

На правах рукописи

Чевычелов Виктор Алексеевич

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО
УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Ni_3Mn , Ni_3Al

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в Филиале Федерального Государственного Унитарного предприятия “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова” Федерального агентства по науке и инновациям

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Гоманьков Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Бублик Владимир Тимофеевич

кандидат физико-математических наук,
Мирон Николай Федорович

Ведущая организация: Лаборатория нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Защита состоится " " _____ 200 г. на заседании диссертационного совета Д 217.024.01 при ФГУП «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» по адресу: 105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " " _____ 200 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

С.Г. Лакеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерметаллические соединения, которые упорядочиваются при высоких температурах и сохраняют большую величину атомного порядка вплоть до точки плавления, являются многообещающими материалами в различных областях техники – от разработки новых типов катализаторов до создания производства новых высокотемпературных суперсплавов для авиационной техники. По аналогии с чистыми металлами, механические свойства чистых соединений во многих случаях низки и могут быть значительно улучшены, например, с помощью замещающего легирования, воздействующего на структуру сплава на атомном уровне. Кроме большого практического интереса, состояние легированных интерметаллидов является предметом интереса теоретиков, в частности из-за существования двух или более различных атомных подрешеток и новых физических явлений, связанных с возможностью избирательности позиций замещения.

Исследование интерметаллического соединения Ni_3Al представляет, в первую очередь, практический интерес, так как соединение является основой современных жаропрочных никелевых сплавов. Кроме того, не прекращаются попытки применения Ni_3Al в качестве самостоятельного конструкционного материала при работе в области высоких температур. Соединение Ni_3Mn является хорошим ферромагнетиком, атомное упорядочение которого определяет магнитное состояние сплавов.

К сожалению, в настоящее время не для всех тройных систем имеются достаточно полные диаграммы состояния. Выводы экспериментальных работ также не всегда однозначны.

В данной работе проводилось нейтронографическое исследование атомного упорядочения в системах тройных сплавов на основе интерметаллических соединений Ni_3Al и Ni_3Mn . Выбор исходных и легирующих элементов (ЛЭ) определялся, с одной стороны, недостаточностью и зачастую противоречивостью данных по структурному состоянию сплавов в системах $Ni_3Mn - Ni_3X$ (где $X = Al, Si, Ti, V, Ga$), и сплавах на основе Ni_3Al с добавками Cr, Mn, Fe, Co и Cu , а также неоднозначностью теоретических классификаций по отнесению этих элементов к различным типам замещения. С

другой стороны, этот выбор основывался на значительном отличии амплитуд ядерного рассеяния тепловых нейтронов атомами выбранных ЛЭ и Ni, Al, Mn, что способствует решению структурных задач и дает преимущества по сравнению с рентгеноструктурным методом.

Цель работы состояла в экспериментальном определении параметров атомного порядка и нахождении закономерности размещения замещающих (третьих) элементов в кристаллографической решетке тройных поликристаллических сплавов на основе интерметаллидов Ni_3Al и Ni_3Mn , а также экспериментальном определении фазового состава и ряда параметров микроструктуры сплавов в процессе концентрационных переходов вида $Ni_3Mn - Ni_3X$.

В связи с поставленной целью определены следующие основные задачи:

1. Подготовка поликристаллических образцов тройных сплавов в массивной и микрокристаллической (для части составов) форме для нейтронографического эксперимента: а) изготовление серии сплавов двух составов: I – $Ni_{75}Al_{20}X_5$ и II – $Ni_{70}Al_{25}X_5$ ($X = Cr, Mn, Fe, Co, Cu$); б) изготовление серии сплавов для исследования концентрационных переходов в следующих системах: $Ni_3Mn - Ni_3Al$; $Ni_3Mn - Ni_3Ga$; $Ni_3Mn - Ni_3Si$; $Ni_3Mn - Ni_3Ti$; $Ni_3Mn - Ni_3V$; в) длительный ступенчатый отжиг сплавов для достижения максимального упорядочения.

2. Проведение нейтронографического эксперимента (предварительный выбор условий и съемка образцов в широкоугловой области). Измерение интенсивности сверхструктурного рефлекса при повышении температуры, для сплавов систем $Ni_3Mn - Ni_3Al$, $Ni_3Mn - Ni_3Si$, $Ni_3Mn - Ni_3Ti$, $Ni_3Mn - Ni_3V$ с целью построения политемпературных разрезом диаграмм состояния. Сопутствующие измерения – (рентгенографическое определение параметра решетки, калориметрия, магнитные измерения, микрофотография сплавов), при необходимости дополнительной структурной информации.

3. Обработка полученных экспериментальных данных. Расчет структурных параметров (параметра дальнего порядка S и параметра ближнего порядка в первой координационной сфере α_1).

4. Выводы о влиянии легирования третьим элементом на характер кристаллизации и упорядочения при вышеуказанных концентрационных переходах. Особенности процессов упорядочения в микрокристаллическом состоянии тройных сплавов.

Научная новизна.

1. В тройных сплавах $Ni_3(Mn, V)$ и $Ni_3(Mn, Ti)$ обнаружен аномальный эффект существенного превышения параметра дальнего порядка при закалке из расплава, по сравнению с закалкой из состояния твердой неупорядоченной фазы. Предложена модель.

2. Уточнены фрагменты тройных диаграмм состояния систем $Ni - Mn - Al$, $Ni - Mn - Si$, $Ni - Mn - Ti$, $Ni - Mn - V$ построением политермических разрезов, соответственно, $Ni_3Mn - Ni_3Al$, $Ni_3Mn - Ni_3Si$, $Ni_3Mn - Ni_3Ti$, $Ni_3Mn - Ni_3V$.

3. При экспериментальном изучении типов замещения в сплавах систем $Ni_3Mn - Ni_3X$ (где $X = Al, Si, Ti, V, Ga$) установлен изоморфный характер концентрационных переходов в рамках единой сверхструктуры $L1_2$ для Al, Si, Ga . Предложена модель формирования фаз при кристаллизации и упорядочении тройных микрокристаллических сплавов систем $Ni_3Mn - Ni_3Ti$ (γ' - и η - фазы) и $Ni_3Mn - Ni_3V$ (γ' - и θ - фазы).

4. Впервые экспериментально определены положения легирующих атомов Cr, Mn, Fe, Co и Cu в γ' -фазе интерметаллида Ni_3Al при измерении параметра дальнего атомного порядка и подтверждено влияние термообработки и составов сплава на размещение легирующих атомов по узлам кристаллической решётки.

Практическая ценность.

Представленное в работе экспериментальное изучение типов замещения для ряда ЛЭ, а также зависимости условий кристаллизации и упорядочения сплавов от концентрации и температурных условий, дает возможности перехода к направленному легированию. Материал работы также представляет собой дополнение для существующих на сегодняшний день классификаций элементов по типам замещения.

