

3. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. - Киев: Наукова Думка, 1988, - 294 с.
4. Паршин А.М., Звягин В.Б., Колосов И.Е., Криворук М.И., Теплухин В.Г. Радиационное набухание и принципы легирования сплавов. //ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. - Вып. 3. - М., 1991. - С. 37-40.
5. Паршин А.М., Криворук М.И., Теплухин В.Г. Структурно-принудительная рекомбинация и набухание металлов. // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. - М.: ЦНИИ Информ России, 1992. - Вып. 1.(45). - С. 10-14.
6. Паршин А.М., Звягин В.Б., Колосов И.Е. и др. Принципы легирования сплавов и радиационное набухание. Изд. Акад. Наук. Металлы. - М., 1993. - №3. - С. 73-77.
7. Паршин А.М., Кравцов В.Г., Вайнер Л.А. Влияние особенностей легирования на хладноломкость облученных ферритных сталей. Изв. Академии Наук Каз. ССР. Серия: Физико-математическая. - 1983. - №2. - С. 10-14.
8. Arnell D.K., Williams T.M. Void swelling in FV 607 ferritic Steels. Journ. Nucl. Mater, V. 74, 1978, pp. 144-150. †
9. Steigorwald R.F. et al. The physical metallurgy of F₂ - Cr - Mo ferritic Steels, Stainless Steels V. 77, 1977, pp. 57-59.
10. Леванова А.Н. Ферритные коррозионностойкие стали. Обзорная информация. Вып. 3. - ЦНИИ ЧМ, 1980.
11. Винтайкин Е.З., Лошманов А.А. О природе хрупкости 475% железохромистых сплавов. ФММ. - Т.22. Вып. 3, 1966. - С. 473-476.

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА ПРИ КАСКАДООБРАЗУЮЩЕМ ОБЛУЧЕНИИ

А.А.Туркин,
А.С.Бакай, А.В.Буц
(ННЦ ХФТИ)

Известно, что эволюция фазового состава и микроструктуры в необлучаемом и облучаемом сплаве существенно отличается. Под облучением изменяется кинетика старения, что проявляется в особенностях поведения функции распределения выделений - часто наблюдается растворение крупных частиц, смещение максимума функции распределения выделений в область малых размеров и образования двугорбой функции распределения [1-4]. Обширные экспериментальные данные [1, 5-7] свидетельствуют о несоответствии структурных состояний, наблюдаемых в облучаемом сплаве, равновесной фазовой диаграмме.

Это значит, что методы расчета фазовых диаграмм, основанные на минимизации свободной энергии [8,9], не применимы в условиях облучения, даже если рассматривать неравновесные радиационные точечные

дефекты (ТД) как дополнительные химические компоненты. Более плодотворным оказывается кинетический подход, основанный на анализе процессов, в которых участвуют ТД. В рамках этого подхода установлены основные механизмы, приводящие к изменению фазовой стабильности сплава. Это радиационное перемешивание, радиационно-ускоренная диффузия и радиационно-индуцированная сегрегация [10,11]. Перемешивающее и разупорядочивающее действие облучения сильнее всего проявляется при образовании каскадов смещений [2,5,12]. При низких температурах каскадное перемешивание дает основной вклад в коэффициент радиационно-ускоренной диффузии. Типичное значение коэффициента каскадного перемешивания составляет $D_{\text{mix}} \cong 1 \text{ нм}^2 K_{\text{дра}}$ [13], где $K_{\text{дра}}$ - скорость создания смещений. Сегрегация - изменение состава сплава вблизи стоков ТД - вызвана связью потоков ТД и компонентов сплава. Пространственная неоднородность взаимной рекомбинации ТД (например, на межфазной границе, содержащей ловушки ТД) также приводит к сегрегации и влияет на кинетику зарождения и роста выделений [14].

Изменение фазовой стабильности сплава описывается как результат действия одного или нескольких механизмов. Так в работах [15,16] показано, что конкуренция процессов каскадного разупорядочения и радиационно-ускоренной диффузии приводит к появлению низкотемпературной границы устойчивости периодической двухфазной структуры в сплаве Cu-Ni-Fe. В работах [17-22] исследовано совместное влияние радиационно-индуцированной сегрегации и каскадного растворения на устойчивость крупных (по сравнению с размером каскада) когерентных и некогерентных выделений новой фазы в неупорядоченном сплаве замещения. Найдены радиационно-модифицированные когерентная и некогерентная растворимости. Показано, что сегрегационные эффекты влияют на рост только некогерентных выделений, т.е. выделений которые поглощают ТД. Каскадное растворение в обоих случаях повышает предел растворимости примеси.

В данной работе на основе подхода, развитого в [21-22], рассмотрена эволюция ансамбля выделений в бинарном сплаве при каскадообразующем облучении. Показано, что мелкие выделения (с размерами меньше или сравнимыми с размерами каскада) и крупные выделения эволюционируют по разным законам. Для типичных параметров сплава найдена температурная зависимость функции распределения когерентных выделений по размерам. Показано, что при температурах ниже пороговой, которая зависит от состава сплава и скорости создания смещений, сплав находится в состоянии пересыщенного твердого раствора в динамическом равновесии с мелкодисперсными выделениями. Эти выделения непрерывно зарождаются и растут до тех пор, пока не будут разрушены каскадом смещений. Такие выделения аналогичны кластерам новой фазы докритического размера, которые образуются в результате тепловых флуктуаций в отсутствие облучения, т.е. гетеро-фазным флуктуациям.

КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

Рассмотрим двухкомпонентный сплав А-В с концентрациями компонентов (C_A, C_B , $C_A + C_B = 1$ и, для определенности, $C_A < C_B$), содержащий когерентные или некогерентные выделения упорядоченной фазы, рост которых контролируется диффузией компонента А (в дальнейшем - примеси). Концентрация примеси в выделении больше, чем в матрице, и равна C_A^p . Под действием каскадообразующего облучения в сплаве рождаются неравновесные вакансии и междоузельные атомы (МА). Для описания диффузионных процессов мы используем систему уравнений для концентраций вакансий C_v , междоузлий C_i и атомов примеси [17,18]

$$\frac{dC_{i,v}}{dt} = K - a_R D_i C_i C_v - \text{div} j_{i,v} \quad (1)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\text{div} j_{i,v} \quad (2)$$

$$J_i = -\nabla D_i C_i, \quad D_i = \frac{d_{Ai} \zeta C_A + d_{Bi} C_B}{C_B + \zeta C_A} = \delta_{Ai} C_A + \delta_{Bi} C_B \quad (3)$$

(2)

$$J_v = -D_v \nabla C_v + (d_{Av} - d_{Bv}) C_v \nabla C_A, \quad D_v = d_{Av} C_A + d_{Bv} C_B \quad (4)$$

$$J_A = J_A = -d_{Av} C_v^2 \nabla \frac{C_A}{C_v} - \nabla \frac{D_i C_i \lambda C_A}{C_B + \lambda C_A}, \quad \lambda = \zeta \frac{d_{Ai}}{d_{Bi}} \quad (5)$$

