Журнал технической физики, 2013, том 83, вып. 6

05

Образование гидрида циркония в окрестности стереодисклинаций

© Н.М. Власов, Ю.Г. Драгунов

Подольский институт (филиал) Московского государственного открытого университета им. В.С. Черномырдина,
142114 Подольск, Россия
e-mail: chelyapina@pochta.ru

(Поступило в Редакцию 31 июля 2012 г.)

Рассмотрена кинетика фазовых превращений в окрестности стереодисклинаций. Получено точное аналитическое решение уравнения диффузионной кинетики с учетом поля внутренних напряжений стереодисклинации. Простота полученного решения обусловлена логарифмической координатной зависимостью первого инварианта тензора внутренних напряжений рассматриваемого структурного дефекта. Результаты теоретического анализа использованы при исследовании кинетики образования гидрида циркония.

Стереодисклинации (дисклинации Маркса–Иоффе) используют при моделировании полей внутренних напряжений в окрестности сферических наночастиц, узлов тройных стыков границ зерен, зоны пластичности у сферической поры. Геометрическая схема образования стереодисклинаций весьма прозрачна. Из двусвязной сферической области вырезают конус с телесным углом Ω и совмещают берега разреза. При такой операции внешняя поверхность полой сферы находится в состоянии растяжения, а внутренняя — в состоянии сжатия. Первый инвариант тензора внутренних напряжений имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты [1,2]

$$\sigma_{ll} = \frac{4\mu\chi(1+\nu)}{3(1-\mu)}\left(1 + 3\ln\frac{r}{R}\right), \quad r_0 \le r \le R, \tag{1}$$

где μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, r_0 и R — внутренний и внешний радиусы сферы, $\chi = \Omega/4\pi$ — мощность стереодисклинации (определяется телесным углом Ω, отнесенным к полному углу сферической поверхности 4π). Логарифмическая расходимость соотношений (1) устраняется путем введения конечных значений внутреннего и внешнего радиусов полой сферы.

Массоперенос в окрестности стереодисклинаций определяется потенциалом взаимодействия (энергией связи) точечных дефектов с полем напряжений σ_{ll} [3]

$$V = -\frac{\sigma_{ll}}{3}\,\delta v, \tag{2}$$

где σ_{ll} — первый инвариант тензора внутренних напряжений, δv — изменение объема материала при размещении точечного дефекта. При $\sigma_{ll} > 0$ (положительная дилатация) и $\delta v > 0$ (точечный дефект увеличивает параметр кристаллической решетки) потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению точечного дефекта к области напряжений растяжения и его вытеснению из области напряжений сжатия. В качестве точечных дефектов рассматриваются вакансии, межузельные атомы, примеси замещения и внедрения. Каждый тип точечного дефекта характеризуется своим значением δv, что приводит к изменению численного значения и знака потенциала V. Далее рассмотрим образование гидрида при взаимодействии циркония с водородом. Среди примесей внедрения водород занимает особое положение. Это обусловлено высокой диффузионной подвижностью его атомов в широком температурном интервале. Атомы водорода занимают тетра- или октапозиции металла, и поэтому $\delta v > 0$, т.е. при внедрении атомов водорода параметр кристаллической решетки металла увеличивается. Поэтому миграция атомов водорода осуществляется в область растягивающих напряжений.

Качественная картина образования гидрида в цирконии с учетом поля напряжений стереодисклинации выглядит следующим образом. Область в окрестности внутреннего радиуса стереодисклинации r_0 (несколько межатомных расстояний) характеризуется положительной дилатацией ($\sigma_{ll} > 0$). Атомы водорода диффузионно мигрируют в эту область и при некоторых условиях (концентрация атомов водорода превышает предел растворимости при данной температуре) происходит образование зародыша гидрида. Его дальнейший рост определяется диффузионным подводом атомов водорода из окружающей области. При этом на перемещающейся границе гидрида концентрация атомов водорода меняется скачкообразно: $C = C_p$ для гидрида и $C = C_1$ в окружающей матрице ($C_p > C_1$, $C_1 < C_0$, где C_0 — средняя концентрация атомов водорода). Физически это означает, что перемещающаяся граница гидрида мгновенно захватывает атомы водорода из твердого раствора и поставляет их в гидридную фазу с более высокой концентрацией. Влияние поля напряжений стереодисклинации заключается в том, что помимо градиента концентрации атомы водорода дополнительно переносятся за счет градиента поля напряжений стереодисклинации. Поэтому скорость перемещения границы гидрида возрастает.

