

Федеральное агентство по образованию  
Российской Федерации

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

# ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В шести томах

*Под общей редакцией Б. А. Калина*

Том 4

Физические основы прочности.  
Радиационная физика твердого тела.  
Компьютерное моделирование

*Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника  
для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению «Ядерная физика и технологии»  
Регистрационный номер рецензии 181  
от 20 ноября 2008 года МГУП*

Москва 2008

УДК 620.22(075)  
ББК 30.3я7  
К17

**ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:** Учебник для вузов./Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008.

ISBN 978-5-7262-0821-3

**Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование/** Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин. – М.: МИФИ, 2008. – 696 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 6-томное издание учебного материала по всем учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки, проводимой на 5–8 семестрах обучения студентов по кафедре Физических проблем материаловедения Московского инженерно-физического института (государственного университета).

Том 4 содержит описание основных закономерностей взаимодействия излучения с твердым телом, физики прочности и радиационных повреждений, свойств материалов и моделирования физических процессов, изложенных в главах «Физические основы прочности», «Взаимодействие излучения с веществом», «Радиационная физика твердого тела», «Моделирование в материаловедении» и «Физические основы компьютерного проектирования материалов».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного состояния», и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

Учебник подготовлен в рамках Инновационной образовательной программы

ISBN 978-5-7262-0821-3  
ISBN 978-5-7262-0978-4 (т. 4)

© *Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет), 2008*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения .....	9
Предисловие к тому 4 .....	13
Глава 11. ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ .....	15
11.1. Описание и характеристики процесса деформации.....	15
11.1.1. Основные понятия .....	15
11.1.2. Напряжения и деформации .....	17
11.1.3. Диаграмма растяжения: Характерные точки .....	21
11.1.4. Масштабные уровни описания процессов деформации.....	26
11.2. Упругость .....	29
11.2.1. Закон Гука для случая одноосной деформации .....	29
11.2.2. Закон Гука как результат взаимодействия соседних атомов.....	29
11.2.3. Закон Гука в обобщенном виде .....	32
11.2.4. Модули и коэффициенты упругости .....	34
11.2.5. Зависимость модулей упругости от различных факторов .....	37
11.3. Процессы пластической деформации .....	39
11.3.1. Кристаллографическое скольжение.....	39
11.3.2. Фактор Шмида .....	43
11.3.3. Необходимость введения дислокационных представлений.....	45
11.3.4. Начало пластической деформации .....	46
11.3.5. Повороты кристаллической решетки в результате пластической деформации скольжением .....	47
11.3.6. Взаимосвязь величин сдвиговой деформации и поворота решетки .....	53
11.3.7. Стадии деформационного упрочнения и этапы переориентации .....	54
11.3.8. Теории дислокационного упрочнения .....	56
11.3.9. Текстуры деформации и текстурное упрочнение .....	61
11.3.10. Двойникование как механизм деформации .....	67
11.3.11. Анизотропное поведение листовых образцов при растяжении .....	73
11.3.12. Влияние границ зерен на деформацию поликристаллов ...	74
11.3.13. Особенности расчета кривых течения для поликристаллов .....	78
11.3.14. Возможные подходы к моделированию деформации поликристалла .....	80
11.3.15. Возникновение зуба текучести .....	81
11.3.16. Влияние температуры на деформацию поликристаллов ...	85
11.4. Ползучесть.....	88
11.4.1. Неупругая обратимая ползучесть.....	89

11.4.2. Логарифмическая ползучесть .....	92
11.4.3. Высокотемпературная ползучесть .....	94
11.4.4. Диффузионная ползучесть .....	97
11.4.5. Характеристики ползучести.....	102
11.5. Разрушение .....	104
11.5.1. Основные виды разрушения .....	104
11.5.2. Зарождение трещины .....	106
11.5.3. Критерий Гриффитса для роста хрупкой трещины .....	107
11.5.4. Критерий Гриффитса при учете пластической деформации вблизи вершины трещины .....	109
11.5.5. Связь характера разрушения со структурой материала.....	112
11.5.6. Температура хрупко-вязкого перехода и пути ее снижения .....	114
11.5.7. Схема Иоффе перехода из хрупкого в пластичное состояние .....	119
11.5.8. Особенности охрупчивания ОЦК металлов .....	120
11.5.9. Некоторые возможности методов физического металловедения при изучении процессов разрушения .....	121
11.6. Усталость металлических материалов .....	123
11.6.1. Общие характеристики явления .....	123
11.6.2. Особенности протекания пластической деформации при циклическом нагружении .....	126
11.6.3. Зарождение и распространение усталостных трещин .....	131
11.6.4. Влияние различных факторов на усталость .....	133
Контрольные вопросы .....	138
Список использованной литературы .....	139
Глава 12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ .....	141
Введение .....	141
12.1. Упругое взаимодействие двух тел .....	146
12.1.1. Характеристики, описывающие взаимодействие излучения с веществом .....	146
12.1.2. Способы описания упругого взаимодействия .....	152
12.1.3. Самопроизвольный распад частицы .....	155
12.1.4. Парные столкновения .....	158
12.1.5. Общее уравнение движения частиц .....	165
12.1.6. Примеры описания рассеяния в классическом случае .....	169
12.2. Виды потенциалов ионно-атомного взаимодействия .....	176
12.3. Приближенные методы описания рассеяния .....	181
12.3.1. Приближенные потенциалы и условия их выбора.....	182
12.3.2. Приближенные выражения для описания рассеяния .....	183
12.4. Основы рассеяния релятивистских частиц .....	187
12.5. Основы квантового описания рассеяния .....	195
12.6. Влияние кристаллической решетки на процессы упругого взаимодействия .....	203



12.6.1. Кооперативные эффекты при рассеянии квантовых частиц .....	204
12.6.2. Обратная решетка и ее основные свойства .....	207
12.6.3. Условия формирования дифракционного максимума .....	208
12.6.4. Структурный множитель интенсивности .....	212
12.6.5. Расчет амплитуды пучков, рассеянных на кристалле .....	214
12.6.6. Тепловые колебания атомов .....	217
12.6.7. Экстинкционная длина .....	220
12.6.8. Кооперативные эффекты при рассеянии классических частиц .....	222
12.7. Действие облучения на материалы .....	230
12.7.1. Образование элементарных радиационных дефектов .....	232
12.7.2. Анизотропия дефектообразования при малых энергиях первично-выбитого атома .....	242
12.7.3. Каскады атомных столкновений .....	246
12.7.4. Виды каскадов и их описание .....	256
12.7.5. Количественная оценка степени радиационного воздействия на материалы .....	282
Контрольные вопросы .....	285
Список использованной литературы .....	287
Глава 13. РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА .....	288
Введение .....	288
13.1. Особенности облучения нейтронами делящихся материалов .....	291
13.2. Радиационный рост материалов .....	298
13.2.1. Закономерности радиационного роста монокристаллов, изотропного и текстурированного поликристаллического урана .....	298
13.2.2. Представления о причинах радиационного роста .....	304
13.2.3. Радиационный рост конструкционных материалов .....	311
13.3. Распухание материалов .....	318
13.3.1. Явление газового распухания топливных материалов .....	318
13.3.2. Распухание топлива, обусловленное твердыми продуктами деления .....	326
13.3.3. Вакансионное распухание металлических сплавов под действием облучения .....	329
13.4. Радиационно-индуцированные превращения и ускоренные процессы .....	339
13.4.1. Явление радиационной гомогенизации сплавов урана .....	341
13.4.2. Аморфизация сплавов под облучением .....	351
13.4.3. Сегрегация элементов в сплавах при облучении .....	354
13.4.4. Радиационно-индуцированная сепарация атомов в сплавах .....	359
13.4.5. Упорядочение и разупорядочение сплавов под облучением .....	362
13.4.6. Радиационно-ускоренная диффузия .....	365

13.5. Радиационное упрочнение и охрупчивание .....	371
13.5.1. Влияние условий облучения на упрочнение .....	372
13.5.2. Низкотемпературное радиационное охрупчивание .....	377
13.5.3. Особенности влияния облучения на механические свойства .....	378
13.5.4. Высокотемпературное радиационное охрупчивание материалов .....	395
13.6. Радиационная ползучесть материалов .....	403
13.6.1. Закономерности радиационной ползучести .....	303
13.6.2. Механизмы радиационной ползучести .....	408
13.7. Релаксация напряжений в материалах при облучении .....	417
13.8. Радиационная эрозия поверхности .....	427
13.8.1. Распыление материалов .....	427
13.8.2. Радиационный блистеринг .....	443
13.8.3. Эрозия вследствие униполярных дуг .....	469
Контрольные вопросы .....	471
Список использованной литературы .....	473
<b>Глава 14. ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ .....</b>	<b>474</b>
14.1. Задачи компьютерного моделирования .....	474
14.1.1. Различные типы вычислительного эксперимента .....	477
14.1.2. Моделирование на основе микроскопических процессов в конденсированной среде .....	478
14.1.3. Моделирование макроскопических процессов в конденсированной среде .....	480
14.1.4. Основные методы решения задач моделирования .....	483
14.2. Примеры математических моделей макроскопических процессов .....	486
14.2.1. Примеры моделей на основе закона сохранения энергии ...	486
14.2.2. Свойства моделей теплопередачи .....	489
14.2.3. Автомодельные решения модели нелинейной теплопроводности .....	491
14.2.4. Задача о фазовом переходе. Задача Стефана .....	495
14.2.5. Компьютерное моделирование воздействия на поверхность материала мощным ионным пучком .....	498
14.3. Моделирование на основе микроскопических процессов .....	503
14.3.1. Метод молекулярной динамики .....	503
14.3.2. Вариационный метод .....	518
14.3.3. Метод Монте-Карло .....	535
14.4. Фракталы и фрактальные структуры .....	546
14.5. Вейвлет-анализ. Применение к обработке изображений .....	558
Контрольные вопросы .....	565
Список использованной литературы .....	566

Глава 15. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ .....	568
15.1. Мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы .....	569
15.2. Система уравнений равновесия двух фаз в двухкомпонентных системах .....	573
15.3. Фазовые диаграммы в различных координатах .....	575
15.4. Различные трактовки системы уравнений равновесия двух фаз .....	576
15.4.1. Физическая трактовка .....	576
15.4.2. Геометрическая трактовка .....	577
15.4.3. Химическая трактовка .....	578
15.5. Разделение задачи на две .....	579
15.6. Термодинамическая теория фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов состояние .....	582
15.7. Феноменологический метод описания фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов .....	585
15.8. Методы расчета параметров стабильности чистых компонентов .....	588
15.9. Определения структуры, фазы .....	594
15.10. Инвариантность решений системы уравнений фазового равновесия .....	598
15.11. Инвариантность термодинамических функций смешения .....	601
15.12. Обобщение правила равенства площадей Максвелла .....	603
15.12.1. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай расслоения .....	604
15.12.2. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай равновесия двух неизомерных растворов .....	608
15.13. У-алгоритм расчета кривой расслоения на $T$ - $x$ фазовой диаграмме .....	612
15.14. У-алгоритм расчета равновесия двух неизомерных растворов на $T$ - $x$ фазовой диаграмме .....	618
15.15. Пример применения У-алгоритма к расчету фазовой диаграммы системы Al-Si .....	625
15.16. Уравнения для одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовых границ $T$ - $x$ , $p$ - $x$ диаграмм состояний в дифференциальных формах ....	627
15.17. О непрерывности энтальпии, энтропии, объема и химических потенциалов компонентов на $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границах $T$ - $x$ диаграммы состояния .....	630
15.17.1. О непрерывности функций смешения (энтальпии смешения, энтропии смешения, объема смешения) на $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границах $T$ - $x$ диаграммы состояния .....	635

15.18. Одно/двухфазные $\alpha/\alpha+\beta$ или $\beta/\alpha+\beta$ фазовые границы $T-p-x$ диаграмм состояний двухкомпонентных систем как поверхности скачков всех вторых производных от равновесной мольной энергии Гиббса системы .....	637
15.18.1. Уравнения для скачков концентрационного наклона энтропии и парциальных энтропий компонентов .....	638
15.18.2. Уравнение для скачка изобарической теплоемкости .....	643
15.18.3. Уравнения для скачков концентрационного наклона объема и парциальных объемов компонентов .....	646
15.18.4. Уравнение для скачка изотермической сжимаемости .....	647
15.18.5. Уравнение для скачка объемного коэффициента термического расширения .....	650
15.18.6. Уравнения для скачков парциальных энтальпий компонентов .....	653
15.19. Обобщенные соотношения Эренфеста на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовых границах $T-p-x$ диаграмм состояния бинарных систем .....	656
15.19.1. Непрерывность гессияна и его алгебраических дополнений от энергии Гиббса по его аргументам на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-p-x$ диаграммы состояния ....	656
15.19.2. Обобщенные соотношения Эренфеста .....	658
15.20. Интегральные изобарическая теплоемкость, изотермическая сжимаемость, коэффициент термического расширения двухфазных двухкомпонентных сплавов .....	660
15.21. Анализ трехфазных равновесий в двухкомпонентных системах. Расчет энтальпии трехфазной реакции $T-p-x$ диаграммы состояния .....	663
15.22. Прямые и обратные задачи .....	669
15.23. Термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных материалов .....	674
Контрольные вопросы .....	682
Список использованной литературы .....	688
Предметный указатель .....	689

## ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$a$ – параметр решетки, радиус боровской орбиты	$e$ – плотность энерговыделения на атом в каскаде
$A$ – амплитуда рассеяния, атомная масса (а.е.м.)	$e_{ij}$ – истинная деформация
$b$ – параметр решетки, вектор Бюргерса, прицельный параметр (расстояние)	$E$ – модуль упругости, кинетическая энергия
$B_d$ – дислокационный преференс	$E_c$ – энергия связи на атом
$B^{\alpha \rightarrow \beta}$ – параметр нелинейности температурной зависимости разности энергий Гиббса	$E_d$ – пороговая энергия смещения
$c$ – параметр решетки, скорость света	$E_F$ – энергия Ферми
$c_{ij}$ – модули упругости анизотропного тела	$E^F$ – энергия образования точечного дефекта
$C_i$ – концентрация $i$ -го элемента	$E_i^F$ – энергия образования межузельного атома
$C_v$ – концентрация вакансий	$E_v^F$ – энергия образования вакансии
$C_p$ – изобарическая теплоемкость	$E_v$ – энергия возбуждения
$[C_p]_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{\alpha \rightarrow \beta}$ – разность разносторонних пределов температурных зависимостей теплоемкостей двух фаз	$E_{\text{дф}}$ – энергия дополнительной фокусировки
$d$ – размер зерна	$E_{\text{ф}}$ – энергия фокусировки
$d_{hkl}$ – межплоскостное расстояние	$E_{\text{отн}}$ – относительная кинетическая энергия
$D$ – модуль всестороннего сжатия, коэффициент объемной диффузии,	$F$ – сила
$D_i$ – коэффициент диффузии $i$ -го компонента	$\mathbf{g}$ – вектор обратной решетки
$D_v$ – коэффициент диффузии вакансий	$G$ – модуль сдвига, сопротивление продвижению трещины, термодинамический потенциал Гиббса, свободная энергия Гиббса
$D_{\text{гр}}$ – коэффициент зернограничной диффузии	$G^\alpha$ – термодинамический потенциал Гиббса $\alpha$ -фазы
$D_{\text{кр}}$ – критическая доза образования блистеров	$G_m^\alpha$ – мольный термодинамический потенциал Гиббса $\alpha$ -фазы
	$G_m^{\alpha+\beta}$ – мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной ( $\alpha+\beta$ )-системы

$^E G^\alpha$  – избыточный термодинамический потенциал Гиббса  $\alpha$ -фазы  
 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$  – разность между энергиями Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  
 $G_i$  коэффициент радиационного роста  
 $G_{1c}$  – вязкость разрушения  
 $h$  – постоянная Планка  
 $(hkl)$  – индексы плоскости  
 $\{hkl\}$  – кристаллографические плоскости определенного типа  
 $H$  – энтальпия  
 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0)$  – разность между энтальпиями  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз чистого компонента при 0 К  
 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$  – энтальпия  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода чистого компонента при температуре  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода  
 $i$  – межузельный атом  
 $J$  – диффузионный поток  
 $J_i$  – поток  $i$ -го компонента системы  
 $k$  – постоянная Больцмана  
 $k$  – постоянная Кулона, волновое число  
 $\mathbf{k}$  – волновой вектор рассеянной волны  
 $\mathbf{k}_0$  – волновой вектор падающей волны  
 $k_S$  – коэффициент концентрации напряжений у вершины полосу скольжения  
 $K$  – модуль объемной деформации; коэффициент интенсивности напряжений  
 $\mathbf{K}$  – вектор рассеяния

$K_{1c}$  – критический коэффициент интенсивности напряжений  
 $l$  – длина, длина свободного пробега  
 $L$  – интерференционная функция  
 $m_v$  – число вакансионных ступенек на единицу длины дислокации  
 $[mnp]$  – индексы направлений  
 $\langle mnp \rangle$  – кристаллографические направления определенного типа  
 $M$  – статический модуль упругости; ориентационный фактор  
 $\mathbf{M}$  – момент импульса  
 $M_i$  – масса  $i$ -ой частицы  
 $n_S$  – число узлов в кристаллической решетке  
 $n_v$  – число вакансий  
 $n_A$  – число молей компонента  $A$   
 $n_A^\alpha$  – число молей компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе  
 $n^\alpha$  – число молей  $\alpha$ -фазы  
 $n_0$  – равновесная концентрация вакансий, полное число молей двухфазной системы  
 $N$  – атомная плотность вещества, число подвижных дислокаций; количество циклов напряжений  
 $N_A$  – число Авогадро  
 $p$  – давление  
 $P$  – усилие, нагрузка  
 $P_{hkl}$  – плотность упаковки атомов в плоскости  $\{hkl\}$   
 $\mathbf{P}$  – импульс частицы  
 $q$  – коэффициент концентрации напряжений  
 $Q$  – энергия активации ползучести  
 $r_{mp}$  – радиус у вершины трещины