где K - скорость генерации свободномигрирующих дефектов, a_R - константа скорости рекомбинации МА и вакансий. Выражение для потока вакансий j_v получено в рамках модели Маннинга, согласно которой в концентрированном сплаве диффузия вакансий описывается двумя коэффициентами диффузии d_{Av} и d_{Bv} , соответствующими различным частотам обмена вакансии с атомами А и В. В простейшем случае МА образуются в нерасщепленных конфигурациях. Поэтому в междоузельных полостях могут находиться и атомы А, и атомы В. Их коэффициенты диффузии d_{Ai} и d_{Bi} в общем случае отличаются. В концентрированном сплаве за время, много меньшее времени диффузии МА на стоки, в системе МА устанавливается локальное равновесие [20]. Относительные доли МА сортов А и В (коэффициенты при d_{Ai} и d_{Bi} в выражении для D) зависят от параметра ζ , который выражается через энергию, выделяющуюся при превращении МА сорта В в МА сорта А: $\zeta = \exp(N_{B \rightarrow A}^i / kT)$, здесь k - постоянная Больцмана, T - температура. Заметим, что выражение (3) применимо также для гантельных кон-

фигураций МА (по крайней мере, качественно) [20]. Конечно, это влечет определенные предположения о свойствах МА. Например, отождествление А- и В-междоузлий с гантелями АВ и ВВ, соответственно, означает, что: 1) гантели АА не дают вклад в перенос примеси, т.е. образование гантелей АА энергетически невыгодно; 2) диффузия смешанных гантелей АВ приводит к переносу только примесных атомов. В случае расщепленных конфигураций энергия превращения $N_{B \rightarrow A}^i$ равна энергии связи смешанной гантели. Механизм миграции гантелей детально рассмотрен в работах [23,26]. Поток атомов примеси (5) состоит из двух вкладов - междоузельного и вакансионного (первое и второе слагаемые, соответственно). Система уравнений (1) - (5) аналогична известным моделям сегрегации в концентрированных сплавах [11]. Преимущество этой системы уравнений в ее простоте, что позволяет аналитически выявить наиболее важные следствия радиационно-индуцированной сегрегации.

Для описания разупорядочивающего действия каскадов на выделение воспользуемся простейшей моделью каскадного источника [12]. Предполагается, что каскады разупорядочивают поверхностный слой выделения на глубину l_1 и частично выбрасывают примесь в матрицу, порождая в приповерхностном слое выделения неоднородность концентрации примеси с характерным пространственным масштабом l (l - размер каскада) (рис 1).

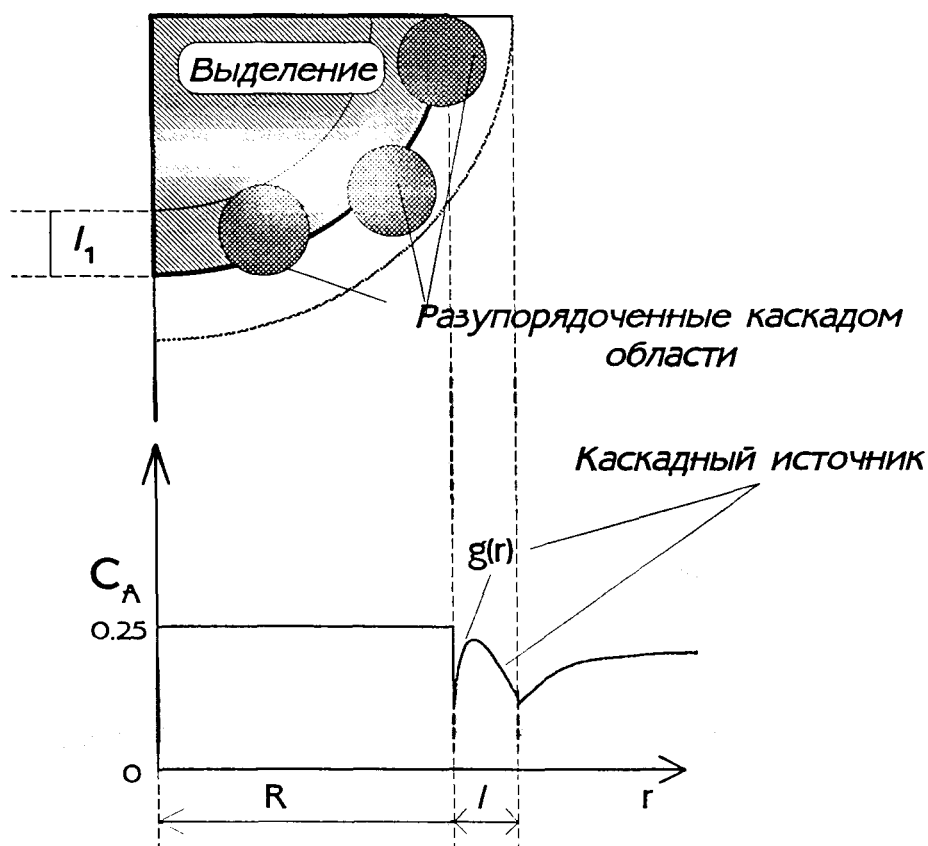


Рис. 1. Модель каскадного разупорядочения

Затем наступает стадия диффузионной релаксации этой неоднородности, что приводит к частичному восстановлению выделения, продолжающемуся до следующего попадания каскада. Если рассматривать этот процесс на временных интервалах, превышающих среднее время повторного попадания каскада в одну и ту же область поверхности выделения, можно считать, что разрушение поверхностного слоя приводит к формированию квазистационарного обогащенного примесью слоя, в котором рождаются атомы примеси со скоростью $g(r)$ (эта функция играет роль источника в диффузионном уравнении для примеси). Что касается повреждений, вызываемых каскадами внутри выделений упорядоченной фазы, предполагается, что эти повреждения отжигаются достаточно быстро и не оказывают заметного влияния на эволюцию выделений¹. Очевидно, что описанная модель применима только для выделений с размерами, значительно большими размера каскада ($R \gg l$) (см. ниже).

С учетом упомянутых физических механизмов в [21,22,28] был рассмотрен рост крупных когерентных и некогерентных выделений радиуса R ($R \gg l$). Предполагалось, что все атомы примеси находятся в крупных выделениях и в твердом растворе в виде подвижных мономеров. Некогерентное выделение отличается от когерентного тем, что его поверхность является стоком ТД, и на ней поддерживаются термически равновесные концентрации дефектов. Концентрация ТД на поверхности когерентного выделения мало отличается от средней, в то время как из-за различия концентраций ТД на поверхности некогерентного выделения и в матрице, на поверхность последнего начинают стекать ТД, что, при наличии предпочтительной связи потока одного из компонентов сплава с потоком дефектов того или иного типа, вызывает сегрегацию примеси. Следовательно, сегрегационные процессы могут существенно изменить кинетику роста некогерентных выделений, но не столь важны для эволюции когерентных [18,20]. Схематически скорость роста выделения имеет вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_A^{irr}}{R(C_A^p - C_{A1}^R)} \left(C_{A1} - \left(C_{A1}^{irr} \right)_{coh,inc}(R) \right), \quad (6)$$

где C_{A1}^R - термически равновесная концентрация мономеров на границе выделения, C_{A1} - средняя концентрация примеси в матрице, D_{A1}^{irr} - коэффициент радиационно-стимулированной взаимной диффузии с учетом сегрегации компонентов сплава в окрестности выделения, раз-

¹ Здесь мы не рассматриваем образование разупорядоченных областей при закалке термических пиков, которое может быть существенным при достаточно низких температурах облучения [27].

