

УДК 548.4:539.1

**ИЗМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

В.Л. Орлов, А.В. Орлов, Г.Н. Леонов, Ю.Б. Кирста, А.А. Гребеньков

Алтайский государственный технический университет им И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: a\_v\_orlov@mail.ru

*Исследована стабильность твердого раствора при радиационном воздействии. Получены выражения для диффузионных потоков компонентов бинарного сплава, которые указывают на существование температурного интервала, в котором наблюдается явление восходящей диффузии элементов. При выводе учтены вакансионный характер диффузии, конфигурационная энтропия, потенциальная энергия межатомных связей. Восходящая диффузия свидетельствует о нарушении стабильности однородного твердого раствора – расслоении. Влияние облучения связывается с возрастанием концентрации вакансий, что изменяет энергию межатомных связей и, одновременно, ускоряет диффузионные процессы. Получено условие стабильности сплава относительно расслоения при радиационном воздействии.*

Облучение металлических систем заряженными частицами, либо нейтронами способно в ряде случаев привести к значительным изменениям структурно-фазового состояния материала. Облучение меняет температурные границы существования тех или иных фаз, приводит к изменению стабильности твердых растворов (сегрегации элементов, растворении фаз и т. п.), вызывает появление новых, экзотических фаз [1].

Для радиационного воздействия характерно накопление в объеме избыточных вакансий, вызывающее появление макроскопических упругих растягивающих напряжений. Ограниченной растворимостью избыточных вакансий в металлической матрице удалось объяснить все основные экспериментально наблюдаемые закономерности радиационного распухания чистых металлов [2–4]. С этой точки зрения интерес представляет решение задачи изменения температурных границ области стабильности твердого раствора при облучении. Необходимо установить, каким образом повышенные концентрации вакансий могут оказывать влияние на расслоение изначально однородного твердого раствора.

**1. Диффузионные составляющие потоков элементов**

Рассмотрим бинарный сплав с концентрациями элементов  $n_a$  и  $n_b$ . Пусть перемещение атомов компонентов сплава происходит по вакансионному механизму. Диффузионные составляющие потоков атомов определяются выражениями

$$\begin{aligned} J_a &= \frac{D_a}{n_0} [-n_v \cdot \text{grad}(n_a) + n_a \cdot \text{grad}(n_v)], \\ J_b &= \frac{D_b}{n_0} [-n_v \cdot \text{grad}(n_b) + n_b \cdot \text{grad}(n_v)]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $J_a$ ,  $J_b$  – диффузионные потоки элементов сплава  $a$  и  $b$  соответственно,  $D_a$ ,  $D_b$  – коэффициенты диффузии элементов,  $n_v$ ,  $n_0$  – концентрации вакансий и узлов кристаллической решетки соответственно. Уравнения (1) получены стандартным методом трех плоскостей при условии независимости процессов диффузии для отдельных элементов сплава.

Принимая упрощающее предположение о малости градиента концентрации вакансий, получаем:

$$\begin{aligned} J_a &= -\frac{n_v}{n_0} D_a \cdot \text{grad}(n_a), \\ J_b &= -\frac{n_v}{n_0} D_b \cdot \text{grad}(n_b). \end{aligned} \quad (2)$$

Далее следует учесть направленные потоки элементов, вызываемые градиентами термодинамических характеристик.

**2. Энергия межатомных связей**

Радиационное воздействие приводит к тому, что толща металлического материала испытывает действие упругих растягивающих напряжений и содержит значительные концентрации избыточных вакансий. Поэтому весь спектр структурно-фазовых превращений в сплавах при облучении следует описывать в рамках модели материала, находящегося при больших отрицательных давлениях.

Сложность описания металлических систем в виде концентрированных твердых растворов связана с трудностью определения активности того или иного элемента в сплаве. Этой сложности, однако, можно избежать. Для этого достаточно найти способ расчета внутренней энергии сплава в зависимости от состава, давления и концентрации избыточных вакансий.

В первом приближении может быть принята достаточно простая модель, в которой при расчете внутренней энергии учитываются энергии связи каждого атома только с ближайшими соседями. Вакансия в металле соответствует исчезновению тех связей, которые имели место для атома, покинувшего узел кристаллической решетки.

Далее в качестве примера рассматривается описание условий расслоения в изначально однородном сплаве  $ab$  стехиометрического состава. Полученные результаты легко обобщаются на любую однородную в начальном состоянии металлическую систему. На первом этапе следует вычислить концентрации межатомных связей различного типа ( $aa$ ,  $bb$ ,  $ab$ )

$$n = z \cdot \frac{n_0}{2}; n_{aa} = n \cdot \frac{n_a^2}{n_0^2}; n_{bb} = n \cdot \frac{n_b^2}{n_0^2}; n_{ab} = n \cdot \frac{2 \cdot n_a \cdot n_b}{n_0^2}.$$

Здесь  $n$  – общая концентрация межатомных связей,  $n_0$  – концентрация узлов кристаллической решетки,  $z$  – координационное число.

