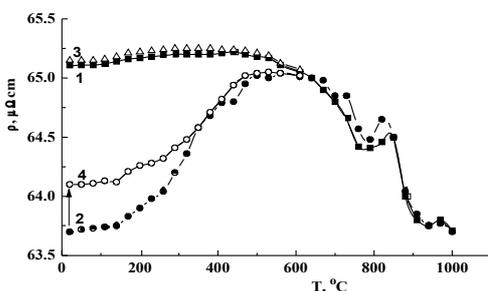


Рис. 2. Зависимость остаточного электросопротивления от изохронного отжига для сплава Ni-11,8 ат.% Mo при различных состояниях: 1 – отожженный, 2 - закаленный ( $T_q = 700^\circ\text{C}$ ), 3 - отожженный и облученный, 4 - закаленный и облученный образцы

Очевидно, что в результате температурного разупорядочения, т.е. при закалке степень ближнего упорядочения будет малой, хотя наличие диффузного

максимума в положении ( $1^{1/2}0$ ), анализ поведения интенсивности диффузных максимумов в этой точке при закалке других сплавов Ni-Mo указывают на возможное присутствие в закаленном состоянии ближнего порядка типа  $DO_{22}(\text{Ni}_2\text{Mo})$ . С ростом температуры отжига электросопротивление увеличивается, приближаясь при температуре, близкой к 350°C, к значению, свойственному низкотемпературному типу ближнего порядка  $DI_a$ . Такое увеличение сопротивления обусловлено, с одной стороны, ростом степени ближнего упорядочения типа  $DI_a$ , характерного для данной температурной области, а с другой, возможно, разупорядочением ближнего порядка типа  $DO_{22}$ . О таком механизме ближнего упорядочения свидетельствует также электронное облучение при одной и той же дозе, которому были подвергнуты образцы как после исходных состояний, так и после каждой температуры отжига. Видно, что в обоих случаях исходных обработок в результате упорядочения, которое достигается облучением, электросопротивление возрастает (кривые 3, 4 соответственно). Энергия электронов составляла 1,8 МэВ, плотность потока  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , флюенс  $1 \cdot 10^{18} \text{ эл} \cdot \text{см}^{-2}$ , температура облучения  $\sim 40^\circ\text{C}$ .

Важным для понимания влияния облучения на строение ближнего порядка является изменение ближнего упорядочения с ростом дозы. В работе изучена дозовая зависимость остаточного электросопротивления для отожженного образца при электронном облучении. В исходном состоянии, как отмечалось, в таком образце устанавливается ближний порядок  $DI_a$  типа. На рис.3 приведено относительное изменение остаточного электросопротивления с флюенсом. Видно, что кривая этой зависимости характеризуется наличием максимума, который приходится на флюенс  $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

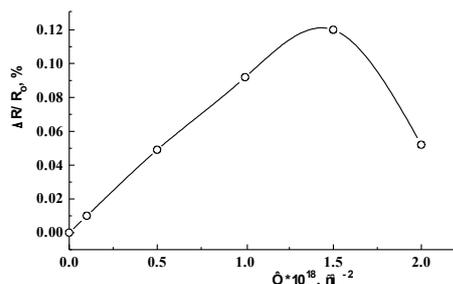


Рис. 3. Дозовая зависимость относительного остаточного электросопротивления для отожженного образца сплава Ni-11,8 ат.% Mo

Вид этой кривой аналогичен кривым дозовых зависимостей для сплавов Cu-Al и Ag-Al [9]. Их отличие состоит лишь в наличии для последних сплавов глубокого минимума, что, безусловно, связано с противоположным характером изменений остаточного электросопротивления при ближнем упорядочении для сравниваемых сплавов Ni-Mo и Cu-Al, Ag-Al [1]. Для сплавов Cu-15 ат.% Al и Ag-15 ат.% Al, которые, как и сплав Ni-11,8 ат.% Mo, также находятся вблизи границы растворимости, достаточно

