

© 1992

ЭВОЛЮЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НОВОЙ ФАЗЫ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

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

Рассмотрены рост и диффузионное растворение когерентных многокомпонентных включений новой фазы, выпадающей из пересыщенного твердого раствора под облучением. В данном случае роль пересыщенности играет отклонение произведения средних концентраций реагентов от константы реакции. Получено выражение для скорости роста, в которое входит отрицательное слагаемое, пропорциональное интенсивности облучения, описывающее радиационное растворение включения.

Влиянию облучения на рост включений новой фазы, выпадающей из пересыщенного твердого раствора, посвящен ряд работ [1-6] и обзоры [7, 8]. Проблема интересна тем, что такая система является существенно неравновесной и термодинамические методы рассмотрения к ней, строго говоря, неприменимы [5]. Одним из процессов, характерных для поведения пересыщенных растворов под облучением, является так называемое радиационное растворение выпадающих включений новой фазы. Обычно под этим понимают распыление поверхностного слоя включения каскадами соударений или атомами отдачи с последующим растворением распыленного материала в окружающей включение матрице. Обширный список литературы, посвященной этому эффекту, приведен в [8].

В работе [9] рассмотрен диффузионный механизм растворения однокомпонентных включений, который может существовать и в отсутствие каскадов соударений при условии когерентности границ включений (под когерентностью в данном случае подразумевается способность границы пропускать точечные дефекты (ТД)). При этом междоузельные атомы (МА) примеси, выходящие из включения в матрицу, уносят с собой его массу, а вакансии — объем. Показано, что существует предельный размер включения, при котором растворение полностью компенсирует его рост, так как количество ТД, производимых облучением в единицу времени, пропорционально объему включения, а интегральный диффузионный поток атомов примеси пропорционален его радиусу. В отличие от растворения каскадами при диффузионном механизме существенное значение имеет степень когерентности границы — при полностью некогерентной границе, которая поглощает все ТД, выходящие из включения, предельного размера не существует.

В данной работе результаты, полученные в [9], обобщаются на случай многокомпонентных включений.

1. Кинетика роста включения

Рассмотрим рост включения постоянного стехиометрического состава, состоящего из n компонентов $A_1 \dots A_n$. Массоперенос реагентов предполагается многоступенчатым [10, 11]: 1) диффузия в объеме матрицы к поверхности включения,

2) переход атомов реагентов в адсорбированное состояние на поверхности включения [11], 3) диффузия к ступени атомного слоя на поверхности включения, 4) диффузия вдоль ступени, 5) встраивание атома в излом ступени.

Рассмотрим простейшую схему, в которой атомы реагентов встраиваются в излом ступени в строго определенной последовательности, атом каждого сорта может находиться только в своей подрешетке.

Можно учесть также и кинетику переходов от объема к поверхности, от поверхности к ступени, однако такая детализация механизма массопереноса, не усложняя анализа качественно, приводит к громоздким выкладкам. Поэтому мы ограничимся учетом только этапов 1) и 5), считая их наиболее медленными. Возможность учета остальных этапов массопереноса будет ясна из структуры результирующей формулы для скорости роста включения.

Предположим, что в отсутствие облучения массоперенос реагентов происходит по механизму замещения. При наличии облучения необходимо учитывать потоки ТД (МА и вакансий). При этом плотность потока компонента α из объема на включение

$$j_{\alpha} = j_{c_{\alpha}} + j_{p_{\alpha}}^{\ominus},$$

где

$$j_{c_{\alpha}} = D_{\alpha} (\bar{c}_{\alpha} - \bar{c}_{\alpha}^s) / R \quad (1)$$

— плотность потока атомов замещения, \bar{c}_{α} — концентрация компонента α вдали от включения радиуса R , \bar{c}_{α}^s — ее значение на поверхности, D_{α} — коэффициент диффузии в матрице, $j_{p_{\alpha}}^{\ominus}$ — плотность потока МА компонента α в матрице (верхними индексами e, i будем обозначать величины, относящиеся к матрице и включению соответственно).

