

03;05;12

## Зернограничная диффузия и растворимость гелия в палладии с субмикроструктурной структурой

© А.Н. Жиганов, А.Я. Купряжкин

Уральский государственный технический университет — УПИ,  
620062 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kupr@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 13 августа 2004 г. В окончательной редакции 15 декабря 2004 г.)

Методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенного образца в интервале температур  $T = 293\text{--}508\text{ К}$  и давлений насыщения  $P = 0.1\text{--}35\text{ МПа}$  исследованы диффузия и растворимость гелия в поликристаллическом палладии с субмикроструктурной структурой. При повышении давления насыщения в указанном диапазоне давлений зарегистрирован рост эффективного коэффициента диффузии с выходом на „плато“ и последующим спадом до исходного значения. При исследовании растворимости в зависимости от давления насыщения в диапазоне  $25.5\text{--}35\text{ МПа}$  дополнительно к полученным ранее четырем „плато“ зарегистрировано пятое „плато“ с аномальным по сравнению с предыдущим „плато“ увеличением растворимости до  $(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Показано, что растворение гелия происходит в кластерах 8–10 вакансий, локализованных в границах зерен, а диффузия реализуется за счет переноса гелия по каркасу границ зерен с ловушками — кластерами вакансий. Высокое значение  $C_{\text{эф}}$  на пятом „плато“ обусловлено попарным объединением близлежащих кластеров вакансий. Анализ полученных выражений  $D_{\text{эф}}(P)$  позволил получить независимо из данных диффузии концентрацию вакансионных кластеров  $C^* = 2.32 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ , в пределах погрешности совпадающую с данными растворимости. Полученные выводы подтверждены расчетами энергий взаимодействия гелия с дефектами в субмикроструктурном Pd, выполненными методом молекулярной динамики.

### Введение

Взаимодействие гелия с дефектами в металлах является определяющим фактором в прогнозировании их гелиевого охрупчивания. Вместе с тем число работ по определению характеристик растворения и диффузии гелия в конкретных типах дефектов в металлах крайне ограничено, что связано с трудностями их экспериментального и теоретического определения. Наибольшую трудность для анализа представляют границы зерен.

В работах [1,2] показано, что границы и вакансионные скопления являются преимущественным местом растворения и диффузии гелия в палладии с субмикроструктурной (СМК) структурой. При низких температурах  $T$  и давлениях насыщения  $P$  определены параметры переноса гелия и концентрация дефектов — вакансионных скоплений в СМК палладии.

Представляет интерес проведение анализа механизмов переноса гелия и структурных характеристик дефектов в образцах такого типа в более широком, чем в [1,2], диапазоне давлений насыщения с применением методов машинного моделирования.

### Экспериментальная и расчетная методики

В настоящей работе для исследования диффузии и растворимости гелия использовали тот же образец палладия, что и в работах [1–3]. Образец имел форму круглой пластинки с площадью поверхности

$S = (1.25 \pm 0.1)\text{ см}^2$ , массой  $m = (90.9 \pm 0.1)\text{ мг}$  и толщиной  $h = (6.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}\text{ см}$ . Исследования структуры образца методом цифровой оптической микроскопии показали, что образец состоит из зерен со средним размером  $(3 \pm 2)\text{ мкм}$ . Определенный ранее методом просвечивающей электронной микроскопии размер субзерен, входящих в состав зерен и возникающих в результате сильной пластической деформации при изготовлении образца, составил  $150\text{ нм}$  [4].

Средний размер зерен не изменяется при отжиге вплоть до  $1300\text{ К}$ , тогда как субзерна увеличиваются до размеров  $1\text{ мкм}$  и более уже при отжиге до  $553\text{ К}$  [4].

Экспериментальные исследования растворимости гелия в палладии проводили на установке, описанной в [1], методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенного в гелиевой атмосфере образца при заданных температуре насыщения  $T$  и давлении насыщения  $P$  с переброской образца из камеры насыщения в измерительную камеру. Исследования проводили в интервале температур  $T = 293\text{--}508\text{ К}$  и давлений насыщения  $P = 0.1\text{--}35\text{ МПа}$ . Растворимость определяли по полной дегазации образца. Погрешность определения растворимости не более 10%. Эффективные коэффициенты диффузии получали из обработки временной зависимости десорбционного потока гелия из образца в вакуум при температуре, равной температуре насыщения. Погрешность определения эффективных коэффициентов диффузии не более 15%.

Для расчета энергий взаимодействия гелия с дефектами в палладии с СМК структурой применяли метод молекулярной динамики. Для определения энергии рас-

творения гелия в дефекте была использована следующая методика [3]. Перед моделированием создавалась исходная конфигурация системы, содержащая дефект соответствующей структуры, с находящимися в нем растворенными атомами гелия. Частицам системы придавали случайные по направлению импульсы так, чтобы температура системы равнялась требуемой при начале моделирования (100 К). Далее проводили моделирование необходимого числа шагов с непрерывным охлаждением системы. В процессе охлаждения происходят релаксация решетки около дефекта и размещение атомов гелия в дефекте с минимумом энергии растворения. Длительность моделирования выбиралась такая, чтобы температура системы уменьшилась до величины, которая дает пренебрежимо малый вклад в полную энергию системы. В данном случае длительность составляла 5000 временных шагов, причем температура системы в конце моделирования была равна  $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  К. Для получения значений полной энергии системы производили усреднение по последним 500 шагам.