личный для когерентных и некогерентных выделений [18,20]. Значения средней концентрации, равные $(C_{A1}^{irr})_{coh, inc}$, при которых скорости роста когерентных или некогерентных выделений, соответственно, обращаются в ноль, разделяют на фазовой диаграмме области, в которых эти выделения растут или растворяются. По аналогии с термически равновесной концентрацией мономеров C_{A1}^e в сплаве без облучения, концентрации $(C_{A1}^{irr})_{coh}$ и $(C_{A1}^{irr})_{inc}$ можно назвать кинетически равновесными когерентными и некогерентными концентрациями. Следует подчеркнуть, что величины C_{A1}^e , $(C_{A1}^{irr})_{coh}$ и $(C_{A1}^{irr})_{inc}$, вообще говоря, не совпадают с пределами растворимости примеси. Растворимостью компонента А является полное содержание атомов А в растворе, включая атомы А в кластерах новой фазы докритического размера, которые образуются флуктуационным образом. При этом критический радиус стремится к бесконечности.

В работах [18-22,28] мы не учитывали гетерофазные флуктуации, что формально справедливо при больших энергиях межфазной границы, σ (см. след. раздел). В этом случае $(C_{A1}^{irr})_{coh, inc} = \lim_{R \rightarrow \infty} (C_{A1}^{irr})_{coh, inc}^{(R)}$ являются радиационно-модифицированными $p \propto R^{-2}$ имостями. На рис. 2 показаны фрагменты радиационно-модифицированных фазовых диаграмм сплавов двух типов [22,28].

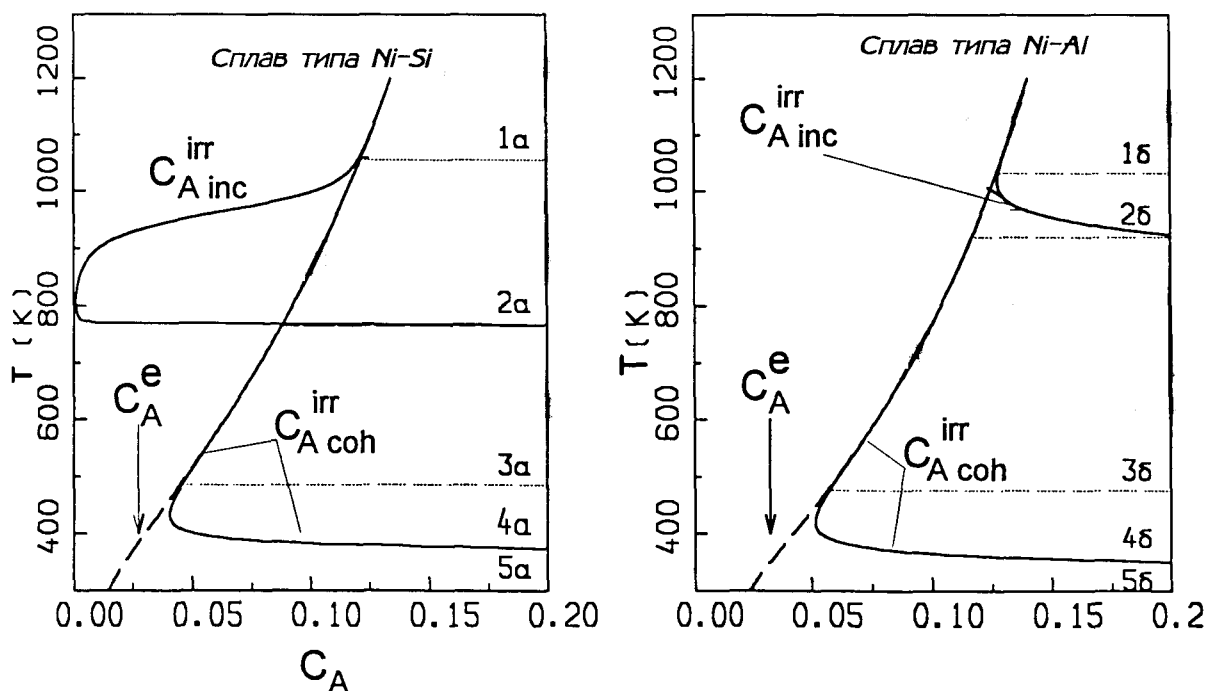


Рис. 2. Радиационно-модифицированные диаграммы двух модельных сплавов, различающихся направлением сегрегации примеси. Левая диаграмма - примесь (Si) накапливается вблизи стоков ТД. Правая диаграмма соответствует сплаву, в котором вблизи стоков ТД образуются обедненные зоны. Скорость создания смещений $K = 10^{-6}$ смещ/ат.с.

Таблица

Значения физических параметров, использованных для модельных расчетов структурно-фазовых диаграмм сплавов Ni-Si и Ni-Al

В е л и ч и н а	Численное значение	
	Ni-Si ($\alpha > 1$)	Ni-Al ($\alpha < 1$)
$D_{1\gamma}$, см ²	$2,5 \cdot 10^{-12}$	
Мощность стоков, k^2 , см ⁻²	10^{10}	
Константа рекомбинации α_R , см ⁻²	10^{17}	
Равновесная концентрация вакансий, C_V^e , ат.доли	$\exp\left(2 - \frac{1,7 \text{ эВ}}{kT}\right)$ а)	
Коэффициент диффузии вакансий по атомам элемента В, d_{Bv} , см ² /с	$0,13 \exp\left(2 - \frac{1,18 \text{ эВ}}{kT}\right)$ а)	
Энергия активации миграции МА сорта В, H_{Vi} , эВ	0,15 б)	
Предел растворимости примеси, C_V^e , ат. доли	$0,283 \exp\left(\frac{0,077 \text{ эВ}}{kT}\right)$ в)	$0,255 \exp\left(\frac{0,062 \text{ эВ}}{kT}\right)$ в)
$H_\lambda = H_{B \rightarrow A}^i - H_{Ai}^m + H_{Bi}^m$, эВ	0,14 г)	0
$H_\mu = H_{Bv}^m + H_{Av}^m$, эВ	0	0,1

а) Соподается с данными по самодиффузии в Ni [29].

б) Значение для чистого Ni [30].

в) Измерения Рестоги и Ардела [31].

г) Соответствует экспериментальным значениям энергии связи $H_{B \rightarrow A}^i = 0,23$ эВ и энергии миграции $H_{Ai}^m = 0,24$ эВ смешанной гантели NiSi в разбавленном сплаве Ni-Si [32].

Численные значения параметров выбраны близкими к параметрам сплавов на основе Ni (см. табл. 1). Пунктирная линия соответствует термически равновесной концентрации. Пользуясь приведенными на рис. 2 фазовыми диаграммами, можно качественно описать основные черты эволюции системы в различных температурных интервалах.

В области 1, при высоких температурах, радиационные ТД быстро отжигаются, их средняя концентрация близка к термической, и кинетически равновесная концентрация мало отличается от термически равновесной C_A^e . Облучение не влияет на состояние сплава. Должна наблюдаться обычная коалесценция выделений второй фазы, описываемая теорией Лифшица-Слезова [33]. При этом средняя концентрация примеси в матрице стремится к термически равновесной.