$R$  – электросопротивление  
 $\mathbf{R}$  – положение центра инерции (масс) взаимодействующих частиц  
 $R_L$  – полный линейный пробег  
 $R_p$  – проективный (проецированный) пробег  
 $R_v$  – векторный пробег  
 $R_{\perp}$  – поперечный пробег  
 $R_{\sigma}$  – коэффициент асимметрии цикла  
 $s_{ij}$  – коэффициенты упругости  
 $S$  – энтропия, коэффициент эрозии, распухание  
 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T)$  – разность между температурными зависимостями энтропий  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз чистого компонента  
 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$  – энтропия  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода чистого компонента при температуре  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода  
 $S_{ij}$  – истинное нормальное напряжение  
 $S_k$  – истинное сопротивление разрыву  
 $S_{от}$  – сопротивление отрыву  
 $S_p$  – параметр распухания  
 $t$  – время  
 $t_{ij}$  – истинное касательное напряжение  
 $t_{ср}$  – сопротивление срезу  
 $T$  – температура, передаваемая кинетическая энергия  
 $T_d$  – пороговая энергия дефектообразования  
 $T_x$  – температура хрупко-вязкого перехода  
 $T^{\alpha \rightarrow \beta}$  – температура  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода

$T_{пл}$  – температура плавления  
 $U(r)$  – потенциальная энергия, потенциал взаимодействия  
 $v$  – скорость, скорость движения дислокаций  
 $v_F$  – скорость Ферми  
 $v_{п}$  – скорость ползучести  
 $V$  – объем  
 $W$  – параметр «жеванности»  
 $x_A$  – мольная доля (или концентрация) компонента  $A$  в закрытой системе  
 $x_A^{\alpha}$  – концентрация компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе в закрытой системе  
 $x_B^{\beta}$  – концентрация компонента  $B$  в  $\beta$ -фазе в закрытой системе  
 $Y$  – коэффициент распыления  
 $z$  – атомный номер элемента  
 $\Phi$  – флюенс облучения  
 $\alpha$  – коэффициент температуропроводности, температурный коэффициент электросопротивления, коэффициент мягкости  
 $\beta$  – степень выгорания  
 $\gamma$  – сдвиговая деформация  
 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  – направляющие косинусы  
 $\delta$  – относительное удлинение  
 $\varepsilon$  – деформация, параметр газовой, релятивистская энергия  
 $\varepsilon_{ij}$  – условная деформация  
 $\eta$  – направление двойникования  
 $\theta_i$  – угол рассеяния  $i$ -ой частицы в лабораторной системе  
 $\theta_i, \theta_{ii}$  – коэффициенты упрочнения  
 $\lambda$  – длина волны, теплопроводность

$\mu$  – приведенная (фиктивная) масса  
 $\nu$  – коэффициент Пуассона  
 $\nu(E)$  – каскадная функция  
 $\xi$  – энергия дефекта упаковки, экстинкционная длина  
 $\rho$  – плотность вещества, плотность дислокаций  
 $\sigma$  – напряжение, поверхностная энергия, поверхностное натяжение  
 $\sigma_a$  – амплитуда цикла напряжений  
 $\sigma_m$  – среднее напряжение цикла  
 $\sigma_R$  – предел выносливости  
 $\sigma_S$  – удельная поверхностная энергия  
 $\sigma_{ij}$  – условное нормальное напряжение  
 $d\sigma$  – дифференциальное сечение рассеяния  
 $\sigma_i$  – парциальное сечение рассеяния  
 $\sigma_n$  – полное сечение рассеяния  
 $\sigma_q$  – частичное сечение рассеяния  
 $\sigma_{0,05}$  – условный предел упругости  
 $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести  
 $\sigma_b$  – временное сопротивление (условный предел прочности)  
 $\sigma_{пл}$  – работа пластической деформации  
 $\sigma_{пц}$  – предел пропорциональности  
 $\sigma_p$  – разрушающее напряжение

$\sigma_T$  – предел текучести  
 $\sigma_T^B$  – верхний предел текучести  
 $\sigma_T^H$  – нижний предел текучести  
 $\tau$  – касательное напряжение  
 $\tau_{ij}$  – условное касательное напряжение  
 $\tau_{кр}$  – критическое скалывающее напряжение  
 $\varphi$  – плотность потока частиц (флакс)  
 $\varphi(E)$  – спектральная плотность потока частиц  
 $\varphi_c$  – критический угол блокировки  
 $\varphi_{кр}$  – критический угол каналирования  
 $\chi$  – угол рассеяния в системе центра масс  
 $\psi$  – относительное сужение  
 $\Psi(r)$  – волновая функция  
 $\Omega$  – телесный угол  
 ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура  
 ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка (структура)  
 ДС – диаграмма состояния  
 КОП – каскадная область повреждения  
 МРСА – микрорентгеноспектральный анализ  
 ОЦК – объемно-центрированная кубическая решетка (структура)



## Предисловие к тому 4

Том 4 содержит описание физических основ деформирования и прочности материалов, основных закономерностей взаимодействия излучения с твердым телом и радиационных повреждений, моделирования физических и физико-химических процессов, изложенных в главах «Физические основы прочности», «Взаимодействие излучения с веществом», «Радиационная физика твердого тела», «Моделирование в материаловедении» и «Физические основы компьютерного проектирования материалов».

В главе 11 (авт.: профессор Ю.А. Перлович) рассмотрены физические основы прочности в основном металлических материалов на примере испытаний на одноосное растяжение. Проанализированы основные механические свойства и процессы, протекающие в материалах на последовательных стадиях деформации. При описании деформационного поведения материалов использована устоявшаяся общепринятая трактовка этих процессов, излагаемая в наиболее известных монографиях по рассматриваемой проблематике.

В главе 12 (авт.: профессор В.Л. Якушин) рассмотрен полный спектр вопросов взаимодействия двух тел, в том числе упругое взаимодействие, виды потенциалов ионно-атомного взаимодействия, приближенные методы описания рассеяния частиц, элементы теории взаимодействия релятивистских частиц, основы квантового описания рассеяния, влияние кристаллической решетки на процессы взаимодействия и действие облучения на материал.

В главе 13 (авт.: доцент Г.И. Соловьев и профессор В.Л. Якушин) основное внимание уделено рассмотрению облучения материалов нейтронами, особенностям радиационной повреждаемости нейтронами делящихся и конструкционных материалов. Описаны такие явления, как: радиационный рост и набухание материалов, радиационно-индуцированные превращения и ускоренные процессы в твердом теле, радиационное упрочнение и охрупчивание реакторных материалов, радиационная ползучесть и релаксация напряжений в материалах, описаны закономерности радиационной эрозии поверхности при ионном и нейтронном облучении.

В главе 14 (авт.: доцент Е.Г. Григорьев) дано введение в вычислительный эксперимент, рассмотрены различные подходы к проведению вычислительного эксперимента, моделирования на основе микроскопических и

макроскопических процессов в конденсированных средах, основные методы решения задач моделирования. Приводятся примеры математических моделей макроскопических процессов и моделирования на основе микроскопических процессов. Описаны фракталы и фрактальные структуры. Рассмотрено применение вейвлет-анализа для обработки изображений.

В главе 15 (авт.: профессор А.Л. Удовский) рассмотрены основы термодинамики физико-химических процессов, протекающих в чистых компонентах и двухкомпонентных системах сплавов, и подходы для компьютерных расчетов (моделирования) фазовых переходов и равновесий. Приведены феноменологический метод описания фазовых переходов первого рода чистых компонентов, методы расчета параметров стабильности чистых компонентов, инвариантность решений системы уравнений фазового равновесия и термодинамических функций смешения. Введен У-алгоритм расчета кривой расслоения и равновесия двух неизоморфных растворов на ДС, проведен расчет энтальпии трехфазной реакции  $T$ - $p$ - $x$  диаграммы состояния, показан термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных материалов.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами в последние годы: «Особенности влияния радиационных дефектов на физико-механические свойства материалов» (Соловьев Г.И., Жуков В.П.), «Радиационные эффекты в реакторных материалах» (Жуков В.П., Соловьев Г.И.), «Поведение продуктов деления в топливных материалах» (Соловьев Г.И.), «Модификация материалов при воздействии концентрированных потоков энергии и ионной имплантации» (Якушин В.Л., Калинин Б.А.), «Радиационная эрозия поверхности конструкционных материалов» (Калинин Б.А., Чернов И.И.), «Физические основы компьютерного проектирования материалов» (Удовский А.Л.).

Учебный материал в главах представлен с учетом уровня физико-математической подготовки студентов в соответствии с Государственным образовательным стандартом по специальности «Физика металлов».

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. По тексту даны ссылки на более подробное описание проблемы в других главах этого и других томов. Книга снабжена предметным указателем и списком условных обозначений и сокращений в тексте.

В данной главе механические свойства металлов интерпретируются на основе представлений физики пластической деформации. При этом изложение материала по необходимости ограничено преимущественным рассмотрением поведения металлического образца в условиях испытания на одноосное растяжение. На примере типичной кривой напряжение – деформация, полученной при растяжении образца, определены основные механические свойства материала и проанализированы процессы, протекающие в нем на последовательных стадиях деформации. В основном используется устоявшаяся общепринятая трактовка этих процессов, излагаемая в наиболее известных монографиях по проблематике данной главы. В некоторых случаях такая трактовка оказывается односторонней, не учитывающей всех аспектов деформационного поведения материала, например, при рассмотрении механизмов дислокационного и текстурного деформационного упрочнения. Тогда существующие точки зрения излагаются не как альтернативные, а как дополняющие друг друга, хотя их частичное взаимное противоречие вызывает определенные вопросы.

### **11.1. Описание и характеристики процесса деформации**

#### **11.1.1. Основные понятия**

*Свойствами* называют способность материалов определенным образом реагировать на воздействие тех или иных внешних факторов. Обычно выделяют четыре группы свойств: механические, физические, химические, технологические. В материаловедении отдельно выделяют еще физико-химические свойства.

*Механические свойства* отражают способность материалов сопротивляться силовым (т.е. вызванным механическим нагружени-

ем), тепловым или другим воздействиям без нарушения установившейся структуры. Механические свойства разделяются на пластические и прочностные.

*Пластические свойства* характеризуют способность материала к деформации – к изменению формы или размеров тела без изменения массы.

Главнейшие виды деформаций – растяжение, сжатие, сдвиг, кручение и изгиб. Все они могут быть обратимыми и необратимыми, или остаточными.

*Обратимые деформации* полностью исчезают при прекращении действия на материал факторов, их вызывающих.

*Упругими деформациями* называются обратимые деформации, исчезающие при снятии нагрузки мгновенно и полностью, а *эластическими деформациями* – исчезающие в течение некоторого времени после снятия нагрузки.

*Пластическими деформациями* называются необратимые деформации, которые накапливаются в период действия факторов, вызывающих деформацию, и сохраняются после их снятия.

*Прочностные свойства* характеризуют способность материала в определенных условиях и пределах, не разрушаясь, сопротивляться внутренним напряжениям и деформациям, возникающим под влиянием механических, тепловых и других воздействий.

Механические свойства материалов определяют путем *механических испытаний*, проводимых по установленным правилам и стандартам. Механические испытания бывают статические, динамические, на ползучесть, усталостные, на износ. Скорость деформации при статических испытаниях на несколько порядков меньше, чем при динамических испытаниях. Поскольку приборы, образцы, скорость приложения нагрузки и другие параметры методов испытания условны, в той же мере условны и получаемые величины механических свойств. Так, один и тот же материал может иметь различную величину показателя прочности в зависимости от размера образца, скорости приложения нагрузки и конструкции прибора, на котором испытывались образцы.

Пластические деформации, медленно нарастающие без увеличения напряжения, характеризуют *текучесть* материала. Пласти-

ческая деформация, медленно нарастающая в течение длительного времени под влиянием силовых факторов, не способных вызвать остаточную деформацию за обычные периоды наблюдений, называется *ползучестью*.

### 11.1.2. Напряжения и деформации

Многие механические свойства выражаются через величину *напряжений*, которые рассматриваются как удельные характеристики сил, возникающих в теле под действием внешних нагрузок. Практически напряжение определяют как внутреннюю силу, отнесенную к площади сечения тела, причем под внутренней силой подразумевают силу действия частиц, находящихся по одну сторону от рассматриваемого сечения, на частицы, находящиеся по другую сторону от этого сечения. Обычно рассчитывают *нормальные*, т.е. перпендикулярные к площадке, и *касательные* напряжения.

В системе СИ напряжения выражаются в мегапаскалях (МПа):  $1 \text{ кгс/мм}^2 = 9,8 \text{ МПа}$ .

Для определения величины напряжений в каком-то сечении тела это тело мысленно разделяют на две части, одну часть удаляют, а ее действие на оставшуюся часть тела заменяют внутренними силами.

В общем случае сила  $P$  не перпендикулярна плоскости площадки, на которую она действует. Тогда ее, как любой вектор, можно разложить на две составляющие: перпендикулярную к площадке, создающую нормальное напряжение, и действующую в плоскости площадки и создающую касательное напряжение. Именно эти напряжения определяют в механических испытаниях и используют в расчетах на прочность.

Нормальные напряжения бывают *растягивающими* (положительными) и *сжимающими* (отрицательными).

В механических испытаниях оперируют *истинными* и *условными* напряжениями. В процессе деформации изменяется величина площадки, на которой действуют напряжения (площадь сечения образца). Если эти изменения не учитывают и напряжение рассчитывают как отношение нагрузки в данный момент к исходной пло-

щади сечения, то такое напряжение называют *условным*. Если же силу относят к величине фактического сечения в данный момент деформации, то получают *истинное* напряжение. Физический смысл имеют только истинные напряжения, но на практике зачастую пользуются условными напряжениями. Это оправдано при малых степенях деформации, когда изменение площади сечения невелико. Далее истинные напряжения обозначены символами  $S$  (нормальные) и  $t$  (касательные), а условные – символами  $\sigma$  и  $\tau$  соответственно.

При рассмотрении реальных ситуаций недостаточно знания величины напряжений в каком-то определенном сечении. Необходимо иметь возможность оценить напряжения, действующие в любом сечении тела. Для этого используют представление о *тензоре напряжений*. Внутри тела, находящегося под действием напряжений, всегда можно выделить бесконечно малый по размерам параллелепипед, ребра которого параллельны произвольно выбранным осям координат (рис. 11.1).

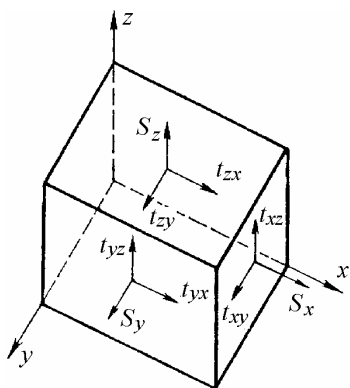


Рис. 11.1. Взаимоуравновешенные напряжения, действующие на грани параллелепипеда

В общем случае на три его непараллельные грани действуют взаимно уравновешенные векторы напряжений, которые можно разложить на нормальные и касательные составляющие. В результате параллелепипед находится под действием девяти напряжений: трех нормальных ( $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$ ) и шести касательных ( $t_{xy}$ ,  $t_{xz}$ ,  $t_{yz}$ ,  $t_{zy}$ ,  $t_{zx}$ ,  $t_{yx}$ ). Совокупность этих напряжений и есть *тензор напряжений*, который записывается как

$$(S) = \begin{pmatrix} S_x & t_{xy} & t_{xz} \\ t_{yx} & S_y & t_{yz} \\ t_{zx} & t_{zy} & S_z \end{pmatrix}. \quad (11.1)$$

Чтобы выбранный параллелепипед находился в равновесии, необходимо равенство моментов относительно координатных осей. Поэтому  $t_{xy} = t_{yx}$ ,  $t_{zy} = t_{yz}$ ,  $t_{xz} = t_{zx}$  (закон парности касательных на-

пряжений). Следовательно, записанный выше тензор содержит фактически не девять, а шесть независимых напряжений. С их помощью можно охарактеризовать любое сложное напряженное состояние. Тензор позволяет определить величину нормальных и касательных напряжений в любой площадке, проходящей через данную точку тела, если известны ее направляющие косинусы, то есть косинусы углов между нормалью к площадке и осями координат. Направление этих осей определяет величину напряжений в таблице тензора.

Под действием внешних нагрузок происходит деформация, в результате которой могут изменяться форма и размеры тела. По результатам механических испытаний оценивают различные характеристики упругой, а чаще остаточной деформации. Наиболее широко используют следующие характеристики деформации: удлинение (укорочение), сдвиг и сужение (уширение) образцов.

Для определения деформации рассмотрим случай осевого растяжения цилиндрического стержня. Под действием приложенной растягивающей нагрузки стержень деформируется – увеличивается в длине и уменьшается в диаметре. Если длина стержня от исходной  $l_0$  возрастает до  $l_n$ , то условная относительная деформация стержня  $\varepsilon$  определяется формулой

$$\varepsilon = (l_n - l_0) / l_0, \quad (11.2)$$

т.е. за величину деформации принимается отношение изменения размера к его исходному значению. Но, как и в случае напряжений, иногда целесообразно определять не условную, а истинную деформацию, то есть учитывать непрерывное изменение размеров тела в процессе деформирования. Если разбить процесс увеличения длины от  $l_0$  до  $l_n$  на ряд этапов ( $l_1, l_2, l_3$  и т.д.), то истинное удлинение  $e$  будет

$$e = (l_1 - l_0) / l_0 + (l_2 - l_1) / l_1 + (l_3 - l_2) / l_2 + \dots + (l_n - l_{n-1}) / l_{n-1}. \quad (11.3)$$

Уменьшая отрезки, на которых подсчитывается удлинение, получаем

$$e = \int_{l_0}^{l_n} dl / l = \ln (l_n / l_0). \quad (11.4)$$

Тогда приходим к следующему соотношению между  $\varepsilon$  и  $e$ :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (l_n - l_0) / l_0 = l_n / l_0 - 1; & 1 + \varepsilon &= l_n / l_0; \\ e &= \ln (l_n / l_0) = \ln (1 + \varepsilon).\end{aligned}\quad (11.5)$$

Истинная деформация в отличие от условной отражает физический смысл процесса деформирования. Это проявляется в следующих свойствах истинной деформации:

1) при растяжении и сжатии образца в одно и то же число раз величины истинной деформации различаются только знаком, тогда как величины условной деформации различаются и численно;

2) истинные деформации аддитивны, тогда как условные деформации таким свойством не обладают.