Усреднением по времени моделирования вычисляли полную энергию системы, содержащей не заполненный гелием дефект,  $E_0$ . Аналогично вычисляли полную энергию системы, содержащей дефект, заполненный нужным количеством атомов гелия,  $E$ . Энергия растворения равна разности полных потенциальных энергий для системы с заполненным и не заполненным гелием дефектом при абсолютном нуле температуры

$$E^P = E - E_0. \quad (1)$$

При моделировании использовали периодические граничные условия для кубического кристалла размером 8 периодов гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки палладия на ребро куба (период решетки  $a_0 = 0.388$  nm, число частиц для идеального кристаллита составило 2048). Интегрирование уравнений движения системы из  $N$  частиц проводилось методом Эйлера с полушагом (2), шаг интегрирования по времени  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$  s,

$$\begin{cases} r_j^i(t + \Delta t) = r_j^i(t) + \Delta t v_j^i(t + \Delta t/2), \\ v_j^i(t + \Delta t/2) = v_j^i(t - \Delta t/2) + \Delta t \cdot m_j^{-1} F_j^i(t), \\ F_j^i(t) = - \sum_{k=1, k \neq j}^N \partial \varphi(r_j(t) - r_k(t)) / \partial r_j^i. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $r_j^i(t)$  — координаты частиц,  $v_j^i(t) = \dot{r}_j^i(t)$  — импульсы частиц,  $m_j$  — массы частиц. Индексы  $i = 1, 2, 3$  — компоненты векторов;  $j = 1, \dots, N$  — номера частиц;  $\varphi(r_{jk})$  — потенциал взаимодействия пары частиц, находящихся на расстоянии  $r_{jk} = |r_j - r_k|$ .

Парный центральный потенциал взаимодействия для пары Pd–Pd, вида  $(n-m)$  Леннарда–Джонса взят из [5,6] с параметрами  $\varepsilon = 0.41$  eV,  $n = 10$ ,  $m = 5.5$ ,  $r_m = 0.2824$  nm. Потенциал для пары He–He имеет вид (6–12) Леннарда–Джонса с параметрами  $\varepsilon = 8.815 \cdot 10^{-4}$  eV,  $\sigma = 0.2556$  nm [7].

Для пары Pd–He был взят потенциал из [8]. Исходный потенциал [8] имел только отталкивающую составляющую, поэтому, чтобы воспроизвести энергию адсорбции атома гелия на поверхности вакансионного кластера, была проведена его модификация добавлением дисперсионного взаимодействия в форме HFD1 потенциала Букингема [9], учитывающей затухание дисперсионного взаимодействия на малых расстояниях,

$$\varphi_{\text{Pd-He}}(r) = A \exp(-\beta r) - \frac{C_6}{r^6} \exp\left(-\left(1.28 \frac{r_m}{r} - 1\right)^2\right), \quad (3)$$

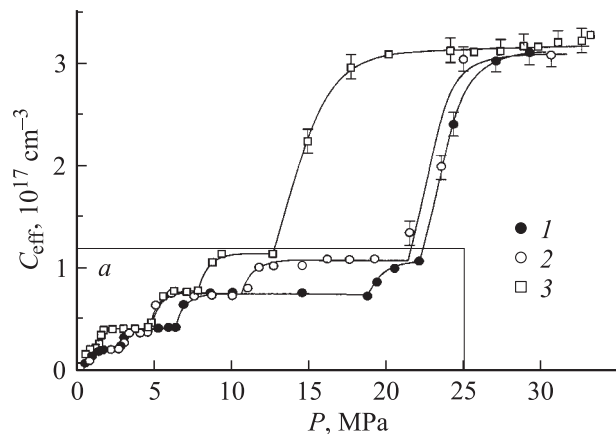
где  $A = 214898$  eV,  $\beta = 4.154 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,  $C_6 = 8.73 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{nm}^6$ ,  $r_m = 0.5$  nm.

Критерий правильности выбора притягивающей составляющей потенциала — величина энергии связи атома гелия с поверхностью металлов (плоскость 111), которая сравнивалась с расчетами МФП в модели „желе“. В связи с отсутствием таких данных для системы He–Pd использовали данные для системы He–Au. Величина энергии связи атома гелия с поверхностью золота имеет величину  $E^A = -8$  meV [10]. Обоснование выбора потенциала Pd–He приведено в [3], где сравниваются 4 потенциала Pd–He, полученные различными способами.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано [1], что регистрируемый десорбционный поток гелия из образца палладия с СМК структурой может быть описан эффективным коэффициентом диффузии, поэтому анализ проводили в приближении эффективных коэффициентов переноса.