детально изучено строение ближнего порядка при электронном облучении. Исходя из подобия дозовых зависимостей в указанных сплавах, очевидно, что и процессы ближнего упорядочения при малых и больших дозах облучения имеют отличный характер. Увеличение остаточного электросопротивления при малых дозах и низких температурах облучения для отожженного образца Ni-11,8 ат.% Мо (см. рис. 2, 3) связано с доупорядочением, т.е. с увеличением степени ближнего порядка типа  $D1_a$ . С ростом флюенса электросопротивление начинает уменьшаться, что обусловлено зарождением в  $\alpha$ -твердом растворе концентрационных неоднородностей, как результат обогащения стоков радиационных дефектов атомами молибдена. Появление такой гетерогенной структуры в равновесном состоянии неупорядоченных сплавов в модели Кривоглаза М.А. [10] рассматривается как образование неоднородностей локального порядка, состоящих из чередующихся областей с повышенной степенью порядка в разупорядоченной матрице. Причиной их появления вдали от температуры фазового перехода является наличие действующих сил, обусловленных электронами проводимости, создающих косвенное взаимодействие, которое может заметно изменять энергию межатомного взаимодействия примеси замещения. Характер дальнего действия при этом определяется видом уплотнения поверхности Ферми, диаметр которой должен быть близким по величине вектору обратной решетки образующей сверхструктуры в областях концентрационных неоднородностей. Поэтому в соответствии с диаграммой состояния естественно предположить, что с ростом флюенса в сплаве, граничащем с двухфазной областью, в этих областях должен наблюдаться распад с образованием сверхструктуры  $Ni_4Mo$ . Насыщение областей с повышенным содержанием Мо характеризуется большим временем релаксации, так как связано с миграцией этих атомов на большие расстояния и, как показано выше, может наблюдаться не обязательно при создании условий для восходящей диффузии, как обычно принято рассматривать образование концентрационных неоднородностей.

Появление неоднородного локального порядка, сопровождавшегося в конечном итоге распадом, наблюдалось также в твердых растворах Ag-Al и Cu-Al при концентрациях алюминия, близких к его границам. При этом в гетерогенных областях появляется тип упорядочения, отличающийся от  $L1_2$ -типа ближнего порядка, свойственного матрице [9]. Переход от состояния с ближним порядком к упорядоченному состоянию при одновременном сохранении отражений в положениях  $(1\frac{1}{2}0)$  и  $\frac{1}{5}\{420\}$  наблюдался при электронно-дифракционном исследовании сплавов  $Ni_4Mo$  при длительном электронном облучении. В зависимости от температуры облучения имеется разная степень перехода от ближнего порядка к дальнему порядку [11].

Переход от однородного до гетерогенного локального порядка приводит к изменению характера статических упругих полей, вызванных различием

размеров атомов компонент и степенью ближнего упорядочения в матрице и областях неоднородности состава. Их взаимодействие с радиационными дефектами влияет не только на их подвижность, но и на механизмы их аннигиляции и, в конечном итоге, на радиационную модификацию свойств и стойкость сплавов к вакансионному набуханию [2]. При этом следует учесть и тот фактор, что гетерогенная структура при наличии неоднородного ближнего порядка может характеризоваться как хаотическим, так и скоррелированным расположением областей микро-неоднородностей, что может заметно влиять на радиационную стойкость материалов [12].

## ВЫВОДЫ

1. Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей на монокристаллическом образце твердого раствора Ni-11,8 ат.% Мо при отделении компоненты рассеяния, обусловленной межатомными корреляциями, показано, что при низких температурах в этом сплаве квазиравновесным является ближний порядок  $D1_a(Ni_4Mo)$  типа, для которого устанавливается соответствующий тип локальных упругих полей, вызванных размерным эффектом.