Прогнозирование структурных превращений и образования фаз в тройных сплавах на основе Ni_3Al представляет интерес для разработчиков

новых жаропрочных материалов. В системе с Ni_3Mn , который является хорошим ферромагнетиком, атомное упорядочение определяет магнитное состояние сплавов. В связи с этим, результаты данной работы могут быть использованы для стабилизации структуры Ni_3Mn добавками ЛЭ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Структурные состояния интерметаллида на основе Ni_3Al и положения атомов легирующих элементов в его решетке.
- Основные результаты нейтронографического исследования псевдобинарных концентрационных переходов вида $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Ga}$) для макро- и микрокристаллического состояния сплавов.
- Особенности кристаллизации и упорядочения тройных микрокристаллических сплавов систем $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{V})$ и $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{Ti})$.

Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, доложены на следующих научных конференциях и семинарах: XIII Совещание по использованию нейтронов в физике твердого тела, Санкт-Петербург, 1995 г.; XV international workshop on the application of neutron scattering to solid state physics, Zarechny (Russia), 1997; XVI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Обнинск, 1999 г.; XVIII Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Заречный, 2004 г.; V Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем, Москва, 2005 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работ, в том числе 18 утвержденных ВАК РФ статей в реферируемых российских и зарубежных научных журналах, тезисы 6 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, списка используемой литературы. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 8 таблиц. Список используемой литературы включает 99 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 проанализированы имеющиеся литературные данные по исследованию тройных поликристаллических сплавов на основе интерметаллидов $Ni_3(Al, X)$ и $Ni_3(Mn, X)$, где X – ЛЭ, который приводит к существенному изменению характера и температурных интервалов фазовых превращений в данных сплавах. К сожалению, в настоящее время не для всех тройных систем имеются достаточно полные диаграммы состояния. Выводы экспериментальных работ также не всегда однозначны.

Показано, что многие авторы уделяют большое внимание решению вопроса о предпочтительном типе замещения в тройных сплавах. Часто используются методы компьютерного моделирования. Результат таких исследований в значительной степени зависит от выбранного метода расчета и не всегда совпадает с данными эксперимента. В любом случае, для того, чтобы предсказать возможный тип замещения для каждого легирующего элемента, необходимо проводить достаточно сложные расчеты. Поэтому нашли распространение различные корреляции с целью систематизации легирующих элементов по преимущественному типу замещения. В основу корреляции могут быть положены: размерный фактор, различие валентностей или электроотрицательностей для атомов компонентов сплавов, степень локализации валентных d-электронов ЛЭ.

В главе 2 дано описание методики исследования, получения и обработки экспериментальных результатов. Инструмент исследования – поликристалльный нейтронный дифрактометр фирмы «Джон Каррен», установленный на 5-м горизонтальном канале реактора ВВР-ц. Основные характеристики установки: плотность потока тепловых нейтронов на образце $\sim 10^6$ нейтр./см²·сек; длина волны $\lambda=1.27$ Å (кристалл-монокроматор Zn, отражающая плоскость 002), доля нейтронов с $\lambda/2$ составляет 1.5 %; детектор – блок из 10-ти счетчиков нейтронов.

Образцы для нейтронографического исследования изготовлены в ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» (г. Москва) двумя способами: а) отливкой расплава (вакуумная печь) нужного состава в цилиндрические формы (кварцевые трубки) с последующим естественным охлаждением

(макрокристаллические образцы); б) путем литья расплава на вращающийся охлаждаемый диск в инертной атмосфере аргона (микроструктурные образцы). Для обеспечения максимальной степени дальнего порядка S , макроструктурные образцы прошли длительный ступенчатый отжиг в вакуумной печи, при температурах ниже T_K для сплава исследуемого состава.

Экспериментальное нейтронографическое определение температуры Курнакова T_K сплавов проводилось на нейтронном дифрактометре, с использованием высокотемпературной (до $T = 1200$ К) вакуумной камеры, где проходил нагрев образца, с одновременным слежением за интегральной интенсивностью I_{hkl} рассеяния для выбранного сверхструктурного максимума и ее экстраполяцией к $I_{hkl} = 0$. Пример определения T_K показан на рис. 1.

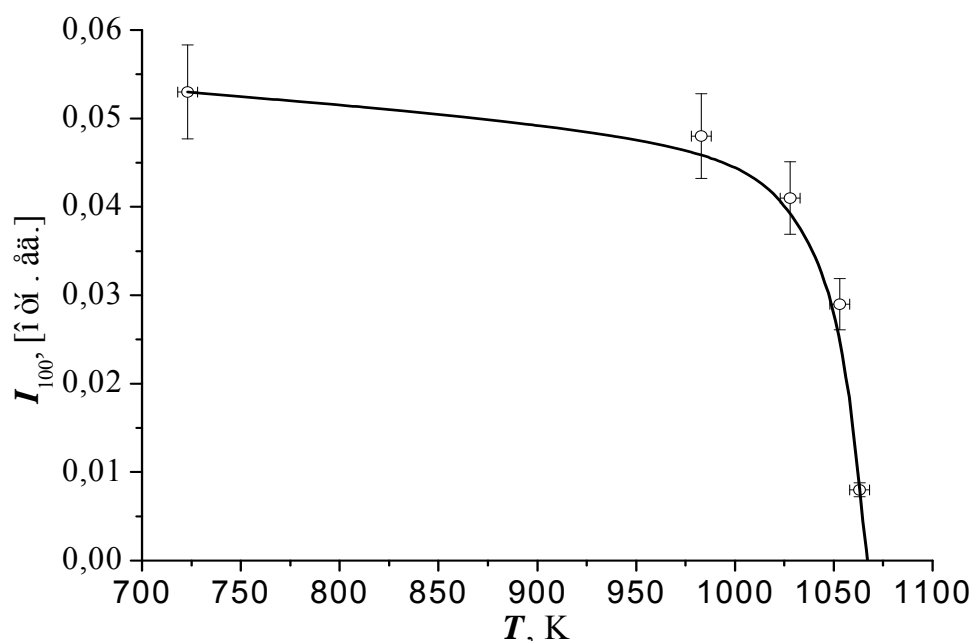


Рис. 1. Экспериментальное нейтронографическое определение величины T_K . Сплав состава Ni(70 %), Mn(15 %), V(10 %). $T_K = 1065 \pm 30$ К

На рис. 2 приведен пример нейтронограмм (фрагменты) серии образцов тройных сплавов системы $Ni_3Mn - Ni_3V$.

