

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В СПЛАВЕ Fe-Ni-Ti ПРИ РАДИАЦИОННОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ

*К.В. Шальнов, В.Л. Арбузов, С.Е. Данилов, А.П. Дружков
Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

Методами остаточного электросопротивления, аннигиляции позитронов и сканирующей туннельной микроскопии исследованы процессы образования γ' -фазы Ni_3Ti в сплаве H36T2 при облучении электронами (при 270 К и последующем отжиге до 1200 К) и при термическом старении. Полученные после термического старения функции распределения выделений по размерам находятся в согласии с теоретическим распределением Лифшица–Слезова. Облучение электронами сплава H36T2 при 270 К приводит к образованию интерметаллидных выделений γ' -фазы как в закаленном, так и в предварительно состаренном сплаве. Функции распределения отличаются от теоретической функции Л-С, причем в предварительно состаренном сплаве формируется бимодальное распределение выделений. Формирование и рост выделений под облучением определяется процессом радиационно-ускоренной диффузии, связанной с миграцией радиационных дефектов.

Исследование особенностей старения аустенитных нержавеющей сталей и сплавов является важной задачей, так как от количества и размеров образующихся при старении выделений новой фазы зависят многие макроскопические характеристики: механические свойства, вакансионное распухание и т. д.

Инварный сплав Fe-Ni-Ti обладает уникальными магнитомеханическими свойствами. Он является перспективным конструкционным материалом для атомной техники. Кроме того, он является модельным сплавом для аустенитных нержавеющей сталей, поэтому его исследование кроме своей практической ценности может также помочь в понимании процессов, идущих в более сложных системах. В данной работе методами остаточного электросопротивления, аннигиляции позитронов и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследованы процессы радиационно-индуцированного и термического старения сплава H36T2 и особенности формирования образующихся при этом интерметаллидных выделений.

Сплав H36T2 в закаленном состоянии является пересыщенным твердым раствором и при старении в нем выделяется упорядоченная γ' -фаза, близкая по составу к Ni_3Ti , которая имеет параметр решетки, близкий к матрице, и когерентно связана с ней. Это затрудняет ее исследование при помощи стандартных методик (электронно-микроскопических или рентгеновских) на начальных этапах формирования новой фазы, когда размеры выделений не превышают нескольких нанометров. Поэтому для исследования выделений новой фазы нами использовалась методика сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), так как она позволяет контролировать нанометровую шкалу размеров. Возможность такого использования СТМ показана нами ранее в работе [1].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовался ГЦК-сплав H36T2 состава

Fe – (36,5 вес.%)Ni – (2,5 вес.%)Ti. Образцы сплава предварительно были отожжены 30 мин при температуре 1373 К с последующей закалкой в воду со скоростью ~ 500 К/с, для получения пересыщенного твердого раствора с гомогенным распределением титана (H36T2(Q)). Часть закаленных образцов была состарена при 923 К 5 ч и охлаждена со скоростью 100 К/с (H36T2(A)).

Все отжиги проводились в атмосфере очищенного гелия, температура поддерживалась с точностью ± 1 К. Изохронные отжиги проводились до 1200 К со средней скоростью 1 К/мин. Облучение электронами энергией 5 МэВ проводилось в проточном гелиевом криостате с интенсивностью 10 мкА/см² при 270 К. Измерение электросопротивления проводили стандартным четырехконтактным методом на автоматизированном измерительном комплексе с точностью 0,02%. Для получения информации о дефектах вакансионного типа использовали метод угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ). Спектры УКАИ измеряли при комнатной температуре, изменения их формы характеризовали S-параметром [2], который зависит от концентрации и структуры вакансионных дефектов.

СТМ-исследования проводились на сканирующем туннельном микроскопе марки STM-U1 производства ЗАО КПД г. Зеленоград, Россия. Для исследования на СТМ после каждого этапа отжига или облучения образцы обрабатывались в режиме электротравления на глубину нескольких микрометров для удаления поверхностных загрязнений и выявления микроструктуры. Предварительные исследования показали, что в использованном растворе скорость травления матрицы на порядок больше, чем интерметаллидной фазы Ni_3Ti . Таким образом, можно полагать, что получающийся после травления рельеф поверхности образца будет отражать характеристики интерметаллидной фазы. На каждом образце получалось по 10 или более изображений в разных точках для получения более полной инфор-

мации о состоянии образца. СТМ-изображения получали при напряжениях смещения $U = 0.2...5V$ и постоянном туннельном токе $I = 4 \cdot 10^{-9}A$. Использовались вольфрамовые иглы приготовленные электрохимическим методом. При сканировании шаг

иглы составлял $0.3...1.5$ нм в зависимости от площади сканирования. Таким образом, погрешность в измерении размеров составляла $15...20\%$. Эмпирические функции распределения выделений по размерам получались из гистограмм плотности относительных частот размеров.

