

01; 05

© 1990 г.

МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ПУЗЫРЬКАХ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Д. Б. Кузьминов, В. Н. Черников, М. Ю. Герчиков,
А. М. Панеш, А. П. Симонов

Введение

В 1984 г. в [1, 2] было обнаружено, что атомы инертных газов (Ar и Xe), введенные в Al путем ионной бомбардировки при комнатной температуре, аккумулируются там в пузырьках в кристаллическом состоянии. Энергии ионов составляли 80 и 100 кэВ соответственно. Позже образование пузырьков, содержащих тяжелые инертные газы (ТИГ) в кристаллическом состоянии (Ar^{*}, Kr^{*}, Xe^{*}), регистрировалось различными группами исследователей и в других металлах (Me), причем не только после высокоэнергетического ионного облучения при 300 К [3-6], но также в результате облучения ионами с энергией менее 1 кэВ при повышенных температурах [7] (система Ar/Ni).

Несмотря на то что проделано большое число экспериментальных работ по изучению параметров пузырьков, содержащих ТИГ в кристаллическом состоянии (ТИГ^{*}), а также условий его плавления и кристаллизации, до сих пор отсутствуют адекватные модели соответствующих процессов. В предлагаемой работе изложена новая концепция, касающаяся условий протекания процесса плавления в сверххлужатых газовых пузырьках, а также предложен механизм, приводящий к переходу ТИГ^{*} во флюидное состояние и являющийся, на наш взгляд, в большинстве случаев доминирующим. С его помощью объяснен ряд экспериментальных фактов, наблюдавшихся при плавлении и кристаллизации Ar, Kr и Xe в пузырьках Al, Ni, Mo.

1. Экспериментальная часть

Облучение тонких монокристаллических фольг Ni с плоскостью поверхности типа {112} проводилось при 300 К ионами Ar⁺ с энергией 30 кэВ дозой $2 \cdot 10^{20}$ ион·м⁻², после чего они электролитически утоньшались со стороны, обратной облучавшейся. Полученные таким образом препараты анализировались в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) EM-400T «PHILIPS» при ускоряющем напряжении 120 кВ и температуре, близкой к комнатной. Одна серия образцов исследовалась сразу после облучения; образцы второй серии после облучения нагревались в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума до температуры 820 К со скоростью 10 К·с⁻¹, затем охлаждались и только после этого утоньшались и анализировались в ПЭМ.

Изучение препаратов в ПЭМ в фазовом контрасте показало, что в приповерхностных слоях облученных образцов Ni содержатся мелкие полости со средним диаметром $\bar{d}=3.0$ нм (рис. 1, а) и высокой объемной плотностью. Из анализа картин микродифракции (рис. 1, б) и темнопольных изображений, как и в [7], был сделан вывод о том, что аргон в этих полостях в матрице кристаллизуется в ГЦК решетку со средним параметром решетки $\bar{a}_{Ar}=0.470 \pm 0.003$ нм; этому соответствует плотность атомов Ar^{*} $\rho_{Ar}=(3.9 \pm 0.2) \cdot 10^{28}$ ат. · м⁻³. Согласно экстре-

поляционному уравнению состояний (ЭУС) Рончи [8], давление аргона в пузырьках с такой атомной плотностью составляет ≈ 6 ГПа. Вместе с тем лапласово давление для поры диаметром $d=3.0$ нм в Ni не превышает 2.7 ГПа. Соответ-

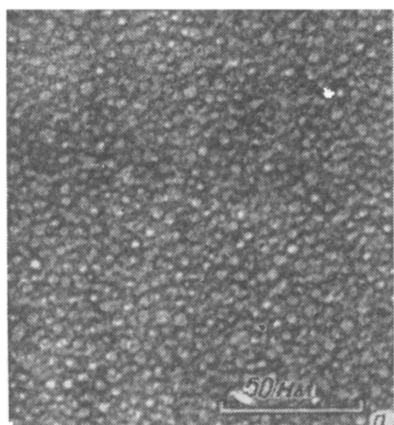
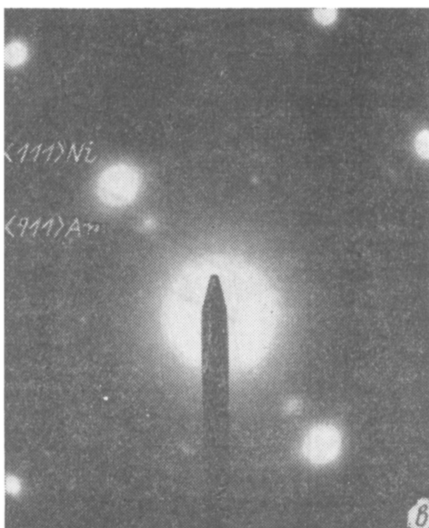