Рассмотрим случай, когда граница свободно пропускает ТД. Тогда $j_{p_{\alpha}}^{\ominus} = -j_{p_{\alpha}}^{\oplus}$. Поскольку ТД рождаются парами, в стационарном случае $j_{p_{\alpha}}^{\oplus} = j_{q_{\alpha}}^{\oplus}$, где $j_{q_{\alpha}}^{\oplus}$ — плотность потока вакансий сорта α , направленного из объема включения на границу. Таким образом,

$$j_{\alpha} = j_{c_{\alpha}} - j_{q_{\alpha}}^{\oplus}. \quad (2)$$

Для постоянства стехиометрического состава включения необходимо, чтобы потоки всех компонентов были одинаковы, т. е. $j_{\alpha} = j_{\beta} = j$ для любых α и β .

Предположим, что материал матрицы не входит в состав включения. В этом случае скорость роста включения определяется выражением

$$\dot{R} = j \sum_{\alpha=1}^n \omega_{\alpha} / \omega_0,$$

где ω_0 и ω_{α} — удельные объемы атомов матрицы и реагентов.

Рассмотрим процесс встраивания атомов реагентов в изломы ступеней на поверхности включения. Число атомов сорта α , встроившихся в единицу времени на единицу площади, можно записать в виде $N_{\alpha-1} \bar{q}_c v_{\alpha} \bar{c}_{\alpha}$, где \bar{q}_c — поверхностная концентрация вакансий матрицы, v_{α} — скорость присоединения атома сорта α , N_{α} — концентрация изломов ступеней, оканчивающихся атомом α . Поскольку мы считаем, что атомы реагентов встраиваются в строго определенной последовательности, то атом сорта α встраивается в излом ступени, содержащий атом сорта $\alpha - 1$. Число обратных переходов описывается выражением $N_{\alpha} (u_{\alpha} \bar{q}_c / 2 + s_{\alpha} \bar{q}_{\alpha})$. Здесь \bar{q}_{α} — поверхностная концентрация вакансий сорта α , u_{α} и s_{α} —

соответствующие скорости переходов. Поясним смысл этого выражения: атом сорта α может покинуть излом только в том случае, когда его место займет либо вакансия сорта α (при этом атом перемещается в объем включения), либо вакансия матрицы (атом растворяется в ней). Первый процесс описывает слабое $N_\alpha s_\alpha \bar{q}_\alpha$, второй — $N_\alpha u_\alpha \bar{q}_c / 2$. Атом матрицы заменяется на атом сорта α только в присутствии вакансии матрицы, поэтому в выражении $N_{\alpha-1} \bar{q}_c v_\alpha \bar{c}_\alpha$ присутствует в качестве множителя \bar{q}_c .

В стационарном режиме выполняется условие баланса атомов примеси на поверхности включения, которое можно записать в виде

$$N_{\alpha-1} \bar{q}_c v_\alpha \bar{c}_\alpha - N_\alpha (u_\alpha \bar{q}_c / 2 + s_\alpha \bar{q}_\alpha) = j. \quad (3)$$

Для переходов вакансий из включения в матрицу и обратно выполняются соотношения

$$j_{q_\alpha}^{(j)} + N_\alpha \bar{q}_c u_\alpha / 2 - N_\alpha \bar{q}_\alpha s_\alpha = 0, \quad (4)$$

$$\sum_{\alpha=1}^n j_{q_\alpha}^{(j)} + j_{q_c} = 0, \quad (5)$$

где j_{q_c} — плотность потока вакансий матрицы. Она определяется из решения соответствующей диффузионной задачи и зависит от \bar{q}_c и \bar{q}_α — среднего значения концентрации вакансий в объеме матрицы.

