

К. М. МУКАШЕВ, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,

*gulmira-alma-ata@mail.ru

РАДИАЦИОННЫЕ И ТЕРМОРЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ТИТАНА

В статье представлены результаты исследования влияния низкотемпературного термоциклирования на радиационно поврежденные сплавы титана из различных состояний: отожженных при 1173 К, облученных альфа-частицами с энергией $E=50$ МэВ и протонами с $E=30$ МэВ. Термоциклирование осуществляли по схеме: погружение образца в жидкий азот с выдержкой в течение 15 мин. и последующий нагрев на воздухе с выдержкой в течение 2 ч. Обнаружено новое физическое явление в виде дополнительного и существенного возрастания вероятности аннигиляции позитронов с электронами проводимости в сплавах титана. Данное явление проявляется в результате низкотемпературного термоциклирования сплавов как из отожженного, так и радиационно модифицированного состояния. Вероятным механизмом этого явления предполагаются всестороннее сжатие металла при криогенной температуре и возникающие при этом внутренние напряжения. Показано, что эти процессы, названные бездиффузионной релаксацией, могут привести к перестройке и измельчению зерен-кристаллитов, в результате новое состояние металла сохраняется как закалочное. Установлено, что облучение заряженными частицами приводит к значительному перераспределению плотности электронов в возникающих при этом дефектах, что проявляется в возрастании вероятности аннигиляции W_p в 2-3 раза и уменьшении угла импульса Ферми θ_F . Термоциклирование отожженных образцов также вызывает заметное возрастание W_p и уменьшение θ_F , в отдельных случаях подобные эффекту от облучения протонами.

Ключевые слова: термоциклирование, облучение, α -частицы, позитроны, бинарные сплавы титана.

Введение. Влияние термических воздействий на характеристики позитронной аннигиляции было установлено вскоре после обнаружения явления локализации позитронов в дефектах [1]. Но несмотря на значительные успехи в изучении конденсированного состояния, в возможностях метода электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) обнаружили определенные ограничения, прежде всего при изучении характеристик границ зерен поликристаллов, которые также представляются дефектными областями, содержащими повышенную плотность (до 10^8 - 10^{10} см $^{-2}$) дислокаций. И здесь дело не в том, что эти дефекты не в состоянии обеспечить захват и локализацию позитронов, а в том, что длина свободного пробега последних $l = 2\sqrt{D_+ \cdot \tau}$ (при $D_+ = 0,1$ см 2 /с и $\tau = 10^{-10}$ с) составляет около 10^{-5} см, что намного меньше обычных размеров кристаллитов поликристалла. Поэтому относительная доля позитронов, захваченных этими границами, очень мала и вклад их в интегральный эффект фактически не ощутим. В этих

случаях можно поступить по-другому. Так, в работе [2] изучено влияние термоциклирования охлаждением от комнатной до температуры жидкого азота и последующим нагреванием до комнатной на поведение аннигиляционной характеристики. В данном случае на изменения скорости счета $N(0)$ в максимуме спектра углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) во времени. В качестве объектов исследования были выбраны поли- и монокристаллы Si и Zn, имеющие исходное – отожженное состояние. В результате термоциклирования для монокристаллов заметных изменений скорости счета $N(0)$ ни по абсолютной величине, ни во времени не было обнаружено. Для поликристаллов разовое термоциклирование вызвало существенное возрастание $N(0)$ по сравнению с исходным значением и последующие нерегулярные осцилляции во времени. Амплитуда этих отклонений значительно превышала статистическую точность, и затухали они через 190 мин. для Si и через 260 мин. для Zn. Отсутствие осцилляции $N(0)$ в спектре монокристаллов и

присутствие их в поликристаллах являются свидетельством того, что на аннигиляционные характеристики в последнем случае оказывают влияние процессы, возникающие вследствие термоциклирования в кристаллитах и зернах. В связи с этим необходимо определить, являются ли наблюдаемые процессы постоянно действующими или действительно завершаются с затуханием осцилляции? Иначе говоря, необходимо установить, связано ли обнаруженное явление с новыми структурными нарушениями в кристаллической решетке металла и как оно отражается на параметрах аннигиляции радиационно поврежденных металлов.

