

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

УДК 621.039.53:669.296.5:548.735

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА, АМОРФИЗОВАННЫХ ЗАКАЛКОЙ И БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

В.Д.Пархоменко, С.Ф.Дубинин, В.Г.Пушин, С.Г.Теплоухов
Институт физики металлов УрО РАН,
620219, г.Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
E-mail: parkhomenko@orar.zar.eps.ru

Методами рентгеновської та нейтронної дифракції досліджувалась специфіка структурного стану сплавів нікеліду титану, аморфізованих гартуванням із розплаву та швидкими нейтронами. Виявлено, що дифракційні картини аморфних матеріалів цих двох класів розрізняються. Наведені аргументи на користь того, що ближчий порядок опроміненого нікеліду титана відповідає В2-фазі, а не щільній випадковій упаковці атомів, як у випадку загартованих сплавів.

Методами рентгеновской и нейтронной дифракции исследовалась специфика структурного состояния сплавов никелида титана, аморфизованных закалкой из расплава и быстрыми нейтронами. Обнаружено, что дифракционные картины аморфных материалов этих двух классов различаются. Приведены аргументы в пользу того, что ближний порядок облученного никелида титана соответствует В2-фазе, а не плотной случайной упаковке атомов, как в случае закаленных сплавов.

The particularity of nickel-titanium alloys structure state were investigated by methods of X-ray diffraction and of neutron diffraction. The alloys were amorphized from melt or by fast neutrons. It was found that the diffraction patterns of these two classes of amorphous materials are different. The arguments are presented about the fact that the near order of irradiated titanium nickeled corresponds to В2-phase, but not to the closed random packing of atoms in quenched alloys.

Известно, что облучение никелида титана относительно большими флюенсами ионов и электронов высоких энергий приводит к аморфизации интерметаллида никелида титана [1,2]. В литературе широко обсуждается механизм такого фазового перехода, но единое мнение по этому вопросу отсутствует. В ряде модельных подходов причиной аморфизации никелида титана при электронном облучении предполагаются точечные дефекты, концентрация которых выше некоторого критического уровня делает это состояние устойчивым в нормальных условиях.

В случае ионного облучения критическая концентрация дефектов достигается в области каскада атомных столкновений, и переход в аморфную фазу осуществляется в послекаскадной области. При электронном облучении никелида титана критерий неустойчивости решетки «срабатывает» в большом объеме кристалла, обуславливая тем самым более резкую зависимость структурного перехода от флюенса.

Экспериментальная ситуация в никелиде титана, возникающая после воздействия быстрых нейтронов при различных температурах облучения, представлена в работах [3,4]. В этих работах показано, что переходы никелида титана в аморфную фазу при равном количестве числа смещений на атом (СНА), вызываемых нейтронным [3] или ионным облучениями [1], подобны. В табл.1 указаны объемные доли неупорядоченной фазы V , аморфной фазы c и

степени дальнего атомного порядка $S^* = S / 0,72$ в никелиде титана после нейтронного ($T_{\text{обл}} = 340\text{K}$) и ионного облучений. Как видно из таблицы, наблюдается качественное согласие величин v , c , S^* в модифицированном двумя различными типами излучений никелиде титана. Обсудим теперь более подробно особенности аморфного состояния, возникающего в никелиде титана после воздействия быстрых нейтронов. На рис.1 показаны наиболее информативные участки картин рентгеновской и нейтронной дифракций радиационно модифицированного монокристалла никелида титана. Как видно, дифрактограммы облученного никелида титана различны. Наиболее существенное различие состоит в том, что на нейтронограмме присутствует дополнительный (сверхструктурный) диффузный максимум в положении $k \sim 2\text{Å}^{-1}$.

Логично предположить по аналогии с ситуацией в упорядоченных сплавах, что интенсивность сверхструктурного диффузного максимума на нейтронограмме пропорциональна квадрату разности атомных факторов рассеяния никеля и титана $(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Ti}})^2$. В этом случае рентгеновские картины аморфного сплава не фиксируют сверхструктурный максимум, поскольку амплитуды рассеяния атомов никеля и титана довольно близки. Другими словами, чувствительность рентгенографического метода недостаточна для выявления ближнего химического порядка в этих аморфных сплавах.