Используя (4), исключаем \bar{q}_α из (3)

$$\bar{q}_c (N_{\alpha-1} v_\alpha \bar{c}_\alpha - N_\alpha u_\alpha) = D_\alpha (c_\alpha - \bar{c}_\alpha) / R.$$

Находим \bar{c}_α из этого соотношения и подставляем в выражение (2) для j

$$j = (\bar{c}_\alpha - c_\alpha^{(R)}) [R / D_\alpha + 1 / (N_{\alpha-1} v_\alpha \bar{q}_c)]^{-1} - j_{q_\alpha}^{(j)}, \quad (6)$$

$$c_\alpha^{(R)} \equiv N_\alpha u_\alpha / (N_{\alpha-1} v_\alpha). \quad (7)$$

Используя (6) и (7), получаем систему уравнений для определения N_α

$$N_\alpha - \xi_\alpha N_{\alpha-1} + Q_\alpha = 0,$$

где

$$\xi_\alpha \equiv [1 - (j + j_{q_\alpha}^{(j)}) R / (D_\alpha \bar{c}_\alpha)] v_\alpha \bar{c}_\alpha / u_\alpha,$$

$$Q_\alpha \equiv (j + j_{q_\alpha}^{(j)}) / (u_\alpha \bar{q}_c). \quad (8)$$

Решение этой системы уравнений можно записать в виде

$$N_\alpha = [1 - \prod_{\beta=1}^n (1/\xi_\beta)]^{-1} [Q_{\alpha+1}/\xi_{\alpha+1} + Q_{\alpha+2}/(\xi_{\alpha+1}\xi_{\alpha+2}) + \dots + Q_n/(\xi_{\alpha+1}\xi_{\alpha+2}\dots\xi_n) + Q_1/(\xi_{\alpha+1}\dots\xi_n\xi_1) + \dots + Q_\alpha(\xi_{\alpha+1}\dots\xi_n\xi_1\dots\xi_\alpha)]. \quad (9)$$

Воспользовавшись малостью относительных пересыщенностей и учитывая (8), получаем

$$1 - \prod_{\beta=1}^n (1/\xi_{\beta}) = \Lambda - \sum_{\beta=1}^n (j + j_{q\beta}^{(j)}) R / (D_{\beta} \bar{c}_{\beta}),$$

где

$$\Lambda \equiv \left(\prod_{\beta=1}^n \bar{c}_{\beta} - K \right) / K,$$

$$K \equiv \prod_{\beta=1}^n c_{\beta}^{(K)} = \prod_{\beta=1}^n u_{\beta} / \nu_{\beta}. \quad (10)$$

Величина Λ играет роль относительной пересыщенности (в однокомпонентном случае совпадает с ней), соотношение (10) является законом действующих масс (K — константа реакции). Величина K зависит от радиуса включения, поскольку, как известно,

$$c_{\beta}^{(K)} = c_{\beta}^{(\infty)} \exp(2\sigma\omega_{\beta}/(RT)) \approx c_{\beta}^{(\infty)} (1 + 2\sigma\omega_{\beta}/(RT)).$$

Поэтому

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - 2\sigma\omega/(RT), \quad \omega \equiv \sum_{\beta=1}^n \omega_{\beta}. \quad (11)$$

Здесь величины $c_{\beta}^{(\infty)}$, K_{∞} и Λ_{∞} соответствуют $R = \infty$, σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Учитывая (11), а также соотношение $\sum_{\alpha=1}^n N_{\alpha} = N$ (N — полная концентрация изломов ступеней), из (9) получаем выражение для скорости роста включения

$$R = (\omega/\omega_0) \left[\sum_{\beta=1}^n R / (\bar{c}_{\beta} D_{\beta}^*) \right]^{-1} \left\{ \Lambda_{\infty} - 2\sigma\omega/(RT) - \sum_{\beta=1}^n j_{q\beta}^{(j)} R / (\bar{c}_{\beta} D_{\beta}^*) \right\}. \quad (12)$$

Здесь D_{α}^* — эффективный коэффициент диффузии, определяемый соотношением

$$R/D_{\alpha}^* = R/D_{\alpha} + \zeta_{\alpha}/(N\nu_{\alpha}\tilde{q}_c), \quad (13)$$

$$\zeta_{\alpha} \equiv \hat{P}^{\alpha-1} \left[1 + 1/\xi_n + 1/(\xi_n \xi_{n-1}) + \dots + 1/(\xi_n \xi_{n-1} \dots \xi_2) \right].$$

В силу предположения о малости пересыщенности здесь $\xi_{\alpha} = \nu_{\alpha} \bar{c}_{\alpha} / u_{\alpha}$, \hat{P} — оператор циклической перестановки индексов 1, 2, ..., n.