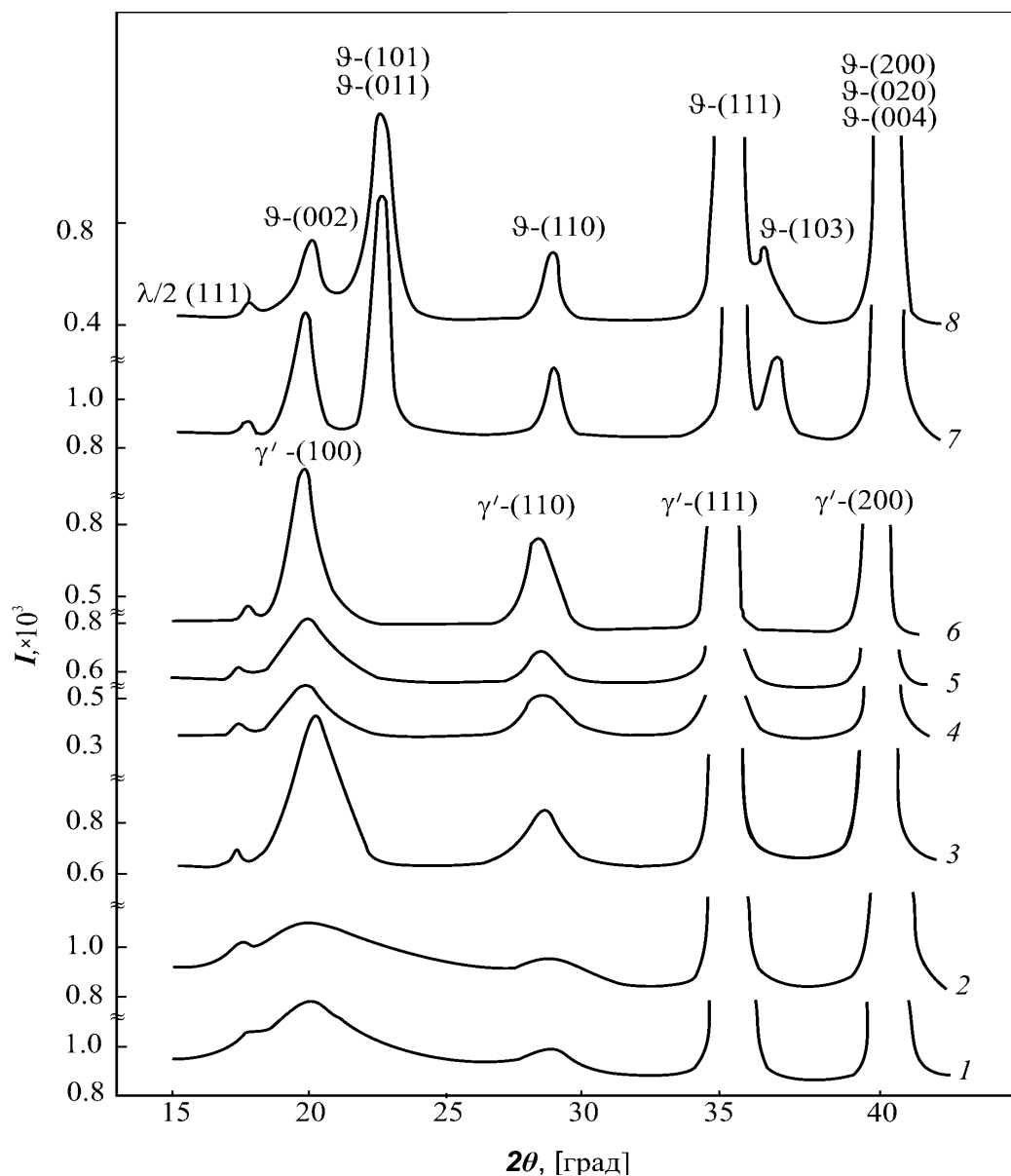


Рис. 2. Нейтронограммы макрокристаллических (1, 3, 5, 7) и микрокристаллических (2, 4, 6, 8) сплавов системы $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{V}$. 1 и 2 – 5.0 % V; 3 и 4 – 7.5 % V; 5 и 6 – 10.0 % V; 7 и 8 – 22.5 % V

Расчет величин параметра дальнего порядка S (для сверхструктур типа $L1_2$, при объемной доле γ' -фазы $V_{\gamma'}=1$) проведен по формуле:

$$S^2 = k \cdot \frac{|F_{200}|^2}{|F_{100}|^2} \cdot \frac{I_{100}}{I_{200}},$$

где k – коэффициент, содержащий факторы Дебая – Валлера, поглощения и углы Вульфа – Брэгга, F_{100} , F_{200} – расчетные структурные факторы сверхструктурного и основного отражений, I_{100} и I_{200} – измеренные соответствующие интенсивности нейтронов. Величины $|F_{100}|^2 = |\bar{b}_{Ni} - \bar{b}_{Al}|^2$ очень чувствительны к изменениям средних значений \bar{b}_{Ni} и \bar{b}_{Al} (амплитуд ядерного рассеяния нейтронов b) при замещении позиций атомов компонент сплавов легирующими атомами. Величины \bar{b}_{Ni} определяются как:

$$\bar{b}_{Ni} = \frac{C_{Ni}}{C_{Ni} + C_X} \cdot b_{Ni} + \frac{C_X}{C_{Ni} + C_X} \cdot b_X ,$$

где C_{Ni} и C_X – концентрации Ni и X. Аналогичное выражение используется для расчета \bar{b}_{Al} при замещении позиций Al.

Различие отношений $|F_{200}|^2 / |F_{100}|^2$ при разных позициях замещения лежат в интервале от 12 до 90 % в зависимости от величины b_X . Рассчитанные величины далее сопоставляются с теоретической концентрационной зависимостью параметра S , что дает принципиальную возможность отбрасывать нефизические значения параметра и тем самым определять позиции замещения. При расчете учтены вклады в отражения магнитной составляющей интенсивности (при наличии магнитного рассеяния компонентами тройного сплава).

При выраженном аморфном гало параметр ближнего порядка α_1 первой координационной сферы определялся из приближений Каули, как максимально возможный, по формуле:

$$\alpha_1 = -16/9 \cdot C_A \cdot C_{B+X} \cdot S^2,$$

где C_A , C_{B+X} – атомные концентрации компонент сплава A , B и легирующего элемента X , S – рассчитывается для сплавов тройной системы (в квазидвойном приближении) по приведенной выше формуле с использованием отношения I_{100}/I_{200} , (I_{100} – интегральная интенсивность аморфного гало, I_{200} – интенсивность структурного рефлекса (200)).

В главе 3 приведены результаты нейтронографических исследований атомного упорядочения макрокристаллических (ступенчатый отжиг в интервале 870 ÷ 750 К) и микрокристаллических сплавов двух серий составов, (ат.%), I – $Ni_{75}Al_{20}X_5$; и II – $Ni_{70}Al_{25}X_5$, где X – Cr, Mn, Fe, Co и Cu – элементы,

дополняющие стехиометрию Ni_3Al по Al и Ni соответственно.

Наличие отражений γ' -фазы (упорядоченной): система сверхструктурных (I_{100} и I_{110}) и основных (I_{111} и I_{200}) отражений, свидетельствует об атомном упорядочении ГЦК-решетки по типу $L1_2$, характерном для интерметаллида Ni_3Al . Кроме того, дополнительные сверхструктурные отражения (β - I_{100}) во всех микрокристаллических образцах свидетельствуют о наличии β -фазы (NiAl), упорядоченной по типу $B2$, а ее исчезновение при отжиге – о сложном процессе формирования легированной γ' -фазы.