Таблица 1

Величины объемной доли неупорядоченной фазы ν , аморфной фазы c и средней степени дальнего атомного порядка S^* в радиационно-модифицированном никелиде титана

Число смещений на атом	ν		c		S^*	
	нейтроны	ионы	нейтроны	ионы	нейтроны	ионы
0,03	0,40	0,2	0,1	0,04	0,67	0,85
0,12	0,01	0	0,99	1,00	0	0

Таблица 2

Характеристика структурного состояния никелида титана

Метод аморфизации	Структурное состояние никелида титана			
	Исходное	Аморфное		После отжига
		Тип ближнего позиционного порядка	Тип ближнего химического порядка	
Облучение	Монокристалл	ОЦК	CsCl	Монокристалл
Закалка	Жидкость	ПСУ	ПСУ пар NiTi	Поликристалл

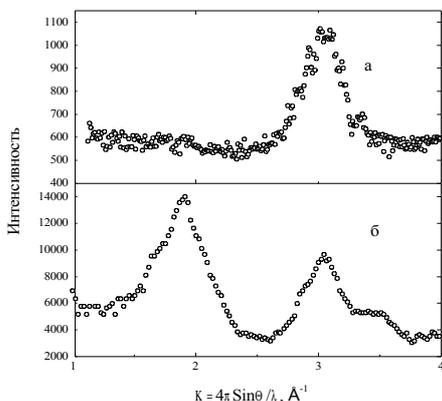


Рис.1. Картины рентгеновской (а) и нейтронной (б) дифракции аморфной фазы никелида титана

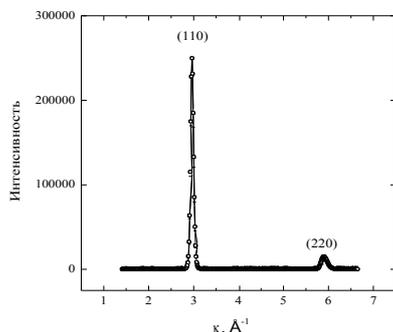


Рис.2. Структурные рефлексы (110) и (220) на нейтронограмме монокристалла $Ti_{49}Ni_{51}$:
 — до облучения;
 — после отжига облученного образца ($T_{отж} = 340K, \Phi = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$)

реляции атомов в сплавах на основе никелида титана хорошо выявляются, поскольку контраст ядерных амплитуд рассеяния тепловых нейтронов никелем и титаном очень велик ($f_{Ni} = 1,03 \times 10^{-12} \text{ см}$, $f_{Ti} = -0,34 \times 10^{-12} \text{ см}$). В этом состоит одно из достоинств выбранного нами объекта исследования.

Выделим, на наш взгляд, наиболее характерную особенность никелида титана, аморфизованного быстрыми нейтронами. Она состоит в том, что отжиг облученного сплава восстанавливает не только исходную кристаллическую структуру, но и степень совершенства монокристаллического образца. Это видно на рис. 2, на котором представлены интенсивности структурных брэгговских рефлексов (110) и (220) на нейтронограммах исходного и отожженно-го после воздействия быстрых нейтронов никелида титана. Отмеченный факт является принципиальным, поскольку означает, что ближний позиционный порядок аморфной фазы имеет прямое отношение к В2-кристаллической фазе (КФ). Другими словами, структурный переход в аморфную фазу (АФ) осуществляется под воздействием быстрых нейтронов по прямой схеме

$$КФ \Rightarrow АФ, \quad (1)$$

а не в последовательности

$$КФ \Rightarrow ЖФ \Rightarrow АФ, \quad (2)$$

как в случае закалки из жидкой фазы (ЖФ). Подтвердим важное следствие (1) другим независимым экспериментом. На рис. 3 приведены рентгенограммы никелида титана в интервале $2,3 < k < 6$. Напомним, что рентгеновские картины рассеяния фиксируют только позиционный беспорядок атомов, поскольку амплитуды рассеяния атомов никеля и титана близки. Верхняя картина рассеяния на этом рисунке относится к монокристаллическому образцу $Ti_{49}Ni_{51}$, аморфизованному быстрыми нейтронами, нижняя - к аморфизованному закалкой из расплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Отметим, на наш взгляд, основное отличие рентгенограмм аморфных материалов, полу-