Рис. 1. Результаты анализа в ПЭМ приповерхностного слоя Ni, облученного ионами Ar^+ ($E=30$ кэВ, $D=2 \cdot 10^{20}$ ион \cdot м $^{-2}$, $T=300$ К).

a — светлоспольное изображение в фазовом контрасте до нагрева, нефокусировка ($\Delta f = -0.8$ мкм); b — картина микродифракции до нагрева, ориентационное соотношение $\{111\} Ni \parallel \{111\} Ar$; c — то же, что и на рис. 1, b , но после нагрева.



ственно выявленные нами в первой серии фольг пузырьки являются сверхравновесными.

Анализ микроэлектронограмм, относящихся ко второй серии образцов (рис.1, c), показал, что результатом их однократного нагрева до $T=820$ К

Таблица 1

Свойства кристаллических ТИГ Ar, Kr, Xe и диаметры пузырьков в Al, Ni, Mo. Экспериментальные данные

Система ТИГ/Ме	Диаметр пузырька d , нм	Свойства кристаллического ТИГ			Ссылки
		параметр решетки \bar{a} , нм	плотность упаковки, м $^{-3}$	температура плавления, К	
Ar/Ni	3.0	0.470 ± 0.003	$3.9 \cdot 10^{28}$	—	Настоящая работа [5] [3] [6] [4] [5]
Ar/Al	2.7 ± 0.5	0.516 ± 0.005	$3.2 \cdot 10^{28}$	730 ± 20	
Kr/Ni	3.0	0.5	$3.2 \cdot 10^{28}$	850 ± 25	
Kr/Al	3.2	0.534 ± 0.003	$2.63 \cdot 10^{28}$	620	
Kr/Mo	4.5*	0.51	$3.2 \cdot 10^{28}$	920	
Xe/Al	3.6 ± 0.5	0.604 ± 0.004	$1.9 \cdot 10^{28}$	670	

* Величина вычислена из микроэлектронограммы, данной в [4].

двильось возрастание величины параметра решетки Ar^* до среднего значения $a_{\text{Ar}}^* = 0.495 \pm 0.005$ нм, что соответствует плотности $\rho_{\text{Ar}} = (3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{28}$ ат $\cdot \text{м}^{-3}$. Внутреннее давление в этих пузырьках по ЭУС Рончи составило $p_{\text{Ar}}^* \approx 2.4$ ГПа. С учетом данных Эванса и Мазе о фазовом переходе Kr^* во флюидное состояние в системе Kr/Ni при $T = 825 - 875$ К можно предположить, что температура нагрева второй группы образцов (820 К) была достаточна также и для плавления Ar^* в наблюдавшихся нами пузырьках. Тогда увеличение параметра решетки и соответствующее падение гидростатического давления Ar^* можно связать с прохождением процессов плавления аргона в пузырьках (в ходе нагрева до 820 К) и повторной его кристаллизации при последующем охлаждении. Эти результаты, а также ряд известных из литературы экспериментальных данных по другим системам ТИГ^{*}/Ме сведены в табл. 1.

2. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены рассчитанные нами зависимости давление—температура $p(T)$ для Ar^* , Kr^* , Xe^* , отражающие изменение среднего давления ТИГ в пузырьках при повышении температуры металлической матрицы Al , Ni , Mo .

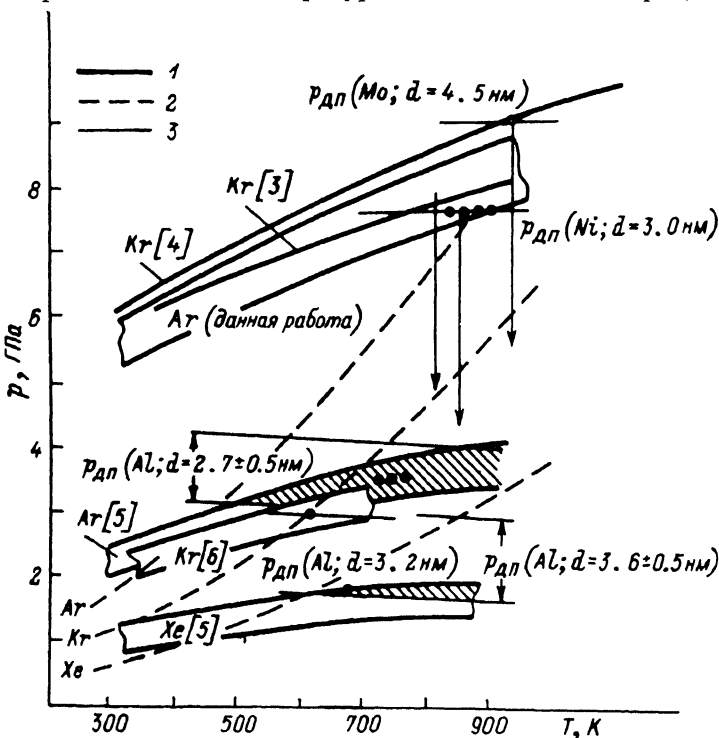


Рис. 2. Сводный график расчетных зависимостей в координатах $p-T$.