Кинетика фазового превращения с учетом поля напряжений стереодисклинации математически формулируется следующим образом (сферическая система координат):

$$\frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT},$$

$$C(R_1, t) = C_0(0 < t \le \infty), \quad C(r, 0) = C_0(r \ge R_0),$$

$$C(R, t) = C_0(0 < t \le \infty),$$

$$(C_p - C_1)\frac{dR_1}{dt} = D\left(\nabla C + \frac{C}{kT}\nabla V\right) r = R_1, \tag{3}$$

где D — коэффициент диффузии атомов водорода, $R_1(t)$ — радиус границы гидрида, R_0 — радиус зародыша гидрида, $2R$ — среднее расстояние между стереодисклинациями, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Скорость перемещения границы гидрида находится из уравнения массового баланса на межфазной границе, где учитывается полный поток атомов водорода. Последний определяется из решения уравнения диффузии с учетом поля напряжений стереодисклинации.

Физический смысл начального и граничных условий задачи (3) очевиден. В начальный момент времени концентрация атомов водорода в окрестности зародыша гидрида равна среднему значению C_0. Такая же концентрация атомов водорода поддерживается и на границе $r = R$. Физически это означает, что по мере роста гидрида на его границу поступают атомы водорода от соседних стереодисклинаций с напряжениями противоположного знака. На границе гидрида сохраняется постоянная концентрация атомов водорода, так как межфазная граница мгновенно поглощает последние.

Рассмотрим случай, когда характерное расстояние между узлами тройных стыков границ зерен существенно превышает размер зародыша гидрида. Принятое условие позволяет рассматривать рост гидрида в неограниченной матрице. С учетом этого условия и соотношений (1), (2) задача (3) принимает более простую формулировку

$$\frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C - \frac{\alpha}{r}\frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\alpha C}{r^2},$$

$$\alpha = \frac{4\mu\chi(1+\nu)\delta v}{3(1-\nu)kT},$$

$$C(R_1, t) = C_1(0 < t \le \infty), \quad C(r, 0) = C_0(r \ge R_0),$$

$$C(\infty, t) = C_0(0 < t \le \infty),$$

$$(C_p - C_1)\frac{dR_1}{dt} = D\left(\frac{dC}{dr} + \frac{\alpha C}{r}\right) r = R_1. \tag{4}$$

Все обозначения соответствуют принятым ранее. Условие массового баланса на межфазной границе предполагает, что градиент концентрации и поле напряжений стереодисклинации переносят атомы водорода по направлению к межфазной границе гидрида. Безразмерный параметр α учитывает влияние поля напряжений стереодисклинации на кинетику фазового превращения (рост гидрида в цирконии). Для $\alpha \ll 1$ рост гидрида происходит преимущественно за счет градиента концентрации атомов водорода. При $\alpha \gg 1$ превалирующий вклад в кинетику фазового превращения дает поле напряжений стереодисклинации. Если же $\alpha \approx 1$, то диффузионные потоки атомов водорода вследствие градиентов концентрации и поля напряжений стереодисклинации сопоставимы. Оценки показывают, что для некоторых реальных систем величина α близка к единице. Действительно, для системы Zr–H имеем $\mu = 3.5 \cdot 10^{10}$ Pa, $\nu = 0.35$, $\delta v = 3 \cdot 10^{-30}\,\mathrm{m}^3$, $kT = 10^{-20}$ J, $\chi = 0.04$ и $\alpha \approx 1$. Это означает, что диффузионные потоки атомов водорода вследствие двух градиентов (концентрации и поля напряжений) сравнимы. Однако в некоторых случаях превалирует градиент поля напряжений стереодисклинации. При этом условии начальная кинетика роста гидрида определяется весьма просто из уравнения массового баланса на межфазной границе.