Напротив, нейтронографически химические кор-

ченных различными методами. Оно состоит в том, что на верхней рентгенограмме интенсивность второго диффузного максимума ($\kappa=5\text{\AA}^{-1}$) существенно подавлена. Это составляет еще одну особенность дифракционной картины аморфного никелида титана, полученного воздействием быстрых нейтронов. Обратимся в этой связи к функциям радиального распределения атомов в этих материалах. На рис. 4 приведены парные функции радиального распределения атомов, рассчитанные на основании дифракционных измерений (см.рис. 3).

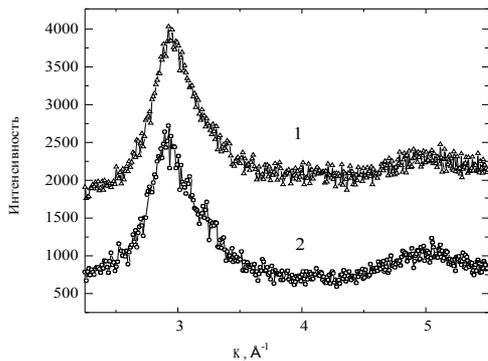


Рис.3. Рентгенограммы аморфных сплавов:
1 - облученного монокристалла $Ti_{49}Ni_{51}$
2 - закаленного из расплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

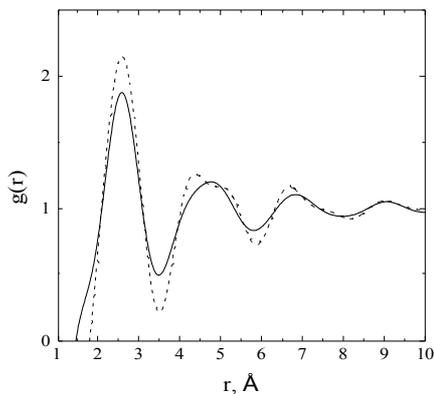


Рис. 4. Парные приведенные функции радиального распределения атомов:
— облученного монокристалла $Ti_{49}Ni_{51}$,
- - - - - закаленного из расплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Из сравнения кривых видно, что в облученном никелиде титана модуляции атомной плотности выражены значительно слабее и, кроме того, отсутствует типичное для закаленных из расплава аморфных материалов расщепление второго максимума. Это свидетельствует о более компактном ближнем позиционном порядке в облученном никелиде титана, другими словами: размещение атомов в радиационно-модифицированном сплаве является более однородным. В свете развитых выше представлений о структуре аморфных сплавов становится важным анализ формы диффузного максимума на нейтронограмме в окрестности $\kappa = 2\text{\AA}^{-1}$ (рис.5), который, как

уже отмечалось выше, свидетельствует о химических корреляциях атомов никеля и титана в радиационно-модифицированном никелиде титана.

На рис. 5 в большом масштабе показаны интенсивности диффузных максимумов около $\kappa = 2\text{\AA}^{-1}$. Кружками на рисунке представлена картина рассеяния сплава, облученного быстрыми нейтронами, а треугольниками – закаленного из расплава. Как видно на рисунке, полуширины сверхструктурных максимумов существенно отличаются. Полуширина максимума, обозначенного кружками, составляет $0,5\text{\AA}^{-1}$, а указанного треугольниками равна $0,75\text{\AA}^{-1}$. При этом подчеркнем, что полуширины структурных максимумов, $\kappa = 3\text{\AA}^{-1}$, на рентгенограммах этих сплавов одинаковы (см. рис.3). Большая разница в ширинах сверхструктурных максимумов на нейтронограммах обсуждаемых аморфных сплавов обусловлена, на наш взгляд, разным типом их позиционного ближнего порядка.