В области 2 концентрация неравновесных ТД заметно выше термически равновесной, и на некогерентные выделения и выделения на стоках начинает влиять неравновесная сегрегация. В сплавах типа Ni-Al ($\alpha = \zeta d_{Ai} d_{Bv} / d_{Bi} d_{Av} < 1$) примесь сегрегирует от стоков [1,11], что приводит к растворению таких выделений и повышению средней концентрации примеси в матрице. Наоборот, в сплавах типа Ni-Si ($\alpha = \zeta d_{Ai} d_{Bv} / d_{Bi} d_{Av} > 1$) примесь сегрегирует к стокам [1,11], поэтому некогерентные выделения растут, а матрица обедняется примесью. Каскадное разупорядочение при этих температурах слабо влияет на рост выделений. В области 2б, при начальной концентрации примеси в матрице, превышающей кинетически равновесную, устойчивы как некогерентные, так и когерентные выделения. Однако, для последних эффективная пересыщенность выше, чем для некогерентных, они растут и зарождаются быстрее, что приводит в конечном итоге к понижению концентрации примеси в матрице до термически равновесной и растворению некогерентных выделений. На конечной стадии происходит коалесценция когерентных выделений. Интересные эффекты могут возникать в том случае, если когерентное выделение, достигнув определенного размера, теряет когерентность. В данной работе мы не рассматриваем этот вопрос, однако следует помнить, что при достижении выделением радиуса порядка сотен ангстрем необходимо учитывать эффекты, связанные с потерей когерентности (в сплаве Ni-Al, например, радиус потери когерентности с матрицей для выделения упорядоченной фазы Ni₃Al порядка 250 Å [34]).

В случае сплава типа Ni-Si в области 2а, наоборот, эффективная пересыщенность выше для некогерентных выделений. В сплавах этого типа сегрегация увеличивает концентрацию примеси на поверхности стоков ТД, что в конечном итоге приводит к образованию на поверхности существовавших в сплаве стоков (порах, дислокациях и границах зерен) выделений или пленок упорядоченной фазы, которые ведут себя подобно некогерентным выделениям. Из-за того, что некогерентные и когерентные выделения растут, концентрация примеси

в матрице падает ниже кинетически равновесной когерентной концентрации $C_A^{\text{irr coh}}$, и существовавшие в растворе когерентные выделения начинают растворяться. После их полного растворения и уменьшения концентрации в матрице до кинетически равновесной, начинается конкуренция некогерентных выделений и выделений на стоках ТД между собой. В результате диффузионного взаимодействия, описываемого теорией Лифшица-Слезова, в сплаве остаются декорированные упорядоченной фазой стоки ТД.

При температурах порядка 500-800К, т.е. в области 3, некогерентные выделения растворяются, а система когерентных выделений радиационно-ускоренно коалесцирует. Причем, для сплавов типа Ni-Si растворение крупных некогерентных выделений должно сопровождаться образованием "гало" из вновь зародившихся мелких когерентных выделений, поскольку сегрегация в этом случае повышает концентрацию примеси в окрестности выделения, увеличивая вероятность зарождения новых выделений. Для сплавов типа Ni-Al зарождение, наоборот, более вероятно вдали от стоков ТД.

При дальнейшем понижении температуры система оказывается в области 4-5. Обсудим эволюцию функции распределения при температурах, соответствующих этим областям фазовой диаграммы, более подробно. Некогерентные выделения полностью растворяются, и сегрегация в рассматриваемой модели перестает играть существенную роль. Качественное различие между сплавами типа Ni-Si и Ni-Al пропадает.

Скорость роста когерентного выделения представима в виде

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_A^{\text{irr}}}{R(C_A^{\text{p}} - C_{A1}^{\text{R}})} \left(\bar{C}_{A1} - C_{A1}^{\text{R}} - \frac{1}{D_A^{\text{irr}} R} \int_0^{\infty} g(r) (r^2 / R - r) dr \right) \quad (7)$$

$$\int_0^{\infty} g(r) r^2 dr = (C_A^{\text{p}} - C_{A1}^{\text{R}}) R^2 I_1 \gamma_K, \quad (8)$$

где D_A^{irr} - коэффициент радиационно-ускоренной взаимной диффузии

$$D_A^{\text{irr}} = d_{Av} d_{Bv} \bar{C}_v / \bar{D}_v + \delta B_i d_{A1}^{\text{R}} \bar{C}_i / D_i^{\text{R}}, \quad (9)$$

γ - количество разупорядоченных атомов на одну подвижную пару Френкеля. Равновесная концентрация C_{A1}^{R} удовлетворяет соотношению Гиббса-Томпсона [35]

$$C_{A1}^R = C_{A1}^e \exp\left(\frac{1 - C_A^e}{C_A^p - C_{A1}^e} \frac{2\sigma\omega}{kTR}\right) = C_{A1}^e \exp\left(\frac{\alpha}{R}\right), \quad (10)$$

где ω - атомный объем. Кинетически равновесная когерентная концентрация (последние два слагаемых в скобках выражения (7)) с точностью до членов второго порядка малости по отношению $1/R$ имеет вид [22,28]:

$$\left(C_{A1}^{irr}\right)_{coh}^{(R)} = \left(C_{A1}^{irr}\right)_{coh} + \alpha^*/R, \quad (11)$$

$$\left(C_{A1}^{irr}\right)_{coh} = C_{A1}^e + \frac{D_{mix}}{D_{A1}^{irr}} \left(C_A^p - C_{A1}^e\right), \quad (12)$$

$$\alpha^* = \alpha C_{A1}^e + \frac{D_{mix}}{D_{A1}^{irr}} \left(C_A^p - C_{A1}^e\right) nI, \quad (13)$$

где $D_{mix} = 0,5\Omega \gamma K$ имеет смысл коэффициента атермической диффузии за счет каскадного перемешивания, n - численный параметр, величина и знак которого зависят от формы каскадного источника $g(r)$ (для прямоугольного источника, например, $n=-1/3$). Второе слагаемое в выражении для радиационно-модифицированной растворимости мономеров (12) описывает конкуренцию процессов атермического каскадного перемешивания и взаимной диффузии.

В уравнения (9) входят средние концентрации ТД, которые удовлетворяют уравнениям баланса [19,20]

$$K - \alpha_R \bar{D}_i \bar{C}_i \bar{C}_v - k^2 D_v^{eff} (\bar{C}_v - C_v^e) = 0, \quad (14)$$

$$K - \alpha_R \bar{D}_i \bar{C}_i \bar{C}_v - k^2 \bar{D}_i \bar{C}_i = 0, \quad (15)$$

где k^2 - суммарная мощность стоков, а эффективный коэффициент диффузии вакансий D_v^{eff} определяется соотношением

$$D_v^{eff} = d_{Bv} \frac{\bar{C}_B + \lambda \bar{C}_A}{\bar{C}_B + \alpha \bar{C}_A}. \quad (16)$$

Соотношения (7) - (9) справедливы только для крупных выделений ($R \gg l$), существующих в растворе достаточно длительное время, так как при их получении предполагалось, что в окрестности выделения действует квазистационарный каскадный источник примеси $g(r)$, а это имеет смысл, как уже отмечалось, при характерных временах изменения размера выделения, превышающих время повторного попадания каскада в одну и ту же область поверхности выделения. При $\alpha^* > 0$ соотношения (7) и (11) с точностью до обозначений совпадают с соотношениями, описывающими рост выделений без облучения, поэтому в рассматриваемой температурной области крупные когерентные выделения должны радиационно-ускоренно коалесцировать.

