1991 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 33, № 3
1991 SOLID STATE PHYSICS Vol. 33, N 3

УДК 621.039.548.3

РОСТ ВКЛЮЧЕНИЙ НОВОЙ ФАЗЫ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

А. С. Абызов, В. В. Слезов, Л. В. Танатаров

Получено выражение для скорости роста включения новой фазы, выпадающего из пересыщенного твердого раствора, находящегося под облучением. В отличие от обычного выражения для скорости роста в отсутствие облучения оно содержит как положительное, так и отрицательное слагаемые, характер зависимости которых от радиуса включения различен. Анализ показывает, что в общем случае, кроме критического размера, существует еще и предельный размер включения, при котором его рост компенсируется растворением.

Известно, что облучение существенно влияет на процесс диффузионного распада пересыщенного твердого раствора [1, 2]. В работе [3] исследовано размывание включений каскадами включений, приводящее к появлению некоторого предельного размера, по достижении которого рост включения останавливается. В настоящей работе показано, что предельный размер может существовать и в отсутствие каскадов.

Скорость роста включения можно представить в виде

$$\dot{R}=j_c-j_p^{(e)}. \tag{1}$$

Здесь R — радиус включения, j_c — плотность потока атомов примеси замещения из матрицы на включение, $j_p^{(e)}$ — плотность потока междоузельных атомов (МА) примеси от включения в матрицу. Если граница включения не является бесконечно емким стоком точечных дефектов (ТД), то в стационарном состоянии она поглощает МА и вакансии в равных количествах. На такой границе существуют близлежащие пары несовпадающих узлов решеток матрицы и включения. Если один из узлов этой пары свободен (частичная вакансия), то он может принять МА, который снимает растягивающие напряжения, но создает напряжения сжатия (частичное междоузлие). Эти напряжения в свою очередь снимает вакансия и т. д. Таким образом, на поверхности включения существуют рекомбинаторы ТД [4], поочередно захватывающие МА и вакансии.

Плотность потока МА примеси, поглощаемых поверхностью включения, равна

$$j_p^{(L)}=j_p^{(i)}-j_p^{(e)}, \tag{2}$$

где $j_p^{(i)}$ — плотность потока МА примеси, идущего из объема включения на его границу. Очевидно, что $j_p^{(L)}$ пропорционально произведению концентраций МА примеси $\bar{p}$ и центров n, которые поочередно захватывают МА и вакансии на поверхности включения. Пусть w — вероятность того, что данный рекомбинатор готов принять МА, тогда

$$j_p^{(L)}=k_p wn\left(\bar{p}-p_R\right), \tag{3}$$

где k_p — скорость захвата, $p_R=p_\infty\,[1+2a^3\sigma/(TR)]$ — равновесное значение концентрации МА примеси на границе включения, a — межатомное расстояние, σ — коэффициент поверхностного натяжения, p_∞ — равновесная концентрация у плоской границы.

Если радиус много меньше длины объемной рекомбинации ТД внутри включения $L=[\alpha J/(D_q^{(i)}D_p^{(i)})]^{-1/4}$ (α — коэффициент рекомбинации, J — интенсивность производства пар Френкеля, $D_q^{(i)}$ — коэффициент диффузии вакансий внутри включения), то $j_p^{(i)}=JR/3$. В противоположном случае $j_p^{(i)}=JL$. Для дальнейшего анализа оба этих выражения удобно интерполировать формулой

$$j_p^{(i)}=J(3/R+1/L)^{-1}. \tag{4}$$

Плотность потока $j_p^{(e)}$ определяется из решения уравнения для концентрации p МА примеси в матрице $\Delta p=\lambda^2(p-\bar{p})$. Здесь $\bar{p}$ — средняя концентрация МА примеси вдали от включения, λ^2 — интенсивность линейных стоков для МА примеси в матрице (поры, дислокационные петли и т. д.). На этих стоках МА примеси превращаются в атомы замещения. Решение уравнения, удовлетворяющее граничному условию (2) и условию $p\to\bar{p}$ при $r\to\infty$, имеет вид

$$p=(\tilde{p}-\bar{p})(R/r)\exp[\lambda(r-R)]+\bar{p}, \tag{5}$$

где

$$\bar{p}-\tilde{p}=\frac{R}{D_p^{(e)}(1+\lambda R)}\left[(\bar{p}-p_R)nwk_p-J(3/R+1/L)^{-1}\right]\left[1+\frac{nwk_pR}{D_p^{(e)}(1+\lambda R)}\right]^{-1}. \tag{6}$$