В самом деле, в случае ближнего порядка по типу B2 сверхструктурный максимум, свидетельствующий о химических корреляциях атомов в аморфном сплаве, должен быть расположен на нейтронограмме в окрестности брэгговского рефлекса (100) B2-фазы, положение которого обозначено на рис. 5 пунктирной стрелкой.

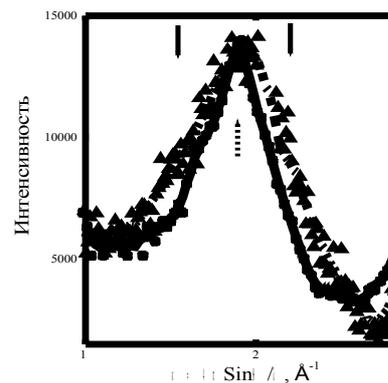


Рис. 5. Диффузное рассеяние в окрестности $\kappa = 2\text{\AA}^{-1}$ на нейтронограммах:
● - облученного монокристалла $Ti_{49}Ni_{51}$,
▲ - закаленного из расплава $Ni_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

В случае плотной случайной упаковки (ПСУ) атомов (закаленный сплав) химические корреляции в аморфном сплаве должны проявляться на нейтронограмме в виде сверхструктурных диффузных максимумов, сосредоточенных около положения сверхструктурных рефлексов плотноупакованных решеток (100) и (110) ГЦК-фазы или (001) и (010) ГПУ-фазы, положения которых на рис. 5 указаны сплошными стрелками. Итак, на картине нейтронного рассеяния аморфного сплава, полученного закалкой из расплава, сверхструктурный диффузный максимум представляет, по нашему мнению, суперпозицию двух отдельных максимумов, т.е. является составным. Необходимо при этом иметь в виду то обстоятельство, что полуширины отдельных диффузных максимумов на дифракционных картинах аморфных

материалов не должны превышать $\Delta\kappa = 1/R \cong 0,5\text{\AA}^{-1}$, поскольку корреляционный радиус R в аморфных веществах не может быть меньше межатомного расстояния $\cong 2\text{\AA}$. Поэтому только в случае наложения нескольких максимумов суммарная полуширина диффузного рефлекса может быть существенно больше $0,5\text{\AA}^{-1}$.

Таким образом, модельные представления о протяженности в обратном пространстве диффузного максимума, информирующего о химических корреляциях, адекватны с типом аморфизации никелида титана быстрыми нейтронами.

В табл. 2 приведены основные экспериментальные факты, характеризующие различные типы аморфного состояния никелида титана. Приведенные выше экспериментальные факты свидетельствуют о том, что радиационно-модифицированный никелид титана следует относить к классу аморфных веществ дисторсионного типа. При этом искажения в аморфном веществе обусловлены радиационными дефектами. По оценкам [5], амплитуды атомных смещений в этом случае являются относительно небольшими и составляют около $0,2\text{\AA}$. Эти смещения, с одной стороны, достаточно велики, чтобы нарушить трансляционную симметрию кристалла, а с другой стороны, не столь значительны и обеспечивают сохранение "памяти" атомов никеля и титана к своим позициям в исходном кристалле. Отметим еще раз основное свойство аморфной структуры дисторсионного типа, установленное на примере никелида титана. Оно состоит в том, что ближний атомный порядок неупорядоченных структур данного класса соответствует ближнему порядку исходной кристаллической фазы, который и определяет положение интерференционных диффузных максимумов на дифракционной картине конкретного аморфного вещества.

Представляется интересным определить радиационные дефекты, которые формируют и стабилизируют аморфную структуру никелида титана. Обратимся в этой связи к результатам изохронного отжига никелида титана, облученного при температуре жидкого азота. Подробные сведения об условиях облучения и фазовом составе радиационно-модифицированного никелида титана даны в работе [4]. При изохронном отжиге измерялись следующие величины: объемная доля кристаллической фазы, степень дальнего атомного порядка этой фазы и изменение концентрации точечных дефектов. Разберем последовательно эти эксперименты.