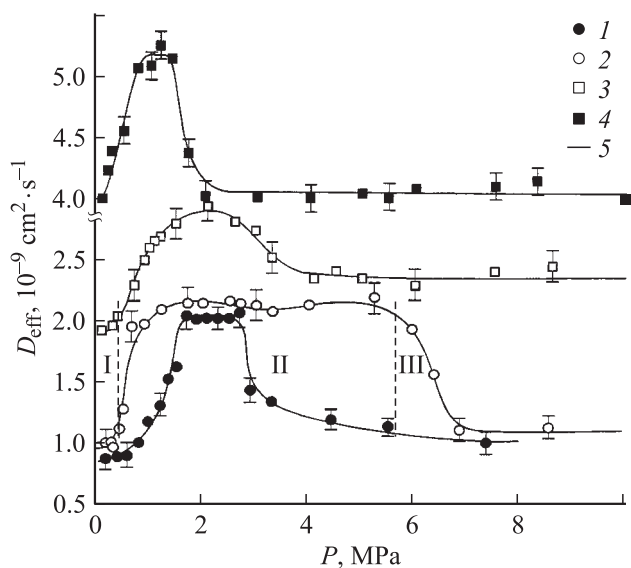
На рис. 1 совместно с данными работы [2] приведены изотермы растворимости  $C_{\text{eff}}(P)$  для температур 403,



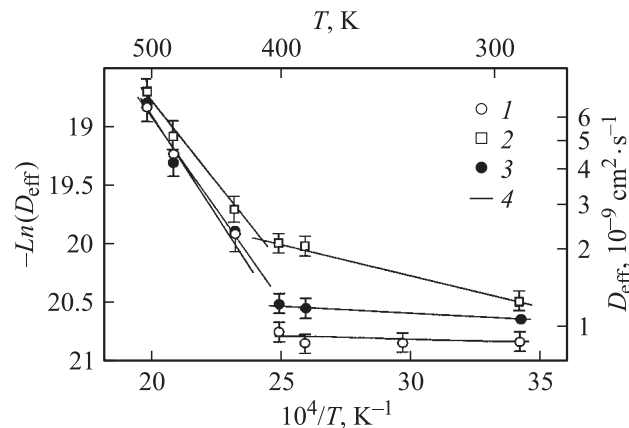
**Рис. 1.** Зависимости  $C_{\text{eff}}(P)$  растворимости гелия в поликристаллическом палладии с субмикроструктурной структурой от давления насыщения.  $T = 403$  (1), 433 (2), 508 К (3). Сплошные линии — аппроксимация,  $a$  — данные по растворимости для первых четырех ступеней [2].

433 и 508 К (остальные изотермы опущены для удобства представления результатов). Все изотермы растворимости имеют выраженный ступенчатый характер, причем „плато“ на ступенях каждой изотермы имеет большую протяженность и начало каждой новой ступени достаточно четко различимо. Эффективные растворимости для „плато“ ступеней с одинаковыми номерами на всех изотермах растворимости совпадают в пределах погрешности измерения  $C_{\text{эф}}$ . Отношение значений растворимости на „плато“ ступеней с первой по четвертую, как показано в [2], составило 1:2:3:4. Отношение растворимостей, соответствующих „плато“ четвертой и пятой ступеней, составляет 1:3. Аномальный рост растворимости при больших давлениях насыщения после четвертого „плато“ зарегистрирован для всех изотерм.

Зависимости эффективного коэффициента диффузии  $D_{\text{эф}}(P)$  для температур 387, 403, 433 и 483 К (диапазон давлений выбран меньшим, чем на рис. 1, для удобства представления результатов) приведены на рис. 2. На зависимостях  $D_{\text{эф}}(P)$  можно выделить три участка (воспользуемся для этого данными для  $T = 403$  К (рис. 2, кривая 2), где эти участки наиболее явно выражены): участок I соответствует малым давлениям насыщения ( $P = 0-0.03$  МПа), на этом участке эффективный коэффициент диффузии не меняется при увеличении давления насыщения в пределах погрешности измерений (например, рис. 2, кривая 3). Участок II появляется при повышении давления насыщения: на нем происходит сначала рост  $D_{\text{эф}}$  при увеличении давления насыщения, после чего  $D_{\text{эф}}$  выходит на „плато“ и при дальнейшем росте давления насыщения эффективный коэффициент диффузии не меняется. Начало участка III



**Рис. 2.** Зависимости эффективного коэффициента диффузии гелия в поликристаллическом палладии с субмикроструктурной структурой от давления насыщения. 1 —  $T = 387$ , 2 — 403, 3 — 433, 4 — 483 К; 5 — аппроксимация. I, II, III — участки зависимости  $D_{\text{эф}}(P)$  для кривой 2 ( $T = 403$  К).



**Рис. 3.** Зависимость эффективного коэффициента диффузии от температуры. 1 — участок I (малые давления насыщения); 2 — участок II („плато“ зависимости  $D_{\text{эф}}(P)$ ); 3 — участок III (после „плато“, высокие давления насыщения); 4 — аппроксимация.

на зависимостях  $D_{\text{эф}}(P)$  соответствует снижению  $D_{\text{эф}}$  при дальнейшем росте давления насыщения, снижение происходит до тех пор, пока  $D_{\text{эф}}$  не достигнет величины, близкой к  $D_{\text{эф}}$  на участке I, после чего величина  $D_{\text{эф}}$  не меняется до конца интервала исследованных давлений насыщения ( $P = 10-35$  МПа).