Для сплавов с 75 % Ni сделано предположение, что рост концентраций легирующих элементов Mn и Fe более 7.5 % способствует образованию только γ' -фазы.

Для отожженных сплавов с 70 % Ni наблюдается избирательное влияние легирующих элементов на образование γ' -фазы: легирование Co и Cu сохраняет только γ' -фазу; добавки Cr, Mn и Fe не изменяют фазовый состав при отжиге, двухфазность ($\gamma' + \beta$) этих сплавов не позволила установить точные составы, рассчитать параметры S для γ' -фазы и следовательно определить позиции ЛЭ.

Полученные результаты свидетельствуют о зависимости позиций замещения в решетке Ni_3Al от сорта легирующего элемента и квазистехиометрий $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ и $(\text{Ni}, \text{X})_3\text{Al}$. Размещение ЛЭ только на позиции Al сохраняет стехиометрию $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$, а величина $S \approx 1.00$ для всех ЛЭ. То есть ЛЭ сохраняют максимально высокие значения S , характерные для интерметаллида Ni_3Al . При замещении ЛЭ только позиций Ni нарушается стехиометрия Ni_3Al , и возникает $(\text{Ni}, \text{X})_3\text{Al}$, что отражает либо другой тип сверхструктуры (это противоречит виду нейтронограмм), либо концентрационное разупорядочение интерметаллида Ni_3Al . Значения S для последнего случая превосходят максимально возможные величины S для состава $(\text{Ni}, \text{X})_3\text{Al}$. Отсюда следует, что ЛЭ в отожжённых сплавах с 75 % Ni занимают только позиции Al.

В существующих теоретических классификациях ЛЭ – атомы, замещающие позиции Al, относятся к элементам I-го типа. Для II-го типа ЛЭ характерно замещение позиций Ni. ЛЭ, замещающие места как Al, так и Ni, относятся к III-му типу (разделенным на типы III(Al) и III(Ni) в соответствии со слабым предпочтением позиций либо Al, либо Ni), зависящему от состава и

термообработки сплава. Сопоставления теоретических и экспериментальных данных позволило предположить, что в сплавах I-й серии Cr принадлежит к I-му типу ЛЭ, а Mn, Fe, Co и Cu – к III(Al) типу ЛЭ. В сплавах II-й серии атомы Co и Cu принадлежат к типу III(Ni), а переход от типа III(Al) к типу III(Ni) определяется концентрацией и, по-видимому, термообработкой сплавов.

Установленные зависимости мест замещения от состава сплава и температуры для легирующих элементов типов III(Al) и III(Ni) в принципе позволяют осуществлять направленное легирование, размещая легирующие атомы на определенных позициях кристаллической решетки, что должно отразиться и на некоторых свойствах сплава.

В главе 4 приведены результаты нейтронографических исследований атомного упорядочения макрокристаллических (при ступенчатых термообработках в интервале $870 \div 720$ К) и микрокристаллических сплавов при концентрационном переходе от Ni_3Mn к Ni_3Al с шагом 2.5 ат. %.

Показано, что в сплавах квазибинарной системы $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Al}$ наблюдается изоморфный концентрационный переход $L1_2 \rightarrow L1_2$ от обычной сверхструктуры Ni_3Mn с $T_K = 803$ К к интерметаллиду Ni_3Al с $T_K = 1640$ К. Это подтверждается отсутствием рефлексов от других фаз, практическим отсутствием малоуглового рассеяния нейтронов, плавным изменением величины периода решетки, а также плавным увеличением значений температур Курнакова T_K (верхняя граница двухфазной $(\gamma+\gamma')$ области) и Кюри T_C от Ni_3Mn к Ni_3Al (рис. 3).

Концентрационная зависимость температур T_K на верхней границе этой области может с хорошей точностью быть аппроксимирована выражением

$$T_K = T_{K(\text{Ni}_3\text{Mn})}^{4 \cdot C_{\text{Mn}}} \cdot T_{K(\text{Ni}_3\text{Al})}^{4 \cdot C_{\text{Al}}}.$$

При расчёте параметров S показано, что только при взаимозаменяемости атомов Mn и Al сохраняется стехиометрия $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{Al})$, а в упорядоченных сплавах обеспечиваются нормальные значения $S = 0.96 \pm 0.05$. Поэтому, как показано выше, элементы Al и Mn могут быть классифицированы, как взаимно замещающие ЛЭ типа III(Al, Mn), занимающие позиции по углам ГЦК решётки.

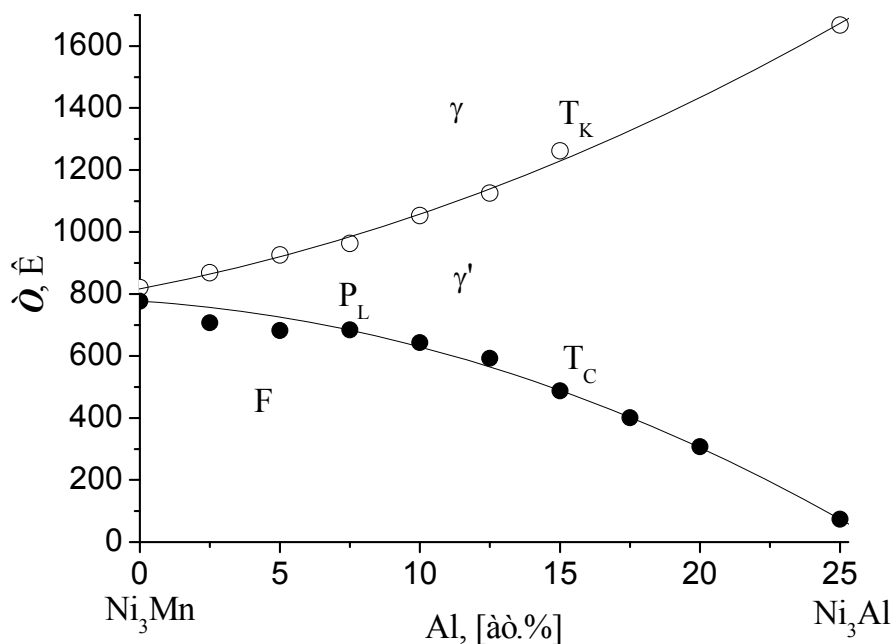


Рис. 3. Диаграммы структурного (○) и магнитного (●) состояний

При исследовании микрокристаллических сплавов из параметров α_1 и S рассчитано число атомов Ni в 1-й координационной сфере вокруг атомов Al и Mn. Полученная таким образом доля связей Al – Ni и Mn – Ni показывает, что с увеличением концентрации Al происходит как возрастание количества, так и усиление связей Al – Ni, которые, по-видимому, ответственны за экспериментально определенное увеличение химического сдвига энергии связи ($\Delta E_{св}$) внутренних уровней атомов Ni. Уменьшение долей связи Mn – Ni отражается в изменении сдвига $\Delta E_{св}$ внутренних уровней атомов Mn до нулевого значения.

