

ФОРМИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ ПЛАСТИНЧАТЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В БИНАРНОМ СПЛАВЕ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Л.В. Щербань¹, П.А. Селищев²

¹*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина*

E-mail: mos_le@ukr.net;

²*Университет Претории, Претория, ЮАР*

E-mail: pavel.selyshchev@up.ac.za

Теоретически исследовано изменение размера пластинчатых выделений А-фазы в бинарном А-В-сплаве под облучением. Показано, что радиационное воздействие влияет на размер устойчивого выделения и определяет условия его существования. Установлено, что концентрация дефектов и размер выделений будут либо стремиться к стационарному значению монотонно или немонотонно, либо осциллировать.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным направлением создания новых более радиационно-стойких конструкционных материалов является модифицирование металлов примесями. С этой точки зрения, большой интерес представляет рассмотрение эволюции микроструктуры сплавов замещения под облучением. Установлено, что под воздействием облучения образуются выделения второй фазы, которые могут приводить как к формированию ближнего порядка, так и к расслоению сплава, тем самым повышать их радиационную устойчивость [1-3] или, наоборот, обуславливать деградацию механических свойств материалов [3, 4].

Микроструктурные изменения, которые имеют место при непрерывной генерации точечных дефектов и при их миграции на существующие стоки, были подробно изучены в ряде работ [5-9]. Установлено, что интенсивность развития микроструктуры зависит от вида облучения и его характеристик (температуры, дозы облучения), которые определяют, в свою очередь, интенсивность рождения точечных дефектов, различных примесей и их скоплений [10, 11].

Экспериментальные исследования данных материалов, базирующиеся в основном на применении методов электронной микроскопии [6, 12], позволяют характеризовать только установившуюся микроструктуру после окончания облучения, а не микроструктуру в процессе ее формирования. В результате процесс роста выделений второй фазы (т. е. динамика радиационного расслоения) остался недостаточно изученным. В частности, процесс расслоения из однородного начального состояния с формированием устойчивых выделений второй фазы не исследован на языке последовательных микроскопических подходов; остаются не вполне ясными и условия, определяющие степень устойчивости существующего выделения.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики изменения размеров первоначально существующих выделений А-фазы в бинарном А-В-

сплаве при низкоэнергетическом облучении и определению условий существования стационарных состояний.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим бинарный сплав, состоящий из атомов А- и В-сортов. Атомы сорта В образуют матрицу, в которой растворены атомы сорта А в виде дефектов замещения. Предположим, что атомы А-сорта легче и меньше по размерам, чем атомы В-сорта, тогда под облучением в межузельные положения в основном выбиваются более легкие атомы А-сорта (например, в сплаве NiCr в первую очередь будут выбиваться атомы Cr [7]), а генерацией межузельных атомов В-сорта можно пренебречь. При низкоэнергетическом облучении температура обеспечивает подвижность межузельных атомов, но не позволяет осуществляться массовому перемещению вакансий в образце, и после завершения стадии термодинамической стабилизации межузельные атомы продолжают диффундировать [13]. Далее при температурах выше температур подвижности точечных дефектов ($T > 0,3T_{пл}$), когда роль рекомбинации точечных дефектов уменьшается, изменение микроструктуры происходит в основном посредством развития дву- и трехмерных комплексов, таких как выделения вторых фаз [13].

Таким образом, условиями применимости предложенной модели являются:

— концентрация атомов А-сорта меньше, чем концентрация атомов В-сорта;

— температурный интервал 340...650 К (когда преобладают процессы рекомбинации и накопления вакансионных кластеров, термические эффекты) [10];

— низкотемпературное бескаскадное (электронное) облучение.

Стоит отметить, что в данной работе не рассматривается стадия зарождения выделений, так как время образования выделения много меньше характерного времени его изменения. В рамках данной модели выделения уже находятся на стадии

роста, когда зарождением новых выделений можно пренебречь [6], их концентрация постоянна, и все они имеют примерно одинаковый размер.

Основываясь на экспериментальных результатах по исследованию концентрационного расслоения материалов, выделения моделировались в виде пластинок.