Методика эксперимента и результаты исследований. Поиск ответа на эти вопросы решено было искать на примере сплавов системы Ti - In различных составов. Термоциклированию подвергались образцы, имеющие исходное (отожженное в течение 1 ч в вакууме 10^{-6} торр. при 900 °C), облученное – частицами ($E = 50$ МэВ, $D = 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) и протонами ($E = 30$ МэВ, $D = 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) состояние. Экспериментальное исследование материалов осуществлялось методом измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов (УРАФ).

Главной целью любого анализа, в том числе анализа угловых распределений аннигиляционного излучения, является разложение спектра на реальное количество составляющих с определением относительной доли каждой компоненты, ответственных за тот или иной механизм аннигиляции позитронов [3]. Принято считать, что спектр УРАФ для большинства материалов состоит из двух компонентов: узкой параболической и более широкой гауссовой. Параболическая компонента вызвана именно за счет аннигиляции позитронов электронами проводимости или валентными электронами, поведение которых близко к вырожденному электронному газу. Данное распределение математически может быть описано уравнениями вида:

$$N_p(P) = N(0)(P_F^2 - P_Z^2) \text{ lkz } P_Z \leq P_F$$

или

$$N_p(\theta) = N(0)(\theta_F^2 - \theta^2) \text{ или } \theta \leq \theta_F$$

где P_F и θ_F – импульс Ферми и соответствующий ему угол $P_F = mc\theta_F$. Оба распределения обращаются в нуль за пределами P_F и θ_F соответственно. Но если сравнить теоретически рассчитанную кривую УРАФ для валентных электронов каждого отдельно взятого металла с экс-

периментально измеренной, можно легко установить достаточно заметное отличие их между собой, особенно за пределами центральной параболической части. Природа широкоугольной компоненты УРАФ связана взаимодействием валентных электронов с ионной решеткой, вследствие чего состояние последних не соответствует граничному импульсу PF и оказывается "размазанным", а также аннигиляцией позитронов с внутренними электронами ионного остова, обладающими импульсом, значительно превышающим фермиевский. Закономерности УРАФ в этом случае достаточно корректно описываются функцией Гаусса:

$$N_g(0) = N_g(0) \exp\left(-\theta^2 / \theta_g^2\right),$$

где θ_g – параметр гауссианы, который определяет глубину проникновения волновых функций позитрона в ионный остов [4]. Исходя из этого общую кривую УРАФ для любого материала в первом приближении можно представить в виде:

$$N(\theta) = N_p(0)(\theta_F^2 - \theta^2)f(\theta) + N_g(0)\exp(-\theta^2 / \theta_g^2) + N_0 \quad (1)$$

Нормирующий множитель $f(\theta)$ в этом уравнении принимает только следующие значения:

$$\theta = \begin{cases} \text{при } |\theta| \leq \theta_F \\ \text{при } |\theta| > \theta_F \end{cases} \quad (2)$$

Постоянные множители $N_p(0)$, $N_g(0)$ и N_0 в уравнении (1) определяют соответственно интенсивности параболы, гауссианы и уровень фона случайных совпадений. Следует отметить, что выражение (1) для описания УРАФ носит полуэмпирический характер. Площадь под каждой составляющей (S_p, S_g) обычно определяют путем интегрирования. Зная значение общей

площади под всей кривой $S_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} N(\theta) d\theta$, можно

вычислить вероятности аннигиляции позитронов со свободными электронами и электронами ионного остова соответственно:

$$W_p = S_p / S_0; W_g = S_g / S_0, \quad (3)$$

а также перераспределение вероятности аннигиляции позитронов между электронами проводимости и ионного остатка

$$F = W_p / W_g = S_p / S_g. \quad (4)$$

Пример разложения экспериментального спектра на компоненты представлен на рисунке 1. Вследствие размытия параболической составляющей в области $\theta = \theta_F$, значение угла Фер-

ми обычно определяют путем экстраполирования. Изменения в структуре исследуемого материала обязательно отражаются на внешнем виде спектра и проявляются в характере указанных параметров. Для интерпретации полученных результатов были привлечены следующие параметры, сведенные в таблицу:

W_p , ΔW_p – вероятность аннигиляции позитронов с электронами проводимости и ее относительное изменение;

θ_F – угол, соответствующий Ферми-импульсу;

R_V – средний размер дефектов структуры;

k – скорость захвата позитронов.

