

Е. Н. ВЛАСОВА, Ю. Д. ТЯПКИН, В. Д. ПЛАХТИЙ

УПОРЯДОЧЕНИЕ В СПЛАВАХ Ni_4Mo И $\text{Ni}_{78,6}\text{Mo}_{19}\text{V}_{2,4}$

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 17 IV 1973)

Область твердых растворов Mo в Ni доходит при комнатной температуре до ~10 ат. % Mo. При больших содержаниях Mo образуются упорядоченные фазы со стехиометрическими составами Ni_4Mo и Ni_3Mo , ограниченные двухфазными областями. В области составов 8—33 ат. % Mo после закалки из однофазной α -области и на первых стадиях отпуска наблюдается диффузное рассеяние в виде размытых рефлексов в положениях типа $(1\frac{1}{2}0)$ не соответствующих положениям сверхструктурных рефлексов упорядоченных фаз, существующих в этой системе. В работах ^(1, 2) это рассеяние в твердых растворах с небольшим содержанием Mo объяснено наличием ближнего порядка типа Ni_4Mo , распространяющегося на малое число координационных сфер, с областью корреляции около 10 Å.

Клеп и Мосс ⁽³⁾ рассчитали картину диффузного рассеяния никельмолибденовых твердых растворов в предположении, что существенно межатомное взаимодействие только в первых двух координационных сферах, энергии упорядочения U_1 и U_2 положительные и их отношение равно +0,3. Рассчитанная теоретически картина рассеяния с максимумами в положениях типа $(1\frac{1}{2}0)$ удовлетворительно согласуется с наблюдаемой экспериментально. Авторы указывают, что принятые допущения не противоречат появлению при низких температурах сверхструктуры Ni_4Mo . Однако изменение характера рассеяния при переходе T_k свидетельствует, что выше T_k существует гомогенный ближний порядок и микродоменная модель неприменима.

В работе ⁽⁴⁾ рассеяние с максимумами в узлах типа $(1\frac{1}{2}0)$ объяснено появлением тонких прослоек фазы со структурой, близкой к $D0_{22}$, на неконсервативных антифазных границах, параллельных $\{420\}$, в областях фазы Ni_4Mo .

Таким образом, не существует единого мнения о структуре твердых растворов Ni—Mo и о структурных особенностях процесса образования упорядоченной фазы Ni_4Mo .

Целью настоящей работы было исследование начальных стадий упорядочения в сплаве стехиометрического состава Ni_4Mo , а также влияния на характер структурных превращений малых добавок ванадия (~2,4 ат. %). Последний вопрос представлял интерес в связи с тем, что ванадий вводится в промышленные сплавы для улучшения их коррозионных свойств.

На рис. 1 представлены электронограммы сплава Ni_4Mo в двух состояниях.

На электронограмме закаленного сплава (рис. 1а) видны интенсивные диффузные отражения с индексами типа $(1\frac{1}{2}0)$, а также гораздо более слабые размытые отражения в местах сверхструктурных максимумов Ni_4Mo .

Картина рассеяния отпущенного сплава (рис. 1б) характеризуется наличием уже довольно интенсивных, но размытых рефлексов сверхструктуры Ni_4Mo . Области рассеяния вблизи сверхструктурных узлов в обратном пространстве имеют резко анизотропную форму.