В микрокристаллах системы Ni₃Mn – Ni₃Al совершенный дальний порядок формируется в упорядоченной γ' -фазе при температурах вблизи температур кристаллизации, а при образовании двухфазной ($\gamma+\gamma'$) области величина S сохраняется при изменении объемной доли γ' -фазы.

В главе 5 приведены результаты нейтронографических исследований атомного упорядочения макрокристаллических (при ступенчатых термообработках в интервале 870 ÷ 720 К) и микрокристаллических сплавов

при концентрационном переходе от Ni_3Mn к Ni_3Ga с шагом 5 ат. %.

Показано, что в массивных сплавах квазибинарной системы $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Ga}$ также реализуется изоморфный концентрационный переход типа $L1_2 \rightarrow L1_2$ от сверхструктуры Ni_3Mn с $T_K = 803$ К к интерметаллиду Ni_3Ga с $T_K = 1485$ К. Полученная диаграмма состояний схожа с $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Al}$, но имеет более узкую по температуре двухфазную область. Особенность диаграммы – нижняя граница T_K упорядоченной (γ') и смешанной ($\gamma + \gamma'$) областей в пределах $2.5 \leq C_{\text{Ga}} \leq 20$ % почти не зависит от концентрации Ga.

Как и для системы $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Al}$, расчёт параметров S свидетельствует о взаимозаменяемости атомов Mn и Ga с сохранением стехиометрии $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{Ga})$, а значения $S = 0.93 \pm 0.05$ для всех упорядоченных сплавов не превышают максимально возможную величину. Поэтому, аналогично системе $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Al}$, элементы Ga и Mn могут быть классифицированы, как взаимно замещающие ЛЭ типа III(Ga, Mn), расположенные по углам ГЦК ячейки.

Определенные из эксперимента абсолютные значения $|\alpha_1|$ для микрокристаллических сплавов системы $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Ga}$ с соответствующими величинами T_K сопоставлены с теоретической температурной зависимостью этого параметра для сверхструктур типа $L1_2$ (рис. 4).

В пределах погрешности измерений параметров $|\alpha_1|$ прослеживается тенденция к увеличению значений $|\alpha_1|$ при повышении T_K . Предполагается, что при достаточно высоких значениях T_K ближний порядок должен перерасти в дальний. По отношению $T_K/T_{\text{пл}}$ оценены температуры, при которых сформировался ближний порядок в микрокристаллах ($1340 \div 1730$ К, средняя температура для всех составляет $\approx 1500 \pm 160$ К), что соответствует областям температур плавления. Поэтому предполагается, что ближний порядок в микрокристаллах формируется уже в жидкой фазе.

Упорядоченная γ' -фаза в микрокристаллах рассматриваемой системы сформирована с максимальным параметром S в двухфазной области ($\gamma + \gamma'$). Однако из-за неопределенности величины T_K в этой области относительно температуры кристаллизации можно только предположить, что структурный механизм образования дальнего порядка такой же, как и в микрокристаллах $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Al}$.

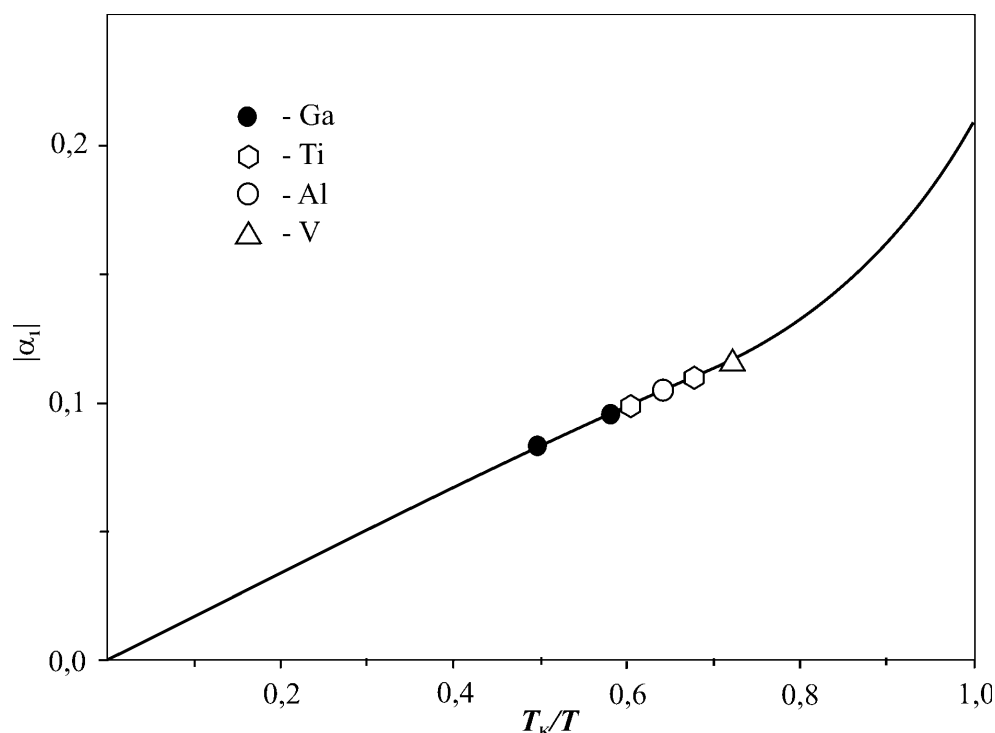


Рис. 4. Температурная зависимость параметра ближнего порядка $|\alpha_1|$ по результатам расчета (линия) и экспериментальных исследований (точки) микрокристаллических сплавов Ni_3Mn , легированных Ga, Ti, Al, V

В главе 6 приведены результаты нейтронографических исследований атомного упорядочения макрокристаллических (при ступенчатых термообработках в интервале $870 \div 720$ К) и микрокристаллических сплавов при концентрационном переходе от Ni_3Mn к Ni_3Si с шагом 2.5 ат. %.

На нейтронограммах отожжённых образцов с $C_{Si} < 22.5$ % наблюдается система отражений, соответствующая единственной сверхструктуре $L1_2$. Однако, несмотря на плавную концентрационную зависимость периода решетки $Ni_3Mn - Ni_3Si$, обнаружено малоугловое рассеяние нейтронов, свидетельствующее о структурной и магнитной неоднородности сплавов (возможно это области, обогащенные Si в матрице $Ni_3(Mn, Si)$, являющиеся зародышами Ni_3Si). Концентрационная зависимость радиуса инерции этих неоднородностей имеет максимум при $C_{Si} \approx 15$ %. Из-за сильного различия параметров решетки и T_K сверхструктур Ni_3Mn и Ni_3Si в упорядоченных сплавах возможно образование локальной структуры, которая делает переход

квазиизоморфным.