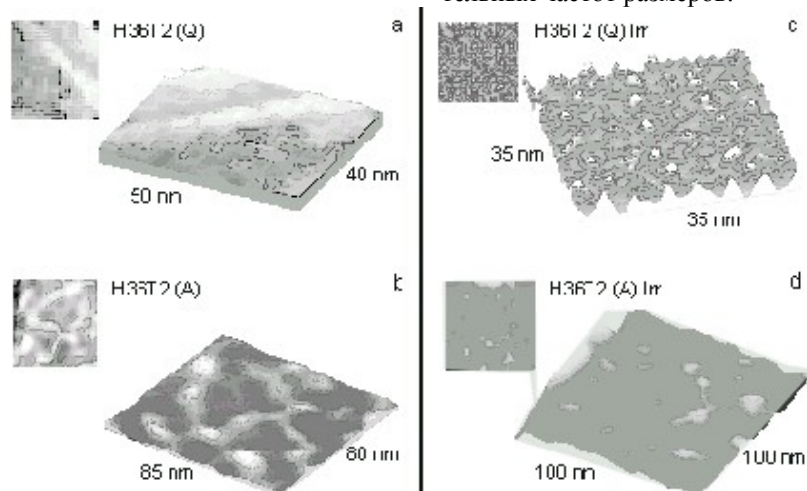


Рис.1 СТМ – изображения, полученные на образцах H36T2 (Q) и H36T2 (A) в исходном (а, б) и облученном (в,д) состоянии

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные изображения, полученные с помощью СТМ на исходных образцах сплава H36T2, представлены на рис. 1: а- в закаленном (H36T2(Q)) состоянии ,б- после термического старения H36T2(A). Как видно, поверхность закаленного образца достаточно ровная, присутствующие крупные неровности связаны, скорее всего, с дефектами обработки, какие-либо выделения отсутствуют. На состаренном образце H36T2 (A) хорошо видны квазисферические выделения, размер которых составляет $10...12$ нм, а плотность $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Функция распределения выделений по размерам представлена на рис.2,а. В работе [3] методами мессбаэровской спектроскопии показано, что низкотемпературное облучение приводит к значительному уменьшению концентрации никеля в аустенитной матрице сплава H35T3, что связывается с выделением интерметаллидов Ni_3Ti . Действительно, СТМ-исследования показали, что после облучения и в закаленных, и в состаренных образцах образовалась структура радиационно-индуцированных выделений (см. рис. 1,в,г). Размеры выделений в закаленных образцах H36T2 (Q) после облучения $1...3$ нм, плотность $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. в состаренных H36T2 (A) $1...2$ нм, плотность $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причем размеры имевшихся термически индуцированных выделений несколько уменьшились. (функции распределения выделений по размерам (см. рис.2,б,в). Природа образовавшихся при облучении выделений чисто радиационная. Вследствие того, что Ti надразмерная примесь образование выделений за счет миграции смешанной гантели можно исключить.

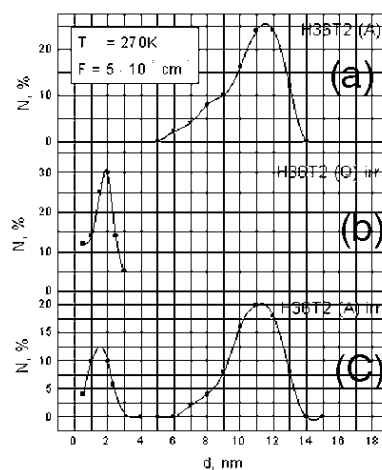


Рис.2. Функции распределения выделений по размерам

В работе [4] показано, что при данной температуре облучения вакансии подвижны. H36T2(Q) и H36T2(A): а- остаточное электросопротивление; б- S-параметр позитронной аннигиляции; в- наиболее вероятный размер выделений в закаленных образцах; г- наиболее вероятный размер выделений в состаренных образцах; д- плотность выделений