При деформациях, меньших 10%, величины условной и истинной деформации практически совпадают, тогда как при больших деформациях они существенно различаются.

Для полной характеристики деформированного состояния необходимо также определять величины *сдвигов*, происходящих под действием касательных напряжений. Сдвиг характеризуется относительным изменением в результате деформации угла между двумя направлениями, которые до деформации были взаимно перпендикулярными (рис. 11.2).

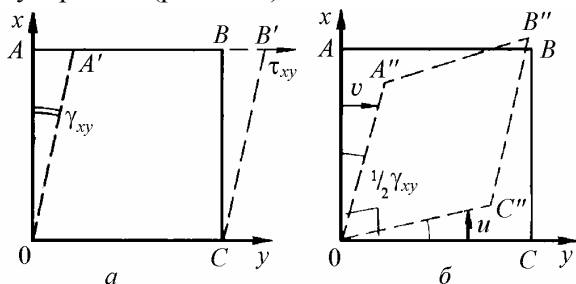


Рис. 11.2. Сдвиговая деформация:  
а – простой сдвиг;  
б – чистый сдвиг

Относительный сдвиг  $\gamma$  равен тангенсу угла сдвига, а при малых деформациях – самому углу сдвига, измеренному в радианах. Под действием касательного напряжения  $t_{xy}$  квадрат  $OABC$  в плоскости  $xy$  превращается в ромб  $OA'B'C$ , причем малый угол  $AOA'$  определяет сдвиг  $\gamma_{xy}$ . Этот сдвиг характеризуется тем, что плоскость куба, параллельная плоскости  $x = 0$ , смещается как жесткое целое в направлении оси  $y$  (рис. 11.2, а). Такой сдвиг называется *простым*.



*Чистым сдвигом* называется такая деформация, при которой такое же изменение формы куба, как и при простом сдвиге, достигается смещением граней  $OA$  и  $OC$  (рис. 11.2, б) во встречных направлениях так, чтобы углы  $AOA''$  и  $COC''$  были равны и составляли  $1/2\gamma_{xy}$ . Из рис. 11.2 видно, что простой сдвиг может быть получен поворотом ромба  $OA''B''C''$  вокруг точки  $O$  по часовой стрелке на угол  $1/2\gamma_{xy}$ .

Определив все компоненты деформации, можно, как и при рассмотрении напряженного состояния, составить *тензор деформаций*, который полностью определяет деформированное состояние в данной точке тела. Тензор деформаций, как и тензор напряжений, содержит девять компонент:

$$(e) = \begin{pmatrix} e_x & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{xz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{yx} & e_y & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} & \frac{1}{2}\gamma_{zy} & e_z \end{pmatrix}, \quad (11.6)$$

шесть из которых являются независимыми, поскольку коэффициенты, симметричные относительно главной диагонали, равны между собой:  $\gamma_{xy} = \gamma_{yx}$ ,  $\gamma_{zx} = \gamma_{xz}$ ,  $\gamma_{zy} = \gamma_{yz}$ .

### 11.1.3. Диаграмма растяжения: характерные точки

Большинство стандартных прочностных характеристик рассчитывают по положению определенных точек на диаграмме растяжения в виде условных растягивающих напряжений. На практике механические свойства обычно определяют по первичным кривым растяжения в координатах нагрузка – абсолютное удлинение, записываемые автоматически на диаграммной ленте испытательной машины. Для поликристаллов различных металлов и сплавов все многообразие этих кривых можно в первом приближении свести к трем типам (рис. 11.3).

Диаграмма растяжения типа I характерна для образцов, разрушающихся без заметной пластической деформации. Диаграмма типа II получается при растяжении образцов, равномерно деформирующихся вплоть до разрушения. Наконец, диаграмма типа III ха-

рактерна для образцов, разрушающихся после образования шейки в результате локализованной деформации.

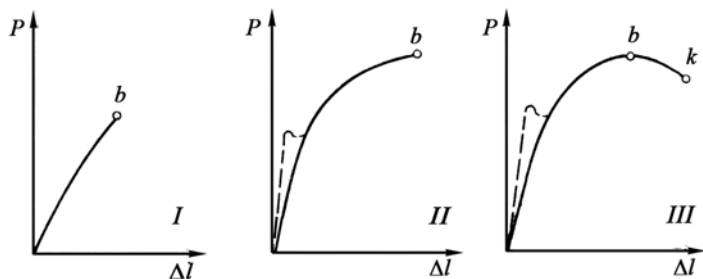


Рис. 11.3. Типы первичных кривых растяжения

Возрастание нагрузки до момента разрушения (II) или до максимума (III) может быть либо плавным (сплошные линии), либо прерывистым.

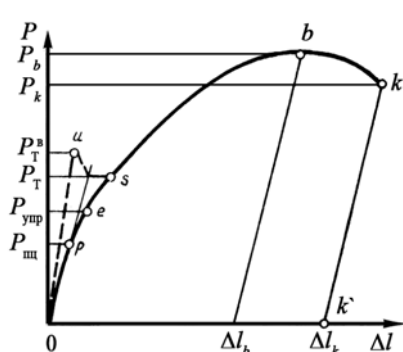


Рис. 11.4. Характерные точки на диаграмме растяжения, по которым рассчитывают прочностные характеристики

В последнем случае на диаграмме растяжения могут появиться «зуб» текучести и площадка текучести. В зависимости от типа диаграммы изменяется набор характеристик, которые можно по ней рассчитывать, а также их физический смысл. На рис. 11.4 нанесены характерные точки, по ординатам которых рассчитывают прочностные характеристики  $\sigma_i = P_i / F_0$ . Не все эти точки могут быть нанесены на диаграммах типов I и II.

**Предел пропорциональности.** Первая характерная точка на диаграмме растяжения – точка  $p$ . Усилие  $P_{пц}$  определяет величину *предела пропорциональности* – максимального напряжения, которое материал образца выдерживает без отклонения от закона Гука. Приблизительно величину  $P_{пц}$  можно определить по точке, где начинается расхождение кривой растяжения и продолжения прямолинейного участка. Чтобы унифицировать оценку предела пропорциональности, его оценивают как условное напряжение  $\sigma_{пц}$ , при

котором отступление от линейной зависимости между нагрузкой и удлинением достигает определенной величины. Обычно допуск при определении  $\sigma_{\text{пл}}$  задают по уменьшению тангенса угла наклона, образованного касательной к кривой растяжения в точке  $p$  с осью деформаций, по сравнению с тангенсом на начальном упругом участке. Стандартная величина допуска 50% указывается в обозначении предела пропорциональности  $\sigma_{\text{пл}50}$ .

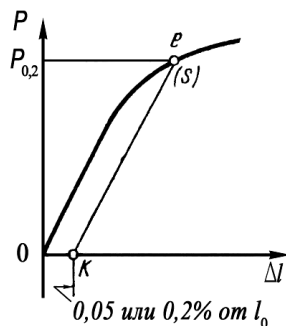


Рис. 11.5. Определение условных пределов упругости и текучести по диаграмме растяжения

**Предел упругости.** Следующей характерной точкой на первичной диаграмме растяжения – точке  $e$  – отвечает нагрузка, по которой рассчитывают *условный предел упругости* – максимальное напряжение, при котором остаточное удлинение достигает заданной величины, обычно 0,05%. Использованный допуск указывается в обозначении условного предела упругости:  $\sigma_{0,05}$ . Предел упругости характеризует напряжение, при котором появляются первые признаки макропластической деформации. В тех случаях, когда высокой точности не требуется, предел упругости принимается равным пределу пропорциональности. При графическом определении  $\sigma_{0,05}$  (рис. 11.5) на оси удлинений от начала координат откладывают отрезок  $OK = 0,05l_0/100$  и через точку  $K$  проводят прямую, параллельную прямолинейному участку диаграммы. Ордината точки  $e$  будет соответствовать величине нагрузки  $P_{0,05}$ , определяющей условный предел упругости:

$$\sigma_{0,05} = P_{0,05}/F_0.$$

**Предел текучести.** При отсутствии на диаграмме растяжения зуба и площадки текучести рассчитывают *условный предел текучести* – напряжение, при котором остаточное удлинение достигает заданной величины, обычно 0,2%. Соответственно, условный предел текучести обозначается  $\sigma_{0,2}$ . Эта характеристика отличается от условного предела упругости только величиной допуска. Предел текучести характеризует напряжение, при котором происходит более полный переход к пластической деформации.

Условные пределы пропорциональности, упругости и текучести характеризуют сопротивление материала малым деформациям. Техническое значение этих пределов сводится к тому, чтобы оценить уровни напряжений, под действием которых та или иная деталь может работать, не подвергаясь остаточной деформации (предел пропорциональности) или деформируясь на какую-то небольшую допускаемую величину, определяемую условиями эксплуатации ( $\sigma_{0,01}$ ,  $\sigma_{0,05}$ ,  $\sigma_{0,2}$  и т.д.). Так как в современной технике возможность остаточного изменения размеров деталей и конструкций лимитируется все более жестко, становится ясной насущная необходимость точного знания пределов пропорциональности, упругости и текучести, широко используемых в конструкторских расчетах.

*Физический предел текучести* – напряжение  $\sigma_t$ , при котором образец деформируется под действием практически неизменной растягивающей нагрузки  $P_t$  (площадка текучести на рис. 11.4). Физический предел текучести называют также нижним (точка  $s$ ) в отличие от верхнего предела текучести, соответствующего вершине зуба текучести  $u$ .

**Предел прочности.** После прохождения точки  $s$  на диаграмме растяжения в образце развивается интенсивная пластическая деформация. До точки  $b$  (см. рис. 11.4) рабочая часть образца сохраняет первоначальную форму. Удлинение здесь равномерно распределяется по расчетной длине. В точке  $b$  эта макроравномерность пластической деформации нарушается. В какой-то части образца, обычно вблизи концентратора напряжений, который был уже в исходном состоянии или образовался при растяжении, начинается локализация деформации. Ей соответствует местное сужение поперечного сечения образца – образование шейки.

Возможность значительной равномерной деформации и оттягивание момента начала образования шейки в пластичных материалах обусловлены деформационным упрочнением. Если бы его не было, то шейка начала бы формироваться сразу же по достижении предела текучести. Дело в том, что скольжение, как и любой реальный физический процесс, начинается не везде одновременно, а в тех или иных сечениях образца, характеризующихся случайным наличием концентраторов напряжения. Если деформационное уп-

рочнение мало, в течение некоторого времени может не быть достаточных причин для распространения скольжения на соседние сечения образца, в результате чего площадь этого сечения станет меньше площади соседних сечений, и сдвиговое напряжение в нем соответственно увеличится, способствуя дальнейшему продолжению скольжения именно в этом сечении. Если же деформационное упрочнение велико, переход скольжения из первоначального сечения в соседнее происходит до проявления сколько-нибудь значимой локализации деформации в первоначальном сечении, и шейка не образуется.

Шейка развивается от точки  $b$  вплоть до разрушения в точке  $k$  (см. рис. 11.4), одновременно снижается действующее на образец усилие. По максимальной нагрузке  $P_b$  на первичной диаграмме растяжения рассчитывают *временное сопротивление*, часто называемое *условным пределом прочности*  $\sigma_b = P_b/P_0$ . Для материалов, разрушающихся с образованием шейки,  $\sigma_b$  — это условное напряжение, характеризующее сопротивление максимальной равномерной деформации.

Если перестроить первичную диаграмму растяжения в координатах истинное напряжение  $S$  — относительное сужение поперечного сечения  $\psi$  (рис. 11.6), то оказывается, что  $S$  непрерывно увеличивается по мере деформации вплоть до момента разрушения.

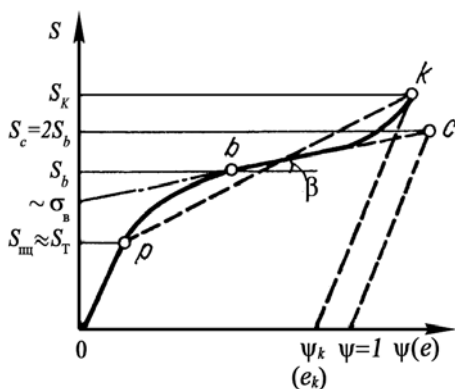


Рис. 11.6. Диаграмма истинных напряжений при растяжении

На рис. 11.6 видно, что  $S_b$  и тем более  $\sigma_b$  намного меньше *истинного сопротивления разрыву* ( $S_k = P_k/F_k$ ), определяемого как от-

ношение усилия в момент разрушения к максимальной площади поперечного сечения образца в месте разрыва  $F_k$ . Однако расчет  $S_k$  предполагает, что в момент разрушения в шейке действует схема одноосного растяжения, хотя на самом деле там возникает объемное напряженное состояние, которое вообще нельзя охарактеризовать одним нормальным напряжением. Так что на самом деле  $S_k$  определяет лишь некое среднее продольное напряжение в момент разрушения.

Последовательным участкам кривой "напряжение – деформация" отвечают разные процессы, рассмотрению которых посвящены отдельные разделы данной главы.

#### **11.1.4. Масштабные уровни описания процессов деформации**

Описание поведения материала в условиях механического нагружения и деформации возможно на разных уровнях в зависимости от масштабов рассмотрения структуры материала и протекающих в нем процессов.

При рассмотрении материала на *макроуровне* его считают некой континуальной средой с заданными пластическими и прочностными свойствами, включая и анизотропию этих свойств, которая применительно, например, к прокатанному листу может быть задана указанием свойств, измеренных вдоль и поперек направления прокатки. Для строителей и инженеров, возводящих здания, мосты и многие другие конструкции, описание поведения используемых ими материалов на макроуровне, как правило, удовлетворяет поставленным задачам. Вплоть до XX века такое описание деформационного поведения материалов было единственно возможным.

С развитием оптической металлографии и, главное, с открытием рентгеновских лучей и с развитием рентгеновских дифракционных методов исследования материалов<sup>1</sup> стало возможным описание деформационного поведения материалов на уровне, учиты-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2007. П. 8.1.1.

вающем их кристаллическую структуру. Рассматривая металлические материалы на *мезоуровне*, мы знаем, что они состоят из отдельных зерен, каждое из которых является монокристаллом с более или менее искаженной кристаллической решеткой, имеющим определенную кристаллографическую ориентацию и деформирующимся путем скольжения или двойникования по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. Причем специфика рентгеновских дифракционных методов исследования, с помощью которых стала доступна информация о кристаллической решетке зерен и их кристаллографической ориентации, как правило, такова, что эта информация относится не к тому или иному отдельному зерну, а к их статистически значимой совокупности. Поэтому речь идет не о состоянии решетки конкретного зерна, а о вероятностном распределении этих состояний в исследуемом объеме, не об ориентации конкретного зерна, а о кристаллографической текстуре материала как совокупности ориентаций всех его зерен. К мезоуровню относится большинство модельных представлений, используемых в рамках данного курса для объяснения деформационного поведения металлических материалов.

С появлением просвечивающей электронной микроскопии<sup>1</sup> стали бурно развиваться дислокационные представления и дислокационные модели деформационного поведения металлических материалов, описывающие это поведение на *микроуровне*. На этом уровне анализируется поведение элементарных носителей деформации, каковыми являются отдельные дислокации или другие дефекты кристаллического строения<sup>2</sup>. Однако следует отметить, что информация о структурных особенностях материала, получаемая с помощью электронной микроскопии, характеризуется существенно меньшей статистической значимостью, чем в случае рентгеновских методов, поскольку относится к конкретным микроскопическим участкам исследуемого образца, наблюдаемым при увеличении в десятки тысяч раз. Если рентгеновские методы исследования по-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2007. П. 9.6.3.

<sup>2</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.2.1.

звolyют выявить преобладающие в материале структурные состояния, то просвечивающая электронная микроскопия фиксирует детали возможных локальных ситуаций

В зависимости от рассматриваемых аспектов поведения металлических материалов, тот или иной уровень рассмотрения протекающих в них процессов бывает более удобным и эффективным, чем другие. Так, особенности развития пластической деформации на ее начальной стадии и возникновение зуба текучести объясняют с помощью дислокационных моделей, отвечающих микроуровню, тогда как формирование кристаллографических текстур объясняют, используя модели, отвечающие мезоуровню и описывающие деформацию как действие тех или иных систем скольжения и двойникования. Эти способы описания деформации не исключают друг друга, а порой и дополняют, хотя их параллельное использование во многих случаях отнюдь не является обязательным. Нередко применение моделей микро- или мезоуровня при интерпретации конкретных особенностей деформационного поведения материала обусловлено не столько объективной необходимостью, сколько предпочтениями авторов наиболее известных работ по данному вопросу. Поэтому следует иметь в виду, что во многих рассматриваемых далее случаях предлагаемая интерпретация деформационных процессов не является единственной, но допускает альтернативную интерпретацию на другом структурном уровне.

Необходимые для адекватного восприятия материала данной главы сведения о дефектах кристаллической решетки содержатся в гл. 2<sup>1</sup>. Эти сведения, в частности, дают достаточное представление о дислокационных механизмах деформационного упрочнения, тогда как для понимания особенностей текстурного упрочнения, вклад которого в общее деформационное упрочнение сопоставим с дислокационным, необходимо знакомство с принципами текстуробразования, развиваемыми на мезоуровне вне связи с дислокационными моделями.

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.1.



## 11.2. Упругость

### 11.2.1. Закон Гука для случая одноосной деформации

Начальный участок кривой растяжения, характеризующийся прямой пропорциональностью между нагрузкой и удлинением, соответствует области упругого поведения материала. Закономерности упругого поведения металлов были впервые установлены Робертом Гуком. В простейшем виде, применительно к случаю растяжения образца до степени деформации, не превышающей 1%, закон Гука выглядит следующим образом:

$$P / F_0 = \text{const} \quad (l_n - l_0) / l_0, \quad (11.7)$$

откуда

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{или} \quad S = Ee. \quad (11.8)$$

Поскольку закон Гука справедлив лишь при малых деформациях, когда  $\sigma = S$  и  $\varepsilon = e$ , допустимы обе его записи, приведенные выше.