При сопоставлении зависимостей эффективного коэффициента диффузии и эффективной растворимости от давления насыщения видно, что первый участок для изотерм  $D_{\text{эф}}(P)$  при всех исследованных температурах соответствует пропорциональному участку первой ступени на соответствующих зависимостях  $C_{\text{эф}}(P)$  (при температурах  $> 400$  К этот участок слабо выражен). Выходу эффективной растворимости на „плато“ и самому „плато“ первой ступени  $C_{\text{эф}}(P)$  соответствует начало второго участка зависимостей  $D_{\text{эф}}(P)$ , когда происходит рост  $D_{\text{эф}}$  с ростом давления насыщения. Для низких температур (387, 403 К) „плато“ на  $D_{\text{эф}}(P)$  заканчивается при давлениях, соответствующих началу третьей ступени, тогда как при более высоких температурах (433, 483, 508 К) — при давлениях, соответствующих началу второй ступени. Начало участка III на  $D_{\text{эф}}(P)$  (снижение  $D_{\text{эф}}$  с ростом  $P$ ) соответствует пропорциональной области третьей (для 387, 403 К) и второй (для 433, 483, 503 К) ступеней на изотермах эффективной растворимости.

На рис. 3 приведены температурные зависимости  $D_{\text{эф}}$  для участков I–III зависимости  $D_{\text{эф}}(P)$  (рис. 1). Значение  $D_{\text{эф}}$  на соответствующем участке получено усреднением данных, соответствующих  $D_{\text{эф}}(P) = \text{const}$ . Все зависимости  $D_{\text{эф}}(T)$  описываются двумя участками (рис. 3), в каждом из которых  $D_{\text{эф}}$  имеет аррениусовский вид  $D_{\text{эф}} = D_{0\text{эф}} \exp(-E_{\text{эф}}^D/kT)$ . Энергии активации  $E_{\text{эф}}^D$  и предэкспоненциальные множители  $D_{0\text{эф}}$ , полученные из обработки зависимостей  $D_{\text{эф}}(T)$ , приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры зависимости эффективного коэффициента диффузии гелия в палладии от температуры десорбции

Участок $D_{\text{eff}}(P)$	Интервал $T$ , К	$D_0$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	$E^D$ , eV
I	293–403	$(0.98^{+1.1}_{-0.9}) \cdot 10^{-9}$	$0.0036 \pm 0.0015$
	403–508	$(8.3^{+6.8}_{-3.7}) \cdot 10^{-6}$	$0.31 \pm 0.02$
II	293–403	$(8.2^{+0.6}_{-0.6}) \cdot 10^{-9}$	$0.047 \pm 0.002$
	403–508	$(2.3^{+0.7}_{-0.4}) \cdot 10^{-6}$	$0.25 \pm 0.02$
III	293–403	$(1.69^{+0.14}_{-0.13}) \cdot 10^{-9}$	$0.011 \pm 0.002$
	403–508	$(8.3^{+6.8}_{-3.7}) \cdot 10^{-6}$	$0.28 \pm 0.02$

Для выяснения механизма диффузии необходимо сопоставить экспериментальные энергии растворения гелия в образце ( $E_i^{P(\text{exp})}$ , табл. 3) с энергетическими характеристиками растворения атома гелия в различных позициях растворения поликристалла Pd. Оценка энергий растворения методом молекулярной динамики с использованием потенциала He–Pd (3) дала для междоузлия  $E_i^P = 3.17$  eV, вакансии  $E_V^P = 0.25$  eV и дислокации  $E_d^P = 0.87$  eV. Приведенные величины в пределах различия задания потенциалов совпадают с данными [8] ( $E_i^P = 3.68$  eV,  $E_V^P = 0.52$  eV), что позволяет исключить из мест растворения гелия междоузлия, вакансии, дислокации, границы субзерен палладия. На последнее также указывает отсутствие влияния роста субзерен при отжиге [4] на растворимость, соответствующую „плато“ ступеней. Поэтому преобладающим механизмом переноса гелия в поликристалле должна быть диффузия по каркасу большеугловых границ зерен. Низкое значение  $D_{0\text{eff}}$  и энергии активации диффузии  $E_{\text{eff}}^D$  не противоречит сделанному выводу о механизме диффузии.

Поведение зависимости эффективного коэффициента диффузии от давления насыщения (рис. 2, участки I, II) свидетельствует о том, что диффузия происходит по ловушечному механизму [2], причем ловушками для атомов гелия являются вакансионные скопления, которые расположены на границах и стыках границ зерен. Из рис. 3 видно, что при температуре  $\cong 400$  К происходит смена механизма диффузии гелия в образце. Можно предположить, что перенос гелия по границам зерен реализуется за счет диффузии вакансий (собственно зернограничной диффузии) и дивакансий.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными (рис. 3) при низких температурах ( $T \leq 403$  К) перенос гелия в образце может идти с малой энергией активации (табл. 1) одновременно по двум механизмам (по границам зерен и зернограничным дивакансиям) с вакансионными кластерами в роли ловушек. При температурах выше 403 К может происходить диссоциация зернограничных дивакансий, что приводит к исчезновению дивакансионного механизма диффузии и увеличению эффективной энергии активации диффузии, а также к

изменению параметров ловушек (уменьшение размеров кластеров при тех же температурах [2]).