Последнюю можно оценить на основе модели захвата позитронов формуле [5, 6]:

$$k = \sigma C_V = \frac{\bar{F} - F_f}{F_m - \bar{F}} \cdot \lambda_f \quad (5)$$

где σ – удельная скорость захвата позитронов;

C_V – концентрация позитронных ловушек;

F_p , F_m и F – параметры аннигиляции соответственно, при свободной аннигиляции позитронов, его максимальное и текущее значения;

λ_f – скорость свободной аннигиляции.

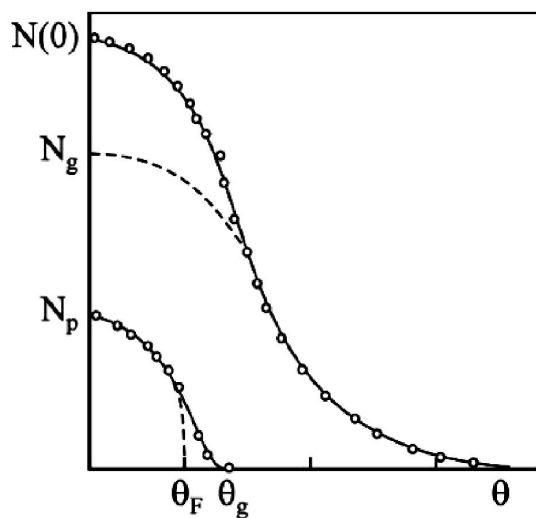


Рисунок 1 – Разложение спектра угловой корреляции на компоненты

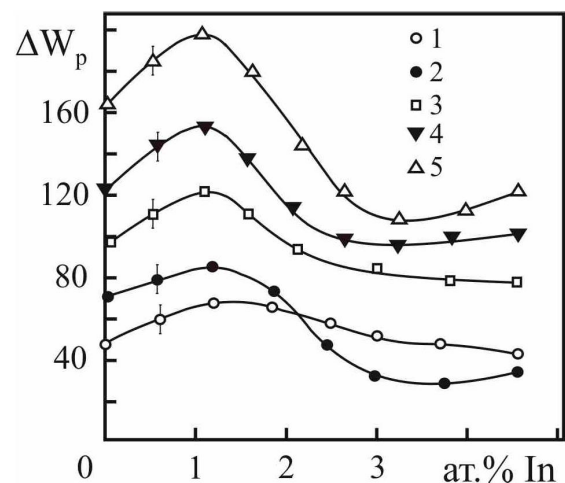
Размеры позитронных ловушек можно определить по выражению:

$$R_V^2 = \frac{mc^2(\theta_{F0}^2 - \theta_{Fd}^2)}{8\pi\gamma}, \quad (6)$$

где θ_{F0} , θ_{Fd} – углы, соответствующие Ферми-импульсам для отожженного и дефектного состояния материала;

γ – поверхностная энергия в области дефектов (для Ti: $\gamma = 1,39 \cdot 10^3$ дин/см). Вычисленные таким образом параметры k и R_V дают возможность получить определенное представление о качественном изменении структуры в результате облучения и термоциклирования (таблица). Для упрощения записи в таблицу внесены следующие сокращения: отж. – отожженное состояние; Т.Ц. – термоциклирование; $\alpha 50$ – облучение α -частицами $E=50$ МэВ; P30 – облучение протонами с $E=30$ МэВ, а также их комбинации в соответствующей последовательности. Термоциклирование осуществлялось по схеме: погружение образца в жидкий азот с выдержкой в течение 15 мин. и последующий нагрев на воздухе с выдержкой в течение 2 ч.