Коэффициент пропорциональности  $E$ , связывающий напряжение и деформацию, называется *модулем упругости* при одноосном растяжении, или модулем нормальной упругости, или *модулем Юнга* и является константой материала, характеризующей его жесткость. При одноосном растяжении величина  $E$  характеризует интенсивность увеличения нагрузки с ростом удлинения, т.е. определяет наклон начального участка диаграммы растяжения. Модуль нормальной упругости не зависит от знака деформации, – его величины при растяжении и при сжатии одинаковы.

### 11.2.2. Закон Гука как результат взаимодействия соседних атомов

Закон Гука может быть выведен из рассмотрения энергии упругого взаимодействия атомов в кристаллической решетке металлического материала. Между двумя соседними атомами в решетке металлического образца, не подвергнутого действию внешних сил и свободного от внутренних напряжений (рис. 11.7), действуют взаимно уравновешенные силы притяжения и отталкивания. На

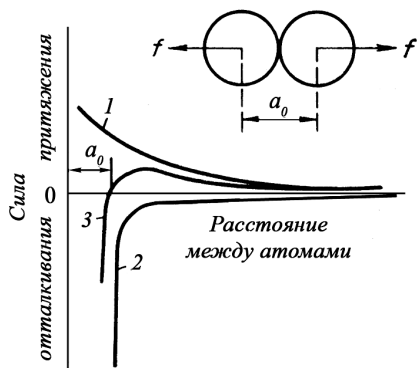


Рис. 11.7. Силы взаимодействия между двумя атомами

бесконечно большом расстоянии силы взаимодействия между атомами равны нулю. По мере сближения атомов увеличиваются силы притяжения (кривая 1) и на определенном расстоянии резко нарастает сила отталкивания между ними (кривая 2). Пересечение результирующей кривой 3 с горизонтальной осью (сила  $f = 0$ ) определяет равновесное расстояние между двумя атомами  $a_0$ .

Энергия взаимодействия между двумя атомами описывается аналогичными кривыми (рис. 11.8). На бесконечно большом расстоянии энергия связи равна нулю. При сближении атомов совершается работа, величину которой вычитаем из исходной нулевой энергии. В результате получаем кривые энергии притяжения 1, энергии отталкивания 2 и результирующую энергетическую кривую 3, минимум которой соответствует положению равновесия  $a_0$ .

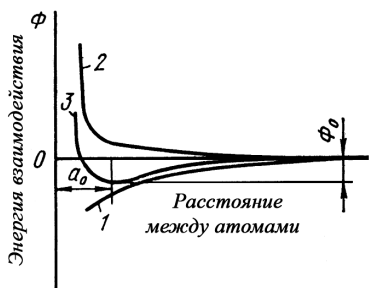


Рис. 11.8. Энергия взаимодействия между двумя атомами

Если к телу приложена сила, вызывающая упругую деформацию, то расстояние между атомами изменяется и устанавливается новое положение равновесия, в котором изменившиеся силы межатомного взаимодействия компенсируют приложенную внешнюю силу. Смещение атомов из исходного положения равновесия характеризуется разностью между новым и старым значениями межатомного расстояния:

$$u = a - a_0, \quad (11.9)$$

где  $a$  — новое расстояние между атомами. Если приложенная сила  $f$  — растягивающая, то  $a > a_0$  и  $u$  положительно. При сжатии  $a < a_0$  и  $u < 0$ . Условие равновесия можно записать как

$$f = d\Phi(u)/du, \quad (11.10)$$

где  $\Phi(u)$  – энергия связи при смещении  $u$ . Если под действием приложенной силы  $f$  происходит малое смещение  $du$ , то при этом совершается работа  $fdu$ . Эта работа компенсируется изменением энергии связи  $d\Phi(u) = \Phi(u + du) - \Phi(u)$ . При снятии внешней нагрузки атомы возвращаются в исходные положения на расстоянии  $a_0$  друг от друга, а образец приобретает первоначальные размеры, которые он имел до нагружения.

Закон Гука может быть выведен при соблюдении трех условий:

- 1) непрерывность функции  $\Phi(u)$ ;
- 2) минимум  $d\Phi/du = 0$  при  $u = 0$ ;
- 3) смещение  $u \ll a_0$ .

Первое условие позволяет разложить функцию энергии взаимодействия в ряд Тейлора:

$$\Phi(u) = \Phi_0 + u (d\Phi/du)_0 + \frac{1}{2} u^2 (d^2\Phi/du^2)_0 + \text{члены, содержащие более высокие степени } u. \quad (11.11)$$

В этом уравнении  $\Phi_0$  – энергия взаимодействия при  $u = 0$  и все производные взяты в точке  $u = 0$ . Поскольку  $d\Phi/du$  равно нулю при  $u = 0$ , а членами, содержащими  $u$  в третьей и более высоких степенях, можно пренебречь в силу малости  $u$ , получаем

$$\Phi(u) = \Phi_0 + \frac{1}{2} u^2 (d^2\Phi/du^2)_0, \quad (11.12)$$

отсюда

$$f = d\Phi(u)/du = u (d^2\Phi/du^2)_0. \quad (11.13)$$

Вторая производная  $(d^2\Phi/du^2)_0$  – это кривизна функции  $\Phi(u)$  в точке  $u = 0$ ; следовательно, она не зависит от  $u$  и является константой. Таким образом, получаем:

$$f = \text{const } u, \quad (11.14)$$

т.е. закон Гука: сила пропорциональна смещению.

При достаточном увеличении смещения  $u$  уже нельзя пренебрегать членами, содержащими  $u$  в более высоких степенях, так что зависимость  $f(u)$  должна отклониться от линейной. На практике с этим явлением не приходится сталкиваться, потому что при еще более низких напряжениях в металлах начинается необратимая пластическая деформация. Закон прямой пропорциональности при

этом нарушается, но совсем по иным причинам, связанным с наличием в металле дислокаций. Исключение составляют совершенные нитевидные бездислокационные металлические кристаллы, в которых пластическое течение затруднено и в которых при упругой деформации на несколько процентов наблюдается отклонение от закона Гука.

По аналогии с выражением для закона Гука  $\sigma = E\varepsilon$ , устанавливающим связь между растягивающим (или сжимающим) напряжением и деформацией в том же направлении, может быть написано выражение, устанавливающее связь между касательным напряжением  $t$  и вызываемым им сдвигом  $\gamma$ :

$$t = G\gamma, \quad (11.15)$$

где  $G$  – модуль сдвига (или модуль упругости при сдвиге).

При гидростатическом сжатии (или растяжении) закон Гука выражает прямую пропорциональность между гидростатическим давлением  $p$  и изменением объема  $\chi = \Delta V/V$ :

$$p = K\chi, \quad (11.16)$$

где  $K$  – модуль объемной деформации.

### 11.2.3. Закон Гука в обобщенном виде

При одноосном растяжении стержня происходит не только увеличение его длины, т.е. изменение размера вдоль оси  $x$ , но и уменьшение диаметра, т.е. сжатие вдоль двух других осей  $y$  и  $z$  (рис. 11.9). Таким образом, одноосное напряженное состояние приводит к возникновению трехосной деформации.

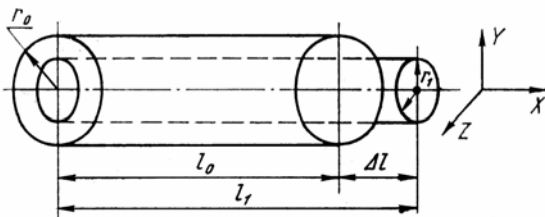


Рис. 11.9. Изменение размеров при одноосном растяжении стержня

Отношение  $\nu$  изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении называется коэффициентом Пуассона:

$$\nu = [(r_1 - r_0)/r_0] / [(l_1 - l_0)/l_0] = - (dr/r_0) / (dl/l_0). \quad (11.17)$$

Следовательно:

$$e_y = e_z = -\nu e_x. \quad (11.18)$$

Закон Гука в своей обобщенной форме устанавливает линейную зависимость между напряжениями и деформациями в любых направлениях, т.е. между каждым компонентом тензора напряжений и каждым компонентом тензора деформаций:

$$\begin{aligned} e_x &= S_x/E - \nu S_y/E - \nu S_z/E; \\ e_y &= S_y/E - \nu S_x/E - \nu S_z/E; \\ e_z &= S_z/E - \nu S_x/E - \nu S_y/E; \end{aligned} \quad (11.19)$$

$$\gamma_{xy} = t_{xy}/G; \quad \gamma_{xz} = t_{xz}/G; \quad \gamma_{yz} = t_{yz}/G.$$

Между четырьмя константами упругости изотропного тела существуют соотношения:

$$E = 2G(1 + \nu), \quad E = 3K(1 - 2\nu), \quad (11.20)$$

которые позволяют определить все константы, если известны любые две из них.

Приведенная выше форма записи закона Гука справедлива лишь для изотропных тел, в которых любые произвольно выбранные направления эквивалентны. Достаточно массивный металлический поликристалл, состоящий из множества хаотически ориентированных кристаллитов, каждый из которых обладает определенной анизотропией свойств, можно считать квазиизотропным. При нагружении взятого отдельно кристаллита (монокристалла) уже недостаточно знания двух констант упругости, чтобы установить связь между напряженным и деформированным состояниями. Картина значительно усложняется вследствие анизотропии монокристалла.

В общем случае анизотропного тела закон Гука устанавливает прямую пропорциональность между каждым компонентом тензора деформаций и всеми шестью компонентами тензора напряжений:

$$\begin{aligned} S_x &= c_{11}e_x + c_{12}e_y + c_{13}e_z + c_{14}\gamma_{xy} + c_{15}\gamma_{yz} + c_{16}\gamma_{xz}; \\ S_y &= c_{21}e_x + c_{22}e_y + c_{23}e_z + c_{24}\gamma_{xy} + c_{25}\gamma_{yz} + c_{26}\gamma_{xz}; \\ S_z &= c_{31}e_x + c_{32}e_y + c_{33}e_z + c_{34}\gamma_{xy} + c_{35}\gamma_{yz} + c_{36}\gamma_{xz}; \\ t_{xy} &= c_{41}e_x + c_{42}e_y + c_{43}e_z + c_{44}\gamma_{xy} + c_{45}\gamma_{yz} + c_{46}\gamma_{xz}; \\ t_{yz} &= c_{51}e_x + c_{52}e_y + c_{53}e_z + c_{54}\gamma_{xy} + c_{55}\gamma_{yz} + c_{56}\gamma_{xz}; \\ t_{zx} &= c_{61}e_x + c_{62}e_y + c_{63}e_z + c_{64}\gamma_{xy} + c_{65}\gamma_{yz} + c_{66}\gamma_{xz}. \end{aligned} \quad (11.21)$$

Здесь  $\gamma_{xy}$ ,  $\gamma_{yz}$ ,  $\gamma_{xz}$  – полные сдвиги в соответствующих плоскостях, в то время как в тензор деформаций входят половины этих величин. Коэффициенты пропорциональности в этих уравнениях  $c_{ij}$  – *модули упругости анизотропного тела*.

Компоненты тензора деформаций также являются линейными функциями компонент тензора напряжений, что выражается аналогичной системой уравнений:

$$\begin{aligned} e_x &= s_{11}S_x + s_{12}S_y + s_{13}S_z + s_{14}t_{xy} + s_{15}t_{yz} + s_{16}t_{xz}; \\ e_y &= s_{21}S_x + s_{22}S_y + s_{23}S_z + s_{24}t_{xy} + s_{25}t_{yz} + s_{26}t_{xz}; \\ e_z &= s_{31}S_x + s_{32}S_y + s_{33}S_z + s_{34}t_{xy} + s_{35}t_{yz} + s_{36}t_{xz}; \\ \gamma_{xy} &= s_{41}S_x + s_{42}S_y + s_{43}S_z + s_{44}t_{xy} + s_{45}t_{yz} + s_{46}t_{xz}; \\ \gamma_{yz} &= s_{51}S_x + s_{52}S_y + s_{53}S_z + s_{54}t_{xy} + s_{55}t_{yz} + s_{56}t_{xz}; \\ \gamma_{zx} &= s_{61}S_x + s_{62}S_y + s_{63}S_z + s_{64}t_{xy} + s_{65}t_{yz} + s_{66}t_{xz}. \end{aligned} \quad (11.22)$$

Коэффициенты  $s_{ij}$  в этих уравнениях называются *коэффициентами упругости*; они связаны с модулями упругости определенными соотношениями.

#### 11.2.4. Модули и коэффициенты упругости

Модули упругости и коэффициенты упругости часто записывают в виде самостоятельной матрицы:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (11.23)$$

Не все 36 модулей упругости являются независимыми. Вследствие симметричности матрицы относительно диагонали  $c_{11} - c_{66}$  число независимых модулей сокращается до 21:

$$c_{12} = c_{21}; \quad c_{13} = c_{31} \text{ и т.д.} \quad (11.24)$$

Аналогичные соотношения существуют и для матрицы коэффициентов упругости.

Таким образом, для определения всех компонент тензора напряжений в общем случае анизотропного тела необходимо знать тензор деформаций и 21 модуль упругости. Для решения обратной задачи требуется знание 21 коэффициента упругости.

Величины коэффициентов  $c_{ij}$  и  $s_{ij}$  в уравнениях обобщенного закона Гука зависят от взаимной ориентации координатных осей и осей симметрии в кристаллической решетке. Если для кубической решетки расположить координатную сетку таким образом, чтобы ее оси совпадали с направлениями ребер куба, то вследствие высокой симметрии решетки матрица модулей упругости значительно упрощается. Можно показать, что в этом случае:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}; \quad c_{12} = c_{23} = c_{31}; \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}, \quad (11.25)$$

остальные постоянные равны нулю. Тогда для кубической решетки матрица модулей упругости принимает вид:

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix} \quad (11.26)$$

и содержит всего три независимых модуля упругости.

Для монокристалла с гексагональной кристаллической решеткой, обладающей более низкой симметрией, число независимых модулей упругости увеличивается до пяти:

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (c_{11} - c_{12})/2 \end{vmatrix}. \quad (11.27)$$

Значения модулей и коэффициентов упругости для ряда металлов с кубической и гексагональной решетками приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

**Модули и коэффициенты упругости некоторых металлов (МПа · 10<sup>-4</sup>)***Кубическая система*

Металл	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{44}$
Al	10,82	6,23	2,85	1,57	- 0,57	3,51
Cu	10,84	12,14	7,54	1,50	- 0,63	1,33
Au	18,60	15,70	4,20	2,33	- 1,07	2,38
Fe	28,70	14,10	11,60	0,80	- 0,28	0,86
Pb	4,66	3,92	1,44	9,28	- 4,24	6,94
Mo	46,00	17,60	11,00	0,28	- 0,08	0,91
Ni	24,65	14,73	12,47	48,61	- 0,27	0,80
Ag	12,40	9,34	4,61	2,29	- 0,88	2,17
W	50,10	19,80	15,14	0,26	- 0,07	0,66

*Гексагональная система*

Металл	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{33}$	$s_{44}$
Cd	12,1	4,8	4,4	5,1	1,8	1,2	-0,1	-0,9	3,5	5,4
Co	30,7	16,5	10,3	35,8	7,5	0,5	-0,2	-0,1	0,3	1,3
Mg	6,00	2,6	2,2	6,2	1,6	2,2	-0,8	-0,5	2,0	6,1
Zn	16,1	3,4	5,0	6,1	3,8	0,8	0,1	-0,7	2,9	2,6

В общем случае модули и коэффициенты упругости зависят от кристаллографического направления в решетке. Зная коэффициенты, определенные для координатных осей, совпадающих с ребрами куба, можно найти соответствующие упругие характеристики для произвольного направления в кристалле, составляющего с кубическими осями известные углы:

$$\begin{aligned} 1/E &= [s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})] \times (\gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_1^2 \gamma_3^2), \\ 1/G &= [s_{44} - 4(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})] \times (\gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_1^2 \gamma_3^2). \end{aligned} \quad (11.28)$$

В этом уравнении  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  – направляющие косинусы оси приложения нагрузки по отношению к осям исходной координатной системы.

Таким образом, в случае кристаллов с кубической решеткой, зная, например, три постоянных упругости  $E_{100}$ ,  $E_{111}$  и  $G_{100}$ , можно определить  $E$  и  $G$  для любых других ориентировок. Значения указанных постоянных упругости монокристаллов разных металлов с кубической решеткой приведены в табл. 11.2.



Таблица 11.2

**Значения модуля нормальной упругости  $E$   
и модуля сдвига  $G$  (МПа) для некоторых монокристаллов**

Металл	$E_{100} \cdot 10^{-4}$	$E_{111} \cdot 10^{-4}$	$G_{100} \cdot 10^{-4}$
Al	6,41	7,74	2,90
Cu	6,84	21,0	7,67
Fe	13,2	27,7	11,3
Pb	1,10	3,96	1,47
W	40,2	40,0	15,5

У анизотропных кристаллов модули упругости сильно зависят от фигурирующего в (11.28) выражения ( $\gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_1^2 \gamma_3^2$ ), называемого фактором ориентировки.

**11.2.5. Зависимость модулей упругости  
от различных факторов**

Поскольку модули упругости связаны с величиной сил межатомного взаимодействия, а последние зависят от расстояния между атомами в кристаллической решетке, постоянные упругости оказываются зависящими от температуры. Температурная зависимость модулей очень слаба. На рис. 11.10 показаны температурные зависимости модуля нормальной упругости для некоторых чистых металлов, и видно, что значения модуля уменьшаются с температурой, причем зависимость  $E(T)$  близка к линейной. В среднем уменьшение модуля при повышении температуры на  $100^\circ\text{C}$  составляет 2 – 4%.

Температурный коэффициент модуля упругости зависит от температуры плавления металла, поэтому рассматривают зависимость модуля от гомологической температуры (безразмерной величины, равной отношению абсолютной температуры измерения к абсолютной температуре плавления). Тем-

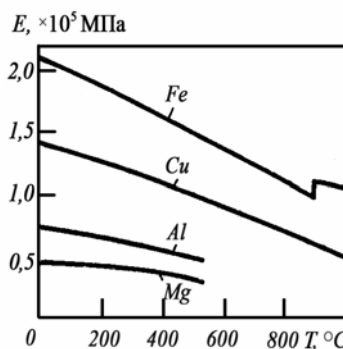


Рис. 11.10. Влияние температуры на модуль нормальной упругости некоторых металлов

пературная зависимость модуля в таком представлении также близка к линейной.