Известно, что концентрационное расслоение сплава является диффузионно-контролируемым процессом. В предлагаемой модели изучается межзельный механизм массопереноса, т. е. изменение размера выделения прямо пропорционально зависит от изменения плотности межзельных атомов А-сорта. Предполагается, что плотность радиационных точечных дефектов превосходит плотность термически равновесных дефектов. Увеличение плотности межзельных атомов происходит за счет их генерации облучением, а уменьшение – благодаря их уходу на стоки (дислокации и выделения второй фазы). Следовательно, скорость изменения плотности межзельных атомов (n_i^a) равна разности скоростей их образования и гибели, что может быть описано следующим уравнением:

$$\frac{\partial n_i^a}{\partial t} = Kn_a - \frac{n_i^a - n_i^{ae}}{\tau_i^a} - \text{div}J_i, \quad (1)$$

где K – относительное число атомов сорта А, выбиваемых внешним облучением в межзельное положение за единицу времени; n_a – плотность частиц А-сорта в узловых положениях сплава;

$n_i^{ae} = n_0^{ae} \exp\left(-\frac{E_f^i}{T}\right)$ – термически равновесная

плотность межзельных атомов вблизи других стоков (дислокаций и т.п.); E_f^i – энергия образования межзельных атомов А-сорта;

$\tau_i^a = (z_d \rho_d D_i^a)^{-1}$ – время жизни межзельных атомов по отношению к их уходу на дислокации, плотность которых ρ_d , а z_d – фактор, характеризующий мощность стока дислокации;

D_i^a – коэффициент диффузии межзельных атомов;

$J_i = -D_i^a \nabla n_i^a$ – плотность потока межзельных атомов на/из выделения.

Полное число атомов А-сорта N_a – постоянное, оно состоит из числа частиц А-сорта в узловых положениях сплава, в межзельных положениях и в составе выделений:

$$N_a = n_a + n_i^a + \frac{2h}{H} n_0, \quad (2)$$

где $2h$ – толщина выделения; n_0 – плотность атомов А-сорта в выделении; H – среднее расстояние между соседними выделениями.

Поскольку обычно плотность межзельных атомов в образце много меньше n_a и плотности n_0 в выделениях, вторым слагаемым в (2) можно

пренебречь. Выразив из (2) n_a через h и подставив его в (1), получаем замкнутое уравнение для n_i^a и h :

$$\frac{\partial n_i^a}{\partial t} = K \left(N_a - \frac{2h}{H} n_0 \right) - \frac{n_i^a - n_i^{ae}}{\tau_i^a} - \text{div}J_i. \quad (3)$$

Уравнение, описывающее изменение размера (в данном случае толщины) пластинчатого выделения, принимает вид:

$$\frac{d(2h)}{dt} = v_0 \cdot \text{div}J_i = v_0 D_i^a \frac{\partial n_i^a}{\partial x}, \quad (4)$$

где v_0 – единичный объем. Стоит отметить, что, хотя плотность межзельных атомов n_i^a мала, однако поток на выделение межзельных атомов большой за счет градиента концентраций на границе выделения и в пространстве между выделениями в образце.

Изменение со временем толщины выделения и плотности межзельных атомов А-сорта определяется уравнениями (3) и (4), но в зависимости от начальной плотности выделений второй фазы в образце возможна реализация двух случаев, которые детально рассмотрены ниже.

ВЫСОКАЯ ПЛОТНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ

Первый случай соответствует ситуации, когда в образце высокая плотность выделений второй фазы, т. е. выделения расположены близко друг к другу, при этом $h \ll H$. Для нахождения плотности потока межзельных атомов J_i зададимся граничными условиями. Считаем, что на границе выделения ($x=h$) поддерживается постоянная равновесная концентрация $n_i^a(x)|_{x=h} = n_i^{aeq}$. Второе

граничное условие задается потоком межзельных атомов между выделениями, т. е. поток на половине расстояния $H/2$ будет равен нулю.