На рис.6 кружками и квадратами показаны результаты измерения объемной доли кристаллической фазы и степени дальнего атомного порядка после изохронного отжига облученного образца при температуре выше 300 К. Время выдержки на соответствующей температурной ступени составляло 20 мин. После этого образец охлаждался до комнатной температуры и проводились нейтронографические измерения интенсивностей структурного (110) и сверхструктурного (111) рефлексов. Как следует из рисунка, кристаллизация аморфной фазы начинает-

ся при 375 К, а заканчивается при 600 К, т.е. происходит в широком температурном интервале.

В тесной связи с процессом восстановления кристаллической В2-фазы находятся результаты по восстановлению степени дальнего атомного порядка этой фазы S.

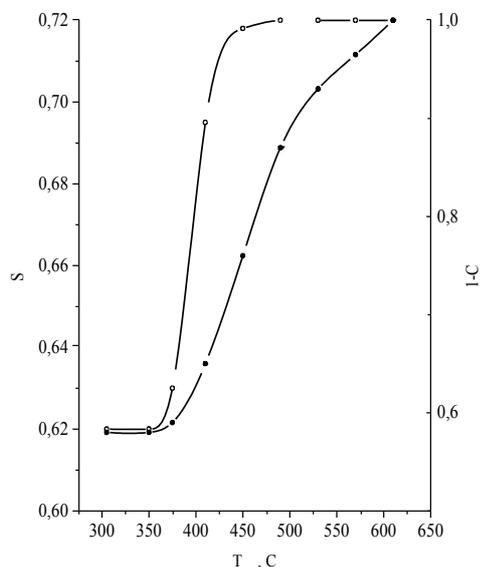


Рис.6. Степень дальнего атомного порядка, S, (—○—) и объемная доля кристаллической фазы, I-C, (—●—) в зависимости от температуры изохронного отжига облученного быстрыми нейтронами никелида титана ($\Phi = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 80 \text{ K}$).

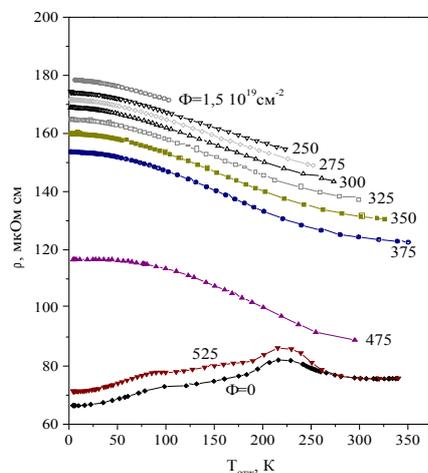


Рис.7. Температурные зависимости электросопротивления $Ti_{49}Ni_{51}$: —●— - до облучения; —○— - после облучения ($\Phi = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 80 \text{ K}$); остальные кривые - после изохронного отжига при температурах, указанных на кривых.

Из рисунка видно, что восстановление объема кристаллической фазы и степени порядка начинаются при одинаковой температуре. Затем кривые имеют различный температурный ход. Это можно объяснить следующим образом. Постоянное значение

параметра S в интервале температур $450 \text{ K} < T_{\text{отж}} < 600 \text{ K}$ свидетельствует о том, что при восстановлении некоторого объема кристаллической фазы одновременно в этом объеме восстанавливается до исходного значения ($S = 0,72$) и степень дальнего атомного порядка. Рост степени порядка в области температур $375 \text{ K} < T_{\text{отж}} < 450 \text{ K}$ обусловлен отжигом малой объемной доли неупорядоченной кристаллической фазы, образовавшейся при низкотемпературном облучении никелида титана [4].

Результаты, представленные на рис.6, и данные высокотемпературного облучения [3] свидетельствуют о том, что одного только атомного разупорядочения никелида титана недостаточно для его аморфизации, хотя, по-видимому, это условие является необходимым. Необходимость атомного разупорядочения для аморфизации никелида титана, возможно, связана с тем, что при одной и той же температуре облучения в химически неупорядоченном сплаве может быть достигнута более высокая концентрация точечных дефектов, чем в упорядоченном сплаве. Мы полагаем, что эффект аморфизации наблюдается только в том случае, когда концентрация точечных дефектов в области КАС достигает некоторого критического значения. Обратимся в этой связи к результатам измерения электросопротивления радиационно-модифицированного никелида титана.