Нейтронogramмы отожженных сплавов позволяют рассчитать параметры S , предполагая взаимозаменяемость Si и Mn в упорядоченной решётке. Полученные значения $S = 0.93 \pm 0.05$ для всех упорядоченных сплавов не превышают максимально возможную величину в сверхструктуре $L1_2$. Отсюда предполагается, что, аналогично системам $Ni_3Mn - Ni_3Al$ и $Ni_3Mn - Ni_3Ga$, атомы Si и Mn могут быть классифицированы, как взаимно замещающие ЛЭ типа III(Si, Mn), расположенные по углам ГЦК ячейки.

На всех нейтронogramмах микрокристаллических сплавов, кроме отражений сверхструктуры $L1_2$, видны отражения неидентифицированной фазы (предположительно Ni_5Si_2). Вид нейтронogramм сплавов с $C_{Si} \leq 17.5\%$ позволяет предположить, что количество неопределённой фазы не велико и можно оценить параметры $|\alpha_1|$ в образцах с $C_{Si} \leq 7.5\%$ и S в интервале составов $7.5\% < C_{Si} \leq 17.5\%$ сверхструктуры $L1_2$. Полученные концентрационные зависимости параметров $|\alpha_1|$ и S демонстрируют эволюцию атомного упорядочения $L1_2$ в микрокристаллических сплавах.

В главе 7 приведены результаты нейтронogramфических исследований атомного упорядочения макрокристаллических (закаленных с температур 1273 К и 1373 К) и микрокристаллических сплавов при концентрационном переходе от $Ni_3Mn (L1_2)$ к $Ni_3V (D0_{22})$.

Построена диаграмма упорядоченных состояний массивных образцов при переходе $Ni_3Mn - Ni_3V$, содержащая двухфазную ($\gamma'+\theta$)-область. Рассчитанная величина прироста энергии атомного упорядочения составляет $1.4 \cdot 10^{-3}$ эВ (4 %) на каждый атом V.

Наблюдаемый при переходе от Ni_3Mn к Ni_3V рост значений T_K обусловлен появлением зародышей конечной сверхструктуры Ni_3V , имеющей более сильные связи Ni – V, чем Ni – Mn. В сверхструктурах Ni_3Mn и Ni_3V каждый атом марганца и ванадия окружен в первой координационной сфере только атомами никеля, а соответствующие расстояния между ближайшими атомами различаются лишь на 1 %, что способствует сохранению сверхструктуры Ni_3Mn в широком концентрационном интервале.

Независимое расположение отражений обеих фаз на нейтронogramмах позволяет определить S_γ и S_θ , в предположении взаимозаменяемости атомов Mn

и V в упорядоченных ячейках $L1_2$ и $D0_{22}$. Получены концентрационные зависимости $S_{\gamma'}$ сплавов, закалённых с 1273 К. Значение $S_{\gamma'}$ растёт с ростом T_K и достигает величины $S_{\gamma'} = 0.64 \pm 0.06$. В θ -фазе значения $S_{\theta} = 0.94 \pm 0.09$. При этом переходе также предполагается, что в γ' -фазе атомы V и Mn могут быть классифицированы, как взаимно замещающие ЛЭ типа III(V, Mn), расположенные по углам ГЦК решётки.

Обнаружен парадоксальный факт существенного (больше ошибки определения) превышения значения S после закалки из расплава, чем при закалке из твердого раствора, несмотря на то, что скорости процессов существенно отличаются: охлаждение $\sim 10^6$ К/с в первом и $\sim 10^3$ К/с во втором. Предложена модель объясняющая это тем, что при закалке из расплава в твердом растворе сохраняется очень высокая плотность избыточных вакансий – закалочных дефектов структуры кристаллов (различие между равновесной концентрацией вакансий в точке плавления и при комнатной температуре в сплавах на основе никеля достигает четырех-пяти порядков). Избыточные вакансии частично успевают выйти из кристалла к внешним и внутренним стокам, но в значительной мере они остаются в твердом растворе в температурной области вблизи T_K и существенно ускоряют диффузионные процессы и скорость протекания атомного упорядочения. Дополнительно этот факт подтвержден электронно-микроскопическими наблюдениями сплавов $Ni_3(Mn, V)$, полученных закалкой из расплава.

В главе 8 приведены результаты нейтронографических исследований атомного упорядочения макрокристаллических (закаленных в воде с температуры γ -фазы 1430 К) и микрокристаллических сплавов при концентрационном переходе от Ni_3Mn ($L1_2$) к Ni_3Ti ($D0_{24}$).

По результатам прямых нейтронографических измерений построена диаграмма состояний для массивных образцов сплавов перехода $Ni_3Mn - Ni_3Ti$, приведенная на рис. 5. Рассчитанная величина прироста энергии атомного упорядочения составляет $3.0 \cdot 10^{-3}$ эВ (9 %) на каждый атом Ti.