В результате решения диффузионной задачи с заданными граничными условиями было получено выражение для плотности потока атомов А-сорта на выделение:

$$J_i(K) = K \left(h - \frac{H}{2} \right) = - \frac{6D_i^a (n_i^a - n_i^{aeq})(H + 2h)}{(H - 2h)^2}, \quad (5)$$

где n_i^{aeq} – термодинамически равновесная концентрация вблизи выделения, которая определяется поглощающей способностью выделения.

Тогда система уравнений (3)–(4) принимает вид:

$$\frac{dn_i^a}{dt} = K \left(N_a - \frac{2h}{H} n_0 \right) - \frac{n_i^a - n_i^{aeq}}{\tau_i^a} - \frac{12D_i^a (n_i^a - n_i^{aeq})(H + 2h)}{H(H - 2h)^2}, \quad (6)$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{6D_i^a Z_i^a v_0 (H + 2h)(n_i^a - n_i^{aeq})}{(H - 2h)^2}, \quad (7)$$

где Z_i^a – фактор, характеризующий мощность стока выделения.

В системе при стационарном облучении устанавливается некоторое состояние, в котором распределение плотности междузельных атомов не зависит от времени, т.е. стационарное. Стационарное решение системы (6)–(7) описывается следующими выражениями:

$$\begin{cases} n_{i,st}^a = n_i^{aeq}, \\ h_{st} = \frac{H}{2n_0 K \tau_i^a} (n_i^{ae} - n_i^{aeq} + K \tau_i^a N_a). \end{cases} \quad (8)$$

Целью нашей работы является не нахождение отдельных решений исходной системы уравнений (3)–(4), а исчерпывающее описание всех классов семейства решений для фиксированных значений параметров и изменение этого разбиения на классы с изменением параметров. Адекватное представление такого разбиения на классы дает фазовый портрет системы. Структура этого портрета определяется особыми точками (стационарными решениями), их топологическим типом, изоклинами.

Главные изоклины системы уравнений (6)–(7) описываются следующими зависимостями:

$$n_{i,I}^a = \frac{-C_1 h^3 + D_1 h^2 + E_1 h + A_1}{F_1 h^2 - Z_1 h + B_1}, \quad (9)$$

$$n_{i,II}^a = n_i^{aeq}, \quad (10)$$

где $A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1, Z_1$ – параметры, значения которых зависят от характеристик системы (например, от скорости генерации точечных дефектов, плотности атомов А-сорота в образце, температуры). Знак параметра Z_1 определяет положение вертикальной асимптоты ($h_{1,асимпт}$) на фазовом портрете системы (6)–(7).

Из условия пересечения главных изоклин установлено, что существует три стационарных состояния, однако только одно стационарное решение лежит в области физических значений. Область существования физически допустимых значений ограничивается условием: $0 < h < H$. Установлено, что $h_{1,асимпт} > H$, таким образом, особые точки, которые будут лежать за $h_{1,асимпт}$ физически недопустимы.

Чтобы определить топологический тип единственной физически реализуемой особой точки, проанализируем поведение фазовых траекторий в ее окрестности. Для этого рассмотрим эволюцию малого возмущения стационарного решения: δn_i^a и $\delta h \sim \exp(\lambda t)$.

Характеристическое уравнение для декремента затухания этого возмущения имеет вид: $\lambda^2 + p\lambda + q = 0$, где

$$p = -\frac{1}{\tau_i^a} - \frac{12D_i^a (H + 2h_{st})}{H(H - 2h_{st})^2}, \quad (11)$$

$$q = \frac{12Kn_0 D_i^a v_0 Z_i^a (H + 2h_{st})}{H(H - 2h_{st})^2}. \quad (12)$$

Если $q > 0$ и $p < 0$, то стационарное решение устойчивое, его топологический тип – «узел» (при $D = p^2 - 4q > 0$) или «фокус» (при $D = p^2 - 4q < 0$). Из (11)–(12) следует, что всегда $p < 0$, а $q > 0$, т.е. стационарное состояние устойчиво, топологический тип – «узел».