Что касается мелких выделений, то они эволюционируют по другим законам. Там, где кинетически равновесная концентрация отличается от термически равновесной, сплав сильно пересыщен относительно зарождения когерентных выделений, термически устойчивых в отсутствие облучения $(C_{A1}^{irr})_{coh} \gg C_A^e$. Следовательно, в рассматриваемой области температур при концентрации примеси в матрице, близкой к кинетически равновесной или выше, идет интенсивное термическое зарождение мелких выделений, которые растут до тех пор, пока не будут разрушены каскадом. Существует небольшая вероятность, что эти выделения обростут "шубой" из примеси, которая образуется из-за разупорядочения поверхности выделения каскадами, и превратятся в выделения, для которых соотношения (7), (11) справедливы. Понятно, что в области малых размеров формируется своя функция распределения, эволюция которой существенно отличается от эволюции функции распределения крупных выделений.

Образование ансамбля мелких выделений уменьшает концентрацию подвижных мономеров в матрице и, следовательно, влияет на устойчивость крупных выделений. Однако полная растворимость по отношению к крупным когерентным выделениям при этом увеличивается

$$(C_{A1}^{irr})_{coh} = (C_{A1}^{irr})_{coh} + Q_A^{irr}, \quad (17)$$

где Q_A^{irr} - содержание атомов А в мелких выделениях в расчете на один узел решетки, которое зависит от термодинамических характеристик выделений, температуры и интенсивности облучения (см. след. раздел). Зависимость $(C_{A1}^{irr})_{coh}$ от температуры ограничивает на фазовой диаграмме область существования крупных выделений, т.е. является аналогом термической растворимости. Сами же мелкие выделения аналогичны термодинамически равновесным гетерофазным флуктуациям [36].

В следующем разделе рассмотрено формирование функции распределения мелких выделений. Найдена радиационно-модифицированная когерентная растворимость. Показано, что отток примеси в мелкие выделения приводит к смещению низкотемпературной границы устойчивости когерентных выделений в область высоких температур. Затем рассмотрена эволюция крупных когерентных выделений в случае "нормальной" коалесценции ($\alpha^* > 0$). Отмечается также возможность обратной коалесценции при $\alpha^* < 0$. В заключительном разделе содержится обсуждение полученных результатов и сравнение с экспериментальными данными.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛКИХ ВЫДЕЛЕНИЙ

Разобьем все выделения и кластеры новой фазы, находящиеся в сплаве, на два типа. Первый тип - это мелкие выделения, флуктуационным образом появляющиеся в твердом растворе, в которые еще не попал ни один каскад. Выделения второго типа - это достаточно крупные выделения, окруженные примесной "шубой", которая образуется при попадании каскадообразующих частиц в выделение. Зарождение мелких когерентных выделений будем описывать в рамках гомогенной теории зарождения, считая, что подвижны только мономеры². Функция распределения выделений первого типа подчиняется уравнению

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = J_{x-1,x} - J_{x,x+1} - W_d f_s(x) \quad (18)$$

$$J_{x-1,x} = W^+(x-1)f_s(x-1) - W^-(x)f_s(x),$$

где x - количество атомов сорта А в выделении, W^+ и W^- - вероятности присоединения и отрыва единичного атома, соответственно, W_d - вероятность попадания каскадообразующей частицы в кластер размера x . Последнее слагаемое описывает убыль выделений первого типа вследствие их разрушения каскадами или превращения в выделения второго типа.

Функция распределения f удовлетворяет следующим граничным условиям

$$f_s(1) = C_{A1} / \omega, \quad f_s(8) = 0. \quad (19)$$

Вероятности присоединения и отрыва атомов А от кластера радиуса R выбираются в виде

² Чтобы не усложнять рассмотрение, мы здесь не учитываем другие механизмы зарождения, такие как зарождение в каскадной области [37] или зарождение новых частиц на месте выделения, разрушенного каскадом.

$$W^+(x) = 4\pi R D_A^{\text{irr}} C_{A1} / \omega, \quad W^-(x) = 4\pi R D_A^{\text{irr}} C_{A1}^R / \omega, \quad x = \frac{4\pi}{3\omega} R^3 C_A^p. \quad (20)$$

Вероятность попадания каскада в выделение, меньшее чем размер каскада, определяется соотношением:

$$W_d(x) = 4\pi (R+I)^3 N/3 \equiv K\xi ((R+I)/I)^3, \quad (21)$$

где N - количество каскадов, развивающихся в единице объема в единицу времени. Если радиус выделения больше размера каскада, то учитываются только попадания в его приповерхностный слой

$$W = \frac{4\pi}{3} N^3 ((R+I)^3 - (R-I)^3). \quad (22)$$

В отсутствие облучения для недосыщенного твердого раствора $C_{A1} < C_{A1}^e$ уравнение (18) имеет стационарное решение, соответствующее нулевому потоку кластеров в пространстве размеров

$$f_s^e = \frac{W^+(1)f_s(1)}{W^+(n)} \prod_{i=2}^n \frac{W^+(i)}{W^-(i)} = n^{1/3} \frac{C_{A1}^2}{\omega C_{A1}^e} \prod_{i=2}^n \exp\left(-\frac{\alpha}{R_n}\right). \quad (23)$$

Функция $f_s^e(n)$ описывает распределение равновесных гетерофазных флуктуаций по размерам. Используя (23), нетрудно найти полное равновесное содержание атомов A в насыщенном растворе (при $C_{A1} = C_{A1}^e$), т.е. термический предел растворимости

$$C_A^e = C_{A1}^e + \omega \sum_n n f_s^e(n) \Big|_{C_{A1} = C_{A1}^e} = C_{A1}^e \left[1 + \sum_{n=2}^{\infty} n^{2/3} \exp\left(-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\beta}{i^{1/3}}\right) \right] \quad (24)$$

$$\beta = 2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{1 - C_A^e}{C_A^p - C_{A1}^e} (C_A^p)^{1/3} \frac{\sigma \omega^{2/3}}{kT} \approx 2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{\omega}{C_A^p}\right)^{2/3} \frac{\sigma}{kT}. \quad (25)$$

Экспериментально измеряемой является величина C_A^e , через нее в соответствии с (24) выражается равновесная концентрация мономеров.

Как показывает соотношение (24), гетерофазные флуктуации дают заметный вклад в растворимость при $(\omega / C_A^p)^{2/3} \sigma / kT \ll 1$.

Каскадобразующее облучение, растворяя когерентные выделения, эффективно увеличивает равновесную концентрацию мономеров. То есть крупные когерентные выделения устойчивы при концентрации мономеров, превышающих термически равновесную. Но это означает, что в системе должны зарождаться когерентные выделения. В твердом растворе мономеров, недонасыщенном относительно крупных выделений $(C_{A1}^e < C_{A1} < (C_{A1}^{irr})_{coh})$, вновь зарождающиеся когерентные выделения неустойчивы, поскольку после попадания в них каскадов их эволюция описывается уравнением (7) для крупных выделений. Таким образом формируется стационарная функция распределения мелких когерентных выделений, максимальный размер которых порядка размера каскада.

Радиационно-модифицированная когерентная растворимость, определяющая границу устойчивости крупных выделений, является суммой кинетически равновесной концентрации мономеров и содержания вещества в радиационно-индуцированных гетерофазных флуктуациях

$$(C_{A1}^{irr})_{coh} = (C_{A1}^{irr})_{coh} + \omega \sum_{n=2}^{\infty} n f_s(n). \quad (25)$$

Здесь $f_s(n)$ - стационарное решение уравнения (18).