Введем $j_{pc}^{(L)}$, $j_q^{(j)}$, $j_{qc}^{(L)}$ — величины, аналогичные $j_p^{(L)}$ и представляющие собой плотности потоков МА матрицы, вакансий примеси (идущих из включения) и вакансий матрицы соответственно, захватываемых границей

$$j_{pc}^{(L)}=nk_{pc}w\tilde{p}_c,\quad j_q^{(L)}=nk_q(1-w)\tilde{q},\quad j_{qc}^{(L)}=nk_{qc}(1-w)\tilde{q}_c, \tag{7}$$

где $\tilde{p}_c$, $\tilde{q}$, $\tilde{q}_c$ — концентрации МА примеси, вакансий примеси и матрицы на поверхности включения. Подставляя эти формулы и выражение (3) в условие того, что на границе не происходит накопления ТД одного сорта (вакансий или МА)

$$j_p^{(L)}+j_{pc}^{(L)}=j_q^{(L)}+j_{qc}^{(L)},$$

получаем

$$w=(k_q\tilde{q}+k_{qc}\tilde{q}_c)(k_q\tilde{q}+k_{qc}\tilde{q}_c+k_p\tilde{p}+k_{pc}\tilde{p}_c)^{-1}. \tag{8}$$

Поскольку МА матрицы внутри включения отсутствуют, на его границе выполняется условие

$$j_{pc}^{(e)}=j_{pc}^{(L)}. \tag{9}$$

Плотность потока МА матрицы на границу определяется выражением

$$j_{pc}^{(e)}=D_{pc}^{(e)}(\lambda+1/R)(\bar{p}_c-\tilde{p}_c). \tag{10}$$

Если вакансия выходит из включения в матрицу, то она превращается из вакансии примеси в вакансию матрицы. Пусть ω — число таких превращений на единице поверхности за единицу времени, ν — число обратных переходов. Можно записать следующие соотношения для плотностей потоков вакансий на поверхность включения:

$$j_q^{(i)}=\omega\tilde{q}-\nu\tilde{q}_c+j_q^{(L)},\quad j_{qc}^{(e)}=-\omega\tilde{q}+\nu\tilde{q}_c+j_{qc}^{(L)},\quad j_q^{(i)}=j_p^{(i)}, \tag{11—13}$$

где

$$j_{qc}^{(e)}=D_{qc}^{(e)}(1/R+\lambda)(\bar{q}_c-\tilde{q}_c). \tag{14}$$

Воспользовавшись формулами (7)—(14) и исключив $\tilde{p}$, $\tilde{p}_c$, $\tilde{q}$, $\tilde{q}_c$, получаем уравнение для w

$$\frac{1-w}{w}\{J[(3/R)+1/L]^{-1}+[\nu+\omega k_{qc}/k_q+nk_{qc}(1-w)](D_p^{(e)}\tilde{p}+D_{pc}^{(e)}\tilde{p}_c)/D_q^{(e)}\}=$$
$$=(k_p\tilde{p}+k_{pc}\tilde{p}_c)(\omega/k_q+n(1-w)),$$
$$\tilde{p}=\left[\bar{p}+\frac{JR}{D_p^{(e)}(1+\lambda R)}(3/R+1/L)^{-1}+p_R\frac{k_pwnR}{D_p^{(e)}(1+\lambda R)}\right]\left[1+\frac{nk_pwR}{D_p^{(e)}(1+\lambda R)}\right]^{-1},$$
$$\tilde{p}_c=\tilde{p}[1+nk_{pc}wR/D_p^{(e)}(1+\lambda R)]^{-1}.$$

Это уравнение алгебраическое, четвертого порядка по w. Легко показать, что $1-w\sim D_{qc}/D_{pc}\ll 1$, т. е. $w\simeq 1$.