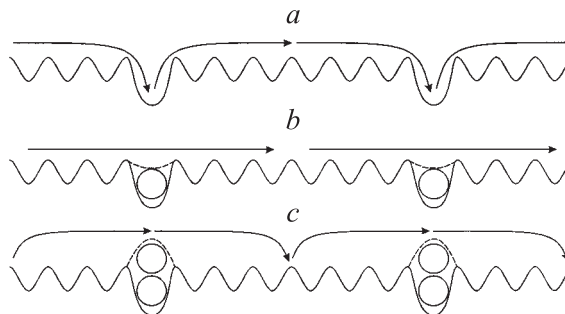
Для анализа поведения  $D_{\text{eff}}(P, T)$  при высоких температурах 433–508 К можно учесть произвольное заполнение ловушек (кластеров вакансий) атомами гелия и в приближении локального равновесия записать выражение для  $D_{\text{eff}}$  в виде (4), воспользовавшись подходом [11–13]

$$D_{\text{eff}} \cong \frac{D_{\text{gb}}}{1 + (C_c^* - C_{\text{eff}})^2 \frac{k_c}{C_c^*} \exp(B_c/kT)}, \quad (4)$$

где  $D_{\text{gb}} = D_{0\text{gb}} \exp(-E_{\text{gb}}^D/kT)$  — коэффициент зернограничной диффузии;  $C_c^*$  — концентрация ловушек (вакансионных кластеров);  $C_{\text{eff}}$  — растворимость гелия в образце;  $B_c$  — энергия связи диффундирующего атома в вакансионном кластере относительно зернограничных позиций растворения;  $k_c$  — коэффициент, слабо зависящий от температуры.

Механизм зарегистрированного поведения  $D_{\text{eff}}(P)$  при высоких температурах с учетом того, что растворение преимущественно происходит в вакансионных кластерах, являющихся ловушками, в соответствии с (4) представляется следующим. При малом заполнении ловушек  $C_{\text{eff}} \ll C_c^*$  (участок I на зависимости  $D_{\text{eff}}(P)$ , рис. 2; область пропорциональности первой ступени на зависимостях  $C_{\text{eff}}(P)$ , рис. 1, а [2,3]) коэффициент диффузии определяется характеристиками ловушек (4) и не зависит от их заполнения (давления насыщения), а выражение (4) совпадает с выражением, полученным в [12,13] для малого заполнения ловушек. При заполнении ловушек  $C_{\text{eff}} \approx C_c^*$  регистрируется выход  $C_{\text{eff}}(P)$  (рис. 1) и  $D_{\text{eff}}(P)$  (рис. 2) на „плато“. Выход  $D_{\text{eff}}(P)$  на „плато“ обусловлен сглаживанием потенциального рельефа при заполнении вакансионных кластеров гелием (рис. 4, b).

При дальнейшем росте давления насыщения в ловушке может раствориться еще один атом гелия (область пропорциональности второй ступени на зависимостях  $C_{\text{eff}}(P)$ , рис. 1, а [2,3]), что приводит к снижению  $D_{\text{eff}}$  (рис. 2, участок III), поскольку большее количество



**Рис. 4.** Потенциальный рельеф для диффундирующего в поликристаллическом палладии атома гелия. *a* — малые давления насыщения (малое заполнение ловушек), *b* — полное заполнение ловушек, *c* — заполнение ловушек при высоких давлениях насыщения (создание ловушек нового типа).

**Таблица 2.** Сравнение параметров зависимости эффективного коэффициента диффузии гелия в палладии для интервала температур 433–508 К

Параметр	Обработка экспериментальных кривых $D_{\text{eff}}(T)$ (рис. 3) (формула (4))	Подбор параметров по формуле (5) для $D_{\text{eff}}(T, P)$
$C_c^*$ , $\text{cm}^{-3}$	$(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{16}^*$	$2.32 \cdot 10^{16}$
$D_{0\text{gb}}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	$C_{\text{eff}} \approx C_c^*$	$2.24 \cdot 10^{-6}$
$E_{\text{gb}}^D$ , eV	$0.25 \pm 0.02$	0.251
$k_c$ , $\text{cm}^3$	$C_{\text{eff}} \ll C_c^*$	$0.259 \cdot 10^{-19}$
$B_c$ , eV		0.251
$k_{c2}$ , $\text{cm}^3$	$C_{\text{eff}} \approx 2C_c^*$	$1.79 \cdot 10^{-17}$
$B_{c2}$ , eV		0.0180

\* Из данных по растворимости [2].

атомов гелия в кластере может создавать на пути диффузии потенциальный барьер, который необходимо преодолевать либо обходить по другим путям диффузии (рис. 4, c). При повторном заполнении ловушек растворимость гелия превышает концентрацию вакансионных кластеров  $C_{\text{eff}} \geq C_c^*$ . Можно обозначить текущую концентрацию ловушек нового типа (вакансионных кластеров, превратившихся в „барьер“ в результате растворения дополнительного атома гелия)  $C_{c2} = C_{\text{eff}} - C_c^*$ . Согласно (4), при  $2C_c^* \geq C_{\text{eff}} \geq C_c^*$  (вторая ступень растворимости) происходит переход к ловушечному механизму с ловушками нового типа, с новым единственным типом ловушек.