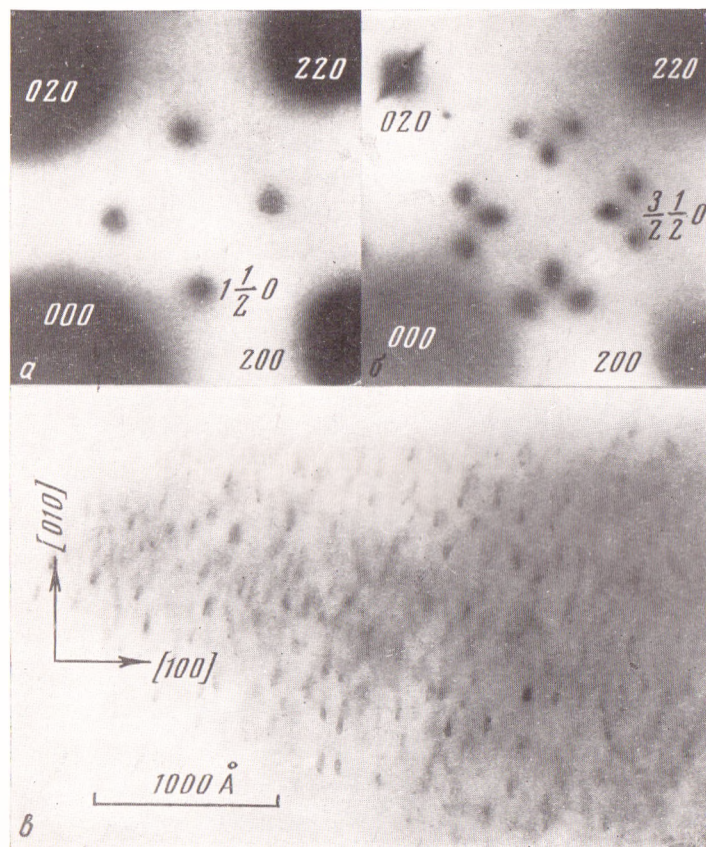


Рис. 1

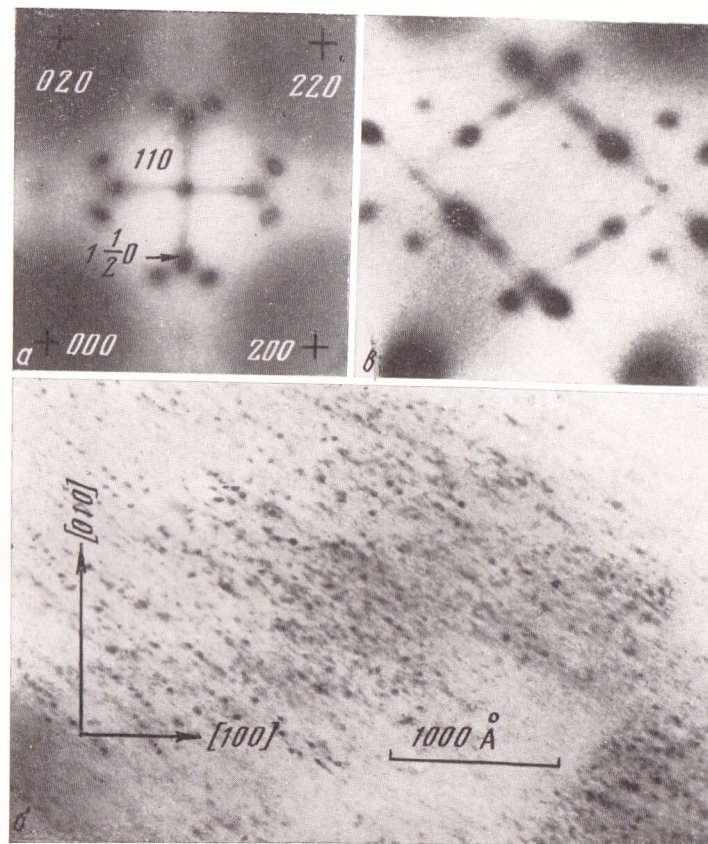


Рис. 3

Рис. 1. а, б — электронограммы сплава Ni_4Mo , закаленного от 1100° (а) и отпущенного при 700° в течение 30 мин. (б); в — темнопольное изображение в рефлексе Ni_4Mo , указанном стрелкой на рис. 1б, ориентировка фольги приблизительно параллельна плоскости (001)

Рис. 3. Электронограмма сплава $\text{Ni}_{78.6}\text{Mo}_{19}\text{V}_{2.4}$, отпущенного при 700° в течение 30 мин. плоскость (001), б — темнопольное изображение в рефлексе сверхструктуры DO_{22} , указанном на рис. 3а стрелкой, ориентировка фольги параллельна (001), в — электронограмма сплава $\text{Ni}_{78.6}\text{Mo}_{19}\text{V}_{2.4}$, отпущенного при 700° в течение 25 час., плоскость (211)

На электронограммах кристалла, ориентированного так, что плоскость (001) близка к плоскости фольги, видны размытые сверхструктурные отражения Ni_4Mo двух ориентировок с осью c , перпендикулярной плоскости фольги, приблизительно равноосной формы с индексами типа (0,4; 0,8; 0). Вследствие неточной ориентировки фольги видны также рефлексы сверхструктуры Ni_4Mo , не лежащие в плоскости (001) обратной решетки, с индексами (1 0,6 0,2) от кристаллов двух ориентировок с осями c , параллельными плоскости фольги. Эти отражения имеют форму штрихов в направлениях $\langle 100 \rangle$ с отношением длины и толщины $\sim 1:2,5$. Такую же форму имеют рефлексы Ni_4Mo на электронограммах кристаллов, ориентированных так, что плоскость $\{211\}$ параллельна плоскости фольги. Отражения вытянуты в направлениях $\langle 210 \rangle$.