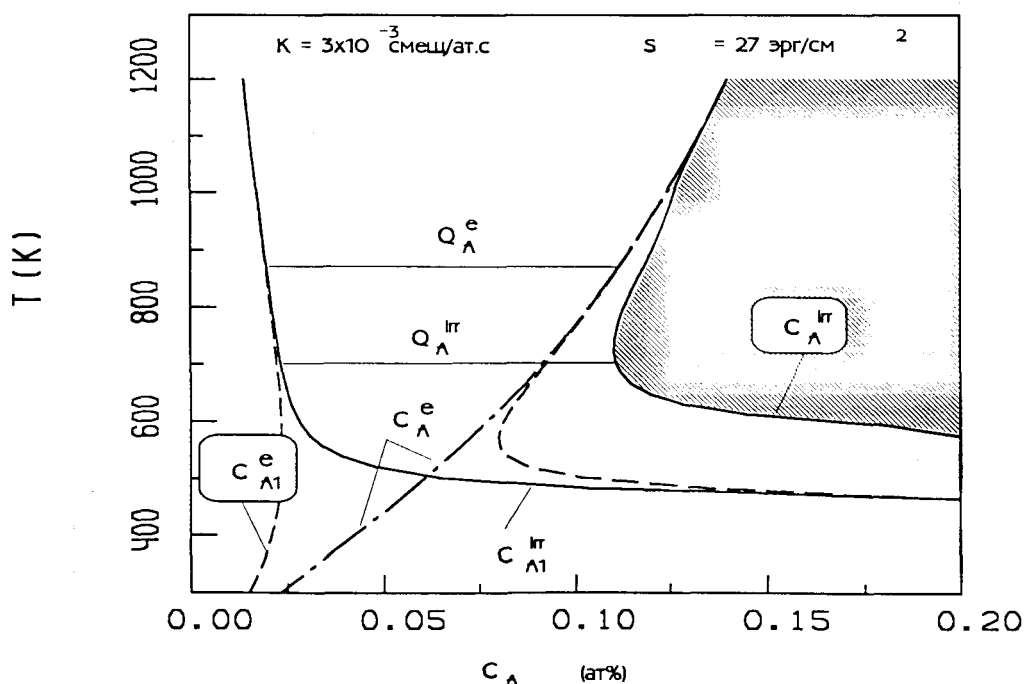


Рис. 3. Фазовая диаграмма сплава Ni-Al, построенная с учетом гетерофазных флуктуаций. Штриховкой показана область устойчивости крупных выделений. Пунктирная линия соответствует радиационно-модифицированной растворимости без учета гетерофазных флуктуаций. Q_A^e - вклад равновесных гетерофазных флуктуаций в равновесную растворимость.

В аналитическом виде вклад флуктуаций в растворимость найти не удастся. На рис. 3 приведены расчеты радиационно-модифицированной растворимости. Вклад гетерофазных флуктуаций сильно зависит от энергии межфазной границы. Для типичных значений энергии межфазной границы γ' -фазы в бинарных сплавах (порядка десятков эрг/см² [34]) учет гетерофазных флуктуаций приводит к заметному смещению низкотемпературной границы устойчивости когерентных выделений.

ЭВОЛЮЦИЯ КРУПНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ

Рассмотрим эволюцию фазового состава при температурах в окрестности низкотемпературного порога устойчивости когерентных выделений (область 4-5 на рис. 2). Если исходное содержание атомов А в сплаве превышает радиационно-модифицированный предел растворимости $Q_0 > \left(C_{A1}^{irr}\right)_{coh}$, то избыток атомов А должен выпасть в виде выделений второго типа (окруженных каскадным источником атомов А).

На начальной стадии облучения идут следующие переходные процессы. Из-за растворения крупных выделений каскадами смещений и перестройки системы гетерофазных флуктуаций в сплаве устанавливается средняя концентрация мономеров, близкая к кинетически равновесной $\left(C_{A1}^{irr}\right)_{coh}$, одновременно происходит формирование функции распределения мелких выделений первого типа. Затем начинается более медленная стадия эволюции крупных выделений (если таковые остаются в растворе), которая описывается следующей системой уравнений

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_A^{irr}}{R(C_A^p - C_{A1}^R)} \left(C_{A1} - \left(C_{A1}^{irr} \right)_{coh} - \frac{\alpha^*}{R} \right) \quad (26)$$

$$\frac{\partial F_L}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} (R F_L(R, t)) = 0 \quad (27)$$

$$C_{A1} + Q_A^{irr} + Q_L = Q_0, \quad (28)$$

где $Q_L = \frac{4\pi}{3} C_A^p \int R^3 F_L(R, t) dR$ объемная доля крупных выделений,

Q_0 - полное содержание атомов А в сплаве. Функция распределения по размерам F_L нормирована на количество выделений в единице объема.

Уравнения (26)-(28) аналогичны уравнениям теории Лифшица-Слезова, описывающей тепловую коалесценцию выделений вторых фаз. Отличие состоит в том, что уравнение сохранения вещества (28) учитывает содержание примеси в гетерофазных флуктуациях. Кроме того, в

отличие от тепловой коалесценции, параметр α^* может быть отрицательным в зависимости от величины и знака параметра n (см.(13)), который определяется формой каскадного источника. Здесь мы не рассматриваем задачу формирования каскадного источника. Вероятнее всего, что функция $g(r)$ является убывающей функцией r , для которой $n > 0$.

Рассмотрим случай "нормальной" коалесценции ($\alpha^* > 0$) (особенности эволюции фазового состава в случае "обратной" коалесценции рассмотрены в [38]). С течением времени средняя концентрация мономеров C_{A1} вместе с долей вещества, сосредоточенного в гетерофазных флуктуациях, стремится к кинетически равновесному значению. Если считать, что Q_A^{irr} слабо зависит от C_{A1} , то для описания асимптотического поведения первых моментов функции распределения выделений по размерам (среднего радиуса \bar{R} и плотности выделений N) можно воспользоваться результатами, полученными для тепловой коалесценции

$$\bar{R}^3 = \frac{4}{9} \alpha^* \frac{D_A^{irr}}{C_A^p - C_{A1}^R} t = \frac{4}{9} (\alpha_{th} D_A^{irr} + n/D_{mix}) t \quad (29)$$

$$N = \frac{Q_0 - (C_{A1}^{irr})_{coh}}{2(\alpha_{th} D_A^{irr} + n/D_{mix}) t}, \quad (30)$$

где $\alpha_{th} = C_{A1}^e \frac{1 - C_{A1}^e}{(C_A^p - C_{A1}^e)^2} \frac{2\sigma\omega}{kT} = \frac{C_{A1}^e}{(C_A^p)^2} \frac{2\sigma\omega}{kT}$ содержит только термо-

динамические характеристики выделения.

Как показывают соотношения (29) и (30), два механизма определяют скорость эволюции ансамбля крупных выделений. Первый - это термическое испарение атомов примеси совместно с радиационно-ускоренной взаимной диффузией (слагаемое $\alpha_{th} D_A^{irr}$ в скобках выражения (29)); второй имеет чисто каскадное происхождение и описывается слагаемым n/D_{mix} . Из-за того, что оба механизма входят в соотношения (29) и (30) аддитивно, полученные выражения являются удобными для экспериментальной проверки развитых представлений, так как по измерениям температурной зависимости константы скорости коалесценции легко выделить температурнозависимую и каскадную части.