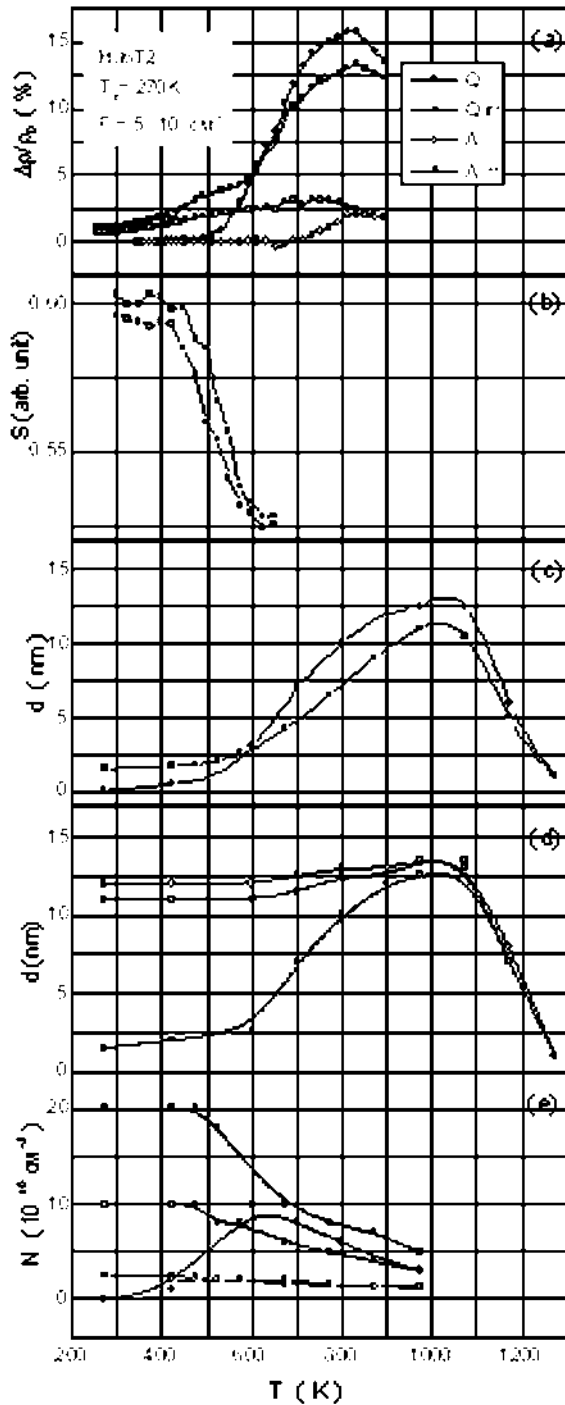


Рис.3. Данные, полученные в процессе изохронного отжига облученных и необлученных образцов

Так как при электронном облучении генерируются только пары Френкеля то, процесс образования выделений будет определяться только радиационно-ускоренной диффузией, связанной с миграцией вакансий. Необычная ситуация при облучении состаренного сплава: казалось бы, что в результате диффузии просто должно идти укрупнение существующих выделений, у нас же образуется новая подструктура радиационно-индуцированных выделений наряду с существующей, связанная с взаимодействием вакансий с титаном. Вопрос о механизме уменьшения размеров при-

существовавших выделений остается открытым (разбиения за счет каскадов в нашем случае очевидно нет).

На рис.3 представлены данные, полученные в процессе изохронного отжига облученных и необлученных образцов H36T2(Q) и H36T2(A). Рассмотрим вначале изменение остаточного электросопротивления и S-параметра. Как показано в работе [5], при облучении в данном сплаве образуются вакансионные кластеры декорированные атомами примеси, в нашем случае титаном. Как видно из рис.3,b, при увеличении температуры отжига значение S-параметра облученных образцов уменьшается, это связано с диссоциацией вакансионных кластеров и миграцией освободившихся вакансий. Причем в необлученных сплавах до температур ~500 К изменения электросопротивления нет, т.е. термические процессы не оказывают влияния на рост электросопротивления, а наблюдаемый рост сопротивления в облученных сплавах при этих температурах как раз и будет определяться миграцией радиационных дефектов. При 600 К диссоциация вакансионных кластеров закончилась и далее в росте сопротивления во всех образцах определяющую роль играет термическая диффузия. Исследования на СТМ показали, что (см. рис.3,в,г) при температурах выше 600 К во всех образцах происходит непрерывный рост выделений до температур ~1000 К, при дальнейшем увеличении температуры начинается растворение выделений, и они практически исчезают при 1250 К. Но при низких температурах отжига в поведении размеров есть значительные отличия.

Рассмотрим вначале закаленные образцы. В необлученном H36T2(Q) образце рост выделений начинается с температур ~ 450 К, при этой же температуре начинается рост остаточного электросопротивления. В облученном образце ситуация другая. Рост выделений начинается уже при 300 К. Причем изменение размеров выделений коррелирует с изменением электросопротивления. Таким образом, рост выделений в облученном H36T2(Q) на начальном этапе изохронного отжига (<500 К) обусловлен миграцией вакансий, образующихся при диссоциации вакансионных кластеров. Плотность выделений при повышении температуры уменьшается (см. рис.3,д), т.е. наблюдается процесс коалесценции выделений. В состаренных образцах ситуация похожая. При отжиге необлученного H36T2(A) изменения размеров имеющихся выделений практически нет, при этом нет и изменения электросопротивления и S-параметра, только при температурах выше 700 К есть небольшой рост электросопротивления и размеров выделений, обусловленный термической диффузией и процессами коалесценции, что также видно из уменьшения плотности выделений при увеличении температуры. В облученных H36T2(A) образовавшееся после облучения бимодальное распределение (см. рис.2,в) выделений по размерам при отжиге модифицируется, диссоциация вакансионных кластеров способствует увеличению размеров радиационно-индуцированных

выделений на начальном этапе отжига (<500 К), а при повышении температуры два максимума распределения практически сливаются, причем рост выделений сопровождается уменьшением их плотности.