Легко показать, что при учете граничной кинетики перехода атомов реагентов из объема матрицы на поверхность включения и поверхностной диффузии выражение (13) принимает вид

$$R/D_{\alpha}^* = R/D_{\alpha} + a \ln(L/a)/(ND_{\alpha}^{(s)}) + \zeta_{\alpha}/(N\nu_{\alpha}\tilde{q}_c) + 1/\gamma_{\alpha}, \quad (14)$$

где $L/a = 1/\sqrt{N}$ — расстояние между изломами ступеней (местами роста), измеренное в межатомных расстояниях; $D_{\alpha}^{(s)}$ — коэффициент поверхностной диффузии; γ_{α} — кинетический коэффициент, характеризующий скорость перехода атома реагента из объема на поверхность.

Характер зависимости эффективных коэффициентов диффузии D_a^* от кинетических коэффициентов, описывающих промежуточные этапы процесса массопереноса, прослеживается на аналогии с законами Кирхгофа для электрических токов. Роль потенциалов играют значения концентраций от \bar{c}_a до $c_a^{(R)}$, роль сопротивлений — обратные значения коэффициентов перед соответствующими разностями концентраций. Соотношения (13) и (14) аналогичны закону сложения сопротивлений при последовательном соединении проводников (см., например, [10]). При этом основной вклад дает звено цепи, имеющее наибольшее «диффузионное сопротивление». При росте включения в пересыщенном твердом растворе обычно наиболее медленным процессом является объемная диффузия. Однако возможна ситуация, когда химическая реакция протекает медленно. Это происходит в случае, когда параметр $\eta_a = D_a / (NR\bar{q}_c v_a) \gg 1$. Оценка показывает, что

$$\eta_a \sim \frac{a}{NR} \exp(\Delta Q / T),$$

где $\Delta Q = Q_a - Q$, Q_a — удельная теплота химической реакции присоединения атома сорта a , Q — энергия активации диффузии вакансий в матрице. При температурах $T \ll |\Delta Q|$ возможен как диффузионно-лимитированный ($\Delta Q < 0$, $\eta_a \ll 1$), так и реакционно-лимитированный ($\Delta Q > 0$, $\eta_a \gg 1$) случай. При $T \sim Q$ на поверхности включения образуется много мест роста (N порядка единицы).

Учитывая, что $\exp(\Delta Q / T) \sim 1$, приходим к оценке $\eta_a \sim \frac{a}{R} \ll 1$.

Электрическая аналогия становится неправомерной в том случае, когда на каком-либо этапе массопереноса имеет место взаимодействие потоков различных диффузантов, т. е. когда плотность потока одного из них является суперпозицией градиентов различных концентраций. Именно таким случаем является диффузия атомов реагентов под облучением, поскольку при этом могут быть существенными градиенты ТД. Действительно, выражение для плотности потока имеет вид

$$j_{c_a} = D_{q_c} q_c^2 \nabla \left(\frac{c_a}{q_c} \right).$$

И только в случае, когда градиент концентрации вакансий не играет роли (что и будет показано далее), можно пользоваться формулой (1) для j_{c_a} .

2. Анализ результатов. Предельный размер включения

Исследуем теперь поведение скорости роста \dot{R} как функции размера включения R . В отсутствие облучения всегда имеется значение $R = R^{(-)}$, при котором $R = 0$ (в однокомпонентном случае — это критический размер). При $R < R^{(-)}$ скорость $R < 0$, при $R > R^{(-)}$ $R > 0$. Очевидно, что в этом случае

$$R^{(-)} = 2\sigma\omega / (\Lambda_\infty T).$$

Допустим, что интенсивность облучения невелика и размер включения

$$R \ll L_\alpha^{(j)}, \quad (15)$$

где

$$L_\alpha^{(j)} = [D_{q_a}^{(j)} D_{p_a}^{(j)} / (w_\alpha J_\alpha^{(j)})]^{1/4}$$