Изменение температуры может косвенно влиять на значения модуля, когда при этом происходят те или иные структурные изменения в материале: полиморфные или фазовые превращения, рекристаллизация и др. Эти изменения модуля упругости могут быть весьма существенными и значительно превосходить собственно температурное изменение. Так, на рис. 11.10 замечен скачок модуля упругости при  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращении в железе в районе 910 °С; причем, при повышении температуры модуль упругости увеличивается.

Наклеп в результате холодной пластической деформации не оказывает существенного влияния на модули упругости. Некоторое уменьшение модулей при наклепе, обычно не превышающее 1%, связано с возникновением искажений в кристаллической решетке металла. В то же время, однако, деформационный наклеп всегда сопутствует формированию в металлических материалах кристаллографической текстуры; при этом первоначальная изотропность материала нарушается, что может вызвать значительные изменения величины модулей. Рекристаллизация при нагреве материала после пластической деформации связана с изменением текстуры деформации, в результате чего модули также заметно изменяются. Изменения модулей упругости, связанные с образованием в материале текстуры того или иного типа, могут достигать десятков процентов; причем, у текстурованных материалов значения модулей зависят от направления измерения.

Влияние легирования на постоянные упругости, как и влияние температуры, связано с изменением межатомного расстояния в кристаллической решетке и сил межатомного взаимодействия. В тех случаях, когда параметр решетки изменяется линейно в зависимости от концентрации легирующего элемента, аналогичную зависимость обнаруживает и модуль нормальной упругости. Легирование может и увеличивать, и уменьшать модуль в зависимости от соотношения сил взаимодействия между атомами растворителя и между атомами растворителя и атомами легирующей добавки.

Легирование может вызывать также определенные структурные изменения в материале, оказывающие заметное влияние на величину

ны постоянных упругости. Так, если в результате легирования сверх известного предела образуется вторая фаза, то значения модуля дополнительно изменяются по сравнению с таковыми для однофазного твердого раствора. Если вторая фаза имеет более высокий модуль упругости по сравнению с основой сплава, то ее присутствие приводит к общему увеличению модуля гетерофазного сплава.

### 11.3. Процессы пластической деформации

#### 11.3.1. Кристаллографическое скольжение

Приступая к изложению основных концепций пластической деформации металлических материалов, следует отметить, что существует всего лишь несколько фактов и принципов, для установления которых необходимо проведение экспериментальных исследований, тогда как значительная часть положений может быть выведена логическим путем при использовании ряда простейших моделей.

Основным механизмом пластической деформации металлических материалов является *кристаллографическое скольжение*, состоящее в сдвиге одной части зерна относительно другой его части по определенным кристаллографическим плоскостям и вдоль определенных кристаллографических направлений. *Плоскостями скольжения* обычно являются плоскости наиболее плотной упаковки атомов, поскольку именно эти плоскости характеризуются наибольшими межплоскостными расстояниями и по этой причине связи между атомами, лежащими в соседних плоскостях, оказываются наименее сильными и легче всего могут быть разорваны при попытке взаимного сдвига плоскостей<sup>1</sup>.

Плотности упаковки атомов в разных кристаллографических плоскостях металлических кристаллов с кристаллической решеткой основных типов (ГЦК, ОЦК, ГПУ) могут быть сопоставлены путем простейших расчетов. Так, для ОЦК и ГЦК решеток рассматриваем

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.6.1.

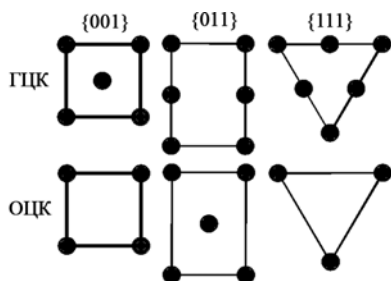


Рис. 11.11. Кристаллографические плоскости {001}, {011} и {111} в ГЦК и ОЦК решетке

расположение атомов в основных сечениях элементарной кубической ячейки (рис. 11.11), соответствующих кристаллографическим плоскостям {001}, {011} и {111}. Плотность упаковки атомов  $P_{hkl}$  в плоскостях {hkl} равна:

$$P_{hkl} = N/S_{hkl}, \quad (11.29)$$

где  $N$  – общее число атомов, приходящихся на рассматриваемое сечение элементарной ячейки, и  $S_{hkl}$  – площадь этого сечения.

В плоскостях {001} атомы образуют квадраты с единичной стороной; причем, в ГЦК решетке атом располагается также в центре каждого такого квадрата, а в ОЦК решетке – атомы располагаются только по углам. Каждый из угловых атомов принадлежит четырем соседним квадратам, а центральный атом – только данному квадрату. Тогда

$$P_{001}^{\text{ГЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4 + 1)/1 = 2 ;$$

$$P_{001}^{\text{ОЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4)/1 = 1.$$

Аналогичным образом для плоскостей {011} имеем:

$$P_{011}^{\text{ГЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 2)/(1 \times \sqrt{2}) = 1,4;$$

$$P_{011}^{\text{ОЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4 + 1)/(1 \times \sqrt{2}) = 1,4.$$

В плоскостях {111} атомы образуют равносторонние треугольники со стороной  $\sqrt{2}$  и площадью  $S_{111} = (\sqrt{3}/4) (\sqrt{2})^2 = 0,86$ . Тогда

$$P_{111}^{\text{ГЦК}} = (\frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{2} \times 3)/0,86 = 2,33;$$

$$P_{111}^{\text{ОЦК}} = (\frac{1}{6} \times 3)/0,86 = 0,58.$$

Таким образом, в ГЦК решетке плотность упаковки плоскостей уменьшается в следующем порядке: {111} → {001} → {011}, а в ОЦК решетке – {011} → {001} → {111}.

*Направлением скольжения* является направление наиболее плотной упаковки атомов в плоскости скольжения, чего следует ожидать, если исходить из того, что при дискретном характере

скольжения трансляция на минимальное расстояние является наиболее вероятной. В ГЦК решетке направлением плотнейшей упаковки атомов является  $\langle 011 \rangle$ , а в ОЦК решетке –  $\langle 111 \rangle$ ; причем оба направления лежат в плоскостях наиболее плотной упаковки, т.е.  $\{111\}$  и  $\{011\}$  соответственно.

Плоскость и лежащее в ней направление скольжения образуют *систему скольжения*. В ГЦК решетке действуют системы скольжения  $\{111\}\langle 011 \rangle$ , что соответствует прогнозу на основе сравнительной оценки плотности упаковки плоскостей и направлений. Однако в ОЦК решетке, наряду с прогнозируемыми системами скольжения  $\{011\}\langle 111 \rangle$ , действуют также системы  $\{112\}\langle 111 \rangle$  и  $\{123\}\langle 111 \rangle$ , принадлежащие к одной и той же кристаллографической зоне с осью  $\langle 111 \rangle$ . Отмечается, что в ОЦК металлах некоторые из указанных систем скольжения оказываются преимущественными при разных температурах. Очевидно, что плотность упаковки атомов является определяющим фактором при выборе действующих систем скольжения лишь в том случае, когда образующие решетку металлические ионы можно рассматривать как шары, т.е. когда их внешняя электронная оболочка является сферической. Между тем, у ОЦК металлов внешние электронные оболочки содержат вытянутые *p*- или *d*-орбитали, частично перекрывающиеся и способствующие возникновению у межатомных связей ковалентной составляющей, направленной вдоль ребер куба.

Большое число металлов обладает гексагональной кристаллической структурой, различаясь отношением длин осей  $c/a$ . Это отношение может существенно отличаться от значения 1,633, свойственного идеальной плотноупакованной решетке из твердых шаров (ГПУ). Предельные величины  $c/a$ : Cd – 1,886, Be – 1,567. Такие изменения геометрии решетки вызывают изменения относительной плотности упаковки различных кристаллографических плоскостей, что, в свою очередь, влияет на характеристики скольжения при пластической деформации.

Важнейшие кристаллографические плоскости в гексагональной структуре показаны на рис. 11.12. В табл. 11.3 приведены значения относительных плотностей упаковки в базисной, призматической и пирамидальных плоскостях для некоторых гексагональных метал-

лов с различным отношением  $c/a$ ; при этом плотность упаковки в базисной плоскости принята за 1.

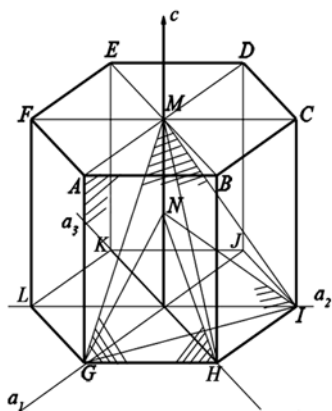


Рис. 11.12. Кристаллографические плоскости в гексагональной плотноупакованной структуре:  
 ABHG – плоскости призмы  $\{10\bar{1}0\}$ ,  
 GHM – плоскости пирамиды  $\{10\bar{1}1\}$ ,  
 GHN – плоскости пирамиды  $\{10\bar{1}2\}$ ,  
 GIM – плоскости пирамиды  $\{11\bar{2}1\}$ ,  
 GIN – плоскости пирамиды  $\{11\bar{2}2\}$

Таблица 11.3

**Плотность упаковки по плоскостям для гексагональных металлов**

Металл	$c/a$	Плотность упаковки по			Наблюдаемые плоскости скольжения в порядке легкости активации		
		(0001)	$\{10\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}1\}$			
Кадмий	1,886	1,000	0,918	0,816	(0001)	$(1\bar{1}00)$	$(10\bar{1}1)$
Цинк	1,856	1,000	0,933	0,846	(0001)	$(1\bar{1}00)$	$(1\bar{1}22)$
Магний	1,624	1,000	1,066	0,940	(0001)	$(10\bar{1}1)$	$(1\bar{1}00)$
Титан	1,587	1,000	1,092	0,959	$(1\bar{1}00)$	(0001)	$(10\bar{1}1)$

В идеальной ГПУ решетке базисная плоскость является наиболее плотно упакованной, и решетка строится путем наложения друг на друга базисных плоскостей в порядке АВАВАВ..., где третий слой находится прямо над первым. Параметр  $c$  представляет собой расстояние между первым и третьим слоями, а параметр  $a$  – межатомное расстояние в базисной плоскости в любом из трех плотно упакованных направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ .

Ясно, что с отклонением отношения  $c/a$  от идеального значения относительная плотность упаковки плоскостей изменяется. Рассмотрение процесса деформации гексагональных металлов показывает, что хотя скольжение по базисной плоскости является наиболее общим, в ряде металлов часто наблюдается скольжение как по

призматическим плоскостям  $\{10\bar{1}0\}$ , так и по пирамидальным плоскостям типа  $\{10\bar{1}1\}$ . На рис. 11.12 видно, что уменьшение отношения  $c/a$  приводит к возрастанию относительной атомной плотности в призматической и пирамидальной плоскостях, облегчая процесс скольжения по ним.

### 11.3.2. Фактор Шмида

Если деформировать растяжением монокристаллы какого-нибудь металла, сильно различающиеся по ориентациям, то получаются существенно разные кривые напряжение–деформация. Напряжение течения, предел прочности на растяжение и максимальное удлинение характеризуются заметной анизотропией даже в случае кубических кристаллов, для которых некоторые физические свойства, например электросопротивление, изотропны. При растяжении кристаллов цинка напряжение течения в зависимости от ориентации оси растяжения может изменяться в 6 и более раз, а максимальное удлинение изменяется от нескольких процентов до нескольких сотен процентов. Хотя результаты испытаний на растяжение отражают присущие металлическим кристаллам изменения пластических свойств в зависимости от кристаллографического направления<sup>1</sup>, при всех испытаниях имеет место сдвиговая деформация, и поэтому регистрируемое напряжение течения целесообразно пересчитывать на напряжения, действующие вдоль направления сдвига в плоскости скольжения.

На рис. 11.13 показан кристалл с площадью поперечного сечения  $A$ , к которому приложена растягивающая нагрузка  $F$ , создающая растягивающее напряжение  $\sigma = F/A$ ;  $n$  – нормаль к плоскости скольжения,  $m$  – направление скольжения в плоскости скольжения, а  $\lambda$  – угол между осью растяжения и направлением скольжения. Ось растяжения составляет угол  $\chi$  с нормалью к плоскости скольжения, поэтому площадь скольжения равна  $S=A/\cos\chi$ . Отсюда напряжение растяжения в плоскости скольжения  $\sigma_n$  равно:

$$\sigma_n = \sigma \cos\chi, \quad (11.30)$$

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.6.1.

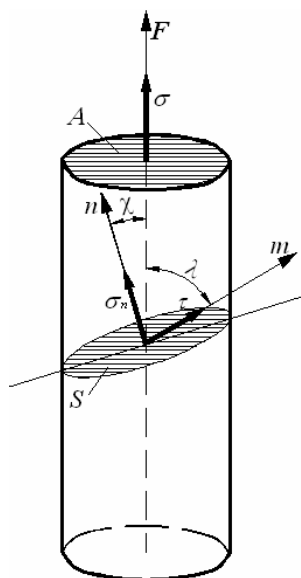


Рис. 11.13. Определение приведенного напряжения сдвига по системе скольжения

а напряжение сдвига  $\tau$  по плоскости скольжения, приведенное к направлению скольжения, составляет:

$$\tau = \sigma \cos \chi \times \cos \lambda, \quad (11.31)$$

где произведение  $\cos \chi \times \cos \lambda$  называется *фактором Шмида*. Это выражение показывает, что при некоторых условиях сдвиговое напряжение  $\tau$  равно нулю, а именно в тех случаях, когда ось растяжения перпендикулярна к плоскости скольжения ( $\lambda = 90^\circ$ ), или когда ось растяжения параллельна плоскости скольжения ( $\chi = 90^\circ$ ). Для этих двух предельных ориентировок деформация скольжением не должна иметь места. Максимальное сдвиговое напряжение получаем, когда фактор Шмида  $\cos \chi \times \cos \lambda = 0,5$ , что соответствует углам  $\chi = \lambda = 45^\circ$ . Отсюда  $\tau_{\text{макс}} = 0,5 \sigma$ .

Кристаллы данного металла начинают пластически деформироваться, когда сдвиговое напряжение в плоскости скольжения по направлению скольжения достигает определенной критической величины  $\tau_0$ . Это положение называют *законом критических сдвиговых напряжений* (КСН) или *законом Шмида*.

КСН  $\tau_0$  очень чувствительно по отношению к структурным особенностям материала и, прежде всего, к степени его чистоты. Например, при повышении чистоты монокристаллов серебра от 99,93 до 99,99 % КСН уменьшается от  $\sim 1,5$  до 0,5 МПа, а при повышении чистоты монокристаллов кадмия от 99,99 до 99,999 % КСН уменьшается от  $\sim 0,6$  до 0,15 МПа.

КСН также очень сильно зависит от температуры измерения, особенно, если эта температура значительно ниже точки плавления. Так, у кристаллов магния при снижении температуры от 300 до 100 К  $\tau_0$  возрастает вдвое – от 0,8 до 1,6 МПа. С увеличением скорости деформации КСН также растет.



### 11.3.3. Необходимость введения дислокационных представлений

Рассмотрение механизма пластической деформации скольжением на атомном уровне приводит к необходимости введения дислокационных представлений. При этом оказывается, что элементарный акт скольжения развивается последовательно, а не одновременно по всей плоскости скольжения.

Если предположить, что два атомных ряда в плоскости скольжения смещаются относительно друг друга как жесткие системы, то это означает, что все атомы в каком-нибудь ряду двигаются одновременно и смещаются на одну и ту же величину  $x$  (рис. 11.14).

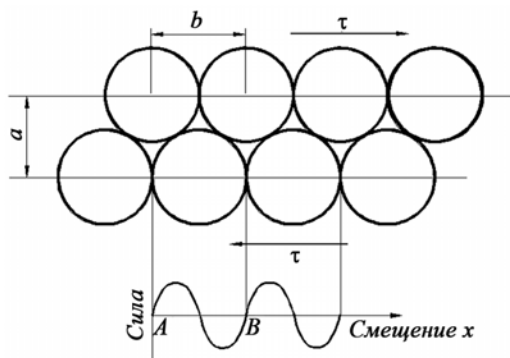


Рис. 11.14. Модель идеального кристалла

По такой схеме подсчитывают теоретическое сопротивление пластической деформации, принимая в первом приближении синусоидальный закон изменения силы (энергии). Тогда напряжение  $\tau$ , вызывающее пластический сдвиг, будет периодической функцией от смещения  $x$ . В связи с закономерным расположением атомов в кристаллической решетке идентичная ситуация будет повторяться в процессе сдвига на расстояние  $b$ :

$$\tau = K \sin (2\pi x / b). \quad (11.32)$$

Для определения коэффициента  $K$  рассматривают начальную стадию пластического течения. Началу пластической деформации предшествует максимальная упругая деформация  $x^*/a$ ; для этого случая напряжение сдвига соответствует критическому значению  $\tau^*$ :

$$\tau^* = G x^*/a, \quad (11.33)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $a$  – расстояние между смещаемыми атомными рядами,  $x^*/a$  – деформация сдвига.

В то же время для начального участка периодической кривой, отвечающего малым перемещениям  $x < b$ , напряжение равно:

$$\tau \approx K (2\pi x / b) . \quad (11.34)$$

Тогда  $K \approx Gb/2\pi a$ , а напряжение

$$\tau = (Gb/2\pi a) \sin (2\pi x / b) . \quad (11.35)$$

Максимальное значение  $\tau$ , отвечающее напряжению, при котором решетка переводится в неустойчивое состояние, достигается при смещении  $b/4$ , откуда:

$$\tau_{\text{макс}} = Gb/2\pi a = \tau^* . \quad (11.36)$$

Можно принять, что  $a \approx b$ , так что теоретическое критическое напряжение сдвига  $\tau^*$  приближенно равно  $G/2\pi$ . Для кристаллов меди  $G = 45\,000$  МПа; таким образом, теоретическое значение  $\tau^*$  составляет 7200 МПа по сравнению со значением 1 МПа для реальных кристаллов. Отсюда ясно, что теоретическое значение прочности на несколько порядков величины больше наблюдаемого значения.