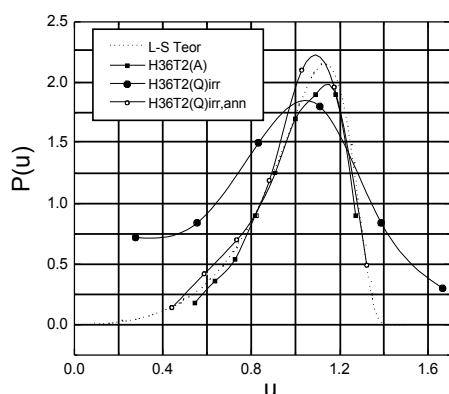


Рис. 4. Сравнение экспериментальных распределений частиц по размерам и теоретического Л-С распределения

Одна из теорий, описывающих стадию коалесценции при старении сплавов, это теория Лифшица - Слезова [6]. Попробуем сравнить полученные нами функции распределения (см. рис. 2) с предсказываемыми теорией. Для этого перестроим наши функции в приведенных координатах, используемых в теории Л-С: $u = d/\bar{d}$. На рис. 4 представлены функции распределения для H36T2(A), облученного H36T2(Q) и облученного H36T2(Q) после изохронного отжига до 873 К в новых координатах, а также теоретическое распределение Л-С.

Проверка соответствия полученных экспериментальных распределений с теоретическим была проведена по критерию Пирсона χ^2 [7].

$$\chi^2 = \sum \frac{\left[f\left(\frac{d}{\bar{d}}\right) - P(u) \right]^2}{P(u)},$$

где $P(u)$ - теоретическая кривая Л-С для функции распределения выделений по размерам.

Расчет для H36T2(A) показал, что значение χ^2 для экспериментальных данных $\chi^2_{\text{экс}}=0,15$ попадает в допустимый интервал с вероятностью 0,95

$\chi^2_{p=0,95}=15,5$, т.е. с вероятностью 0,95 экспериментальные данные соответствуют теоретическому распределению. Также соответствие экспериментальных распределений теоретическому было установлено для необлученного H36T2(Q) после изохронного отжига. В облученных образцах ситуация другая. Функция распределения выделений после облучения сильно отличается от теоретической, так как она формируется не за счет термических диффузионных процессов, определяющих процессы роста и коалесценции выделений, а в процессе облучения при миграции радиацион-

ных дефектов. Соответствие достигается при последующем изохронном отжиге с температур 700...800 К, когда главную роль играет термическая диффузия.

ВЫВОДЫ

В сплаве H36T2 термическое старение наблюдается начиная с температур 450...500 К, размер выделений достигает ~13 нм, плотность $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Функции распределения выделений по размерам согласуются с теоретическими.

Обнаружено радиационно-индуцированное старение сплава H36T2 при облучении электронами при 270 К, с образованием выделений γ' -фазы, размер выделений 1...3 нм, плотность $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В предварительно состаренном сплаве после облучения образуется бимодальное распределение выделений. Процесс образования выделений определяется радиационно-ускоренной диффузией, связанной с миграцией вакансий.

При изохронном отжиге облученного сплава вакансионные кластеры, образовавшиеся при облучении диссоциируют, и мигрирующие вакансии приводят к росту выделений при температурах 300...450 К без изменения их плотности.

Работа выполнена при поддержке Программы поддержки ведущих научных школ (проект № 00-15-96581)

ЛИТЕРАТУРА:

1. В.Л.Арбузов, К.В.Шальнов, С.Е.Данилов и др. // Письма в ЖТФ. 1999, т. 25, вып. 4, с. 24-27.
2. V. L.Arbutov, S.E.Danilov, A.P.Druzhkov // Phys. Stat. Sol. (a). 1997, v.162, p. 567.
3. В.В.Сагарадзе, Т.М.Лапина, В.А.Шабашов, В.Л.Арбузов // ФММ. 1997, т. 83, №5, стр. 121-126.
4. D.Huguenin, P.Moser, F.Vanoni // J. Nucl. Mat. 1989, v.169, p.73-78.
5. В.Л.Арбузов, С.Е.Данилов, А.П.Дружков, В.А.Павлов // ФММ. 2000, т. 89, №4, с. 56-63.
6. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский Физическая кинетика. М.: "Наука", 1979, с. 514.
7. Д.Худсон Статистика для физиков, М.: «Мир», 1970, с. 74.