Соответствующий фазовый портрет для исходной системы уравнений (6)–(7) представлен на рис. 1. Следует отметить, что точка пересечения главной изоклины $dn_i^a/dt = 0$ с осью ординат u всегда лежит в области положительных значений и выше второй главной изоклины $n_{i,II}^a = n_i^{aeq}$, таким образом, в области физических значений всегда будет существовать особая точка. В области физических значений функция $n_{i,I}^a$ монотонно спадает и стремится к вертикальной асимптоте, в связи с этим точка пересечения главных изоклин единственная (см. рис. 1).

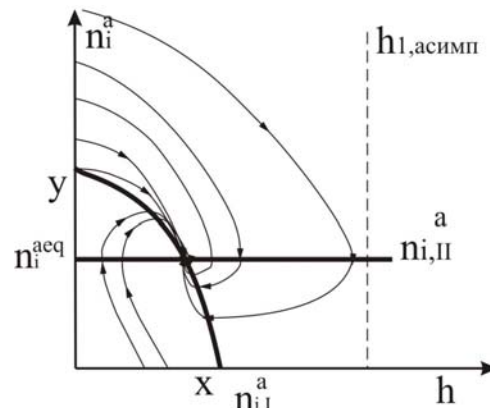


Рис. 1. Фазовый портрет исходной системы уравнений (6)–(7). Толстые сплошные линии – главные изоклины (9) и (10). Тонкие линии – фазовые траектории

В данном случае все фазовые траектории будут стремиться к единственной устойчивой стационарной точке. Из вида фазовых траекторий следует, что при малых плотностях междузельных атомов n_i^a первоначально существующие выделения (размер которых $h^* > h_{st}$) будут уменьшаться в размере и монотонно стремиться к стационарному состоянию, и, наоборот, при $h^* < h_{st}$ выделения будут поглощать междузельные атомы и увеличиваться до h_{st} . При высоких плотностях междузельных атомов толщина пластинчатого выделения растет, достигает максимума, а затем монотонно уменьшается до стационарного значения. Таким образом, в зависимости от начального состояния средняя толщина пластинчатых выделений либо монотонно, либо, проходя через максимум, будет стремиться к стационарному значению.

НИЗКАЯ ПЛОТНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ

Во втором случае рассматривается образец, в котором выделения второй фазы расположены далеко друг от друга, т. е. когда низкая плотность выделений в образце. Поскольку выделения расположены далеко друг от друга, выделяется так называемая «область влияния» выделения h_B , на границе которой плотность межузельных атомов – n_i^a . Следует отметить, что $H > h_B > h$, и другие стоки будут размещаться на расстоянии не ближе h_B к выделению.

В этом случае поток межузельных атомов А-сорта будет $J_i = -D_i^a \left(\frac{n_i^a - n_i^{aeq}}{h_B - h} \right)$, и выражение,

описывающее изменение плотности частиц А-сорта в межузельных положениях, принимает вид:

$$\frac{dn_i^a}{dt} = K \left(N_a - \frac{2h}{H} n_0 \right) - \frac{n_i^a - n_i^{aeq}}{\tau_i^a} - \frac{2D_i^a (n_i^a - n_i^{aeq})}{H(h_B - h)}. \quad (13)$$

Изменение толщины пластинчатых выделений выразим следующим образом:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(n_i^a - n_i^{aeq})}{(h_B - h)} v_0 D_i^a. \quad (14)$$

Главные изоклины системы (13)–(14) описываются следующими функциями:

$$n_{i,I}^a(h) = \frac{A_2 h^2 - B_2 h + C_2}{D_2 - Hh}, \quad (15)$$

где A_2, B_2, C_2, D_2 – параметры, значения которых зависят от характеристик системы:

$$n_{i,II}^a = n_i^{aeq}. \quad (16)$$

Вертикальная асимптота $h_{асимпт} = \frac{2D_i^a \tau_i^a + Hh_B}{H}$.

Из анализа всех возможных вариантов пересечения главных изоклин установлено, что, как и в первом случае, существует единственное стационарное решение в области физически допустимых значений параметров ($h_{st} < h_B < H$), которое определяется соотношением (8).