1 — уравнения состояний различных ТИГ по Рончи [8], исходя из данных табл. 1; 2 — кривые плавления $p = p(T)/m$ для Ar , Kr , Xe по Саймону [9]; 3 — кривые критического давления для эжекции дислокационных петель $p_{\text{ДП}} = p_{\text{ДП}}(T)$ по Гринвуду [11], исходя из данных табл. 1. Абсциссы точек, отмеченных кружками, отвечают экспериментально зафиксированным значениям температур плавления ТИГ.

Расчет этих зависимостей выполнялся по упоминавшемуся ЭУС Рончи, исходя из данных цитированных в табл. 1 работ, т. е. в качестве отправных брались значения $\bar{a}_{\text{ТИГ}}$, зафиксированные при 300 К. При этом учитывалось термическое расширение металла, в силу чего кривые $p(T)$ являются «квазиизохорами». Точность расчета последних зависит от погрешности определения $\bar{a}_{\text{ТИГ}}$. Для работ, где ошибка не указана, зависимости $p(T)$ обозначены сплошными линиями; для других, где точность определения $\bar{a}_{\text{ТИГ}}$ сообщается, эти зависимости представлены полосами, ограниченными непрерывными «коридорными» линиями. Абсциссы точек, обозначенных на рис. 2 кружками, соответствуют интерва-

лам и значениям температур плавления ТИГ T_m , зафиксированным экспериментально.

Кривые плавления ТИГ в координатах $p-T$ хорошо описываются уравнением Саймона [9]

$$p = A(T - T_0)^c + B, \quad (1)$$

где A, B, c, T_0 — эмпирические константы, значения которых для Ag, Kг и Хе приведены в табл. 2.

На рис. 2 кривые плавления ТИГ $p(T)/m$ обозначены штриховыми линиями. Казалось бы, что температура плавления данного ТИГ в пузырьке может быть определена как абсцисса точки пересечения рассчитанной ранее зависимости $p(T)$ с кривой плавления Саймона (1). Но, как легко убедиться, в большинстве рассматриваемых случаев температуры плавления, определенные таким образом, существенно отличаются от экспериментально регистрируемых значений T_m , причем отклонения наблюдаются как в большую, так и в меньшую сторону. Ниже предлагаются общая концепция, позволяющая понять физические причины этих расхождений, и модель, в рамках которой можно с хорошей точностью предсказать температуры фазовых переходов.

Т а б л и ц а 2
К о э ф ф и ц и е н т ы A, B, c и T_0 в уравнении Саймона [9]

Инертный газ	A	$B, \text{МПа}$	c	$T_0, \text{К}$
Ag	0.499	148.4	1.43	30.18
Kг	0.336	177.8	1.44	38.10
Хе	0.571	129.6	1.30	95.45

Фазовый переход ТИГ* во флюидное состояние возможен лишь в условиях увеличения объема, который он занимает. Согласно уравнению Клайперона—Клаузиуса, это увеличение составляет

$$\Delta V_{\text{фп}} = \frac{H_m}{T_m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_m^{-1}, \quad (2)$$

где H_m — теплота плавления, причем отношение H_m/T_m , как и для всех простых веществ, составляет 10.5 ± 2.1 Дж/моль·К [10], а $(dp/dT)_m$ — наклон кривой плавления в точке $T = T_m$.

С другой стороны, по достижении газом, содержащимся в замкнутой полости, параметров плавления (p_m, T_m) ТИГ* начнет перегреваться, а фазовый переход будет задерживаться. Вероятно, именно это наблюдалось в работе [11]. Уместно заметить, что значения $\Delta V_{\text{фп}}$ для пузырьков ТИГ, оцененные с помощью (2), значительно превосходят термическое увеличение объема пузырьков, которое могло бы иметь место при перегреве, на сотни градусов.