Следовательно, использованная при оценке  $\tau^*$  простая модель не соответствует поведению реальных кристаллов, которые в действительности должны содержать дефекты, уменьшающие механическую прочность. В 1934 г. Поляни, Орован и Тейлор независимо друг от друга ввели представление о дислокациях в кристаллическом твердом теле. Дислокация является линейным дефектом, нарушающим непрерывность смещения между двумя частями кристалла, из которых одна претерпела сдвиг, а другая нет<sup>1</sup>. Таким образом, деформация осуществляется последовательным прохождением дислокаций по плоскости скольжения, а не путем одновременного однородного сдвига по всему кристаллу.

#### **11.3.4. Начало пластической деформации**

Физический смысл предела пропорциональности любого материала очевиден;  $\sigma_{\text{пл}}$  для моно- и поликристалла, гомогенного металла и гетерофазного сплава – это всегда максимальное напряже-

---

<sup>1</sup>Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.2.1.

ние, до которого при растяжении соблюдается закон Гука и макропластическая деформация не наблюдается. В отдельных зернах поликристаллического образца при их благоприятной ориентации и наличии концентраторов напряжений пластическая деформация может начаться до достижения  $\sigma_{пл}$ , однако, она не приводит к заметному удлинению всего образца, пока деформацией не окажется охваченным большинство зерен.

Предел упругости  $\sigma_{0,05}$  соответствует начальным стадиям макроудлинения образца. Для благоприятно ориентированного монокристалла он должен быть близок к критическому скалывающему напряжению. При разных кристаллографических ориентациях монокристалла предел упругости различен. У достаточно мелкозернистого поликристалла в отсутствие текстуры предел упругости изотропен, то есть не зависит от направления растяжения.

Природа условного предела текучести поликристалла в принципе аналогична природе предела упругости. Но именно предел текучести является наиболее распространенной и важной характеристикой сопротивления материалов малым пластическим деформациям. Плавный переход от упругой к пластической деформации без зуба и площадки текучести наблюдается при растяжении таких металлов, в которых перед началом испытания имеется достаточно большое количество подвижных, незакрепленных дислокаций. Напряжение, необходимое для начала пластической деформации этих материалов, оцениваемое через условный предел текучести, определяется силами сопротивления движению дислокаций внутри зерен, легкостью передачи деформации через их границы и размером зерен.

### ***11.3.5. Повороты кристаллической решетки в результате пластической деформации скольжением***

Одно из основных положений теории пластической деформации состоит в том, что кристаллографическое скольжение с необходимостью сопряжено с поворотом кристаллической решетки зерна, в пределах которого это скольжение происходит. Согласно простейшей общепринятой модели (рис. 11.15), сжатие вызывает такой по-

ворот решетки монокристалла, при котором нормаль к плоскости скольжения приближается к направлению сжатия, а растяжение – такой поворот, при котором направление скольжения приближается к направлению растяжения.

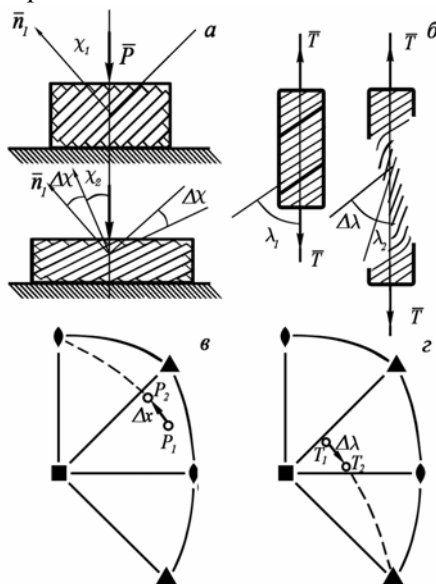


Рис. 11.15. Принцип переориентации кристаллической решетки монокристалла при одноосном сжатии (а, в) и одноосном растяжении (б, з)

Удобнее всего рассматривать эту схему на стереографической проекции (рис. 11.15, в, з), где, в отличие от реальной ситуации, неподвижными остаются кристаллографические плоскости и оси кристалла, а ось сжатия или растяжения перемещается относительно них. В показанном на рис. 11.15, а случае в ГЦК кристалле активизирована одна из систем скольжения  $\{111\}\langle 011\rangle$ , для которой при данном исходном положении оси сжатия фактор Шмида максимален, и тогда ось сжатия поворачивается в сторону нормали к действующей плоскости скольжения  $\{111\}$ , что показывает соответствующая направленная стрелка, параллельная меридиану стереографической проекции. Аналогичным образом на рис. 11.15, в стрелка изображает поворот оси растяжения в сторону направления скольжения  $\langle 011\rangle$  действующей системы.

Однако тот факт, что оси сжатия и растяжения на начальном этапе пластической деформации поворачиваются в сторону нормали к плоскости скольжения и направления скольжения соответственно, отнюдь не означает, что при достаточно длительной деформации они их достигнут. Обычно при рассмотрении поворотов решетки в деформируемом монокристалле считают, что действует система скольжения с максимальным фактором Шмида или, по крайней мере, что именно эта система оказывает определяющее влияние на переориентацию монокристалла. Если первоначально скольжение активизируется в системе с максимальным сдвиговым напряжением, то затем, по мере поворота решетки и сопутствующего увеличения сдвиговых напряжений в других системах того же типа, происходит также и их активизация. Причем, в случае действия двух и более систем направление результирующего поворота решетки зерна находится геометрическим суммированием поворотов, обусловленных каждой из систем. В конечном итоге зерно достигает ориентации, при которой повороты решетки, вызываемые действием каждой из систем скольжения, взаимно компенсируются, что и обуславливает устойчивость этой окончательной ориентации.

Чтобы иметь возможность определять конкретные системы скольжения того или иного типа, активизируемые в рассматриваемом монокристалле при данной ориентации оси нагружения, необходимо знать, как изменяется фактор Шмида в системе с максимальным фактором Шмида в зависимости от ориентации оси нагружения. Для этого рассчитываются диаграммы фактора Шмида для систем скольжения разных типов (рис. 11.16). На такой диаграмме каждой точке стереографической проекции приписывается число, равное величине фактора Шмида в системе с максимальным фактором Шмида в том случае, когда ориентация оси нагружения совпадает с этой точкой. Если ось нагружения находится в точке, отстоящей на равные угловые расстояния  $\chi = \lambda = 45^\circ$  от нормали к плоскости скольжения и от направления скольжения какой-то системы, то в этой точке величина фактора Шмида максимальна и равна 0,5. Во всех соседних точках стереографической проекции фактор Шмида для той же системы скольжения оказывается ниже.

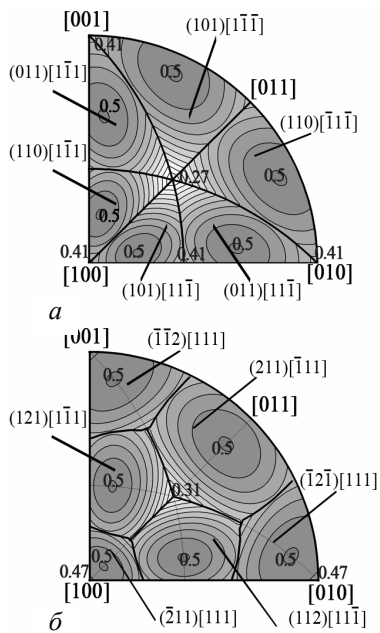


Рис. 11.16. Распределение фактора Шмида на стереографической проекции при действии систем скольжения  $\{011\}\langle 111 \rangle$  (а) и  $\{112\}\langle 111 \rangle$  (б)

По мере удаления от этой точки фактор Шмида понижается до тех пор, пока не сравнивается с фактором Шмида для другой системы скольжения того же типа. Тогда вся стереографическая проекция кристалла оказывается поделенной на такие области, что ориентация оси нагружения в пределах каждой из них сопряжена с возникновением максимальных сдвиговых напряжений в одной и той же системе скольжения.

В случаях действия систем скольжения  $\{111\}\langle 011 \rangle$  в ГЦК металлах и  $\{011\}\langle 111 \rangle$  в ОЦК металлах областями преимущественной активизации отдельных систем скольжения указанных типов оказываются элементарные стереографические треугольники, из которых составлена вся стереографическая проекция (рис. 11.17, а). Угловые точки этих треугольников  $\langle 001 \rangle$ ,

$\langle 111 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$  отвечают минимумам фактора Шмида со значениями 0,408, 0,272 и 0,408 соответственно. При действии в ОЦК металлах систем скольжения  $\{112\}\langle 111 \rangle$  границы между областями преимущественной активизации различных систем лишь частично совпадают с границами элементарных стереографических треугольников (рис. 11.17, б). В пределах каждого треугольника существуют по две области, которым отвечает активизация разных систем  $\{112\}\langle 111 \rangle$ , причем, этим же системам отвечают точно такие же области в соседних треугольниках. В этом случае максимумы фактора Шмида располагаются на границах каждого треугольника, а угловым точкам треугольника отвечают минимумы фактора Шмида со значениями 0,471, 0,314 и 0,471.

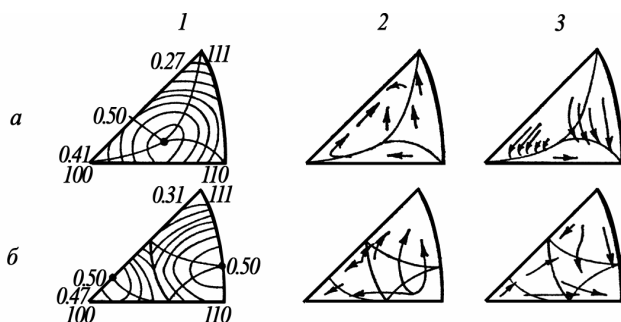


Рис. 11.17. Распределение фактора Шмида в пределах стереографического треугольника (1) и переориентация осей сжатия (2) и растяжения (3) при действии систем скольжения  $\{011\}\langle 111 \rangle$  (а) и  $\{112\}\langle 111 \rangle$  (б)

На рис. 11.17 для случаев 2 и 3 действия систем скольжения  $\{111\}\langle 011 \rangle$  и  $\{011\}\langle 111 \rangle$  показаны траектории осей сжатия и растяжения при разных исходных ориентациях этих осей. При этом ось сжатия в ГЦК кристаллах ведет себя так же, как ось растяжения в ОЦК кристаллах, и наоборот – ось растяжения в ГЦК кристаллах ведет себя так же, как ось сжатия в ОЦК кристаллах. Пока ось нагрузки находится в пределах элементарного стереографического треугольника, имеет место моноскольжение, т.е. скольжение происходит по единственной системе. По мере того, как ось нагрузки приближается к границе треугольника, фактор Шмида в ней постепенно снижается при одновременном увеличении фактора Шмида для системы, являющейся преимущественной в соседнем треугольнике. Когда ось нагрузки выходит на границу треугольника, эта вторая система скольжения также включается в процесс деформации, в результате чего траектория оси нагрузки изменяет свое направление, и в результате геометрического сложения двух поворотов ось нагрузки движется теперь вдоль границы треугольника.

При растяжении ГЦК кристалла и при сжатии ОЦК кристалла конечное устойчивое положение осей нагрузки совпадает с осью  $\langle 112 \rangle$ , располагающейся на угловом расстоянии  $35^\circ$  от оси  $\langle 001 \rangle$  и на угловом расстоянии  $20^\circ$  от оси  $\langle 111 \rangle$  (рис. 11.18, а). Именно через проекцию оси  $\langle 112 \rangle$  проходит меридиан, соединяющий проек-

ции направлений скольжения  $\langle 011 \rangle$  двух одновременно действующих систем, так что повороты оси нагружения, обусловленные каждой из этих систем, направлены в противоположные стороны и взаимно компенсируются. При растяжении ОЦК кристалла конечное устойчивое положение оси растяжения оказывается в углу треугольника и совпадает с осью  $\langle 011 \rangle$  (рис. 11.18, б). Устойчивость такой ориентации оси растяжения обусловлена одновременным, взаимно сбалансированным действием четырех систем скольжения, каждая из которых является преимущественной в пределах одного из треугольников, имеющих общую ось  $\langle 011 \rangle$ . То же касается и конечной устойчивой ориентации оси сжатия в ГЦК кристаллах.

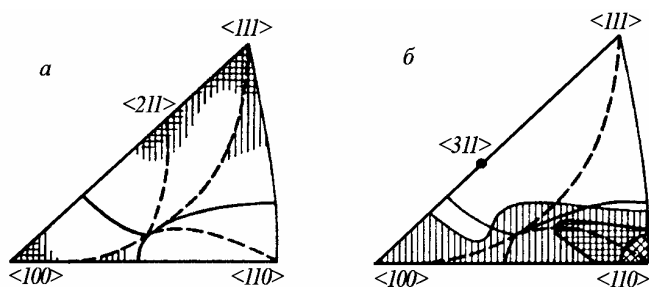


Рис. 11.18. Теоретическое распределение осей сжатия (а) и растяжения (б) в пространстве кристаллографических нормалей, прогнозируемое для случая одноосной пластической деформации металла с ОЦК-решеткой посредством действия систем скольжения  $\{011\}\langle 111 \rangle$

Траектории осей сжатия и растяжения в ОЦК кристаллах для случая действия систем скольжения  $\{112\}\langle 111 \rangle$  показаны на рис. 11.16. Конечная ориентация оси растяжения, как и в случае действия систем  $\{011\}\langle 111 \rangle$ , совпадает с осью  $\langle 011 \rangle$  с той разницей, что устойчивость этой ориентации обеспечивается одновременным действием двух взаимно симметричных систем скольжения, а не четырех. Что касается конечной ориентации оси сжатия, то ситуация существенно сложнее, чем в случае действия систем  $\{011\}\langle 111 \rangle$ : в зависимости от исходной ориентации оси сжатия, ее траектория направлена или к оси  $\langle 001 \rangle$ , или к оси  $\langle 111 \rangle$ . При этом, устойчивость оси сжатия  $\langle 001 \rangle$  обеспечивается одновремен-



ным действием четырех систем скольжения, а устойчивость оси сжатия  $\langle 111 \rangle$  – действием трех систем скольжения  $\{112\}\langle 111 \rangle$ .

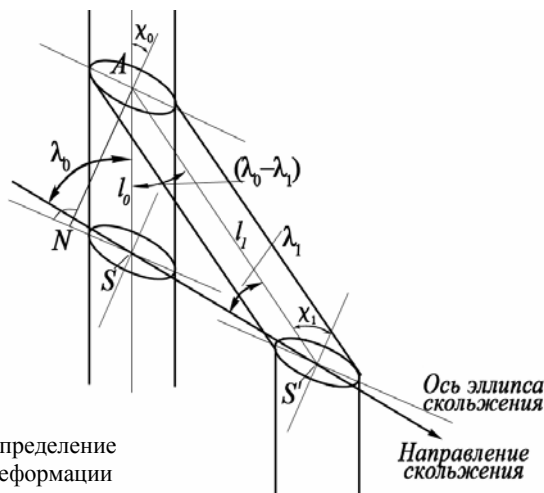


Рис. 11.19. Определение сдвиговой деформации

### 11.3.6. Взаимосвязь величин сдвиговой деформации и поворота решетки

Между величиной сдвиговой деформации и поворотом решетки существует взаимосвязь, которая рассматривается на примере растягиваемого монокристалла. *Сдвиговая деформация* определяется как относительное смещение двух ближайших соседних плоскостей скольжения. В процессе скольжения происходит изменение геометрии образца, в результате которого кристалл, первоначально круглый в поперечном сечении, становится по мере удлинения овальным. Это приводит к повороту направления скольжения в сторону оси растяжения, как схематически показано на рис. 11.19, где положение решетки сохраняется постоянным, а ось кристалла смещается, тогда как в действительности дело обстоит наоборот. На рис. 11.19 используются следующие обозначения:

$l_0$  и  $l_1$  – длина кристалла до и после деформации;

$\lambda_0$  и  $\lambda_1$  – углы между направлением скольжения и осью растяжения до и после деформации;

$\chi_0$  и  $\chi_1$  – углы между нормалью к плоскости скольжения и осью растяжения до и после деформации;

$AN$  – перпендикуляр, опущенный из точки  $A$  на плоскость скольжения;

$\gamma$  – сдвиговая деформация, равная отношению смещения  $SS'$  к расстоянию  $AN$  между соседними плоскостями скольжения.

Из треугольника  $ASS'$  имеем:

$$l_0 \sin \lambda_0 = l_1 \sin \lambda_1, \quad (11.37)$$

$$SS' / l_1 = \sin (\lambda_0 - \lambda_1) / \sin \lambda_0. \quad (11.38)$$

Из треугольников  $ASN$  и  $AS'N$  имеем:

$$AN = l_0 \cos \chi_0 = l_1 \cos \chi_1. \quad (11.39)$$

Тогда для сдвиговой деформации  $\gamma$  можно получить следующие конечные выражения:

$$\gamma = SS' / AN = (\cos \lambda_1 / \cos \chi_1) - (\cos \lambda_0 / \cos \chi_0). \quad (11.40)$$

Таким образом, величина сдвиговой деформации может быть определена, если известны начальная и конечная ориентации элементов скольжения. И наоборот – конечную ориентацию кристалла (точнее – ориентацию плоскости скольжения) можно определить, зная его начальную ориентацию и величину сдвиговой деформации.

Иногда кривые напряжение – деформация для монокристаллов строят в координатах приведенное напряжение сдвига  $\tau$  – приведенная сдвиговая деформация  $\gamma$ , поскольку при этом заметно уменьшаются различия кривых для кристаллов разных исходных ориентаций вследствие изменения их начального участка. Однако зависимость вида кривой от траектории переориентации кристалла на последующих стадиях деформации все равно сохраняется.

### **11.3.7. Стадии деформационного упрочнения и этапы переориентации**

В качестве примера на рис. 11.20 представлена усредненная кривая напряжение–деформация для монокристалла чистого металла с ГЦК решеткой, обнаруживающая существование трех четко выраженных стадий *деформационного упрочнения*, где под упрочнением подразумевается увеличение напряжения сдвига  $\tau$  с ростом

деформации  $\gamma$ . Первая стадия, или стадия легкого скольжения, представляет собой участок с малой скоростью линейного упрочнения. Вторая стадия также характеризуется линейным упрочнением, но с большей скоростью, чем на первой стадии. Третья стадия отвечает уменьшению скорости упрочнения и в ряде случаев приближается к параболической кривой упрочнения.