2. Изохронный отжиг, как свидетельствует поведение остаточного электросопротивления для отожженных и закаленных в исходном состоянии образцов сплавов Ni-Mo, приводит к перестройке типов ближнего порядка от низкотемпературного  $D1_a(Ni_4Mo)$  к высокотемпературному  $DO_{22}(Ni_2Mo)$  и соответственно к новому распределению скоррелированных упругих полей.

3. Электронное облучение образцов с  $D1_a$ -типом ближнего порядка приводит к доупорядочению, а при увеличении флюенса свыше  $1,5 \cdot 10^{18}$  эл/см<sup>2</sup> - к образованию в твердых растворах Ni-11,8 ат.% Мо неоднородного ближнего порядка, т.е. гетерогенных областей, насыщенных молибденом, в которых возможно существование сверхструктуры  $Ni_4Mo$ .

4. Появление неоднородного ближнего порядка, который характеризуется наличием когерентных границ микрообластей сверхструктуры, должно способствовать преобладанию аннигиляции радиационных дефектов в результате взаимной рекомбинации и увеличению радиационной стойкости против деградации физических свойств, в частности, против вакансионного набухания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N.P.Kulish, P.V.Petrenko. Short-Range Order in Binary Solid Solution. Ordering and its Change on Heating in Fe-Al, Cu-Al and Ag-Al Alloys // *Phys. Stat. Sol. (a)* (110). 1990, N1, p.315-326.
2. П.В.Петренко, Н.А.Мельникова, Ю.Е.Грабовский, Н.П.Кулиш. Влияние ближнего порядка на вакансионное набухание твердых растворов. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, вып. 3(75), с.27-33.
3. В.И.Иверонова, А.А.Кацнельсон. *Ближний порядок в твердых растворах*. М.: «Наука», 1977, 255с.

- 4.P.Georgopoulos, J.B.Cohen. The determination of short range order and local atomic displacements in disordered binary solid solutions // *J. De Physique* v.38, NC7, p.191-196.
- 5.V.G. Poroshin, N.P. Kulish, P.V. Petrenko, N.A. Mel'nikova, S.P. Repetskii. Short- Range Order in Ni-11,8 at.% Mo Alloy // *Phys. Metals Metallography*. 1999, v.87, N2, p.145-153.
- 6.В.Г. Порошин, Н.П. Кулиш, П.В. Петренко, Н.А. Мельникова. Межатомные корреляции в сплаве Ni-11,8 ат.% Мо // *ФТТ*. 1999, вып.2, N14, с.2121-2126.
- 7.N.P. Kulish, N.A. Mel'nikova, P.V. Petrenko, V.G. Poroshin. Nature of Short- Range Order in Ni-Mo Alloys // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 1999, v.21, N9, p.16-21.
- 8.Ю.Е.Грабовский, В.М.Давидовский, Н.П.Кулиш и др. Остаточное электросопротивление двойных твердых растворов при термической обработке // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1987, № 4, с.176-181.
- 9.П.В.Петренко, Н.А.Мельникова, Н.П.Кулиш, Ю.Е.-Грабовский. Радиационно-стимулированная диффузия и процессы ближнего упорядочения в бинарных твердых растворах при облучении // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"* 1999, вып.1(73)/2(74). с.22-28.
- 10.М.А. Кривоглаз. Термодинамически равновесные гетерогенные состояния сплавов // *Физика металлов и материаловедение*. 1988, т.66, вып.6, с.1045-1072.
- 11.S. Banerjee, K. Urban, M. Wilkens. Order-disorder transformation in Ni<sub>4</sub>Mo under electron irradiation a high-voltage electron microscope // *Acta met.* 1984, v.32, N3, p.299-311.
- 12.S.Hashimoto. Correlative microdomain model for short-range ordered alloys structures. III. Analysis for diffuse scattering from quenched CuAu alloy // *Acta Cryst.* 1983, v.(A39), p.524-530.