На рис.7 представлены температурные зависимости сопротивления при различных температурах изохронного отжига. Из рисунка видно, что в интервале $150 \text{ K} < T_{\text{отж}} < 375 \text{ K}$ абсолютная величина сопротивления уменьшается по мере роста $T_{\text{отж}}$, а температурный ход ρ остается неизменным. Это следует из рис.8, построенного в координатах $\rho_{100\text{K}} - \rho_0$ и $T_{\text{отж}}$. Приведенные данные свидетельствуют о том, что электросопротивление облученного никелида титана подчиняется правилу Маттисена

$$\rho = \rho_0 + \rho(T), \quad (3)$$

где ρ_0 зависит от концентрации точечных дефектов.

При $T_{\text{отж}} > 375 \text{ K}$ на рис.8 наблюдается резкое возрастание величины $\rho_{100\text{K}} - \rho_0$. Это, очевидно, соответствует началу стадии отжига параметров l -с и S (см.рис.6).

Общепринято, что III стадия отжига радиационных дефектов, связанная с миграцией вакансий, происходит при температуре $\sim 0,3T_{\text{пл}}$. Для NiTi $T_{\text{пл}} \approx 1470 \text{ K}$, тогда $0,3T_{\text{пл}} = 440 \text{ K}$. Эта температура, 440 K , хорошо совпадает с температурой $T = 450 \text{ K}$, центром интервала между $T = 375 \text{ K}$ (температура начала изменения хода зависимости $\rho(T)$) (см. рис. 8)) и $T = 525 \text{ K}$ (температура практически полного восстановления $\rho(T)$) (см. рис. 7)). Таким образом, на основании данных измерения электросопротивления вполне допустимо предположение, что в диапазоне температур $375 \dots 525 \text{ K}$ происходит отжиг радиационных дефектов, связанных с миграцией вакансий. С другой стороны, дифракционные измерения (см. рис. 6) показывают, что примерно в этом же температурном интервале происходит восстановление

кристаллического состояния облученного NiTi. Итак, из результатов отжига облученного при 80 K никелида титана следует, что дефекты замещения или, точнее, антиузельные дефекты совместно с вакансиями обуславливают аморфизацию сплава.

Дополнительную информацию об этих дефектах можно получить методом компьютерного моделирования. Конкретно, представлялось интересным определить величины смещений атомов никеля и титана (в исходных и замещенных позициях в кристаллической решетке), расположенных непосредственно около вакансий, а также оценить энергии образования комплексов: антиузельный дефект – вакансия. Расчеты проводились в рамках метода молекулярной статистики. (Эти расчеты являлись частью большой работы, намеченной внезапно ушедшим из жизни, сотрудником отдела работ на атомном реакторе ИФМ УрО РАН Мосеевым Н.В.)

В соответствии с рецептами [6], кристалл, содержащий дефект, делился на две части: область I, непосредственно окружающая дефект, содержала до 150 атомов; область II, удаленная от дефекта, включала в себя до 1400 атомов. В области I взаимодействие атомов задавалось парным потенциалом Хафнера [20], а в области II ситуация определялась решением уравнений теории упругости для рассматриваемого дефекта. Результаты расчета представлены в табл.3.

В первой строке табл.3 указаны типы моделируемых дефектных комплексов. Например, комплекс



соответствует тому, что около атома титана, расположенного в никелевой подрешетке, находится вакансия в титановой подрешетке. В последующих строках таблицы указаны энергии образования вакансий, дефектных комплексов E и величины смещений этих дефектов $S_{\text{Ti,Ni}}$ относительно идеальных позиций исходного кристалла.