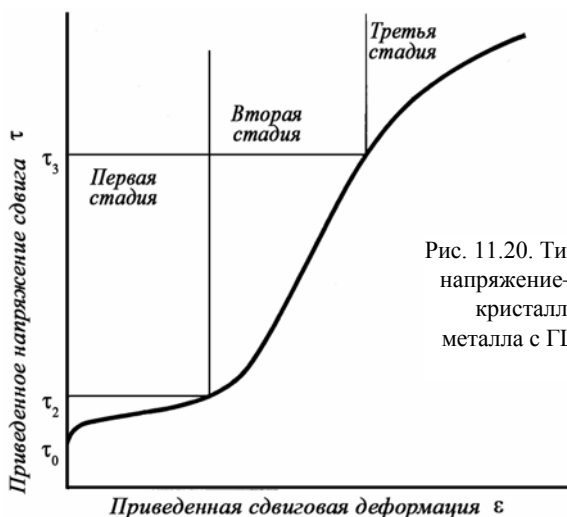


Рис. 11.20. Типичная кривая напряжение–деформация кристалла чистого металла с ГЦК решеткой

Показано, что на основе дислокационных моделей поведение деформируемых металлических кристаллов невозможно описать единой кривой напряжение–деформация и что варьирование относительных долей трех стадий упрочнения может быть объяснено только при учете особенностей траектории переориентации деформируемого монокристалла, зависящей от его исходной ориентации. В частности, в случае растяжения ГЦК монокристалла рассмотренные ранее траектории его переориентации (см. рис. 11.16) можно разбить на три участка:

- 1) расположенный внутри элементарного стереографического треугольника и характеризующийся действием моноскольжения;
- 2) расположенный вдоль границы треугольника и характеризующийся одновременным действием двух систем скольжения  $\{111\}\langle 011 \rangle$ ;

3) локализованный вблизи угла треугольника  $\langle 011 \rangle$  и характеризующийся взаимно сбалансированным действием четырех систем скольжения  $\{111\}\langle 011 \rangle$ .

Каждому из этих участков соответствуют свои преобладающие дислокационные механизмы деформации, определяемые особенностями взаимодействия дислокаций, движущихся в одной, двух или четырех системах скольжения. Следовательно, закономерности деформационного упрочнения на каждом последовательном участке кривой напряжение–деформация предопределяются условиями деформации, контролируемые текущей ориентацией монокристалла.

### **11.3.8. Теории дислокационного упрочнения**

Малые величины напряжения начала пластического течения металлических кристаллов определяются, очевидно, начальной легкостью перемещения дислокаций. Тогда последующее упрочнение происходит вследствие затруднения движения дислокаций через кристалл, и для продолжения деформации требуется увеличение приложенного напряжения. Основными факторами, препятствующими движению дислокаций, помимо сил Пайерлса–Набарро являются: 1) другие дислокации; 2) границы зерен и субзерен; 3) атомы растворенных веществ; 4) частицы второй фазы; 5) поверхностные пленки. Однако в монокристаллах чистых металлов наиболее важными препятствиями для движущихся дислокаций являются другие дислокации, и этот фактор рассматривается в первую очередь.

Первые модели дислокационного упрочнения исходили из того, что многие движущиеся дислокации не достигают поверхности деформируемого монокристалла, а, упруго взаимодействуя с другими дислокациями, закрепляются внутри монокристалла, образуя сетку. Такой процесс непрерывно развивается по мере продолжения деформации, и концентрация дислокаций постепенно увеличивается, а напряжение, необходимое для продвижения последующих дислокаций, возрастает.

Что касается напряжения начала течения, то оно определяется не только взаимодействием друг с другом первых дислокаций, воз-

никших на выбранной системе скольжения, но и их взаимодействием с дислокациями, существовавшими первоначально в отожденном металле. Эти случайно распределенные дислокации называют дислокациями «леса», и многие из них пересекают первичные плоскости скольжения. Сдвиговая деформация  $\gamma$  выражается через количество дислокаций  $N$  в единице объема, имеющих вектор Бюргера  $b$  и охватывающих площадь  $A$  в плоскости скольжения:

$$\gamma = bAN. \quad (11.41)$$

Препятствия на пути дислокаций преодолеваются повышением либо приложенных напряжений, либо тепловой энергии. Поэтому энергия активации процесса  $U$  зависит от приложенного напряжения сдвига  $\tau$ . Тогда скорость деформации выражается в виде:

$$\dot{\gamma} = bANv_0 \exp [-U(\tau) / kT], \quad (11.42)$$

где  $v_0$  – частотный множитель, определяемый природой препятствий,  $k$  – постоянная Больцмана. Решив это уравнение относительно  $\tau$ , получим выражение, связывающее  $\tau$  с  $T$  и  $\dot{\gamma}$ . Величина  $\tau$  состоит из двух компонент  $\tau_G$  и  $\tau_S$ , где  $\tau_G$  обусловлена взаимодействием параллельных дислокаций на первичной плоскости скольжения, а  $\tau_S$  – взаимодействием скользящих дислокаций с дислокациями «леса», пересекающими плоскость скольжения. В отожденном металле расстояние между параллельными дислокациями в первичной плоскости скольжения близко к  $10^{-4}$  см, что на несколько порядков величины превышает амплитуду тепловых флуктуаций атомов, вследствие чего эти флуктуации не могут существенно облегчить действие приложенных напряжений, и компонента  $\tau_G$  не зависит от температуры. Компонента  $\tau_S$ , напротив, весьма температурно-чувствительна, так как термическая активация помогает перемещению ступенек, образующихся на скользящих дислокациях при их пересечении с дислокациями «леса».

Окончательно имеем:

$$\tau(T) = \tau_G + \tau_S = \tau_G + [U_0 - kT \ln (NAb v_0 / \dot{\gamma})] / \Omega, \quad (11.43)$$

где  $U_0$  определяется выражением  $U = U_0 - v \tau_S$  в предположении, что между энергией активации  $U$  и температурно-зависимой компонентой сдвигового напряжения  $\tau_S$  существует линейная зависимость, а  $\Omega$  – активационный объем. При высоких температурах

член  $\tau_s$  исчезает, поскольку термическая активация вызывает движение первичных скользящих дислокаций через «лес», не требуя приложения напряжений в качестве дополнительного фактора. Однако, член  $\tau_G$  с изменением температуры остается неизменным. Поэтому напряжение течения чистого монокристалла быстро уменьшается с повышением температуры при ее низких значениях, но остается постоянным при высоких температурах (рис. 11.21).

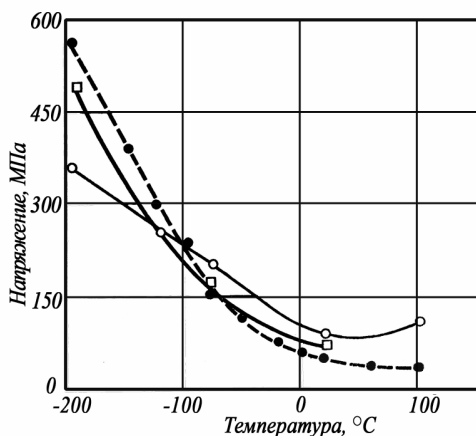


Рис. 11.21 Температурная зависимость напряжений течения кристаллов чистого железа трех групп

Первую стадию упрочнения связывают с дальнотействующим взаимодействием достаточно далеко отстоящих друг от друга дислокационных петель в первичной системе скольжения. Предполагается, что на единицу объема имеется  $N_{\text{ист}}$  источников дислокаций, каждый из которых выпускает  $n$  дислокационных петель при достижении напряжения  $\tau$ . Каждая петля перемещается на большое расстояние  $L$  через кристалл, тогда как расстояние  $d$  между этими петлями в плоскостях, пересекающих первичные плоскости скольжения, значительно меньше, чем  $L$ . Возрастание напряжения  $\delta\tau$  происходит в результате увеличения числа петель на  $\delta n$ , что приводит к увеличению деформации на величину  $\delta\gamma$ , которая выражается в виде:

$$\delta\gamma = bN_{\text{ист}}L^2 \delta n. \quad (11.44)$$

Поскольку на каждый дислокационный источник приходится объем  $dL^2$ , число источников в единице объема  $N_{\text{ист}} = 1/dL^2$ . Тогда

$$\delta\gamma = b \delta n / d . \quad (11.45)$$

Образование  $\delta n$  новых дислокационных петель вызывает также увеличение обратного напряжения  $\tau_B$ , действующего на дислокационные источники, на величину:

$$\delta\tau_B = Gb \delta n / 2\pi L . \quad (11.46)$$

Когда обратное напряжение  $\delta\tau_B$  становится равным возрастанию напряжения  $\delta\tau$ , дальнейшая генерация петель прекращается. Для первой стадии упрочнения получаем:

$$\theta_1 = \delta\tau / \delta\gamma = (G / 2\pi)(d / L), \quad (11.47)$$

откуда при подстановке типичных значений для  $d$  и  $L$  (например,  $d = 50$  нм,  $L = 50$  мкм) получаем коэффициент упрочнения  $\theta_1$  порядка  $10^{-4} G$ , что близко к измеряемым значениям.

Наиболее значительная доля упрочнения в ГЦК металлах приходится на вторую стадию, для которой коэффициент упрочнения  $\theta_{II}$  приближается к величине  $3 \cdot 10^{-3} G$ . Существует несколько дислокационных теорий деформационного упрочнения монокристаллов на второй стадии, которые различаются точкой зрения относительно главного фактора, препятствующего скольжению дислокаций в первичной плоскости и ответственного за укорочение линий скольжения. В качестве такого фактора фигурируют сидячие дислокации Ломера–Коттрела, плоские дислокационные скопления у барьеров, ступеньки на дислокациях. Успешно объясняет характерные черты второй стадии упрочнения ГЦК металлов теория Мота, согласно которой на дислокационных источниках в первичных системах скольжения под влиянием дислокаций, находящихся во вторичных системах, возникают ступеньки, блокирующие эти источники. Для разблокировки дислокационного источника со ступеньками необходимо напряжение  $\tau$ , определяемое выражением:

$$\tau = \alpha G b m_v , \quad (11.48)$$

где  $\alpha$  – постоянная, величина которой определяется тем, что  $\alpha G b^3$  – энергия образования вакансии (для большинства металлов  $\alpha \approx 0,2$ ),  $m_v$  – число вакансионных ступенек на единицу длины дислокации.

Если при приросте деформации  $d\gamma$  появляется  $dn$  дислокационных петель, испускаемых из источников со средним радиусом кризиса каждого  $R$ , то

$$d\gamma = b \pi R^2 dn . \quad (11.49)$$

Скольжение по вторичным плоскостям происходит в  $g$  раз чаще, чем по первичной плоскости; тогда, если  $m$  – число ступенек на единицу длины, то имеем:

$$dm = g \pi R^2 dn. \quad (11.50)$$

Но из числа ступенек  $dm$  лишь малая часть  $dm_v$  представляет собой вакансионные ступеньки, то есть

$$dm_v = f dm. \quad (11.51)$$

Тогда из приведенных выше соотношений получаем:

$$d\tau = \alpha G b (fg) \pi R^2 dn. \quad (11.52)$$

$$\theta_{II} = d\tau/d\gamma = \alpha G (f g). \quad (11.53)$$

Приняв  $\theta_{II} = 3 \cdot 10^{-3} G$ ,  $\alpha = 0,2$ ,  $f = 0,05$ , получим  $g = 0,3$ , что согласуется с имеющимися оценками, свидетельствуя о приемлемости модели Мотта.

Главными особенностями третьей стадии упрочнения являются уменьшение скорости упрочнения и тенденция к снижению напряжения наступления этой стадии с повышением температуры. Барьеры, возникшие на второй стадии упрочнения, на третьей стадии разрушаются. Если принята общая картина образования барьеров Ломера–Коттрела на второй стадии, то третья стадия наступает тогда, когда влияние барьеров преодолевается одним из двух способов:

1) разрушение барьеров путем рекомбинации частичных дислокаций, составляющих сидячую дислокацию Ломера–Коттрела, по одному из нескольких возможных механизмов;

2) обход барьеров путем поперечного скольжения по плоскостям, имеющим общее направление сдвига с первичной плоскостью скольжения.

Согласно теории Зегера вторая возможность является более предпочтительной. Поскольку наступление третьей стадии характеризуется появлением грубых полос скольжения с частым поперечным скольжением, степень развития этого явления зависит от величины энергии дефекта упаковки данного металла. Металлы с относительно малой энергией дефекта упаковки для поперечного скольжения требуют высокой энергии активации, так как прежде чем может произойти локальный акт поперечного скольжения, широкий дефект упаковки между частичными дислокациями должен



сжаться, образовав отрезок нерастянутой дислокации. С другой стороны, в металле с большой энергией дефекта упаковки при комнатной температуре деформации третья стадия упрочнения появляется очень рано, поскольку дислокации не растянуты, вследствие чего поперечное скольжение может происходить при значительно меньшем приложенном напряжении.

По Зегеру, напряжение сдвига  $\tau$ , необходимого для слияния частных дислокаций в лидирующей дислокации скопления:

$$\tau \approx [G/3\pi - 2\xi/b]/n, \quad (11.54)$$

где  $\xi$  – энергия дефекта упаковки,  $n$  – число дислокаций в скоплении. Напряжение  $\tau$  соответствует напряжению начала третьей стадии  $\tau_{III}$  при температуре, достаточно низкой для исключения термической активации. При подстановке в это выражение значений  $\tau_{III}$ , измеренных для Pb и Al при 4 К, а также приближенных значений  $G$  и  $\xi$ , получают число дислокаций в скоплении  $n \approx 25$ , близкое к предсказываемому теоретической моделью Зегера для предшествующей стадии упрочнения. Подобные совпадения являются обычно основанием для признания успешности той или иной теоретической модели.

Большинство существующих дислокационных теорий деформационного упрочнения относятся к ГЦК металлам. При рассмотрении упрочнения металлов с ГПУ решеткой обычно рассуждают по аналогии, отмечая определенные моменты, общие для металлов этих двух типов. Однако, учитывая многообразие возможных систем скольжения, действующих в гексагональных металлах, следует признать, что реальные условия функционирования дислокационных механизмов в ГПУ металлов намного сложнее, чем в ГЦК металлах.

### **11.3.9. Текстуры деформации и текстурное упрочнение**

Наряду с дислокационным упрочнением, значительное влияние на деформационное поведение металлических монокристаллов оказывает так называемое *текстурное упрочнение*, под которым понимается эффект, являющийся следствием закономерной переориентации монокристаллов, а также зерен поликристалла в процессе

деформации и развития в деформируемом образце *кристаллографической текстуры*. О существовании в образце текстуры говорят, если ориентации его составных частей (в случае поликристалла – его зерен) образуют непрерывное распределение, характеризующееся наличием максимумов и минимумов, т.е. наличием одной или нескольких преимущественных ориентаций.

При рассмотрении процессов пластической деформации и текстурообразования возникают существенные терминологические трудности, преодолеть которые можно лишь при учете особенностей эволюции структуры деформируемых моно- и поликристаллов.

*Монокристаллом* называют фрагмент кристаллического тела, характеризующийся определенной ориентацией кристаллической решетки, или точнее – незначительной взаимной разориентацией составных частей. Обычно эта разориентация не превышает нескольких градусов. На стереографической проекции совершенному монокристаллу должна отвечать точка, а любому реальному монокристаллу – пятно с угловой шириной до нескольких градусов. То же относится и к отдельным зернам отожженного поликристалла, которые, характеризуясь плотностью дислокаций не менее  $10^{11} \text{ м}^{-2}$ , организованным в некоторую субструктуру, также имеют внутреннюю разориентацию. Называя *зерном* область поликристалла, отделенную от соседних областей высокоугловыми границами, мы тем самым признаем, что в пределах зерна присутствуют только малоугловые границы и что внутренняя разориентация зерна относительно мала.

Пластическая деформация, осуществляющаяся при участии кристаллографического скольжения, сопряжена с закономерными поворотами кристаллической решетки деформируемых монокристаллов (или зерен поликристалла), и в пределах любого монокристалла (или зерна) в силу естественных физических причин эти повороты обычно не являются однородными. Такой однородности препятствует наличие внешних поверхностей, границ зерен и субзерен, статистически распределенных элементов субструктуры. Поэтому при пластической деформации углы поворота решетки в пределах отдельных участков монокристалла (или зерна) будут не-

избежно различаться, пусть даже незначительно. В результате внутренняя разориентация монокристаллов (зерен) в процессе деформации будет усиливаться. В общем случае деформированному монокристаллу (или зерну) на стереографической проекции может отвечать область с угловой протяженностью в десятки градусов. Такая разориентация может возникнуть в результате формирования самых разных дислокационных структур: от «леса» дислокаций, ответственного за непрерывный изгиб кристаллической решетки, до последовательности малоугловых границ, ответственных за ступенчатое изменение ориентации при переходе от одного участка исходного монокристалла к соседнему.

Таким образом, достаточно сильно деформированный монокристалл уже не может считаться монокристаллом, как и зерно в достаточно сильно деформированном поликристалле перестает соответствовать определению зерна из-за возрастающей внутренней разориентации. В то же время правомерно говорить о текстуре деформированного монокристалла, как о совокупности ориентаций его отдельных частей. Определенный размер зерен может быть указан применительно к отождествленному поликристаллу, но если этот поликристалл претерпел более или менее значительную деформацию (например, прокаткой) и первоначально равноосные зерна приобрели форму пластин, указать размер этих пластин в качестве размера зерен, как областей с определенной кристаллографической ориентацией, было бы уже неверно.

Рассмотренные выше принципы поворотов кристаллической решетки, сопряженных с действием систем скольжения, позволяют успешно прогнозировать кристаллографические текстуры, формирующиеся во всех реальных металлических материалах в результате той или иной деформационной обработки, а также изменение текстуры образца в результате механических испытаний. В контексте данной главы нам необходимо обратить основное внимание на то обстоятельство, что указанные простейшие закономерности поворота нормали к плоскости скольжения и направления скольжения по отношению к осям сжатия и растяжения с однозначностью влекут за собой образование в материале вполне определенных текстур деформации.