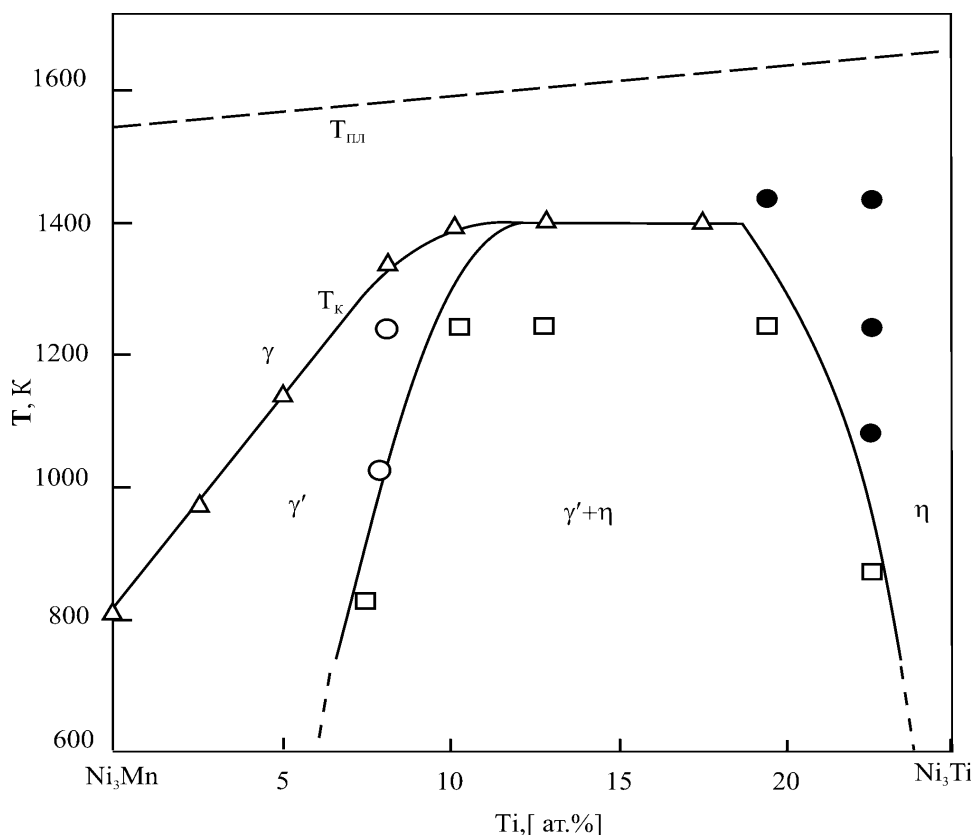


Рис. 5. Диаграмма состояний сплавов Ni₃Mn – Ni₃Ti

Раздельное расположение отражений обеих фаз на нейтронограммах позволяет независимо определить $S_{\gamma'}$ и S_{η} , в предположении взаимозаменяемости атомов Mn и Ti в упорядоченных решётках L1₂ и D0₂₄. Получены концентрационные зависимости $S_{\gamma'}$ и S_{η} . В γ' -фазе наблюдается рост величин $S_{\gamma'}$ до ≈ 0.90 , а в η -фазе значения $S_{\eta} = 1.03 \pm 0.10$. Отсюда предполагается, что в γ' -фазе атомы Ti и Mn могут быть классифицированы, как взаимно замещающие ЛЭ типа III(Ti, Mn), расположенные по углам ГЦК решётки.

С увеличением концентрации Ti отмечено увеличение средних размеров антифазных доменов, свидетельствующее о развитии их структуры как в массивных образцах, так и в микрокристаллах, при формировании более мелких доменов в последних.

Отмечен аналогичный системе Ni₃Mn – Ni₃V парадоксальный факт существенного превышения значения S после закалки из расплава, чем при

закалке из твердого состояния, объясняемый такой же моделью – существенным увеличением плотности избыточных вакансий.

Показано, что ближний порядок в микрокристаллических сплавах на основе Ni_3Mn , легированных Ti (рис. 4) формируется уже в жидкой фазе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены структурные состояния отожженных легированных интерметаллидов на основе Ni_3Al и Ni_3Mn . Из расчетов параметра дальнего порядка S с варьированием позиций (третьего) легирующего элемента в сверхструктуре $L1_2$ и концентраций элементов тройного сплава найдено, что: в сплавах Ni_3Al со стехиометрическим составом (75 % Ni) атомы Cr, Mn, Fe, Co и Cu занимают позиции Al (тип I или тип III(Al) по теоретической классификации); в сплавах Ni_3Al с недостатком Ni (70 %) атомы Co и Cu занимают позиции Ni (тип III(Ni) со “слабым” типом замещений Ni); в сплавах на основе Ni_3Mn атомы Al, Si, Ga, Ti и V занимают позиции Mn (в углах ГЦК решетки, как взаимно замещающие ЛЭ типа III(Mn)). Показано, что при отнесении легирующего элемента, к какому либо типу замещения по существующим классификациям необходим учет влияния составов и термообработок сплавов.

2. При экспериментальном нейтронографическом исследовании тройных сплавов систем $Ni_3Mn - Ni_3X$ (где $X = Al, Si, Ti, V, Ga$) установлен изоморфный характер концентрационных переходов в рамках единой сверхструктуры $L1_2$ для Al, Si, Ga (в случае легирования Si возникает дополнительная упорядоченная фаза интерметаллида Ni_5Si_2 с гексагональной ячейкой, сосуществующая с $L1_2$). Для Ti и V установлен зародышевый механизм перехода с зарождением и ростом конечных сверхструктур – интерметаллидов Ni_3Ti ($D0_{24}$) и Ni_3V ($D0_{22}$) в упорядоченной матрице Ni_3Mn . Эти два различных механизма прослеживаются в зависимости изменения энергии атомного упорядочения от значений T_K конечных сверхструктур.

3. Из нейтронографических данных определены параметры ближнего порядка в микрокристаллических сплавах системы Ni_3Mn , легированных Al,

Ga, Ti и V. Из сопоставления расчетных и литературных данных показано, что средняя температура образования ближнего порядка во всех микрокристаллах равна $\approx 1500 \pm 160$ К, из чего следует, что ближний порядок формируется уже в жидкой фазе. Это положение, возможно, распространяется и на закаленные макрокристаллические образцы.

4. Показано, что во всех исследованных микрокристаллических сплавах на основе Ni_3Mn существует ближний атомный порядок, переходящий в дальний типа $L1_2$ при увеличении концентрации легирующего элемента.

5. Из сравнения параметров дальнего порядка S в микро- и макро-сплавах одного состава обнаружен аномальный эффект существенного (больше ошибки определения) превышения значения S после закалки из расплава, чем при закалке из твердого раствора, несмотря на то, что скорости процессов сильно отличаются: охлаждение $\sim 10^6$ К/с в первом случае и $\sim 10^3$ К/с во втором. Предложена модель объясняющая это тем, что при закалке из расплава в твердом растворе сохраняется очень высокая плотность избыточных вакансий. Избыточные вакансии частично успевают выйти из кристалла к внешним и внутренним стокам, но в значительной мере они остаются в твердом растворе в температурной области вблизи T_K и существенно ускоряют диффузионные процессы, стимулируют более высокую степень S и скорость протекания атомного упорядочения. Дополнительно этот факт подтвержден электронно-микроскопическими наблюдениями сплавов, полученных закалкой из расплава. Сделано предположение, что этот эффект возможно присущ и сплавам с другими легирующими элементами.

6. Предложена модель формирования фаз при кристаллизации и упорядочении тройных микрокристаллических сплавов систем $Ni_3Mn - Ni_3Ti$ (γ' - и η - фазы) и $Ni_3Mn - Ni_3V$ (γ' - и θ - фазы). Показано, что наблюдаются три механизма формирования дальнего порядка при закалке из расплава: в γ' -фазе образование дальнего порядка обеспечивается избыточными закалочными вакансиями, в η -фазе дальний порядок возникает в процессе кристаллизации, а в θ -фазе он образуется значительно ниже температуры кристаллизации. Рассчитанный прирост энергии атомного упорядочения при легировании γ' -фазы рассмотренных систем составляет $1.4 \cdot 10^{-3}$ эВ (9 % на каждый атом Ti) и $3.0 \cdot 10^{-3}$ эВ (4 % на атом V).