Анализ дифракционных картин позволяет сделать вывод, что области рассеяния вокруг сверхструктурных узлов фазы Ni_4Mo имеют форму дисков, параллельных плоскостям $\{001\}$ упорядоченной г.д.т.-решетки. Эта форма областей рассеяния может быть связана или с формой выделений или

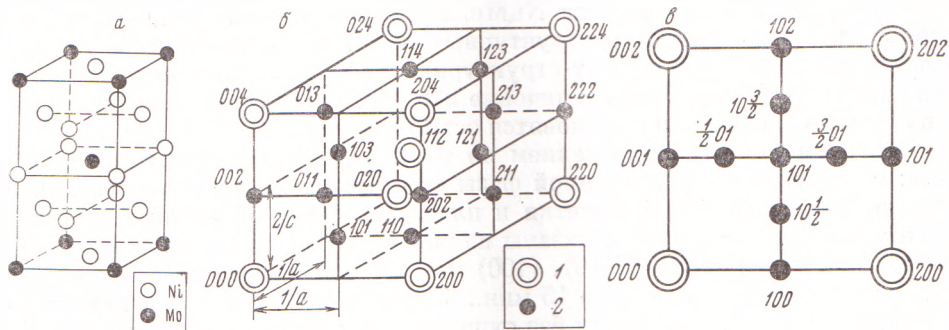


Рис. 2. Элементарная ячейка (а), ячейка обратной решетки (б) и нулевая плоскость (001) обратной решетки с учетом трех возможных ориентировок фазы со структурой $D0_{22}$ (в), 1 — основные, 2 — сверхструктурные отражения

с наличием структурных дефектов внутри областей одной ориентировки. Если анизотропия рассеяния обусловлена формой областей сверхструктуры Ni_4Mo , то они должны иметь вытянутую форму с диаметром $\sim 25 \text{ \AA}$ и длиной не менее $\sim 60 \text{ \AA}$. Такую форму выделений на начальной стадии упорядочения трудно объяснить. Вместе с тем на темнопольных электронных микрофотографиях, снятых в сверхструктурных рефлексах Ni_4Mo разных ориентировок упорядоченные области в основном имеют равноосную форму (рис. 1в).

Таким образом, дискообразная форма областей рассеяния связана с наличием внутри областей одной ориентировки структурных дефектов — доменных границ, параллельных оси c упорядоченной г.д.т.-структуры. По-видимому, это границы типа $(110) \frac{1}{2} [110]$, которые должны иметь невысокую энергию вследствие того, что являются консервативными и, кроме того, не приводят к появлению одноименных ближайших соседей среди атомов Mo , появляется лишь незначительное количество пар $\text{Mo}-\text{Mo}$ во второй координационной сфере.

В процессе дальнейшего отжига при 700° происходит рост сверхструктурных областей одной ориентировки и одновременно с ростом исчезновение структурных дефектов — доменных границ. После отжига в течение 6 час. сверхструктурные области достигают среднего размера $\sim 400 \text{ \AA}$, имеют равноосную форму и относительно совершенную структуру.

Реакция упорядочения при более низких температурах (500°) проходит с меньшей скоростью и имеет некоторые особенности. Появление зароды-

шей упорядоченной фазы Ni_4Mo отмечается после 8 час. отжига. Эти зародыши малы ($\sim 10\text{--}20 \text{ \AA}$) и имеют очень несовершенную структуру. Отражения сверхструктуры Ni_4Mo на плоскости (001) размыты и асимметричны, каждое из них имеет хвосты в двух из четырех возможных направлений типа $\langle 110 \rangle$. Это рассеяние, так же как в предыдущем случае, может быть объяснено наличием структурных дефектов, по-видимому, доменных границ типа $(110) \frac{1}{2} [110]$. Точная форма областей диффузного рассеяния определяется конкретной структурой дефекта.