В дальнейшем удобно рассматривать отдельно растворы замещения и внедрения.

1. Раствор замещения. В этом случае $p_R=0$, $\bar{p}$ также можно положить равным нулю, так как это величина второго порядка малости по концентрациям. Поток атомов примеси замещения j_c определяется решением уравнения диффузии $\operatorname{div}(\mathbf{j}_c+\mathbf{j}_p^{(t)})=0$, которое, если не учитывать зависимость концентрации вакансий от r, сводится к следующему уравнению для концентрации c атомов примеси замещения:

$$\Delta c=-\lambda^2 pD_p^{(e)}/D_c.$$

Его решение, удовлетворяющее граничным условиям $c|_{r=R}=c_R$, $c|_{r\to\infty}=\bar{c}$, имеет вид

$$c-\bar{c}=(R/r)\{c_R-\bar{c}+\tilde{p}[1-\exp(-\lambda(r-R))]D_p^{(e)}/D_c\}. \tag{15}$$

Здесь $c_R=c_\infty[1+2a^3\sigma/(TR)]$ — равновесное значение концентрации на границе включения, a — межатомное расстояние, σ — коэффициент поверхностного натяжения, c_∞ — равновесная концентрация у плоской границы. Используя (1), (4), (5) и (15), получаем

$$\dot{R}=(D_c/R)[\bar{c}-c_\infty-2c_\infty a^3\sigma/(TR)]-J(3+R/L)^{-1}(1/R+\lambda+nk_p/D_p^{(e)})^{-1}. \tag{16}$$

Последнее слагаемое описывает растворение включения. Его можно трактовать следующим образом. Рождающиеся во включении ТД частично рекомбинируют в его объеме (слагаемое R/L), частично поглощаются поверхностными рекомбинаторами (слагаемое $nk_p/D_p^{(e)}$). Остальные проходят в матрицу, где также поглощаются на линейных стоках. МА выносят массу включения, вакансии — его объем. Таким образом, выходящие из включения ТД растворяют его.

Для анализа выражения (16) удобно ввести следующие обозначения: $\gamma=2c_\infty a^3\sigma/(TL)$, $\beta=JL^2/(3D_c)$, $\delta=L(\lambda+nk_p/D_p^{(e)})$, $\xi=L/R$. В этих обозначениях она принимает вид

$$\dot{R}=(D_c/R)(\Delta-f(\xi)),$$

где $f(\xi)=\gamma\xi+\beta(\xi+1/3)^{-1}(\xi+\delta)^{-1}$. Поскольку $\xi>0$, то $f''(\xi)>0$, откуда следует, что кривая $\eta=f(\xi)$ выпукла вниз в плоскости (ξ,η) и может иметь только один минимум. Если $f'(0)\geqslant 0$ или, что то же, $\gamma\geqslant 9\beta(\delta+1/3)/\delta^2$, то $f(\xi)$ монотонно возрастает, поэтому уравнение

$$\Delta=f(\xi) \tag{17}$$

имеет лишь один положительный корень $\xi^{(-)}$. Он неустойчив: $\dot{R}<0$ при $R<R^{(-)}=L/\xi^{(-)}$ и $\dot{R}>0$ при $R>R^{(-)}$. Значение $R^{(-)}$ соответствует критическому радиусу $R_к$ в отсутствие облучения. Отметим, что $R^{(-)}\geqslant R_к$. Этот корень существует при выполнении условия $\Delta>f(0)=3\beta/\delta$. Если оно не выполнено, то $\dot{R}<0$ при любых R.