Однако при исследовании на устойчивость стационарной точки были получены результаты, отличные от результатов для первого случая. Для исходной системы уравнений (13)–(14) коэффициенты характеристического уравнения p и q описываются следующими выражениями:

$$p = -\frac{1}{\tau_i^a} - \frac{2D_i^a}{H(h_B - h_{st})}, \quad (17)$$

$$q = \frac{4D_i^a v_0 Z_i^a K n_0}{(h_B - h_{st}) H}. \quad (18)$$

Учитывая то, что для области физически допустимых значений толщина пластинчатого выделения h_B всегда будет больше h , в том числе стационарного в этом приближении, тогда $p < 0$, $q > 0$. В этом случае стационарная точка будет устойчива. Однако в зависимости от скорости генерации межузельных атомов внешним облучением топологический тип стационарной

точки меняется. При выполнении условия $K < \frac{2}{\tau_i^a Z_i^a}$ стационарная точка – устойчивый «фокус», а при $K > \frac{2}{\tau_i^a Z_i^a}$ – устойчивый «узел».

Фазовый портрет системы уравнений (13)–(14) для стационарной точки – устойчивый «фокус» – изображен на рис. 2.

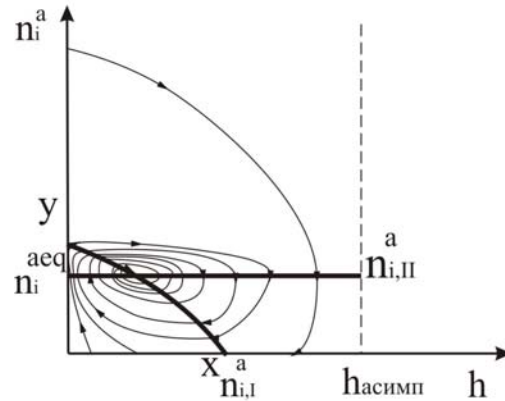


Рис. 2. Фазовый портрет системы (13)–(14). Толстые сплошные линии – главные изоклины (15) и (16). Тонкие линии – фазовые траектории

При высоких скоростях генерации точечных дефектов K (и соответственно высоких n_i^a) пластинчатые выделения будут расти, однако при достижении h_{max}^* размер выделения будет уменьшаться, а потом снова увеличиваться. Таким образом, выделение второй фазы будет стремиться к стационарному значению размера немонотонно. При еще более высоких скоростях генерации межузельных атомов изменение размера пластинчатых выделений имеет осциллирующий характер.

Заметим, что все фазовые траектории, выходящие в область отрицательных значений n_i^a , являются физически нереализуемыми, поскольку уже в точке пересечения главной изоклины (15) с осью абсцисс соотношение (2) не выполняется.

Кроме того, настоящая модель не описывает процессы зарождения выделений, и поэтому полученные результаты в области малых h не являются вполне корректными.

ВЫВОДЫ

Исследование концентрационного расслоения бинарного сплава замещения по межузельному механизму показало, что рассматриваемые случаи (высокая и низкая плотности первоначально существующих выделений) подобны между собой, но существуют и некоторые различия.

В обоих случаях установлено, что независимо от интенсивности облучения и плотности выделений существует единственное стационарное состояние. В отсутствие облучения при малых плотностях межузельных атомов n_i^a (меньших, чем равновесная n_i^{aeq}) пластинчатые выделения будут растворяться,

и, когда плотность межузельных атомов достигнет значения равновесной концентрации, выделения исчезнут. При дальнейшем увеличении плотности межузельных атомов выделения начинают расти и стремиться к стационарному состоянию. Таким образом, при больших плотностях n_i^a выделения будут расти и монотонно или немонотонно (проходя через максимум) стремиться к устойчивому состоянию.

Однако при низкой плотности выделений выявлено, что в зависимости от интенсивности облучения изменение толщины пластинчатых выделений может иметь осциллирующий характер. Осцилляции могут возникать, когда при внешнем облучении образуется малое количество дефектов, но в то же время быстро проходят процессы диффузии в образце.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.П. Дружков, В.Л. Арбузов, Д.А. Перминов. Низкотемпературное радиационное упрочнение сплавов Fe-Cr¹ // *Известия высших учебных заведений. Серия: Физика*. 2011, №1/2, с. 224-229.