— длина объемной рекомбинации ТД внутри включения. Здесь $D_{q_a}^{(i)}$, $D_{p_a}^{(i)}$ — коэффициенты диффузии вакансий и МА сорта α , $J_\alpha^{(i)}$ — интенсивность производства ТД, w_α — коэффициент рекомбинации ТД сорта α в объеме включения. Допустим также, что во включении отсутствует развитая система линейных стоков. Решение соответствующей диффузионной задачи приводит к следующему выражению для j_{q_a} :

$$j_{q_a} = J_\alpha^{(i)} R/3.$$

Подставляя его в (12), получаем

$$\dot{R} = (w/\omega_0) \left[\sum_{\beta=1}^n R/(\bar{c}_\beta D_\beta^*) \right]^{-1} (\Lambda_\infty - f(R)),$$

где

$$f(R) = 2\sigma\omega/(RT) + (R^2/3) \sum_{\beta=1}^n J_\beta^{(i)}/(\bar{c}_\beta D_\beta^*).$$

Первое слагаемое правой части убывает с R , а второе возрастает. Функция $f(R)$ имеет только один минимум, так как $f''(R) > 0$ при всех значениях R . Следовательно, уравнение $\dot{R}(R) = 0$ не имеет корней, если $\Lambda_\infty < \frac{\min}{R} f(R)$, и

имеет два корня, если $\Lambda_\infty < \frac{\min}{R} f(R)$. Меньший из них $R^{(-)}$ играет роль критического радиуса, больший $R^{(+)}$ — предельного размера включения: при $R^{(-)} < R < R^{(+)}$ оно растет ($\dot{R} > 0$), а при $R^{(+)} < R$ растворяется ($\dot{R} < 0$). Корень $R^{(+)}$ устойчив: со временем все включения стремятся довести свои радиусы до значения $R^{(+)}$, а функция распределения по размерам стремится к δ -образной.

Оценим значение предельного радиуса. Учитывая только объемную диффузию (так как обычно этот этап массопереноса самый медленный) и пренебрегая членом, пропорциональным поверхностному натяжению, получаем

$$(R^{(+)})^2 = 3\Lambda_\infty \left[\sum_{\beta=1}^n J_\beta^{(i)}/(\bar{c}_\beta D_\beta) \right]^{-1}. \quad (16)$$

Поскольку, как мы предполагаем, диффузия реагентов в матрице идет по механизму замещения, $D_\beta \approx D_{q_c} \bar{q}_c$, где D_{q_c} — коэффициент диффузии вакансий в матрице. Предположим также, что интенсивность облучения не очень велика и можно пренебречь объемной рекомбинацией ТД. Средняя концентрация вакансий \bar{q}_c в матрице определяется при этом распределением линейных стоков типа пор и дислокаций. Если M — интенсивность таких стоков, то приведенное выше предположение выполняется при условии $\lambda L^{(e)} \gg 1$, где $\lambda = \sqrt{M}$, $L^{(e)}$ — длина объемной рекомбинации в матрице. Значение \bar{q}_c определяется выражением

$$\bar{q}_c = \frac{I}{M} + q_T.$$

Здесь q_T — термически равновесное значение концентрации вакансий в матрице, $I = J^{(e)}/D_{q_c}$, $J^{(e)}$ — интенсивность образования ТД в матрице под влиянием облучения. Решая диффузионную задачу для вакансий матрицы, получаем

$$j_{q_c} = D_{q_c} (1 + \lambda R) (\bar{q}_c - \tilde{q}_c) / R. \quad (17)$$

С помощью (5) и (17), находим $\tilde{q}_c = G\bar{q}_c$, где

$$G = 1 + (\lambda R)^2 / (3(1 + \lambda R)) \sum_{\beta=1}^n J_{\beta}^{(j)} / (J^{(e)} + MD_{q_c} q_T). \quad (18)$$

Подставляя в (16) вместо $D_{\beta} D_{q_c} \tilde{q}_c$ и пользуясь (18), получаем

$$(\lambda R^{(+)})^2 = 3\Lambda_{\infty} G (R^{(+)}) (I + Mq_T) \left[\sum_{\beta=1}^n J_{\beta}^{(j)} / \bar{c}_{\beta} \right]^{-1},$$

откуда видно, что $\lambda R^{(+)} \ll 1$ и $\tilde{q}_c \approx \bar{q}_c$. Сравнивая полученное неравенство с (15) и считая, что $L^{(j)} \sim L^{(i)}$, убеждаемся в том, что рекомбинация ТД внутри включения действительно несущественна.