Пусть теперь $f'(0)<0$ или, что то же, $\gamma<9\beta(\delta+1/3)/\delta^2$. В этом случае минимум функции $f(\xi)$ находится в области $\xi>0$. При выполнении условия $\Delta<\Delta^*=\min f(\xi)$ уравнение (17) корней не имеет (включения не растут ни при каких R). При $\Delta^* < \Delta < f(0) \equiv \Delta_0$ существуют два корня этого уравнения. Больший из них $\xi^{(-)}$ соответствует $R^{(-)}$, играющему роль $R_к$. Меньший $\xi^{(+)}$ является устойчивым, т. е. $\dot{R} > 0$ при $R < R^{(+)} = L/\xi^{(+)}$ и $\dot{R} < 0$ при $R > R^{(+)}$. Величина $R^{(+)}$ играет роль предельного размера включения. Любое распределение их по размерам со временем стремится к $\delta(R - R^{(+)})$. При

$$\Delta > \Delta_0 = J^{3/4}(D_q^{(i)} D_p^{(i)})^{1/4} [3D_c \alpha^{1/4}(\lambda + nk_p/D_p^{(e)})]^{-1}$$

уравнение (17) имеет только один корень $\xi^{(-)}$. Предельного размера в этом случае нет. Чтобы найти зависимость Δ_0 от интенсивности облучения, нужно учесть, что D_c зависит от концентрации вакансий q_c

$$D_c = d_c [q_т + J^{(e)}/(\lambda^2 D_{qc}^{(e)})].$$

Здесь $d_c \simeq D_{qc}^{(e)}$, $D_{qc}^{(e)}$ — коэффициент диффузии вакансий, $q_т$ — термически равновесная концентрация вакансий, $J^{(e)}$ — интенсивность производства точечных дефектов в матрице. Видим, что Δ_0 при малых J растет как $J^{3/4}$, достигает максимума при $J = 3D_{qc}^{(e)} \lambda^2 q_т$; при больших J убывает как $J^{-1/4}$. Величина максимума Δ_0 порядка $[D_p^{(i)} \lambda^2/(\alpha q_т)]^{1/4} [1 + nk_p/(\lambda D_p^{(e)})]^{-1}$.

Необходимое условие $f'(0) < 0$ немонотонности функции $f(\xi)$ и, следовательно, возможности существования предельного размера $R^{(+)}$ удобно записать в виде

$$x^3(1 + x^{-4}) < lb^{1/4}(1/3 + xb^{1/4}), \tag{18}$$

где

$$b = \frac{J^{(e)} D_q^{(i)} D_p^{(i)} \lambda^2}{J D_{qc}^{(e)} \alpha q_т} \left(1 + \frac{nk_p}{\lambda D_p^{(e)}}\right)^4, \quad l = \frac{3D_{qc}^{(e)} JT}{2d_c J^{(e)} c_\infty d^3 \sigma \lambda} \left(1 + \frac{nk_p}{\lambda D_p^{(e)}}\right)^{-3},$$

$$x = \lambda b^{-1/4} (D_q^{(i)} D_p^{(i)}/\alpha J))^{1/4} [1 + nk_p/(\lambda D_p^{(e)})].$$

Минимум левой части (18) равен $4/3^{3/4}$, поэтому для существования предельного размера достаточно выполнения одного из условий: $lb^{1/4} > 4 \cdot 3^{-3/4}$, $lb^{1/2} > 4 \cdot 3^{-1/2}$.

Оценки показывают, что при $nk_p/(\lambda D_p^{(e)}) \sim 1$ в интервале температур от 500 до 1000 K параметры $l \sim 10/c_\infty \gg 1$, $b \sim 10 \div 10^7$ (для расчета использованы данные, приведенные в [5]). Видим, что предельный размер существует для достаточно широкого интервала параметров. Интервал соответствующих значений J включает в себя границы всех разумных реально достижимых значений этой величины.

Некогерентность границы включения может существенно сузить этот интервал, поскольку $lb^{1/4} \sim (1 + nk_p/(\lambda D_p^{(e)}))$, а параметр $nk_p/(\lambda D_p^{(e)})$ для некогерентной границы может быть существенно больше единицы. По-видимому, некогерентность границы является основным фактором, препятствующим появлению предельного размера.