На рис. 4 приведена температурная зависимость функции распреде-

ления когерентных выделений упорядоченной фазы, соответствующая фазовой диаграмме, приведенной на рис. 3. Видно, что при уменьшении температуры происходит перераспределение вещества между крупными и мелкими выделениями. При дальнейшем понижении температуры ($T < 300$ К, см. рис. 4) диффузионные процессы замедляются, и поэтому выделения обоих типов исчезают за счет каскадного разбиения. При этом подавляющая часть атомов А находится в твердом растворе в виде мономеров.

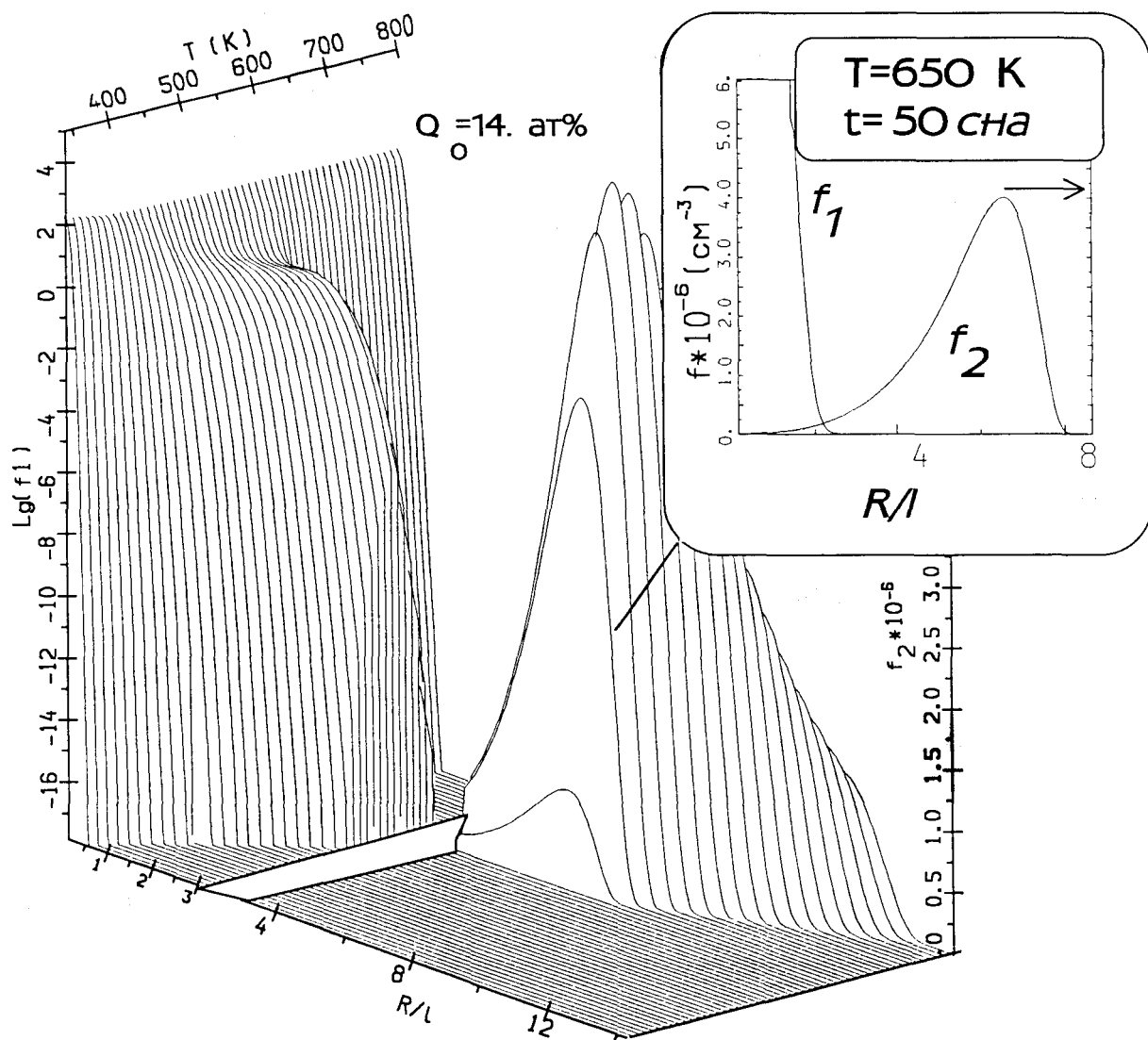


Рис. 4. Зависимость функции распределения крупных (f_2) и мелких (f_1) выделений упорядоченной фазы от температуры. Объемная доля атомов примеси 14 ат%, скорость создания смещений 3×10^{-3} смещ/ат.с.

ВЫВОДЫ

Целью данной работы было: не вдаваясь в технические детали, изложить подход, развитый авторами для описания эволюции фазового состава сплавов замещения под воздействием каскадообразующего облучения. Следующие результаты являются наиболее важными:

1. Радиационно-индуцированная сегрегация и каскадное разупорядочения являются основными механизмами потери фазовой стабильности в концентрированных неупорядоченных сплавах замещения.

2. Крупные (по сравнению с размером каскада смещений) и мелкие выделения вторых фаз эволюционируют по разным законам. Чтобы сформулировать условие устойчивости крупных выделений, введено понятие о радиационно-модифицированной растворимости, которая является разной для когерентных и некогерентных выделений. Результаты исследования фазовой стабильности представлены на радиационно-модифицированной диаграмме, которая является аналогом равновесной фазовой диаграммы данного сплава.

3. Радиационно-индуцированная сегрегация существенно влияет на рост и устойчивость некогерентных выделений.

4. Каскадное разупорядочение увеличивает предел растворимости независимо от типа межфазной границы между матрицей и выделением. С понижением температуры взаимная диффузия и сегрегация, восстанавливающие беспорядок, вносимый атермическим каскадным перемешиванием, замедляются. По этой причине на радиационно-модифицированной фазовой диаграмме существует низкотемпературная граница устойчивости крупных выделений. Граница устойчивости когерентных выделений расположена в области более низких температур по сравнению с границей устойчивости некогерентных выделений. Положение обеих границ зависит от скорости создания смещений.

5. В окрестности низкотемпературного порога устойчивости когерентных выделений сплав находится в состоянии пересыщенного твердого раствора в динамическом равновесии с мелкодисперсными выделениями, которые непрерывно зарождаются и растут до тех пор, пока не будут разрушены каскадом смещений. Хотя эти выделения и разрушаются каскадами, их объемная доля может быть достаточно велика. Такие образования неподвижны, и, следовательно, часть примеси исключается из процесса диффузии, что приводит к дополнительному увеличению растворимости устойчивых выделений упорядоченной фазы. Вклад мелких выделений в радиационно-модифицированную растворимость растет с уменьшением межфазной энергии. Мелкие выделения являются прямым аналогом гетерофазных флуктуаций в твердом растворе без облучения и играют важную роль в балансе вещества и кинетике роста крупных (по сравнению с размерами каскада) выделений.

6. Выше низкотемпературного порога когерентные выделения коалесцируют с радиационно-ускоренной скоростью.

Развитые представления находят качественное, а в ряде случаев

количественное подтверждение при сравнении с экспериментальными данными, которое было детально проведено в работах [20-22,28,38,39].