Поскольку $j_{c_{\alpha}} \sim \tilde{q}_c \nabla c_{\alpha} - c_{\alpha} \nabla \tilde{q}_c$, второе слагаемое пренебрежимо мало при выполнении условия

$$\bar{q}_c (c_{\alpha} - c_{\alpha}^{(R)}) \gg \bar{c}_{\alpha} (G - 1) \bar{q}_c$$

или

$$(\bar{c}_{\alpha} - c_{\alpha}^{(R)}) / c_{\alpha}^{(R)} \gg G - 1 \approx (\lambda R^{(+)})^2 \sim \Lambda_{\infty} \bar{c}_{\alpha} / n.$$

Суммируя по α , получаем $\bar{c}_{\alpha} \ll 1$, что выполнено по предположению. Таким образом, для плотности потока $j_{c_{\alpha}}$ можно пользоваться выражением (2).

Строго говоря, это выражение справедливо только в отсутствие облучения. Оно вытекает из условия отсутствия источников атомов примеси замещения в объеме матрицы: $\text{div } j_{c_{\alpha}} = 0$. Облучение же порождает МА примеси, выбивая их из узлов решетки; кроме того, эти МА могут превращаться в атомы замещения на линейных стоках. Таким образом, сохраняется лишь полное количество атомов примеси

$$\text{div} (j_{c_{\alpha}} + j_{p_{\alpha}}^{(e)}) = 0. \quad (19)$$

В силу сказанного выше

$$\text{div } j_{p_{\alpha}}^{(e)} = D_{p_{\alpha}}^{(e)} M p_{\alpha} - D_{q_c} I_{\alpha} c_{\alpha}. \quad (20)$$

Первое слагаемое правой части описывает превращение МА примеси в атомы замещения на линейных стоках, второе — их рождение облучением в матрице. Из уравнения (19) и условия стехиометрии следует

$$j_{c_{\alpha}} + j_{p_{\alpha}}^{(e)} = jR^2 / r^2. \quad (21)$$

Исключая из системы (20), (21) концентрацию c_{α} , получаем уравнение для p_{α} , решая которое, находим

$$j_{p_{\alpha}}^{(e)} = -\lambda_{\alpha}^* R b j + D_{p_{\alpha}}^{(e)} (1 + \lambda_{\alpha}^* R) (\bar{p}_{\alpha} - \tilde{p}_{\alpha}) / R,$$

где $\bar{p}_{\alpha} = \bar{g}_{c_{\alpha}} I_{\alpha} / M$ — средняя концентрация p_{α} в матрице,

$$b_{\alpha} \equiv 1 - M / \lambda_{\alpha}^{*2}, \quad \lambda_{\alpha}^{*2} \equiv M (2 + q_T M / I_{\alpha}) (1 + q_T M / I_{\alpha})^{-1}.$$

Определяем \bar{p}_α , используя соотношение $f_{p_\alpha}^{\downarrow} + f_{p_\alpha}^{\uparrow} = 0$

$$D_{p_\alpha}^{(\uparrow)}(\tilde{p}_\alpha - \bar{p}_\alpha) = R(f_{p_\alpha}^{\downarrow} - b\lambda_\alpha^*R)/(1 + \lambda_\alpha^*R). \quad (22)$$

Интегрируя (21) по r' от r до ∞ и полагая $r = R$, находим

$$D_\alpha(\bar{c}_\alpha - \tilde{c}_\alpha) + D_{p_\alpha}^{(\uparrow)}(\bar{p}_\alpha - \tilde{p}_\alpha) = Rj.$$

Подставляя (22), переписываем это соотношение в виде

$$A_\alpha j = D_\alpha(\bar{c}_\alpha - \tilde{c}_\alpha)/R - f_{q_\alpha}^{\downarrow}/(1 + \lambda_\alpha^*R),$$