Пусть  $\varepsilon_{aa}$ ,  $\varepsilon_{bb}$ ,  $\varepsilon_{ab}$  – средние энергии соответствующих межатомных связей. Тогда часть энергии Гиббса  $\Delta G_1$ , определяемая плотностью энергии межатомных связей, может быть выражена в виде

$$\Delta G_1 = n[\varepsilon_{aa} \gamma_a^2 + \varepsilon_{bb} \gamma_b^2 + 2\varepsilon_{ab} \gamma_a \gamma_b]; \gamma_a = \frac{n_a}{n_0}; \gamma_b = \frac{n_b}{n_0}.$$

Доля  $\Delta\mu_{xa}$ , вносимая в химический потенциал атомов сорта  $a$  и связанная с энергией межатомных связей, определяется выражением

$$\Delta\mu_{xa} = \frac{z}{n_0}[(\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2\varepsilon_{ab})n_a + (\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{bb})n_0].$$

Обозначив  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2\varepsilon_{ab}$ , можно записать вклад энергии межатомных связей в значение химического потенциала атомов сорта  $a$ :

$$\Delta\mu_{xa} = \frac{z \Delta\varepsilon}{n_0} n_a. \quad (3)$$

Если в металлической системе имеются избыточные вакансии с концентрацией  $n_v$ , то общее число оборванных связей в принятой модели оказывается равным  $zn_v$ . Здесь не учитывается возможное существование бивакансий. Образование вакансий сопровождается двумя процессами. Во-первых, уменьшается значение общей концентрации узлов кристаллической решетки  $n_0$  (распухание) и, во-вторых, исчезают существовавшие ранее межатомные связи. Первая причина изменения суммарной энергии межатомных связей на этом этапе не учитывалась. Для определения вклада разорванных связей необходимо знать, связи какого типа были разорваны при образовании вакансии. В общем случае ответ на поставленный вопрос достаточно сложен. Однако, можно допустить, что при квазиравновесном состоянии вероятности разрыва тех или иных связей подчиняются распределению Больцмана. Тогда вероятности того, что окажутся разорванными связи того или иного типа, определяются выражениями

$$\omega_{aa} = \beta \frac{n_v}{n_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{aa}}{kT}\right); \quad \omega_{bb} = \beta \frac{n_v}{n_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bb}}{kT}\right);$$

$$\omega_{ab} = \beta \frac{n_v}{n_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ab}}{kT}\right).$$

Условие нормировки имеет вид

$$z n_v = n_{aa} \omega_{aa} + n_{bb} \omega_{bb} + n_{ab} \omega_{ab}.$$

Нормировочный множитель  $\beta$  оказывается равным

$$\beta = 2 n_0^2 \left[ n_a^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{aa}}{kT}\right) + n_b^2 \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bb}}{kT}\right) + 2 n_a n_b \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ab}}{kT}\right) \right]^{-1}.$$

Изменение химического потенциала атомов сорта  $a$ , связанное с энергией межатомных связей, определяется выражением

$$\Delta\mu_{xa} = \frac{z n_a}{n_0} \left( \Delta\varepsilon - \frac{\beta n_v}{n_0} \Delta\varepsilon' \right),$$

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon_{aa} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{aa}}{kT}\right) +$$

$$+ \varepsilon_{bb} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bb}}{kT}\right) - 2\varepsilon_{ab} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ab}}{kT}\right). \quad (4)$$

Полученное выражение (4) в отличие от (3) учитывает влияние избыточных вакансий на химический потенциал атомов.

### 3. Учет взаимной диффузии

Окончательные выражения для независимых диффузионных потоков элементов бинарного сплава имеют вид:

$$J_a = -\frac{n_v}{n_0} D_a' \left[ 1 - \frac{z n_a}{n_0 kT} \left( \Delta\varepsilon - \frac{\beta n_v}{n_0} \Delta\varepsilon' \right) \right] \cdot \text{grad } n_a,$$

$$J_b = -\frac{n_v}{n_0} D_b' \left[ 1 - \frac{z n_b}{n_0 kT} \left( \Delta\varepsilon - \frac{\beta n_v}{n_0} \Delta\varepsilon' \right) \right] \cdot \text{grad } n_b. \quad (5)$$

Потоки компонентов бинарного сплава не являются независимыми. При одновременном движении атомов различного сорта имеет место эффект Киркендалла. Экспериментально наблюдаемый эффект Киркендалла заключается в течении кристалла как целого. Скорость такого течения определяется выражением

$$V = \frac{1}{n_0} (J_a + J_b).$$

При переходе к системе отсчета, движущейся относительно лабораторной со скоростью  $V$ , потоки компонентов оказываются равными и направленными в противоположные стороны:

$$J_a' = -J_b' = \frac{n_b}{n_0} J_a - \frac{n_a}{n_0} J_b. \quad (6)$$

Подставляя в (6) выражения для потоков (5), получаем

$$J_a' = -\frac{n_v}{n_0} \left[ (D_a' + D_b') - \tilde{D} \frac{z}{kT} \left( \Delta\varepsilon - \frac{\beta n_v}{n_0} \Delta\varepsilon' \right) \right] \cdot \text{grad } n_b,$$

$$\tilde{D} = \frac{D_a n_b + D_b n_a}{n_0}, \quad D_a' = D_{0a} \exp\left(-\frac{E_{ma} + \sigma \Omega_a}{kT}\right).$$