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного комитета Украины по науке и технологиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фазовые превращения при облучении (Под ред. Ф.В.Нолфи)/ Пер. с англ. под ред. Л.Н.Быстрова. Челябинск: Металлургия, 1989.
2. Nelson R., Hudson J. and Mazey D., The stability of precipitates in an irradiation environment //J. Nucl. Mater., 1972, vol. 44, pp. 318-330.
3. Bleiberg M.L., Bajaj R., Baron M. et al., in: Irradiation Effects on the Microstructure and Properties of Metals, ASTM STP 611, 1976, pp.315-336.
4. Бакай А., Воеводин В., Зеленский В. и др. Изменение распределения выделений по размерам при облучении сплава типа нимоник тяжелыми ионами //ФММ. - 1988. Вып. 66. N 3. - С. 619-622.
5. Russell K.C. Phase instability under cascade damage irradiation //J. Nucl. Mater., 1993, vol. 206, p. 129.
6. Wollenberger H. Phase transformations under irradiation //J. Nucl. Mater. 1994, vol. 216, p. 63.
7. Szenes G., ed., Physics of Irradiation Effects in Metals, Materials Sci. Forum, vol. 97-99.
8. Kaufman L. and Berstein H., Computer Calculation of Phase Diagrams //New York: Academic Press, 1970.
9. Bocquet J.L., Statistical models of Solid solutions, //Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys, Orsay, Les Editions de Physique 1980, p. 1-50.
10. Russell K.C. Phase stability under irradiation // Prog. Mater. Sci. 1984, Vol. 28., p. 229-434.
11. Wiedersich H. Phase stability and solute segregation during irradiation // Physics of radiation effects in crystals (Eds. R.A.Johnson and A.N.Orlov), Amsterdam: North-Holland. 1986, p. 225-280.
12. Бакай А.С., Кирюхин Н.М. Об эволюции выделений в состаренных сплавах под облучением // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1983. - Вып. 5(28). - С. 33-40.
13. Naundorf V. Diffusion in metals and alloys under irradiation // Int. J. Mod. Phys. 1992, vol. B6, p. 2925.
14. Cauvin R. and Martin G. Solid Solution under Irradiation. I. A Model for Radiation-induced Metastability // Phys. Rev., 1981, vol. B23, No 7, p. 3323-3332;
II. Radiation-induced Precipitation in AlZn Undersaturated Solid Solutions // Phys. Rev., 1981, vol. B23, No 7, p. 3333- 3348;
III. Further Comments on the Computed Solubility Limit Phys. Rev., 1982, vol. B25, No 5, p. 3385-3388.

15. Scheuer U. Phase stability of Cu-Ni-Fe alloys under ion irradiation // *Rad. Eff.* 1987, Vol. 105, p. 85-106.
16. Abromeit C., Naundorf V. and Wollenberger H. Phase stability criteria for ion and neutron irradiated alloys // *J. Nucl. Mater.* 1988, Vol. 155-157, p. 1174-1178.
17. Бакай А.С., Туркин А.А. О равновесии фаз в облучаемых сплавах // *Письма в ЖТФ.* 1978. 13. с. 1281-1284.
18. Бакай А.С., Туркин А.А. Фазовая стабильность бинарных сплавов под облучением. I. Рост когерентных и некогерентных выделений новой фазы в концентрированных сплавах // *ФММ.*-1991.-N 3-С. 67-76.
19. Бакай А.С., Туркин А.А., Туркин Ю.А. Фазовая стабильность бинарных сплавов под облучением. II. Радиационно-модифицированные фазовые диаграммы // *ФММ*, 1991, N 3, с. 77-85.
20. Bakai A.S. and Turkin A.A. Radiation-modified phase diagrams of binary alloys // *Effect of Radiation on Materials: 15th Int. Symp. ASTM STP 1125* (Eds. R.E. Stoller, A.S. Kumar and D.S. Gelles), Philadelphia, 1992, pp. 709-730.
21. Бакай А.С. Буц А.В. Туркин А.А. Равновесие фаз в бинарном сплаве при каскадообразующем облучении. - М.: ЦНИИ атоминформ, 1991.
22. Бакай А.С. Буц А.В. Туркин А.А. О модификации фазовых диаграмм в бинарном сплаве при каскадообразующем облучении // *Металлофизика.* - 1991. - Т. 13. - N 9. - С. 68-78.
23. Dederichs P.H., Lehmann C., Schober H.R., Scholz A. and Zeller R. Lattice Theory of Point Defects // *J. Nucl. Mat.*, 1978, vol. 69&70, p. 176-199.
24. Allnatt A.R., Barbu A., Franklin A.D. and Lidiard A.B. Atomic Transport in Dilute Alloys Containing Interstitial Defects // *Acta Met.*, 1983, vol. 31, p. 1307-1313.
25. Bocquet J.L. Diffusion of Dumb-bell Interstitials in Concentrated Random Alloys: an Effective Field Approximation // *Acta Met.*, 1986, vol. 34, No 4, p. 571-597.
26. Murphy S.M. Contribution of interstitial migration to segregation in concentrated alloys // *J. Nucl. Mater.*, 1991, vol. 182, p. 73-86.
27. Abromeit C. and Wollenberger H. Analytical description of disordering during cascade evolution in ordered intermetallics // *J. Nucl. Mater.*, 1992, vol. 191-194, p. 1092-1095
28. Turkin A.A., Bakai A.S. and Buts A.V. Phase diagrams of binary alloys under cascade-producing irradiation // *Mat. Science Forum*, 1992, Vol. 97-99 p. 343-350
29. Mehrer H. Atomic jump processes in self-diffusion // *J. Nucl. Mater.* 1978, Vol. 69&70, p. 38-52.
30. Young F.W., Jr. Interstitial mobility and interactions // *J. Nucl. Mater.* 1978, Vol. 69&70, p. 310-330.
31. Rastogi P.K. and Ardell A.J. The coherent solubilities of γ' in Ni-Al, Ni-Si and Ni-Ti alloys // *Acta met.* 1969, Vol. 17, p. 595-602.

32. Bartels A., Dworschak F. and Weigert M. Kinetics of radiation-induced segregation in electron-irradiated dilute Ni-Si and Ni-Ge alloys // *J. Nucl. Mater.* 1988, Vol. 152, p. 82-89.

33. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ.* - 1958. - Т. 35. - Вып. 2(8). - С. 479-452.

34. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 232 с.

35. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть I / Пер. с англ. М.: Мир, 1986.

36. Turkin A.A., Bakai A.S. and Buts A.V. Modification of two-phase equilibrium by radiation-induced mixing and segregation // *Proc. 3rd Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations*, Eds. W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Laughlin and W.A. Soffa, Pittsburgh: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, p. 987-992.

37. Бакай А.С., Туркин А.А. О влиянии каскадообразующего облучения на скорость зарождения выделений новой фазы в пересыщенных твердых растворах // *Вопросы атомной науки и техники, Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* - 1987. - Вып. 1(39). - С. 12-24.

38. Бакай А.С., Буц А.В., Туркин А.А. Эволюция ансамбля выделений вторых фаз при каскадообразующем облучении / *Препринт ХФТИ 93-36.* - Харьков: ННЦ ХФТИ, 1993.

39. Бакай А.С., Буц А.В., Туркин А.А. Эволюция ансамбля выделений упорядоченной фазы в бинарном сплаве при каскадообразующем облучении // *ФММ.* - 1995. - Т. 79. - Вып. 2. - С. 5-17.