Поскольку (в рамках модели растворения) заполнение вакансионных кластеров происходит независимо, можно записать общую зависимость  $D_{\text{eff}}(P, T)$  для высоких температур согласно выражению (4), учитывая, что ловушки нового типа имеют другие характеристики:  $B_{c2}$  — высоту „барьера“ для диффундирующего атома относительно зернограничных позиций растворения и  $k_{c2}$  — коэффициент, слабо зависящий от температуры,

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{0\text{gb}} \exp(-E_{\text{gb}}^D/kT)}{1 + (C_c^* - C_{\text{eff}})^2 \frac{k_c}{C_c^*} \exp(B_c/kT)\theta(P_0 - P) + C_{c2}^2 \frac{k_{c2}}{C_c^*} \exp(B_{c2}/kT)\theta(P - P_0)} \quad (5)$$

Здесь  $P$  — давление насыщения,  $P_0$  — граница между участками II и III,  $C_{c2} = C_{\text{eff}} - C_c^*$  — концентрация ловушек нового типа,

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

Отметим, что уменьшение  $D_{\text{eff}}$  (начало участка III  $D_{\text{eff}}(P)$ , рис. 2) для низких температур соответствует началу третьей ступени, а для высоких — началу второй ступени на кривой  $C_{\text{eff}}(P)$  (рис. 1, a) [2,3]. Последнее может быть связано с тем, что при температурах выше 403 К происходит отрыв вакансий от вакансионных кластеров, в которых происходит растворение, что приводит к увеличению энергии растворения гелия в них [2].

Таким образом, при малых температурах в кластере, объем которого велик, легко помещаются два атома гелия, не создавая потенциального барьера на пути диффундирующего по границам зерен атома гелия. При высоких температурах в уменьшившемся из-за отрыва вакансии кластере можно поместить только один атом гелия, а добавление второго атома гелия в кластер создает потенциальный барьер, что соответствует модели, предложенной для объяснения растворения гелия в палладии [2]. При этом третья область зависимостей  $D_{\text{eff}}(P)$  для температур выше 403 К соответствует растворению второго атома в вакансионном кластере (вторая ступень), а для температур ниже 403 К — растворению третьего атома в вакансионном кластере (третья ступень кривой  $C_{\text{eff}}(P)$  (рис. 1, a) [2,3].

Количественную оценку параметров зернограничной диффузии  $D_{0\text{gb}}$ ,  $E_{\text{gb}}^D$  и характеристик ловушек  $B_c, B_{c2}, k_c, k_{c2}$  проводили по экспериментальным данным диффузии и растворимости гелия для высоких температур ( $T = 403, 483, 508$  К). Такая оценка возможна для предельных случаев (малое и полное заполнение вакансионных кластеров гелием) выражения (4), примененных к анализу температурной зависимости  $D_{\text{eff}}(T)$  (рис. 3). Результаты оценки приведены в табл. 2, использовалась величина концентрации вакансионных кластеров, полученная по данным растворимости  $C_c^* = (2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [2].

Так как параметры, найденные из обработки зависимости  $D_{\text{eff}}(T)$ , получены в предельных случаях (полное или малое заполнение), представляет интерес оценка этих параметров, полученная с использованием более общей зависимости  $D_{\text{eff}}$  от температуры и давления насыщения. Выражение (5) описывает только высокотемпературные зависимости  $D_{\text{eff}}(P, T)$  ( $T = 403, 483, 508$  К) в интервале давлений насыщения от нуля до начала третьей ступени (40 экспериментальных точек) на зависимостях  $C_{\text{eff}}(P)$ . Концентрация вакансионных кластеров  $C_c^*$  в (5) является неизвестным параметром. Полученные минимизацией отклонений от экспериментальных точек величины параметров диффузии и характеристики дефектов приведены в табл. 2. Зависимость  $D_{\text{eff}}$  с параметрами,

**Таблица 3.** Расчет и сравнение с экспериментом энергии растворения атомов гелия в вакансионном кластере (9 вакансий, рис. 5, а)

№	Число атомов гелия в кластере $i$	$\Delta T$ , К	Размер кластера, число вакансий	$E_i^P$ , eV	$E_i^{P(\text{exp})}$ , eV
1	1	273–400	9	–0.02593	–0.028 ± 0.005
		400–508	7)*	+0.15220	+0.086 ± 0.009
2	2	293–430	9	–0.01300	–0.010 ± 0.003
		430–508	7)*	+0.15540	+0.077 ± 0.009
3	3	293–508	9	+0.01448	+0.050 ± 0.006
4	4	293–508	9	+0.05208	+0.070 ± 0.007
5	12)**	293–508	9)**	–0.01625	$(1.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}$

\* Растворение 1–2 атомов гелия в кластере, из которого удалили дивакансию.

\*\* Растворение 24 атомов гелия в кластере из 18 вакансий (рис. 5, б).

полученными в результате минимизации выражения (5), хорошо описывает экспериментальные точки, воспроизводя наблюдаемое немонотонное поведение  $D_{\text{eff}}(P, T)$ .