2. С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков, Д.А. Перминов, В.В. Сагарадзе, К.В. Шальнов. Радиационное упрочнение облученных электронами сплавов Ni36 и Ni36Ti2 // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2005, №3, с. 51-54.

3. В.Л. Арбузов, Б.Н. Гощицкий, В.В. Сагарадзе, С.Е. Данилов, А.Е. Карькин. Накопление и отжиг радиационных дефектов при электронном и нейтронном низкотемпературных облучениях в ДУО-стали и сплавах Fe-Cr // *ФММ*. 2010, т. 110, №4, с. 384-395.

4. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. *Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов*. Київ: «Наукова думка», 2006, 375 с.

5. В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, Т.М. Лапина, В.Л. Арбузов. Фазовые превращения при низкотемпературном облучении электронами в

аустенитных Fe-Ni- и Fe-Ni-Ti-сплавах // *ФММ*. 1994, т. 78, в. 4, с. 88-96.

6. Н. Takahashi, N. Hashimoto. Radiation-induced segregation and grain boundary migration in Fe-Cr-Ni model alloy under irradiation // *Materials Transactions, JIM*. 1993, v. 34, N11, p.1027-1030.

7. А.П. Дружков, В.П. Колотушкин, В.Л. Арбузов, Е.С. Данилов, Д.А. Перминов. Структурно-фазовые состояния и радиационные дефекты в Ni-Cr-сплавах // *ФММ*. 2006, т. 101, №4, с. 400-409.

8. И.Ю. Голиней, В.В. Степкова. Кинетика миграции первичных радиационных дефектов при неоднородном облучении // *Ядерная физика и энергетика*. 2009, т. 10, №1, с. 71-75.

9. П.А. Селищев. *Самоорганизация в радиационной физике*. Киев: ООО «Вид-во «Аспект-Поліграф», 2004, 240 с.

10. С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов. Расслоение инварного сплава Ni36 в зависимости от дозы и температуры электронного облучения // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2005, №5, с. 22-25.

11. M.V. Sorokin, A.E. Volkov. Effect of partial damage efficiencies on the radiation-induced segregation in binary alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2000, v. 282, p. 47-53.

12. К.В. Цай, О.П. Максимкин, Л.Г. Турубарова, П.В. Чаков. Влияние температуры и времени пост-радиационной термообработки на выделения вторичных фаз в облученной нейтронами стали 12X18H9T // *Вестник НЯЦ РК*. 2006, в. 1, с. 31-38.

13. А.В. Козлов. Действие нейтронного облучения на металлы при различных температурах и возможность самоорганизации протекающих при этом процессов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 2006, т. 37, в. 4, с. 1110-1150.

14. В.В. Слезов, А.В. Субботин, О.А. Осмаев. Эволюция микроструктуры в облучаемых материалах // *Физика твердого тела*. 2005, т. 47, в. 3, с. 463-468.

Статья поступила в редакцию 27.07.2012 г.

ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЛАСТИНЧАСТИХ ВИДІЛЕНЬ У БІНАРНІМУ СПЛАВІ ПІД ОПРОМІНЕННЯМ

Л.В. Щербань, П.О. Селищев

Теоретично досліджена зміна розміру пластинчастих виділень А-фази в бінарному А-В-сплаві під опроміненням. Показано, що радіаційне опромінення впливає на розмір стійкого виділення і визначає умови його існування. Встановлено, що концентрація дефектів і розмір виділень будуть або прямувати до стаціонарного значення монотонно або немонотонно, або осцилювати.

FORMATION OF STATIONARY PLATE-LIKE PRECIPITATES IN BINARY ALLOY UNDER IRRADIATION

L.V. Shcherban, P.A. Selyshchev

The size changes of a plate-like A-phase precipitates in a binary A-B alloy under irradiation is investigated theoretically. It is shown that radiation exposure affects the size of the steady precipitate and determines the conditions of its existence. It is established that the concentration of defects and precipitates size will either tend to steady state monotonically, nonmonotonously or oscillate.