Для определения концентрации атомов водорода в окрестности гидридной фазы (зародыша гидрида) воспользуемся интегральным преобразованием Лапласа–Карсона. Задача (4) в изображении формулируется следующим образом:

$$\frac{d^2\overline{C}}{dr^2} + \frac{2-\alpha}{r}\frac{d\overline{C}}{dr} - \left(\frac{\alpha}{r^2} + \frac{p}{D}\right)\overline{C} = 0,$$

$$\overline{C}(\overline{R}_1) = C_1; \quad \overline{C}(\infty) = C_0,$$

$$(C_p - C_1)\frac{p}{D}\overline{R}_1 = \left(\frac{d\overline{C}}{dr} + \frac{\alpha\overline{C}}{r}\right) r = \overline{R}_1, \tag{5}$$

где $\overline{R}_1$ — изменение радиуса гидрида (в изображении), p — параметр интегрального преобразования. Остальные обозначения соответствуют принятым ранее. Решение уравнения (5) для принятых краевых условий имеет вид (в изображении) [4]

$$\frac{\overline{C} - C_0}{C_1 - C_0} = \left(\frac{r}{\overline{R}_1}\right)^{(\alpha-1)/2} \frac{K_{(1+\alpha)/2}\left(\sqrt{\frac{p}{D}}\,r\right)}{K_{(1+\alpha)/2}\left(\sqrt{\frac{p}{D}}\,\overline{R}_1\right)}, \tag{6}$$

где $K_n(x)$ — функции Бесселя второго рода мнимого аргумента. Далее из уравнения массового баланса получим трансцендентное уравнение (в изображении) для определения закона перемещения межфазной границы при $\alpha = 1$. В этом случае концентрация атомов водорода записывается довольно просто (в изображении)

$$\frac{\overline{C} - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{K_1\left(\sqrt{\frac{p}{D}}\,r\right)}{K_1\left(\sqrt{\frac{p}{D}}\,\overline{R}_1\right)}. \tag{7}$$

После несложных математических преобразований получим уравнение для определения закона перемещения межфазной границы гидрида (в изображении)

$$\frac{p}{D}\overline{R}_1 = \left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| \left\{\frac{\sqrt{\frac{p}{D}}\,K_0\left(\sqrt{\frac{p}{D}}\,\overline{R}_1\right)}{K_1\left(\sqrt{\frac{p}{D}}\,\overline{R}_1\right)} + \frac{2}{\overline{R}_1}\right\}. \tag{8}$$

Рассмотрим начальную стадию кинетики роста гидрида, т.е. асимптотическое поведение соотношения (8) при малых временах (большие значения p). В таком приближении отношение $K_0(x)/K_1(x) \to 1$ и выражение (8) существенно упрощается

$$\overline{R}_1^2 = \left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| \sqrt{\frac{D}{p}}\,\overline{R}_1 - 2\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| \frac{D}{p} = 0. \quad (9)$$

Положительный корень квадратного уравнения определяет изменение радиуса гидрида в начальные моменты времени (в изображении)

$$\overline{R}_1 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{D}{p}} \left\{ \left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| + \sqrt{\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right|^2 + 8\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right|} \right\}. \quad (10)$$

Переход к оригиналу дает кинетику изменения радиуса гидрида сферической формы

$$R_1(t) = \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| + \sqrt{\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right|^2 + 8\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right|} \right\}. \quad (11)$$

Интересно отметить, что аналогичный результат получается при описании кинетики процесса зависимостью $R_1(t) = \beta\sqrt{Dt}$ (β — неизвестный параметр задачи). Действительно, записывая $\overline{R}_1 = \beta(\sqrt{\pi}/2)\sqrt{D/p}$, из выражения (10) получим значение β и соответствующее изменение радиуса гидрида согласно соотношению (11). Если рассматривать произвольные моменты времени, то для определения параметра β из соотношения (8) получаем уравнение

$$\beta\,\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| \left\{ \frac{K_0\left(\frac{\beta\sqrt{\pi}}{2}\right)}{K_1\left(\frac{\beta\sqrt{\pi}}{2}\right)} + \frac{2}{\frac{\beta\sqrt{\pi}}{2}} \right\}. \quad (12)$$

После несложных математических преобразований получим квадратно-трансцендентное уравнение относительно параметра β

$$\beta^2 - \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}}\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| \frac{K_0\left(\frac{\beta\sqrt{\pi}}{2}\right)}{K_1\left(\frac{\beta\sqrt{\pi}}{2}\right)} - \frac{8}{\pi}\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| = 0. \quad (13)$$

При $K_0(x)/K_1(x) \to 1$ легко находится параметр β и снова получаем соотношение (11). При $K_0(x)/K_1(x) \neq 1$ получить соответствующий параметр β можно лишь с использованием численных методов.