Параметры зернограничной диффузии  $D_{0\text{gb}}$  и  $E_{\text{gb}}^D$ , полученные различными способами, совпадают в пределах погрешности обработки, что свидетельствует о применимости данной модели к описанию диффузии гелия в образце. Сравнение энергии связи в ловушках  $V_c$  также дает удовлетворительное совпадение для разных методов обработки данных. Различия в значениях параметров ловушек нового типа  $k_{c2}$ ,  $V_{c2}$  можно объяснить малым количеством экспериментальных точек зависимостей  $D_{\text{eff}}(T)$ . Значение  $C_c^*$ , полученное независимо по данным диффузионных экспериментов (5), находится в хорошем соответствии с концентрацией вакансионных кластеров  $C^* = (2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , полученной из измерений растворимости  $C_{\text{eff}}$  [2].

Анализ поведения зависимости  $D_{\text{eff}}(T)$  при низких температурах 293–403 К требует дополнительных экспериментальных и теоретических данных. Уточнение процессов смены механизма диффузии требует дополнительных исследований, в том числе моделирования диффузии гелия в границах зерен палладия.

## Растворимость гелия в образце при высоких давлениях насыщения

Растворение гелия в образце, согласно предложенной ранее модели [1,2], происходит в вакансионных кластерах на границах зерен поликристалла. Наличие ступеней и соотношение высот „плато“ первых четырех ступеней, в пределах погрешности эксперимента равное 1:2:3:4, объясняется последовательным независимым заполнением вакансионных кластеров атомами гелия в количестве от 1 до 4. Вклад в эффективную растворимость других позиций растворения в рамках данной модели считали пренебрежимо малым (в пределах погрешности определения растворимости).

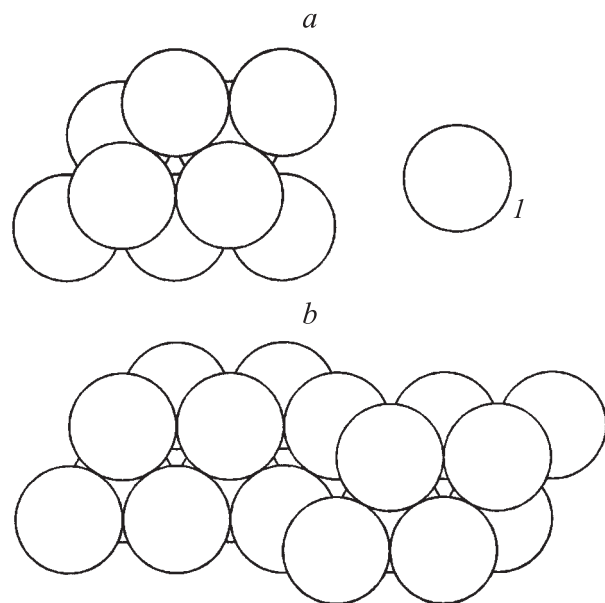
Предложенную гипотезу о механизме растворения подтвердили результатами моделирования растворения от одного до четырех атомов гелия в вакансионных кластерах размером (8–12) вакансий методом молекулярной динамики [3]. Полученные значения расчетных энергий растворения от 1 до 4 атомов гелия  $E_i^P$  ( $i = 1–4$ ) в кластере из 9–10 вакансий находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями  $E_i^{P(\text{exp})}$ , где энергии растворения для первой и второй ступеней соответствуют низкотемпературной области зависимости  $C_{\text{eff}}(T)$  (табл. 3).

При дальнейшем повышении давления насыщения происходит аномальный рост растворимости (пятая ступень). Зависимость растворимости от температуры для пятой ступени, полученная из обработки пропорциональной ее области аналогично [2], во всем диапазоне исследованных температур ( $T = 293–508$  К) описывается формулой

$$C_{\text{eff}}(T) = C_{05} \exp(-E_5^P/kT). \quad (6)$$

Предэкспоненциальный множитель равен  $C_{05} = (5.37_{-2.2}^{+2.1}) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Энергия растворения атомов гелия для пятой ступени зависимости  $C_{\text{eff}}(P)$  соответствует, согласно предложенной модели растворения, энергии растворения дополнительных 8 атомов гелия в вакансионном кластере, где уже растворены 4 атома гелия, и составляет  $E_5^{P(\text{exp})} = (1.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ . Видно, что энергия  $E_5^{P(\text{exp})}$  существенно меньше энергии растворения четвертого атома гелия в вакансионном кластере  $E_4^{P(\text{exp})} = (0.070 \pm 0.007) \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  (табл. 3). Это приводит к выводу о том, что при высоких давлениях насыщения происходит смена механизма растворения гелия в вакансионных кластерах, вызывающая аномальный рост растворимости при практически нулевой энергии растворения.

Аномальный рост растворимости при переходе от четвертого „плато“ к пятому можно объяснить объединением близкорасположенных вакансионных кластеров



**Рис. 5.** Вакансионные кластеры в палладии (вид в плоскости (111)): *a* — кластер из 9 вакансий; *b* — кластер из 18 вакансий, полученный объединением двух кластеров из 9 вакансий. *1* — вакансия.