где

$$A_\alpha \equiv [1 + \lambda_\alpha^*R(1 - b)]/(1 + \lambda_\alpha^*R).$$

Поскольку $\lambda^* \approx \lambda$ и $\lambda R \ll 1$, это соотношение в нулевом по λR приближении совпадает с (3). Для R получается формула (12). В первом приближении в этой формуле множитель

$$\left[\sum_{\beta=1}^n R/(\bar{c}_\beta D_\beta^*) \right]^{-1}$$

нужно заменить на

$$\left[\sum_{\beta=1}^n (RA_\beta/D_\beta + \zeta_\beta/(\bar{q}_c v_\alpha N))/\bar{c}_\beta \right]^{-1},$$

а $f_{q_\beta}^{\downarrow}$ на $f_{q_\beta}^{\downarrow}/(1 + \lambda_\beta^*R)$.

Предыдущие выводы основаны на предположении о полной прозрачности границы включения для ТД. В том случае, когда решетки матрицы и включения имеют некоторую степень несоответствия, граница может быть когерентной лишь у включений малых размеров. По мере их роста когерентность нарушается, появляется решетка несовпадающих узлов, которые захватывают МА и вакансии. Поскольку те и другие не могут накапливаться на границе без нарушения сплошности и неограниченного роста механических напряжений (что невыгодно термодинамически), число захватываемых в единицу времени МА и вакансий должно быть одинаковым, т. е. на границе появляется сеть стоков «переменной валентности», которые поочередно поглощают ТД обоих сортов. Если таких стоков становится достаточно много (некогерентная граница), выход ТД из включения прекращается и радиационное растворение исчезает; остается лишь диффузионный рост, аналогичный росту в отсутствие облучения. Единственным следствием наличия облучения является рост коэффициента диффузии за счет увеличения концентрации вакансий. Аналитически эта ситуация прослежена на примере роста однокомпонентных включений [9, 12].

Если лишь часть границы включения когерентна, то радиационное растворение происходит только на ней, в то время как на остальной части поверхности рост происходит так же, как и в отсутствие облучения. Таким образом, степень когерентности существенным образом влияет на морфологическую устойчивость растущих включений под облучением. Если в силу каких-либо причин когерентность на части границы теряется, это сразу проявляется в изменении формы включения.

Радиационное растворение многокомпонентного включения происходит по тем же причинам, что и однокомпонентного — за счет выхода из объема включения в матрицу радиационно-индуцированных ТД. Так же как и в однокомпонентном случае, при когерентной границе появляется предельный размер включения, при котором его рост компенсируется растворением. Характерным отличием поведения многокомпонентного включения под облучением является смещение фазового равновесия при различной повреждаемости подрешеток составляющих его компонентов. Проследим это на примере двухкомпонентного включения. С помощью (7) и (9) получаем

$$c_1^{(R)} = c_1^{(R)}|_{J=0} (j + f_{q_2}^{(j)}) / (j + f_{q_1}^{(j)}),$$

$$c_2^{(R)} = c_2^{(R)}|_{J=0} (j + f_{q_1}^{(j)}) / (j + f_{q_2}^{(j)}).$$

Если, например, $f_{q_1}^{(j)} > f_{q_2}^{(j)}$, то

$$c_1^{(R)} < c_1^{(R)}|_{J=0}, \quad c_2^{(R)} > c_2^{(R)}|_{J=0},$$

т. е. равновесная концентрация компонента, более повреждаемого облучением, уменьшается, а менее повреждаемого — увеличивается. Таким образом, поток атомов замещения первого компонента стремится компенсировать его убыль во включении, в то время как поток атомов замещения второго, более стойкого, компонента уменьшается. Видим, что фазовое «равновесие» смещается таким образом, чтобы противодействовать радиационному растворению включения.

Мы рассматривали рост включения стехиометрического состава A_1, \dots, A_n . Заметим, что любое соединение типа $A_1^{\nu_1} \dots A_n^{\nu_n}$ можно представить в виде A_1, \dots, A_n ($\nu_1 + \dots + \nu_n = n$), где некоторые символы A_α могут повторяться. Коэффициенты диффузии соответствующих компонентов, разумеется, нужно считать равными, однако кинетические характеристики ν_α, u_α у них, вообще говоря, различны, поскольку они характеризуют атомы, занимающие различные положения в элементарной ячейке. Поэтому соединения одинакового стехиометрического состава, но разной изомерии в реакционно-лимитированном случае могут расти с разными скоростями.