Отметим, что условие (18) заведомо не выполнено при достаточно больших и малых x. При больших x мало J и образуется слишком мало ТД, что эквивалентно случаю отсутствия облучения. Малые x соответствуют таким большим J, при которых рекомбинация ТД внутри включения становится очень большой и мал их выход в матрицу.

Отметим, что в рассмотрении не учтена пространственная неоднородность распределения концентраций вакансий в матрице, которая приводит к пространственной неоднородности коэффициента диффузии примесных атомов замещения. Это уточнение, однако, значительно усложняя выкладки, не меняет качественно полученные результаты. В частности, остаются справедливыми уравнение (17), где под D_c нужно понимать его среднее значение, и анализ его корней, проведенный выше.

Приведенные результаты получены в предположении постоянной пересыщенности. В действительности она уменьшается по мере зарождения и роста включений. При этом $R^{(+)}$ стремится к значению R^*, при котором функция $f(J/R)$ имеет минимум, равный Δ^*, а объемная плотность числа включений — к значению N, определяемому из условия $(4/3)\pi R^{*3}N=$ $=\Delta_s-\Delta^*$, где Δ_s — начальное значение пересыщенности. Отметим, что R^* от пересыщенности не зависит.

2. Раствор внедрения. Механизмы роста включений в пересыщенных твердых растворах внедрения и замещения различны. Действительно, подошедший к границе включения МА примеси должен занять место в каком-либо узле решетки включения. Если граница абсолютно когерентна, т. е. свободных узлов на ней нет, рост включения невозможен. Некогерентная граница содержит неполные вакансии [4], способные принять подошедшие из матрицы МА примеси, что обеспечивает возможность роста включения. Скорость этого роста определяется выражением (1), в котором нужно положить $j_c=0$. Учитывая (3), получаем

$$\dot{R}=[D_p^{(e)}(1+\lambda R)/R][\bar{p}-p_R-J\,(3/R+1/L)^{-1}/(nk_p)]\times$$
$$\times[1+D_p^{(e)}(1+\lambda R)(nk_pR)]^{-1}.$$

В предельных случаях малых и больших n выражение для $\dot{R}$ приобретает вид

$$\dot{R}=(\bar{p}-p_R)nk_p-J\,(3/R+1/L)^{-1},\quad nk_p/(D_p^{(e)}\lambda)\ll 1,$$
$$\dot{R}=[D_p^{(e)}(1+\lambda R)/R][\bar{p}-p_R-J\,(3/R+1/L)^{-1}/(nk_p)],\quad nk_p/(\lambda D_p^{(e)})\gg 1.$$

Уравнение $\dot{R}=0$ имеет два корня

$$R^{(\pm)}=2\left[\rho-1/(3L)\mp\sqrt{(\rho-1/(3L))^2-4\zeta}\right]^{-1},$$

где $\rho=\Delta_pT/(2p_\infty a^3\sigma)$, $\Delta_p=\bar{p}-p_\infty$, $\zeta=JT\,(6nk_pp_\infty a^3\sigma)^{-1}$. Пусть интенсивность облучения мала

$$J<4\alpha\,(nk_pp_\infty a^3\sigma/T)^2/(9D_q^{(i)}D_p^{(i)}).\tag{19}$$

При $\Delta_p<JL/(nk_p)$ $\dot{R}<0$ при всех значениях R в отличие от ситуации в отсутствие облучения, когда при сколь угодно малом значении пересыщенности существует критический размер. При $\Delta_p>JL/(nk_p)$ появляется один положительный корень $R^{(-)}$, соответствующий критическому размеру, значение которого уменьшается с ростом пересыщенности.