в границе зерна при насыщении образца гелием при высоких давлениях насыщения ( $\sim 30$  МПа). Такое объединение уменьшает энергию растворения, что при тех же условиях насыщения может повысить растворимость в 2–3 раза. При десорбции гелия из образца силы, приводящие к объединению вакансионных кластеров, исчезают и кластеры разъединяются, так что емкость позиций растворения восстанавливается, обеспечивая воспроизводимость результатов при более низких давлениях насыщения.

Для проверки предложенного механизма аномального роста растворимости при высоких давлениях было проведено молекулярно-динамическое моделирование растворения гелия в вакансионных кластерах из 9 вакансий (рис. 5, *a*) для случаев близкорасположенных, но необъединенных кластеров и кластеров после объединения (рис. 5, *b*).

Чтобы определить энергию растворения гелия, соответствующую пятой ступени зависимости  $C_{\text{эф}}(P)$ , моделировали растворение гелия в двух вакансионных кластерах из 9 вакансий по 4 атома растворенного гелия в каждом и растворение 24 атомов гелия в объединенном вакансионном кластере из 18 вакансий (рис. 5, *b*). Также произведена оценка энергии объединения таких вакансионных кластеров.

Получены следующие результаты: энергия объединения двух вакансионных кластеров составила  $-3.276$  eV; энергия растворения дополнительных 16 атомов гелия (всего 24 атома гелия) в объединенном кластере из 18 вакансий с учетом энергии объединения вакансионных кластеров  $-0.0325$  eV.

Полученная в расчете величина энергии растворения дополнительных атомов гелия, приведенная к одному исходному кластеру, составляет  $E_5^P = -0.016$  eV (табл. 3, № 5), что позволяет считать такой механизм аномального роста растворимости гелия при высоких давлениях насыщения применимым к описанию экспериментальных данных.

## Заключение

При исследовании диффузии и растворимости гелия в поликристаллическом палладии с СМК структурой в интервале температур  $T = 293$ – $508$  К и давлений насыщения  $P = 0.1$ – $35$  МПа экспериментально зарегистрированы аномальное увеличение растворимости и рост эффективного коэффициента диффузии гелия с выходом на „плато“ и последующим спадом до исходного значения при повышении давления насыщения. Проведенное моделирование растворения гелия в палладии с СМК структурой и феноменологический анализ высокотемпературных зависимостей  $D_{\text{эф}}(P, T)$  позволили доказать, что растворение гелия происходит в кластерах 8–10 вакансий, локализованных в границах зерен, а диффузия реализуется за счет переноса гелия по каркасу границ зерен с ловушками — кластерами вакансий. При малых давлениях насыщения роль ловушек выполняют пустые вакансионные кластеры из 8–10 вакансий, при высоких давлениях насыщения — заполненные гелием вакансионные кластеры. Аномальный рост растворимости, зарегистрированный при давлениях насыщения 25–35 МПа, обусловлен обратимым попарным объединением близкорасположенных вакансионных кластеров в границе зерна при насыщении образца гелием при высоких давлениях насыщения.

Выяснение механизма низкотемпературной диффузии требует дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность Р.Р. Мулюкову за предоставленные для исследований образцы, В.Д. Рисованому за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Жиганов А.Н., Купряжкин А.Я., Мулюков Р.Р. и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 96–99.
- [2] Купряжкин А.Я., Жиганов А.Н., Мулюков Р.Р. и др. // ЖФХ. 2002. Т. 78. № 8. С. 1422–1426.
- [3] Жиганов А.Н., Купряжкин А.Я. // Сб. докл. Седьмой Российской конф. по реакторному материаловедению. Дмитровград: ФГУП „ГНЦ РФ НИИАР“, 2004. Т. 3. Ч. 3. С. 185–198.
- [4] Würschum R., Kübler A. et al. // Ann. de Chim. Sci. des Mat. 1996. Vol. 21. P. 471–482.
- [5] Shu Zhen, Davies G.J. // Phys. St. Sol. (a). 1983. Vol. 78. N 72. P. 595–605.
- [6] Вараксин А.Н., Козыичев В.С. // ФММ. 1991. № 2. С. 45–51.

- [7] *Michels A., Wouters H.* // *Physica*. 1941. Vol. 8. P. 923.
- [8] *Wilson W.D., Johnson R.A.* *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects* / Ed. P.C. Gehlen et al. New York; London: Plenum Press, 1972. P. 375–385.
- [9] *Zaremba E., Kohn W.* // *Phys. Rev. B*. 1977. Vol. 15. N 4. P. 1769–1781.
- [10] *Smith K.M., Rulis A.M., Scoles G.* et al. // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67. N 1. P. 152–163.
- [11] *Купряжкин А.Я., Губанов В.А., Плетнев Р.Н., Швейкин Г.П.* Дефекты и диффузия газов в кристаллах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 220 с.
- [12] *Lidiard A.B.* // *Rad. Eff.* 1980. Vol. 53. P. 133–140.
- [13] *Купряжкин А.Я., Шешн И.Р., Попов Е.В.* // *ЖТФ*. 1983. Т. 53. Вып. 8. С. 1578–1582.