В работе [6] приведены результаты исследований влияния электронного облучения энергии 1 МэВ на растворимость цинка в сплаве с различным содержанием цинка (от 0.2 до 4.4 ат. %). Выделения цинка, выпадающие из такого раствора, имеют когерентную границу. Показано, что при интенсивности облучения $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ растворимость цинка очень слабо зависит от температуры вплоть до 200 °С, а при превышении этой температуры резко возрастает, увеличиваясь на порядок при изменении температуры на несколько градусов. При большей интенсивности облучения ($2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) резкое увеличение растворимости наступает при более высоких (свыше 235 °С) температурах.

Приведенные выше результаты (резкий излом кривой зависимости растворимости цинка от температуры и рост температуры T^* , соответствующей точке излома, с увеличением интенсивности облучения) можно интерпретировать следующим образом.

Известно, что в облучаемом материале концентрация точечных дефектов определяется различными механизмами в зависимости от температуры [13]. При низких температурах основной вклад дает объемная рекомбинация ТД, поэтому

$$\bar{q}_c \approx \left(\frac{JD_{pc}}{\alpha D_{qc}} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

Отметим, что в этом случае ТД рекомбинируют в объеме включения, поэтому их выход в матрицу затруднен и, следовательно, радиационное растворение невозможно. Как было показано выше, такое растворение имеет место в том случае, когда основную роль играют линейные стоки ТД, т. е. при средних температурах, соответствующих максимуму распухания. При этом

$$\bar{q}_c \approx \frac{J^{(e)}}{MD_{q_c}}. \quad (24)$$

Наличие радиационного растворения включений приводит к резкому увеличению растворимости примеси, так как размеры включений ограничены предельным $R^{(+)}$, и увеличение концентрации раствора не приводит к росту объемной доли выпадающей фазы.

Таким образом, излом кривой зависимости растворимости от температуры соответствует переходу от низких к средним температурам. Сравнивая (23) и (24), определяем

$$T^* \approx (Q_{q_c} + Q_{p_c}) \left[\ln (M^2 D_{p_c}^{(0)} D_{q_c}^{(e)} / \alpha J^{(e)}) \right]^{-1},$$

где Q_{q_c} , Q_{p_c} — энергии активации диффузии вакансий и МА, $D_{q_c}^{(0)}$, $D_{p_c}^{(0)}$ — соответствующие преэкспоненциальные множители. Видим, что T^* увеличивается с интенсивностью облучения, что соответствует результатам эксперимента [6].

Работа финансируется из Государственного фонда фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] Nelson R. A., Hudson J. A., Mazy D. J. // J. Nucl. Mater. 1972. V. 44. P. 318.
- [2] Brailsford A. D. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 221.
- [3] Wilkes P. // J. Nucl. Mater. 1979. V. 83. P. 166.
- [4] Бакай А. С., Кирюхин Н. М. // ВАНТ (ФРПМ). 1983. В. 5(28). С. 33.
- [5] Cauvin R., Martin G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 3322.
- [6] Cauvin R., Martin G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 3333.
- [7] Russel K. C. // Progr. Mat. Science. 1984. V. 28. P. 229.
- [8] Фрост Г. Дж., Рассел К. К. // Фазовые превращения при облучении / Под ред. Ф. В. Нолфи. Челябинск, 1989. С. 65—94.
- [9] Абызов А. С., Слезов В. В., Танатаров Л. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 834.
- [10] Фольмер М. // Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 200 с.
- [11] Gleiter H. // Acta Met. 1969. V. 17. P. 853.
- [12] Слезов В. В., Танатаров Л. В. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 4. С. 67.
- [13] Brailsford A. D., Bullough R. // J. Nucl. Mater. 1972. V. 44. P. 121.

Харьковский физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
28 декабря 1992 г.