Облучение заряженными частицами приводит к значительному перераспределению плотности электронов в возникающих при этом дефектах, что проявляется в возрастании W_p и уменьшении θ_F . Термоциклирование отожженных образцов также вызывает заметное возрастание W_p и уменьшение θ_F , в отдельных случаях близкие к эффекту от облучения протонами (рисунок 2).



1 – из отожженного; 2 – облученное протонами; 3 – после протонно-облученного; 4 – облученные α -частицами; 5 – после облучения α -частицами

Рисунок 2 – Воздействие термоциклирования на радиационно поврежденные сплавы титана из различных состояний

Величину эффекта от воздействия термоциклирования можно оценить по значению F , которое носит убывающий характер от 77 до 40 % по мере роста содержания In в сплаве. Нами была поставлена задача установить, почему и

Таблица – Воздействие термоциклирования на структурные характеристики радиационно модифицированных сплавов титана

Состав, атм. %	Состояние сплава	W_p	$\Delta W_p, \%$	θ_F , мрад	R_p	k , нс ⁻¹
Ti-1.4 In	отж.	0.171	–	6.36	–	–
	отж.+Т.Ц.	0.302	77	6.05	–	–
	$\alpha 50$	0.453	165	5.20	5,5	25.45
	$\alpha 50 + \text{Т.Ц.}$	0.535	213	5.57	–	–
	P30	0.323	89	5.75	4.15	5.25
	P30+ Т.Ц.	0.390	128	5.66	–	–
Ti-2.9 In	отж.	0.240	–	6.44	–	–
	отж.+Т.Ц.	0.383	60	5.48	5.2	11.88
	$\alpha 50$	0.452	88	5.10	5.9	119.2
	$\alpha 50 + \text{Т.Ц.}$	0.464	93	5.20	–	–
	P30	0.314	31	5.96	3.4	3.33
	P30+Т.Ц.	0.427	78	5.75	–	–
Ti-5.1 In	отж.	0.243	–	6.25	–	–
	отж.+Т.Ц.	0.341	40	5.36	4.9	3.57
	$\alpha 50$	0.480	97	5.20	5.3	17.05
	$\alpha 50 + \text{Т.Ц.}$	0.566	133	5.39	–	–
	P30	0.308	27	6.00	2.7	3.37
	P30+Т.Ц.	0.418	72	5.48	4.6	9.67
Ti-7.4 In	отж.	0.242	–	6.04	–	–
	P30	0.322	33	5.64	3.3	1.93
	P30+Т.Ц.	0.462	91	5.10	4.9	12.47
Ti-10.3 In	отж.	0.272	–	6.33	–	–
	P30	0.321	18	5.92	3.4	1.24
	P30+Т.Ц.	0.451	66	5.75	4.0	9.51
Погрешности \pm		0.005	2	0.05	–	–

в результате каких процессов произошли характерные дефектному состоянию изменения в спектре УРАФ и как изменились его параметры в результате термоциклирования. При этом мы учитывали, что измерение каждого спектра проводилось при комнатной температуре через 2 ч, когда всевозможные релаксации наверняка должны были завершиться после термоциклирования, а процесс измерения спектра продолжается в течение 20 ч. Анализируя результаты воздействия термоциклирования на облученные материалы, можно заметить, что этот процесс и для них не проходит бесследно.

Вероятность аннигиляции W_p возрастает во всех случаях, особенно для облученных протонами материалов, в 2-3 раза. Значение угла Ферми θ_F для α -облученных материалов незначительно увеличивается, а во втором случае (рисунок 2, кривая 2) продолжает уменьшаться. По характеру изменения аннигиляционных параметров в результате термоциклирования можно было допустить, что они вызваны закалочными процессами равновесных концентраций вакансий, присутствующих в металле при любой тем-