7. По результатам прямых нейтронографических измерений построены фрагменты политермических разрезов диаграмм состояний для сплавов систем $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{V}$, $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Ti}$, $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Si}$ и $\text{Ni}_3\text{Mn} - \text{Ni}_3\text{Al}$. Показано, что в сплавах Ni_3Mn легированных Ti и V существуют широкие двухфазные $(\gamma'+\eta)$ - и $(\gamma'+\theta)$ -области, соответственно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

- [1] Гезалян А.Д., Гоманьков В.И., Сумин В.В., Третьяков Б.Н., Федотов В.Г., Чевычелов В.А. Атомное упорядочение в сплавах $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_3\text{Ti}$ и $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_3\text{V}$ // *Металлы*. – 1993. № 4. – С. 200-204;
- [2] Гезалян А.Д., Гоманьков В.И., Третьяков Б.Н., Третьякова С.М., Чевычелов В.А. Атомное и магнитное упорядочение в сплавах $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_2\text{Cr}$ // *ФММ*. – 1994. т. 77, в. 1. – С. 72-78;
- [3] Гоманьков В.И., Третьяков Б.Н., Третьякова С.М., Федотов В.Г., Чевычелов В.А. Изоморфный структурный и магнитный переход в макро- и микрокристаллических сплавах системы $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_3\text{Al}$ // *ФММ*. – 1995. т. 79, в. 2. – С. 123-129;
- [4] Пойменов И.Л., Сумин В.В., Фадеева Н.В., Чевычелов В.А. Изучение кинетики распада твердого раствора Fe-Cr, легированного вольфрамом и азотом, методом малоуглового рассеяния нейтронов: Тезисы XIII Совещания по использованию нейтронов в физике твердого тела. – Санкт-Петербург, 1995. С. 71;
- [5] Гоманьков В.И., Третьякова С.М., Федотов В.Г., Чевычелов В.А. Процессы атомного упорядочения в микрокристаллических тройных сплавах на основе Ni_3Mn // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1995. № 8. – С. 2-4;
- [6] Гоманьков В.И., Исаков И.В., Третьякова С.М., Чевычелов В.А. Изоморфные концентрационные переходы в системах $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_3\text{Al}$ и $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_3\text{Si}$ // *Металлы*. – 1996. № 1. – С. 160-164;
- [7] Гоманьков В.И., Исаков И.В., Третьяков Б.Н., Третьякова С.М., Чевычелов В.А. Структурные и магнитные состояния макро- и микрокристаллических сплавов $\text{Ni}_3\text{Mn-Ni}_3\text{Si}$ // *ФММ*. – 1996. т. 82, в. 1. – С. 78-84;
- [8] Chevichelov V.A., Fadeeva N.V., Gomankov V.I., Tretjakova S.M. The neutron diffraction study of the structure transformation in the quasibinary section $\text{A}_3\text{B-A}_3\text{C}$ alloys: Abstracts of XV international workshop on the application of neutron scattering to solid state physics. – Zarechny (Russia) 1997, P. 45;

- [9] Гоманьков В.И., Третьяков С.М., Фадеева Н.В., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Нейтронографические исследования структурных состояний легированных интерметаллидов на основе Ni_3Al : Тезисы XVI Совещания по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. – Обнинск 1999. С. 61;
- [10] Гоманьков В.И., Третьякова С.М., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Структурные состояния интерметаллида на основе Ni_3Al и положения атомов легирующих элементов в его решетке // ФММ. – 2000. т. 90, № 4. С. 91-97;
- [11] Chevychelov V.A., Fykin L.E., Goman'kov V.I. and Tret'yakova S.M. Structural states of Ni_3Al -based intermetallic compounds and atomic positions of alloying elements in their lattice // The Physics of Metals and Metallography. – 2000. – V. 90, № 4. – P. 404-410;
- [12] Гоманьков В.И., Третьякова С.М., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Нейтроноструктурный анализ положений легирующих атомов в интерметаллидах на основе Ni_3Al // Металлы. – 2001. № 4. – С. 92-96;
- [13] Вайнштейн Д.Л., Гоманьков В.И., Жигалина О.М., Ковалев А.И., Третьякова С.М., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Атомное упорядочение в микрокристаллических сплавах системы Ni_3Mn-Ni_3Al // ФММ. – 2004. т. 98, № 1. – С. 103-108;
- [14] Chevychelov V.A., Fykin L.E., Goman'kov V.I., Kovalev A.I., Tret'yakova S.M., Vainshtein D.L. and Zhigalina O.M. Atomic ordering in microcrystalline alloys of the Ni_3Mn-Ni_3Al system // The Physics of Metals and Metallography. – 2004. – V. 98, № 1. – P. 92-97;
- [15] Бойко В.М., Гоманьков В.И., Чевычелов В.А. Исследование атомной структуры и фазовых превращений тройных прецизионных сплавов на основе Ni_3Al : Тезисы XVIII Совещания по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. – Заречный 2004. С. 90;
- [16] Вайнштейн Д.Л., Гоманьков В.И., Ковалев А.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Упорядоченные фазы в микрокристаллах квазидвойных систем Ni_3Mn-Ni_3Al , Ni_3Mn-Ni_3Ga , Ni_3Mn-Ni_3V // Металлы. – 2005. № 4. – С. 46-53;
- [17] Вайнштейн Д.Л., Гоманьков В.И., Ковалев А.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Структурные состояния микрокристаллических

сплавов квазибинарных систем со сверхструктурой $L1_2$. // *Материаловедение*. – 2005. № 8. – С. 14-20;

- [18] Гоманьков В.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Упорядоченные фазы в микрокристаллах квазидвойных систем Ni_3Mn-Ni_3Al , Ni_3Mn-Ni_3Ga , Ni_3Mn-Ni_3V : Тезисы V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. – Москва, 2005. С. 71.
- [19] Гоманьков В.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Нейтроноструктурный анализ положений легирующих атомов в интерметаллидах на основе Ni_3Al : Тезисы V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. – Москва, 2005, С. 147.
- [20] Блинова Е.Н., Глезер А.М., Гоманьков В.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Влияние закалки из жидкого состояния на атомное упорядочение сплавов $Ni_3(Mn,V)$ // *Материаловедение*. – 2006. № 1. – С. 3-6;
- [21] Блинова Е.Н., Глезер А.М., Гоманьков В.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Необычное поведение атомного упорядочения при закалке из жидкого состояния сплавов $Ni_3(Mn,V)$ // *Известия ВУЗов, Физика*. – 2006. № 1. – С. 5-8;
- [22] Блинова Е.Н., Глезер А.М., Гоманьков В.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Парадокс атомного упорядочения при закалке из жидкого состояния сплавов $Ni_3(Mn,V)$ // *Доклады АН/РАН*. – 2006. т. 407, № 4. – С. 478-480.
- [23] Блинова Е.Н., Глезер А.М., Гоманьков В.И., Манаенков С.Е., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Формирование атомного упорядочения в микрокристаллических сплавах системы Ni_3Mn-Ni_3Ti // *Металлы*. – 2006. № 6. – С. 41-47;
- [24] Блинова Е.Н., Глезер А.М., Гоманьков В.И., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А., Язвицкий М.Ю. Особенности формирования атомного порядка в микрокристаллических сплавах системы Ni_3Mn-Ni_3V // *ФММ*. – 2006. т. 102, в. 6. – С. 630-635.