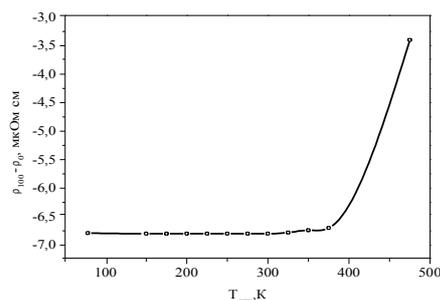


Рис.8. Разница температурного хода электросопротивления в интервале $1,8 - 100\text{K}$ в зависимости от температуры изохронного отжига облученного никелида титана ($\Phi = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 80\text{K}$).

Как видно из табл.3, относительная энергия образования дефектного комплекса (4) является наименьшей, т.е. образование этого дефекта при облучении быстрыми нейтронами несильно повышает энергию кристалла. Указанное обстоятельство позволяет считать этот дефектный комплекс стабильным в облученном никелиде титана при нормальных условиях. С точки зрения здравого смысла понятна

также наибольшая расчетная величина смещения атома титана (линейный размер атома Ti на 20% больше размера атома Ni) в направлении V_{Ti} . Итак, дефектные комплексы (6), с одной стороны, легко образуются в никелиде титана под воздействием быстрых нейтронов и, с другой стороны, претерпевают наибольшие искажения относительно идеальных позиций исходного кристалла. Логично в этой связи считать дефект $Ti_{Ni} + V_{Ti}$ основной причиной амор-

физации монокристалла никелида титана.

Становится понятной теперь макроскопическая обратимость степени совершенства монокристалла после отжига аморфного никелида титана. В самом деле, образование антиузельных дефектов, как было показано выше, не приводит к потере когерентности кристалла, а вакансии не приводят к существенным смещениям атомов никеля и титана.

Таблица 3

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

Дефект	$Ti_{Ni}+V_{Ti}$	$Ti_{Ni}+V_{Ni}$	$Ni_{Ti}+V_{Ti}$	$Ni_{Ti}+V_{Ni}$	V_{Ti}	V_{Ni}
E, отн. ед.	0,10	2,23	2,58	4,13	3,47	5,53
S_{Ti} , отн. ед.	0,15	0,07	0,04	0,04	0,04	0,01
S_{Ni} , отн. ед.	0,10	0,07	0,06	0,01	0,05	0,01

Итак, нами довольно подробно был разобран пример аморфизации монокристалла никелида титана быстрыми нейтронами. Было показано, что эффект аморфизации будет происходить, если сплав способен: во-первых, накапливать высокие концентрации радиационных дефектов или комплексов дефектов вследствие их низкой энергии образования; во-вторых, сохранять эти дефекты при нормальных условиях благодаря их высокой энергии миграции. Логично считать, что предлагаемая здесь модель не может быть во всех деталях перенесена на другие вещества, способные аморфизоваться быстрыми нейтронами. Однако то, что аморфные вещества, полученные воздействием быстрых нейтронов, все относятся к одному классу веществ дисторсионного типа, должно являться, на наш взгляд, универсальным свойством.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Нейтронные исследования конденсированных сред", проект №4; Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-02-16166 и 98-02-17341) и Программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект № 00-15-96581).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.L. Brimhal, H.E. Kissinger, A.R. Pelton. The Amorphous Phase Transition in Irradiated NiTi Alloy // *Rad. Effects*. 1985, v.90, p.241-258.
2. J. Delage, O. Popola, J.P. Villain., P. Moine. Temperature Dependence of Amorphization and Precipitation Processes in Ni- and N- Implanted NiTi // *Mater. Sci. a. Eng.* 1989, v.A15, p.133-138.
3. С.Ф. Дубинин., С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. Структурное состояние никелида титана, облученного быстрыми нейтронами // *ФММ*. 1996, т.82, в.3, с.108-114.
4. С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко., С.Г. Теплоухов. Радиационные повреждения в никелиде титана, облученном быстрыми нейтронами при 80 К // *ФММ*. 1998, т.85.
5. С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, Б.Н. Гощицкий. Аморфизация твердых тел быстрыми нейтронами // *ФТТ*. 1998, т.40, №9, с.1584-1588.
6. А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. *Энергии точечных дефектов в металлах*. М.: «Энергоатомиздат», 1983, с.81.