пературе. Но концентрация последних при комнатной температуре явно недостаточна, чтобы вызвать такие изменения в спектре УРАФ. Следовательно, нужно предположить другой, более вероятный механизм наблюдаемых явлений. При резком охлаждении, благодаря высокой теплопроводности, металл испытывает всестороннее сжатие и, как следствие, возникают значительные внутренние напряжения. Сжатию под действием внутренних напряжений подвергаются все зерна, субзерна и кристаллиты металла. Кроме того, резкий отрицательный тепловой удар, каким является охлаждение при температуре жидкого азота, может обусловить некоторую переориентировку отдельных кристаллитов и их измельчение, а также поворот зерен. Поскольку вероятность аннигиляции W_p для монокристаллов зависит от формы сечения поверхности Ферми, то изменение ориентировки отдельных кристаллитов в поликристаллическом материале может привести к наблюдаемым изменениям этого параметра. Вследствие наличия анизотропии импульса электронов такая переориентация кристаллитов может вызвать из-

менение и угла Ферми – θ_F . Кроме того, различная концентрация легирующего элемента в сплавах и радиационных дефектов, образованных в результате облучения α -частицами и протонами, а также различие в их конфигурациях, очевидно, обуславливают и различный характер ориентировки зерен, что в конечном итоге приводит в одном случае к увеличению, а в другом – к уменьшению угла θ_F . Вероятно, что металл свое новое внутреннее состояние, приобретенное в результате термоциклирования, сохраняет как закалочное и после снятия охлаждения. Вместе с тем можно заметить, что радиационные дефекты, возникающие в результате облучения α -частицами, имеют более разупорядоченный характер и обладают более высокой скоростью захвата позитронов, чем дефекты, созданные протонным облучением, следовательно, проявляют большую эффективность захвата позитронов в результате термоциклирования.

Выводы. Таким образом, ввиду различий в кристаллической структуре образцов даже одного и того же сплава, движение и поворот зерен, инициируемые тепловым ударом, по-видимому, определяют наблюдаемую нерегулярность изменения аннигиляционных параметров для сплавов различного состава при различных видах воздействия. И поскольку внутренние изменения в структуре кристалла, выявленные в результате термоциклирования происходят без перемещения ранее созданных образований, то эти процессы можно назвать бездиффузионной релаксацией.

ЛИТЕРАТУРА

1 Дехтяр И.Я., Левина Д.А., Михаленков В.С. Аннигиляция позитронов с электронами в пластически деформированных металлах // ДАН Украины. 1994. – Т. 156, № 4. – С. 795-798.

2 Faraci G., Pennisi A.R. The annihilation spectrum is temperature independent // Lett. Nuovo Cim. – 2002. – Vol 5, N 1. – P. 75-77.

3 Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы: Улагат. 2011. – 508 с.

4 Ferrel R.A. Theory of positron annihilation in Solids // Rev. Mod. Phys. – 2006. – Vol 28, № 3. – P. 308-337.

5 Triftshauser W. Positron trapping in Solid and liquid metals // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol 12, № 11. – P. 4634-4639.

6 Bergersen B., McMullen T. Positron trapping at dislocations in metals // Solid. Stat. Commun. – 2007. – Vol 24, № 6. – P. 421-424.

7 Dekhtyar I.Ya. The use of positrons for the study of solids // Phys. Reports. 1994. – Vol. 9, № 5. – P. 243-353.

REFERENCES

1 Dekhtyar I.Y., Levina D.A., Mikhalenikov V.S. Annigilyatsiya pozitronov s ehlektronami v plasticheski deformirovannykh metallakh (Annihilation of positrons with electrons in plastic deformed metals). *Doklady Akademii Nauk Ukrainy = Reports of Ukraine Academy of Sciences*. 1994. 156, 4. 795-798 (in Russ.).

2 Faraci G., Pennisi A.R. The annihilation spectrum is temperature independent. *Lett. Nuovo Cim*. 2002. 5, 1. 75-77 (in Eng.).

3 Mukashev K.M. *Phizika medlennykh pozitronov i pozitronnaya spektroskopiya*. (Physics of slow positrons and positron spectroscopy). Almaty: Ulagat. 2011. 508 (in Russ.).