Рассмотрим случай большой интенсивности, когда выполняется неравенство, противоположное (19). При малой пересыщенности $\Delta_p<\tilde{\Delta}$, где

$$\tilde{\Delta}=(2p_\infty a^3\sigma/T)\,\{[2JT/(3nk_pp_\infty a^3\sigma)]^{1/2}+1/(3L)\},$$

$\dot{R}<0$ при всех R. При пересыщенности, удовлетворяющей неравенству $\Delta=\Delta_p<JL/(nk_p)$, существуют два положительных корня $R^{(+)}$ и $R^{(-)}$, причем больший из них $R^{(+)}$, так же как и в случае раствора замещения, является предельным размером. При большем значении пересыщенности $\Delta_p>JL/(nk_p)$ положительным оказывается только корень $R^{(-)}$.

В реальном случае полное количество примеси остается постоянным, поэтому зарождение и рост включений сопровождаются уменьшением пересыщенности. При этом оба корня сближаются, сливаясь при $\Delta_p=\tilde{\Delta}$, а размеры включений стремятся к значению

$$R_p^*=\{[JT/(6nk_pp_\infty a^3\sigma)]^{1/2}-1/(3L)\}^{-1}.\tag{20}$$

Отметим, что это предельное состояние является устойчивым, поскольку при дальнейшем понижении пересыщенности корни $R^{(+)}$ и $R^{(-)}$ исчезают, включения растворяются, увеличивая пересыщенность.

Подчеркнем два важных с нашей точки зрения момента, присущих кинетике роста включений под облучением. Во-первых, это смещение фазового равновесия: существует интервал значений пересыщенности, при которых скорость роста отрицательна для всех R. Эта ситуация анализировалась и ранее (см., например, [1, 2, 6]). Во-вторых, возможность появления предельного размера $R^{(+)}$, которая ранее объяснялась выбиванием отдельных атомов из приповерхностных областей включений либо размывающим действием каскадов [3, 6]. В данной статье показана иная возможность, связанная с диффузионным растворением включения под действием облучения. В пользу этого говорит бимодальное распределение включений по размерам при достаточно большой интенсивности облучения [6]. С позиций приведенного выше рассмотрения оно может быть объяснено следующим образом. Первоначально унимодулярное (с одним максимумом) распределение по размерам при увеличении интенсивности облучения размывается, поскольку включения начинают растворяться. Как уже говорилось выше, конечной стадией этого процесса является стационарное распределение с максимумом в точке $R^{(+)}$. В переходной стадии могут наблюдаться два максимума: один в окрестности максимума начального распределения, другой в точке $R^{(+)}$.

Для раствора замещения и когерентной границы максимальный радиус включения $R^{(+)}$ в том случае, когда радиационно-индуцированная концентрация вакансий превышает термически равновесную, практически не зависит от интенсивности облучения и имеет величину порядка $\sqrt{\Delta}/\lambda \sim$ $\sim 10 \div 100$ межатомных расстояний (для $\Delta \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$, $\lambda \sim 10^{5}$ см$^{-1}$). Отметим, что потеря когерентности, как правило, происходит при больших размерах включения.

В случае раствора внедрения величина предельного размера сильно зависит от степени когерентности границы и интенсивности облучения и может меняться в очень широких пределах, начиная от десятков межатомных расстояний до бесконечности. Поэтому представляется разумным оценить величину R_p^* (формула (20)). При $J \sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ с$^{-1}$ и $n \sim 10^{-4}$ $R_p^* \sim 10^{-5}$ см.

Список литературы

[1] Бакай А. С., Туркин А. А. // Препринт ЦНИИ Атоминформ. 1988. 59 с.
[2] Nelson R. S., Hudson F. A., Mazey D. J. // J. Nucl. Mater. 1972. V. 44. N 3. P. 318.
[3] Бакай А. С., Кирюхин Н. М. // ВАНТ (ФРПРМ). 1983. В. 5 (28). С. 33.
[4] Бакай А. С. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. № 24. С. 1477.
[5] Ахиезер И. А., Давыдов Л. Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Киев, 1985. 142 с.
[6] Нолфи Ф. В. Фазовые превращения при облучении. Челябинск, 1989. 311 с.

Харьковский физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
23 июля 1990 г.
В окончательной редакции
25 сентября 1990 г.