Увеличение объема газосодержащей полости в ходе нагрева в общем случае возможно двумя путями: 1) в результате захвата термических вакансий или 2) путем эжекции дислокационных петель (ДП) междоузельного типа, что реализуется в условиях «вакансионного дефицита». Условия вакансионного дефицита возникают либо в случае недостаточной подвижности самих вакансий, либо в результате медленного продвижения вакансионных фронтов в зону имплантации ТИГ от вакансионных источников по аналогии с тем, как это происходит при отжиге в системе He/Ni, изучавшейся в [12, 13]. Авторы [13] считают, что в матрице в зоне торможения ионов инертного газа действительная концентрация вакансий c_v может оказаться в результате нагрева и формирования газовой пористости ниже равновесного для данной температуры значения c_v^0 , причем это различие может некоторое время сохраняться даже при высоких температурах отжига (выше 1100 К для Ni [13]) и способствовать таким образом сохранению сверхравновесного давления в первичных пузырьках. Какой из двух механизмов увеличения объема пузырьков, способных привести к плавлению ТИГ*, работает

при нагреве, зависит и от материала матрицы, и от начального давления ТИГ* в пузырьках (определяется условиями облучения), и от скорости нагрева.

Наблюдавшееся в [3] плавление Кг* в пузырьках Ni матрицы в принципе могло бы реализоваться, как предполагают авторы, за счет аккумуляции термических вакансий. Однако в свете сказанного выше условие высокой подвижности вакансий может рассматриваться лишь как необходимое для реализации 1-го механизма. С другой стороны, плавление ТИГ в пузырьках наблюдалось и при температурах, при которых реализация 1-го механизма невозможна, например, в системах Кг/Мо, Ni (табл. 1). В этих случаях эжекция пузырьками дислокационных петель в результате роста давления при нагреве является монопольным механизмом увеличения объема пузырьков, что подтверждается приводимыми ниже количественными оценками.

Согласно [14], процесс эмиссии междоузельных дислокационных петель происходит по достижении давления

$$p_{\text{ДП}} = 2\gamma/R + (\mu b/2\pi(1-\nu)) R_{\text{ДП}} \ln \frac{R_{\text{ДП}}}{r_0}, \quad (3)$$

где R — радиус пузырька, $R_{\text{ДП}}$ — радиус ДП ($R_{\text{ДП}} \approx R$), μ — модуль сдвига, b — модуль вектора Бюргера, r_0 — радиус ядра дислокации ($r_0 \approx b$), γ — поверхностное натяжение металла, ν — коэффициент Пуассона.

В результате эмиссии ДП объем пузырька увеличивается на величину $\Delta V_{\text{ДП}} = \pi R^2 b$, внутреннее давление и плотность атомов аргона в пузырьке падают, и это может привести к плавлению ТИГ. Действительно, для всех систем ТИГ/Ме, указанных в табл. 1, выполняется условие $V_{\text{ДП}} = (3-4)\Delta V_{\text{фп}}$ (в расчете на один пузырек). Таким образом, возможной температурой плавления ТИГ является та, при которой в пузырьке достигается критическое давление $p_{\text{ДП}}$. Для систем, параметры которых указаны в табл. 1, T_m можно определить как абсциссу точек пересечения зависимостей $p(T)$, рассчитанных с помощью ЭУС Рончи, с соответствующими функциями $p_{\text{ДП}} = p_{\text{ДП}}(T)$, рассчитанными с помощью (3) с учетом термического расширения металла. На рис. 2 они показаны сплошными тонкими линиями или полосами, ограниченными тонкими линиями, в зависимости от точности, с которой известны исходные диаметры пузырьков (табл. 1). Значения констант металлов γ , μ , b и ν были взяты из [15].

Оказалось, что все экспериментальные значения температур плавления (табл. 1) попадают в температурные интервалы, определенные по предложенному нами механизму (рис. 2). Согласно той же модели, расчетное уменьшение давления в пузырьках за счет эмиссии ДП (в отсутствие перегрева) достаточно для перевода ТИГ во флюидное состояние. Действительно, каждая из вертикальных стрелок на рис. 2, длина которой отвечает разности давлений ТИГ в пузырьке до и после эмиссии ДП (для систем Аг, Кг/Ni и Кг/Мо) и которая оканчивается на результирующем давлении, пересекает соответствующие кривые плавления Аг и Кг. Имеющиеся несоответствия расчетных и экспериментально зарегистрированных величин T_m , не превышающие 50 К, можно объяснить погрешностями определения исходных параметров. Видно, что уже небольшая ошибка в определении среднего диаметра пузырька (± 0.5 нм) или параметра решетки ТИГ* ($\pm 0.003-0.005$ нм) приводит к существенным погрешностям определения T_m . Кроме того, для Al априори нельзя исключить возможности увеличения объема пузырьков за счет термических вакансий, т. е. по первому механизму плавления.