4. Ferrel R.A. Theory of positron annihilation in Solids. *Rev. Mod. Phys.* 2006. 28, 3. 308-337 (in Eng.).

5 Triftshauser W. Positron trapping in Solid and liquid metals. *Phys. Rev. B*. 2005. 12, 11. 4634-4639 (in Eng.).

6 Bergersen B., McMullen T. Positron trapping at dislocations in metals. *Solid. Stat. Commun*. 2007. 24, 6. 421-424 (in Eng.).

7 Dekhtyar I.Ya. The use of positrons for the study of solids. *Phys. Reports*. 1994. 9, 5. 243-353 (in Eng.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада титан қорытпаларына әртүрлі жағдайда - жоғары температурада (1173K) күйдірілгеннен кейін, радиациялық ақауларды энергиясы 50 МэВ альфа-бөлшектермен және 30 МэВ протондармен сәулелендіру нәтижесінде туғызудан кейін төменгі температуралық термиялық циклдық түрде өңдеудің әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Термиялық циклдық өңдеу материалдарды сұйық азотқа 15 минуттай батырып, артынан ауада 2 сағат тынықтыру арқылы жүргізілді. Титан қорытпаларында позитрондардың өткізгіш электрондармен аннигиляциясының ықтималдығының қосымша және ерекше өсетіндігін дәлелдейтін жаңа құбылыс байқалған. Бұл процесс қалыпты күйдегі және радиациялық ақаулары бар қорытпаларды криогендік температурада термиялық өңдеулерден өткізген кезде байқалған. Осы құбылыстың туындау механизмі ретінде өте төменгі температурадағы металдың жан-жақты сығылуы нәтижесінде ішкі кернеулердің пайда болуын қарастыруға болады. Диффузиясыз өтетін релаксация деп аталған бұл құбылыс кристаллит түйіндерінің қайта түзілуінің және олардың одан әрмен ұсақталуының негізгі себебі саналады. Соған сәйкес металл өзінің жаңа күйін шынықтырылған күй түрінде сақтайды. Материалдарды

зарядталған бөлшектермен сәулелендіру радиациялық ақаулардың маңайындағы электрондық құрылымның түбегейлі өзгеруімен ұштасады. Бұл өзгерістер позитрондардың еркін электрондармен аннигиляцияға қатынасу ықтималдығының (W_p) 2-3 есе өсуінен және Ферми импульсының q_F біршама төмендеуінен байқалады. Қалыпты күйдегі үлгілерді термиялық циклдық өңдеу протондармен сәулелендіру нәтижесіне тепе-тең эффект туғызады.

Түйінді сөздер: термоциклирование, сәулеленуы, α -бөлшектері, позитрондары, титан бинарлық қорытпалары.

SUMMARY

The article presents the results of study of low-temperature thermocycling influence on radiation damaged titanium alloys getting from various states: annealed at 1173 K, irradiated by alpha particles with energy $E=50$ MeV and protons with $E=30$ MeV. Thermocycling was carried out according to the scheme: immersion of a sample into liquid nitrogen with endurance within 15 min. and the subsequent heating on air during 2 hours. The new physical phenomenon is revealed. It consists in addition and significantly increasing of positrons and conductivity electrons annihilation probability in titanium alloys. This phenomenon is a result of low-temperature alloys thermocycling as from the annealed, well as radiation modified states. Probable mechanism of this phenomenon is comprehensive compression of metal at cryogenic temperature and internal tension. It is shown that these processes, called a non-diffusion relaxation, can lead to reorganization and crushing of crystallites' grains. Therefore, new condition of metal remains as hardening. It is established that radiation by charged particles leads to considerable redistribution of electrons density in the arising defects. It appears in annihilation probability increasing for W_p by 2-3 times and reduction of Fermi impulse corner θ_F . Thermocycling of the annealed samples also causes noticeable increase of WP and reduction of θ_F , in some cases same to effect from radiation by protons.

Key words: thermocycling, radiation, α -particles, positrons, binary titanium alloys.

Поступила 26.01.2015