Если основной вклад в кинетику роста гидрида вносит поле напряжений стереодисклинации, то можно не учитывать градиент концентрации атомов водорода в уравнении массового баланса задачи (3). Тогда приближенную кинетику процесса получают без решения уравнения диффузии, так как $\frac{dC}{dr}\big|_{r=R_1} = 0$. После несложных вычислений получим изменение радиуса гидрида для $\alpha = 1$

$$R_1(t) = \sqrt{\frac{2C_i Dt}{C_p - C_1}}. \quad (14)$$

Видно, что для всех рассмотренных случаев начальная кинетика роста зародыша гидрида подчиняется закономерности $\sqrt{Dt}$ с разными значениями соответствующих постоянных. Последние зависят от комбинации концентраций атомов водорода в гидриде и окружающей матрице.

Далее рассмотрим кинетику роста сферического зародыша гидрида без учета поля напряжения стереодисклинации. Для удобства сравнения воспользуемся постановкой соответствующей задачи в изображении при $\alpha = 0$

$$\frac{d^2\overline{C}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\overline{C}}{dr} - \frac{p}{D}\overline{C} = 0,$$
$$\overline{C}(\overline{R}_1) = C_1; \quad \overline{C}(\infty) = C_0,$$
$$(C_p - C_1)\,\frac{p}{D}\,\overline{R}_1 = \left.\frac{d\overline{C}}{dr}\right|_{r=\overline{R}_1}. \quad (15)$$

Все обозначения соответствуют принятым ранее. Концентрация атомов водорода в окрестности зародыша гидрида (в изображении)

$$\frac{\overline{C} - C_0}{C_1 - C_0} = \left(\frac{\overline{R}_1}{r}\right)^{1/2} e^{-\sqrt{p/D}\,(r - \overline{R}_1)}$$

позволяет из уравнения массового баланса получить закон перемещения межфазной границы

$$R_1(t) = \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right| + \sqrt{\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right|^2 + 2\left|\frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1}\right|} \right\}. \quad (16)$$

Сравнение выражений (11) и (16) показывает, что при прочих равных условиях поле напряжений стереодисклинации увеличивает скорость перемещения межфазной границы. Математически такое увеличение сводится к изменению второго члена подкоренного выражения. Зависимость от времени подчиняется закономерности $\sqrt{Dt}$ как с учетом поля напряжений стереодисклинаций, так и без его учета (рассматривается только градиент концентрации атомов водорода). Такой интересный результат присущ только потенциалу взаимодействия с логарифмической координатной зависимостью. Именно в этом случае удается получить весьма простое аналитическое решение уравнения диффузии с учетом поля напряжений структурного дефекта.

Проведем сравнительный анализ начальной кинетики изменения радиуса зародыша гидрида с учетом и без учета поля напряжений стереодисклинации согласно соотношениям (11) и (16). Для $|(C_1 - C_0)/(C_p - C_1)| = 1/2$ получим

$$\frac{R_1(t)}{R_0} - 1 = 2.58\sqrt{\frac{Dt}{\pi R_0^2}},$$
$$\frac{R_1(t)}{R_0} - 1 = 1.62\sqrt{\frac{Dt}{\pi R_0^2}}, \quad (17)$$

где R_0 — радиус зародыша гидрида. Видно, что поле напряжений стереодисклинации ускоряет рост радиуса сферического гидрида. Кинетика изменения объема гидрида подчиняется зависимости $(Dt)^{3/2}$, поскольку объем сферы пропорционален R_1^3.

Список литературы

[1] *Howie A., Marks L.D.* // Philosophical Magazine. A. 1984. N 1. P. 95–109.
[2] *Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Polonskii I.A., Romanov A.E.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. Vol. 167. P. 29–36.
[3] *Teodosiu C.* Elastic Models of Crystal Defects. Springer, Heidelberg, 1982. P. 351.
[4] *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Пер. с немецк. М.: Наука, 1971. 576 с.