В сплаве $\text{Ni}_{78,6}\text{Mo}_{19}\text{V}_{2,4}$ после закалки дифракционная картина аналогична приведенной на рис. 1а для закаленного сплава Ni_4Mo и в процессе отпуска при 800°C до 3 час. практически не изменяется. Размытие пятен с индексами типа $(1 \frac{1}{2} 0)$ также остается неизменным. В процессе отпуска при 700°C в сплаве протекают сложные структурные изменения. Прежде всего происходит образование упорядоченной фазы Ni_4Mo . Отражения этой фазы даже после отжига в течение 25 час. имеют форму, описанную выше для бинарного сплава Ni_4Mo , отожженного при 700° в течение 30 мин., хотя и несколько менее размыты. На темнопольных микрофотографиях, снятых в сверхструктурных рефлексах Ni_4Mo , видны равноосные выделения размером $\sim 100 \text{ \AA}$. Форма сверхструктурных отражений свидетельствует, что области фазы Ni_4Mo содержат структурные дефекты — доменные границы типа $(001) \frac{1}{2} [110]$. Отжиг в течение 500 час. приводит к исчезновению этих дефектов, отражения становятся острыми.

Одновременно с упорядочением по типу Ni_4Mo протекает другой процесс: образование упорядоченной фазы со структурой $D0_{22}$, элементарная ячейка, ячейка обратной решетки и плоскость (100) обратной решетки с учетом трех ориентировок показаны на рис. 2. Отражения этой сверхструктуры с индексами типа $(1 \frac{1}{2} 0)$, (100) и (110) появляются в начале отпуска, после выдержки в течение 15 мин., быстро становятся интенсивными и острыми (рис. 3а), и остаются без существенных изменений после отпуска в течение 500 час. На темнопольных микрофотографиях в сверхструктурных рефлексах этой фазы видны частицы фазы приблизительно равноосной формы и размером $\sim 60 \text{ \AA}$ (рис. 3б) после выдержки 30 мин. Как правило, на электронограммах наблюдаются отражения одной или двух из трех возможных ориентировок упорядоченной фазы.

Одновременно с образованием упорядоченных фаз Ni_4Mo и $D0_{22}$ протекает третий процесс — образование сверхструктурной фазы Ni_2Mo типа Pt_2Mo . Отражения этой сверхструктуры (рис. 3в) имеют форму штрихов, параллельных направлениям $\langle 210 \rangle$. Рассеяние такого же типа наблюдали в бинарных изоморфных сплавах Ni_2Cr . Оно может быть связано с наличием доменных границ, параллельных плоскостям типа $\{210\}$, расположенных почти перпендикулярно слоям Ni и Mo , чередующимся вдоль плоскостей $\{110\}$. Эти дефекты очень устойчивы, отжиг в течение 500 час. не приводит к их исчезновению. Устойчивость доменных границ такого типа свидетельствует об их низкой энергии, связанной, по-видимому, с тем, что их появление не изменяет числа разноименных связей среди атомов Ni и Mo , характерных для сверхструктуры Ni_2Mo .

Таким образом, образовавшаяся после кратковременного отпуска (30 мин.) при 700° структура, состоящая из трех упорядоченных фаз: фазы со структурой $D0_{22}$, упорядоченной фазы Ni_2Mo и фазы Ni_4Mo сохраняется без существенных изменений и после выдержки 500 час.

Последовательность превращений в процессе отпуска при 700° сплава $\text{Ni}_{78,6}\text{Mo}_{19}\text{V}_{2,4}$ напоминает последовательность превращений в бинарных сплавах Ni—Mo с большим содержанием Mo . Действительно, в сплавах состава Ni_3Mo (⁵) также наблюдается образование упорядоченных фаз Ni_4Mo и Ni_2Mo , последняя из которых является метастабильной. Существенным отличием старения сплавов с добавкой ванадия является образование сверхструктуры типа $D0_{22}$, наблюдающееся также в бинарных сплавах Ni_3V (⁶). Отпуск сплава $\text{Ni}_{78,6}\text{Mo}_{19}\text{V}_{2,4}$ при 800° в течение 3 час. не приводит к сущест-

венному изменению структуры твердого раствора. По-видимому, эта температура лежит выше фазовых областей Ni_4Mo , Ni_2Mo и Ni_3Mo (DO_{22}).

Благодарим И. В. Лясоцкого за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

Институт физики металлов и металловедения
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
11 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Spruiell, E. Stansbury, Phys. Stat. Sol., 26, 811 (1965). ² Е. Н. Власова, Физ. мет. и металловед., 5, 886 (1967). ³ S. Moss, P. C. Clapp, Phys. Rev., 5, 171 (1968). ⁴ P. R. Okamoto, G. Tomas, Acta Met., 19, 825 (1971). ⁵ M. Yamamoto, S. Nenno, T. Sabury, Japan Inst. of Metals, 11, 120 (1970). ⁶ L. E. Tanner, Phys. Stat. Sol., 30, 685 (1968).