Здесь  $D_a'$ ,  $D_b'$  – коэффициенты диффузии компонентов сплава с учетом влияния упругих напряжений,  $E_{ma}$ ,  $E_{mb}$  – энергии миграции компонентов,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  – атомные объемы,  $\sigma$  – величина упругих напряжений.

При выполнении условия

$$\Delta\varepsilon - \frac{\beta n_v}{n_0} \Delta\varepsilon' \geq \frac{D_a' + D_b'}{z \tilde{D}} \cdot kT = \xi \cdot kT, \quad (7)$$

возникает процесс восходящей диффузии атомов сорта  $a$ . Это означает, что флуктуация концентра-

ции атомов  $a$  не рассасывается, а начинает расти и, в конечном счете, превращается в выделение атомов сорта  $a$ . Аналогичные рассуждения справедливы и для атомов сорта  $b$ . Условие (7) означает превышение энергии, направленной на осуществление расслоения, над энергией теплового движения.

Условие неустойчивости (7), которое в каждом конкретном случае требуется анализировать, в развернутом виде имеет вид

$$\frac{\Delta\varepsilon - 2n_v n_0 \times \left[ \varepsilon_{aa} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{aa}}{kT}\right) + \varepsilon_{bb} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bb}}{kT}\right) - 2\varepsilon_{ab} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ab}}{kT}\right) \right]}{n_a^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{aa}}{kT}\right) + n_b^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bb}}{kT}\right) + 2n_a n_b \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ab}}{kT}\right)} \geq \xi \cdot kT. \quad (8)$$

#### 4. Обсуждение результатов

Условие (8) представляется достаточно сложным для анализа. Тем не менее, оно может использоваться при проведении оценочных расчетов, направленных на объяснение существующих экспериментальных результатов.

Для иллюстрации действенности предлагаемого в данной работе подхода к описанию распада твердого раствора рассмотрим гипотетический сплав, для которого  $\varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb}$  и  $\Delta\varepsilon = 2\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ab}$ . Разлагая экспоненту в ряд

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ab}}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{2kT},$$

и вводя обозначение  $x = \frac{\Delta\varepsilon}{2kT}$ , преобразуем уравнение (8) к виду

$$\varphi(x) = (\gamma_a \gamma_b + \gamma_v) \varepsilon_{ab} \cdot x^2 + \Delta\varepsilon(1 - 2\gamma_v - 2\gamma_a \gamma_b \xi) \cdot x - \Delta\varepsilon \xi \geq 0,$$

где  $\gamma_a = \frac{n_a}{n_0}$ ,  $\gamma_b = \frac{n_b}{n_0}$ ,  $\gamma_v = \frac{n_v}{n_0}$ .

График зависимости  $\varphi(x)$  качественно представлен на рисунке.



Рисунок. Графическое представление области стабильности твердого раствора

В общем случае весь интервал изменения  $x$  (а, следовательно, и  $T$ ) разбивается на три области. Расслоение в изначально однородном твердом растворе наблюдается в области, ограниченной критическими температурами  $T_1 \leq T_{кр} \leq T_2$ . Значения критических температур находятся как решения квадратного уравнения  $\varphi(x_{кр}) = 0$ . Критические температуры меняются при изменении концентрации избыточных вакансий, создаваемых облучением. Приведенный пример показывает, что разработанный феноменологический подход пригоден для объяснения экспериментально наблюдаемых результатов расслоения твердых растворов и влиянию повышенных концентраций избыточных вакансий на это расслоение. Для анализа расслоения конкретных сплавов необходимо использовать условие (8).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-08-00221).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фазовые превращения при облучении / Под ред. Ф.В. Нолфи. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 310 с.
2. Орлов В.Л., Малышкина А.Г. Образование нанометровых упорядоченных структур радиационных пор // Известия вузов. Физика. — 2003. — Т. 46. — № 2. — С. 31–35.
3. Орлов В.Л., Орлов А.В., Аль-Самави Ахмед Хамуд, Гребеньков А.А. Температурный интервал радиационного распухания // Известия вузов. Физика. — 2004. — Т. 47. — № 6. — С. 27–30.

4. Орлов В.Л., Орлов А.В., Аль-Самави Ахмед Хамуд, Евстигнеев В.В. Образование зародыша радиационной поры // Известия вузов. Физика. — 2004. — Т. 47. — № 3. — С. 25–28.

Поступила 14.11.2006 г.