С позиций данной модели можно предложить иную трактовку экспериментальных результатов работы [3]. В этой работе отмечалось, что, во-первых, температуры плавления Кг и его последующей кристаллизации (в работе она не указана) не совпадают; во-вторых, в результате нагрева и охлаждения облученного Ni происходит уменьшение плотности атомов Кг* в пузырьках от $\approx 3.2 \cdot 10^{28}$ до $\approx 2.7 \cdot 10^{28}$ ат. $\cdot \text{м}^{-3}$. По нашей модели при плавлении Кг* в [3] ($T_m = 825-875$ К) давление в пузырьках падает до ≈ 4 ГПа (рис. 2). По мере последующего охлаждения среднее давление флюидного газа в пузырьках будет уменьшаться в соответствии с траекторией в координатах $p-T$, определяемой ЭУС Рончи до пересечения с кривой плавления в точке, абсцисса которой отве-

чает температуре вторичной кристаллизации $T_c = 730$ К. Указанная температура действительно ниже экспериментально определенной в [3] температуры плавления T_m Кг^{*}. Уменьшение давления криптона происходит за счет увеличения объема пузырька на величину $\Delta V_{\text{ДП}} \approx 1.8 \text{ нм}^3$ и соответствующего уменьшения атомной плотности газа в ≈ 1.13 раз. При этом она становится равной $\approx 2.8 \cdot 10^{28}$ ат·м⁻³, что сравнимо с экспериментально определенным в [3] значением.

Аналогичные рассуждения, примененные к анализу поведения системы Ag/Ni, приводят к заключению о том, что после вторичной кристаллизации в результате охлаждения до 300 К атомная плотность Ag в пузырьках в Ni должна составлять $\approx 3.5 \cdot 10^{28}$ ат·м⁻³. Это значение также весьма близко к величине плотности, полученной из опыта, а именно $(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{28}$ ат·м⁻³ (см. раздел 1).

Заключение

В настоящей работе предложена простая количественная модель, согласно которой в условиях вакансионного дефицита плавление кристаллического тяжелого инертного газа в сверхравновесном пузырьке происходит с ростом температуры в результате скачкообразного увеличения его объема путем эмиссии дислокационной петли. Знание среднего радиуса пузырьков в данном металле и постоянной решетки закристаллизованного в них газа позволяет с высокой точностью определить температуру плавления ТИГ* в пузырьках, результирующее давление газа, а также судить о возможности вторичной кристаллизации, ее температуре и атомной плотности перекристаллизованного газа.

Список литературы

- [1] *Templier C., Jaouen C., Riviere J.-P. et al. // C. R. Acad. Sci. Paris, 1984. Vol. 299. P. 613—615.*
- [2] *Vom Felde A., Fink J., Muller-Heinzerling Th. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 53. P. 922—925.*
- [3] *Evans J. H., Mazey D. J. // J. Phys. F. 1985. Vol. 15. P. 21—26.*
- [4] *Evans J. H., Mazey D. J. // Scripta Metallurgica. 1985. Vol. 19. P. 621—623.*
- [5] *Donnelly S. E., Rossouw C. J. // Nucl. Inst. & Meth. 1986. Vol. B13. P. 485—489.*
- [6] *Hashimoto I., Yorikawa H., Mitsuya H. et al. // J. Nucl. Mater. 1987. Vol. 149. P. 69—73.*
- [7] *Кузьминов Д. Б., Черников В. Н., Герчиков М. Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 21. С. 1952—1957.*
- [8] *Ronchi C. // J. Nucl. Mater. 1981. Vol. 96. P. 314—328.*
- [9] *Crauford R. K. // Rare Gas Solids / Ed. M. L. Klein, J. A. Venables. London: Acad. Press, 1977. Vol. 1. P. 663.*
- [10] *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономоревой. Л.: Химия, 1983. 109 с.*
- [11] *Rossouw C. J., Donnelly S. E. // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. N 27. P. 2960—2963.*
- [12] *Marockov N., Perryman L. J., Goodhew P. J. // J. Nucl. Mater. 1987. Vol. 149. N 3. P. 296—301.*
- [13] *Черников В. Н., Зазаров А. П., Казанский П. П. // ДАН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 870—874.*
- [14] *Greenwood G. W., Foreman A. J. A., Rimmer D. E. // J. Nucl. Mater. 1959. Vol. 4. P. 305—309.*
- [15] *Donnelly S. E. // Rad. Eff. 1985. Vol. 90. P. 1—47.*

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило в Редакцию
7 июля 1989 г.