Представленные на рис. 11.17 траектории переориентации осей сжатия и растяжения соответствуют различным начальным ориентациям этих осей, но сходятся к одной или двум конечным ориентациям. Если мы рассматриваем деформацию поликристалла, то его разным взаимно разориентированным исходным зернам отвечают разные исходные ориентации осей сжатия или растяжения. Поэтому в поликристалле, содержащем первоначально зерна всех возможных ориентаций, при деформации будет реализован весь спектр возможных траекторий переориентации. Следует отметить, что это справедливо лишь в первом приближении, то есть только в той мере, в которой допустимо рассматривать деформацию поликристалла как деформацию взаимно независимых зерен (более детально возможные подходы к этому вопросу рассматриваются в следующем разделе). Чем менее оправдан такой подход при данных условиях деформации, тем более размытой окажется конечная текстура, но ее главные компоненты во всех случаях будут одними и теми же.

Каждая деформационная схема имеет свою конечную устойчивую текстуру, неизменность которой при дальнейшей деформации обусловлена взаимно сбалансированным действием нескольких систем скольжения, так что повороты решетки, связанные с действием каждой из систем, компенсируют друг друга в результате геометрического суммирования. Подразумевается, что устойчивая текстура, являющаяся совокупностью устойчивых ориентаций, не изменяется в ходе последующей деформации, если неизменной остается деформационная схема, т.е. при сохранении одной и той же ориентации внешних усилий по отношению к деформируемому материалу.

Однако понятие *устойчивой ориентации* включает также следующий важный момент: если в процессе деформации из-за нарушения равновесия в действии взаимно симметричных систем скольжения зерно отклонилось от достигнутой устойчивой ориентации, то рано или поздно это равновесие восстанавливается, и зерно возвращается к устойчивой ориентации. Механизм восстановления устойчивой ориентации основан на том, что все устойчивые ориентации соответствуют минимумам распределения фактора

Шмида и любое отклонение оси сжатия или растяжения от устойчивой ориентации сопряжено с повышением фактора Шмида в одной из первоначально взаимно уравновешенных систем скольжения и с его понижением в других системах.

Это хорошо видно на примере отклонения оси растяжения ОЦК монокристалла от ее устойчивого положения в вершине  $\langle 011 \rangle$  элементарного стереографического треугольника в случае действия систем скольжения  $\{011\}\langle 111 \rangle$  (см. рис. 11.17). Если в пределах некоторого микрообъема действие одной из четырех взаимно симметричных систем скольжения затормозилось вследствие возникновения какого-то локального препятствия на пути движущихся дислокаций, то действующие по-прежнему три другие системы скольжения приведут к отклонению оси растяжения внутрь одного из соседних стереографических треугольников. При таком отклонении фактор Шмида в заторможенной системе будет увеличиваться в силу особенностей его распределения до тех пор, пока пропорциональное фактору Шмида сдвиговое напряжение не окажется достаточным для преодоления возникшего препятствия, после чего ось растяжения начнет возвращаться к ориентации  $\langle 011 \rangle$ . Очевидно, что в каждом зерне деформируемого образца такой цикл повторяется многократно, и сохранение осью растяжения устойчивой ориентации оказывается результатом усреднения ситуации по времени, тогда как в действительности ось растяжения непрерывно колеблется вокруг устойчивой ориентации.

В свете изложенного выше *текстурное упрочнение* проявляется двояко: 1) как результат уменьшения фактора Шмида в действующих системах скольжения по мере формирования конечной текстуры деформации; 2) как результат постепенного дробления зерен, деформируемых в устойчивых ориентациях. Рассмотрим эти аспекты более детально.

1. По мере переориентации оси нагружения сдвиговое напряжение в действующей системе (или системах) скольжения непрерывно изменяется в соответствии с изменением фактора Шмида, распределение которого рассчитывается для случаев действия разных систем скольжения (см. рис. 11.16). На стадии моноскольжения в зависимости от начальной ориентации оси нагружения, на-

чальному отрезку траектории этой оси может отвечать как снижение, так и повышение фактора Шмида, сменяющееся затем его снижением. Повышение фактора Шмида приводит к повышению сдвиговых напряжений в соответствующих зернах, воспринимаемому как деформационное разупрочнение, тогда как понижение фактора Шмида из-за поворота систем скольжения может быть скомпенсировано только повышением нагрузки и воспринимается как деформационное упрочнение.

Между тем, этот эффект не связан с происходящим параллельно изменением субструктуры деформируемого образца, а обусловлен только поворотом решетки зерен на их пути к устойчивой ориентации. Величину текстурного упрочнения, связанного с уменьшением фактора Шмида в действующих системах скольжения, можно оценить по разнице между значениями фактора Шмида для исходной и конечной ориентаций оси нагружения.

2. Второй аспект текстурного упрочнения связан с тем, что при развитии деформационной текстуры каждое зерно с той или иной ориентацией трансформируется в конгломерат новых взаимно разориентированных (суб)структурных элементов, совокупная ориентация которых изображается на стереографической проекции распределением с существенной угловой протяженностью. Таким образом, в пределах каждого зерна возникают новые дополнительные (суб)границы, тормозящие движение дислокаций и увеличивающие напряжение течения в соответствии с правилом Холла–Петча (см. п. 11.3.10).

Дробление структуры и возникновение новых границ являются следствием естественной неизбежной неоднородности протекания процессов пластической деформации. Стоит в пределах какой-то микрообласти зерна затормозиться скольжению в одной из систем из-за необходимости преодолеть то или иное локальное препятствие, как сразу же возникает разориентация между областью с заторможенным и незаторможенным скольжением. После преодоления препятствия эта разориентация полностью не устраняется, поскольку границы области торможения скольжения и области его повторной активизации не могут совпадать просто по чисто физическим причинам. Переход скольжения из одной области зерна в

соседнюю, несколько отличающуюся по ориентации, сопряжен с соответствующим поворотом систем скольжения, что требует дополнительных энергетических затрат, порождая дополнительное деформационное упрочнение.

Рассмотренный выше цикл колебания оси нагружения вокруг уже достигнутой устойчивой ориентации, повторяясь многократно, также дробит субструктуру зерна. Из-за несовпадения областей торможения и повторной активизации скольжения каждый цикл локального колебания ориентации оставляет в «теле» зерна своего рода «шрам», затрудняющий протекание следующих циклов и уменьшающий ресурс пластичности зерна. По мере повышения степени деформации увеличивается число циклов колебания оси нагружения относительно ее устойчивой ориентации, субструктура зерна все более дробится и для активизации заторможенной системы скольжения требуется все большее повышение сдвигового напряжения, достигаемое при все большем удалении оси нагружения от устойчивой ориентации.

Если бы был возможен «моментальный снимок» деформируемого образца, на котором была бы зафиксирована ориентация каждого из пронумерованных субзерен в данный момент времени, то аналогичный снимок, сделанный в следующий момент времени, показал бы, что ориентации всех субзерен изменились, хотя их общее распределение в пространстве ориентаций остается неизменным, по крайней мере, в первом приближении. Очевидно при этом, что чем на большее угловое расстояние удалено субзерно от устойчивой ориентации, тем труднее активизировать в нем заторможенное скольжение и тем большим деформационным упрочнением оно характеризуется. С этой точки зрения при достаточно высоких степенях деформации угловая ширина максимумов в сформировавшейся текстуре может служить критерием деформационного упрочнения материала.

### **11.3.10. Двойникование как механизм деформации**

Распространенным механизмом деформации, особенно на ее начальных этапах, является *двойникование* – внезапный локализованный сдвиговый процесс, охватывающий небольшие, но четко огра-

ниченные объемы внутри кристалла. Тогда как обычное скольжение ограничивается одной кристаллической плоскостью и является двумерным сдвиговым процессом, при двойниковании осуществляется объемный сдвиг с образованием двойниковой прослойки, резко отличающейся по ориентации от исходной матрицы. Двойникование является высокоскоростным процессом, часто сопровождающимся выделением энергии в форме звука. Например, потрескивание прутка из олова или пластины из циркония при изгибе связано с обильным образованием двойников. Двойниковые прослойки ограничены параллельными плоскостями, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям с низкими индексами и являются *габитусными плоскостями двойника*, или *плоскостями двойникования*<sup>1</sup>.

Процесс двойникования представляет собой кооперативный сдвиг атомов, при котором отдельные атомы перемещаются друг относительно друга лишь на часть межатомного расстояния, но полный результирующий сдвиг является макроскопическим. Перестройка кристаллической решетки при двойниковании показана на рис. 11.22, где светлыми кружками обозначены первоначальные положения атомов, а темными – новые положения атомов после двойникового смещения. Решетка двойника является зеркальным отражением исходной решетки относительно *плоскости двойникования*  $K_1$  при сдвиге в направлении двойникования  $\eta_1$ .

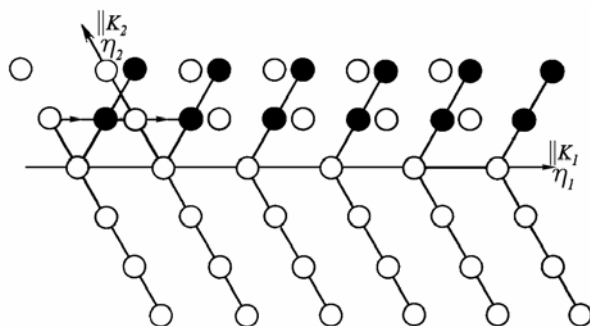


Рис. 11.22. Перестройка решетки при двойниковании

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.6.1.



При рассмотрении геометрии двойникования пользуются моделью сферического монокристалла (рис. 11.23), в котором плоскость двойникования  $K_1$  показана как экваториальная плоскость, а направление  $\eta_1$  есть направление сдвига.

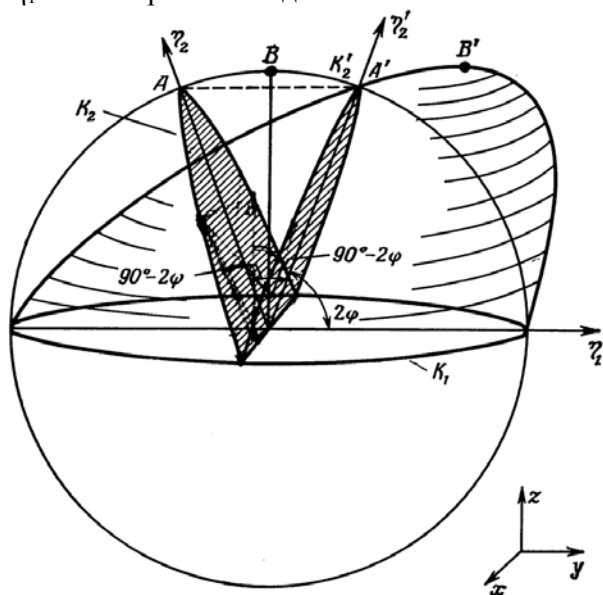


Рис. 11.23. Геометрия двойникования

Необходимо знать также величину сдвига  $S$ , определяемую как расстояние, на которое смещается точка, находящаяся на единичном расстоянии от плоскости двойникования. Если верхнюю полушару превратить в двойник, то она деформируется в эллипсоид, в котором только две плоскости остаются неискаженными, являясь также полукруглыми по форме: плоскость двойникования  $K_1$  и плоскость  $K_2$ , которая на схеме заштрихована. *Плоскостью сдвига* является такая плоскость, которая содержит направление  $\eta_1$  и нормаль к плоскости двойникования  $K_1$ . Линия пересечения плоскости сдвига со второй неискаженной плоскостью  $K_2$  обозначена  $\eta_2$ .

Критерием двойникования является то, что неискаженная плоскость  $K_2$  образует с плоскостью  $K_1$  одинаковый угол до и после двойникования. Если радиус сферы принять за единицу, то величина

ну сдвига  $S$ , отвечающую расстоянию  $BB'$ , можно выразить через угол  $2\varphi$  между двумя неискаженными плоскостями:

$$S = 2 \operatorname{ctg} 2\varphi . \quad (11.55)$$

Следовательно, если найти две неискаженные плоскости, то легко определить сдвиговую деформацию в двойнике путем измерения угла между этими плоскостями. Типичные характеристики двойникования для некоторых металлов приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4

**Некоторые кристаллографические характеристики  
процесса двойникования**

Металл	Кристаллическая структура	Индексы двойникования				Сдвиг $S$
		$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	
Медь и другие ГЦК металлы	ГЦК	(111)	$[11\bar{2}]$	$(11\bar{1})$	$[112]$	0,707
$\alpha$ -железо	ОЦК	(112)	$[11\bar{1}]$	$(11\bar{2})$	$[111]$	0,707
Магний	ГПУ, $c/a = 1,624$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}1]$	0,129
Цинк	ГПУ, $c/a = 1,858$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}1]$	0,139
Кадмий	ГПУ, $c/a = 1,866$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}1]$	0,171
$\beta$ -олово	тетрагональная, $c/a = 0,541$	(301)	$[\bar{1}03]$	$(\bar{1}01)$	$[101]$	0,119
Висмут	ромбоэдрическая	(110)	$[00\bar{1}]$	(001)	$[110]$	0,118

В металлах, обладающих большим числом возможных систем скольжения (например, в металлах с ОЦК решеткой) двойникование не является преобладающим механизмом деформации. Однако, оно очень развито в металлах, где возможности для скольжения ограничены. Так, в металлах с ГПУ решеткой скольжение часто идет по единственной базисной плоскости, и при ее неблагоприятной ориентации (например, параллельно оси растяжения) кристаллы будут деформироваться преимущественно двойникованием. В поликристаллах изменение формы зерна, происходящее при деформации, требует действия нескольких систем скольжения, и в тех металлах, где нужное количество систем скольжения отсутствует, двойникование оказывается важным механизмом деформации.

Двойникование, как и скольжение, сопряжено с направленными поворотами кристаллической решетки и также способно приводить к формированию кристаллографической текстуры. В качестве примера рассмотрим, как происходит изменение ориентации кристаллической решетки при двойниковании в ГЦК металлах (рис. 11.24).

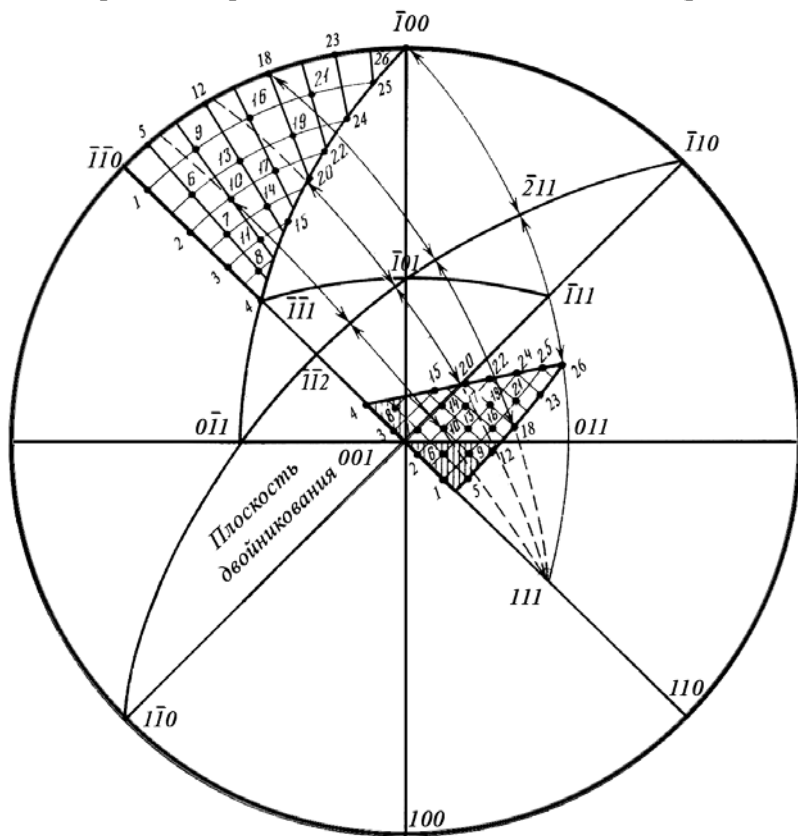


Рис. 11.24. Метод построения двойниковых проекций поликристалла, не имеющего текстуры, для плоскости двойникования (111)

В данном случае основная система скольжения  $(111)[\bar{1}01]$ , а плоскость двойникования (111). Для того чтобы изображения осей кристаллов после двойниковой переориентации попали в центральную часть стереографической проекции, исходный элемен-

тарный стереографический треугольник  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}10$ ,  $\bar{1}00$  берется по другую сторону от плоскости двойникования.

Наносим на исходный треугольник равномерную сетку через определенное количество градусов по параллелям и меридианам сетки Болдырева с нумерацией отдельных точек<sup>1</sup>. Последовательно помещая каждую точку и полюс плоскости (111) на один большой круг, измеряя расстояние в градусах от нее до большого круга (111) и перенося его по другую сторону плоскости двойникования, получаем новую ориентацию всех точек треугольника, двойниковую по отношению к исходной. Заштрихованные области переориентированного треугольника переносим в пределы элементарного стереографического треугольника. Перенос осуществляется относительно сторон треугольника 001–011 и 001– $\bar{1}11$  по большим кругам. Окончательно двойниковая проекция исходного треугольника выглядит, как показано на рис. 11.25.

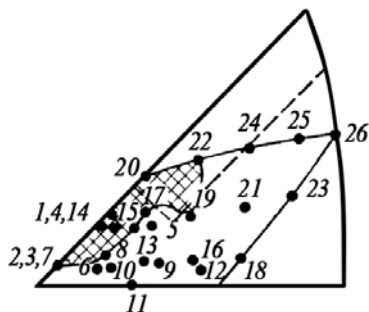


Рис. 11.25. Двойниковые проекции поликристалла, изображенные в пределах одного элементарного стереографического треугольника, при двойниковании относительно плоскости (111)

Таким образом, получается, что если в исходном бестекстурном поликристалле какое-то внешнее направление (например, нормаль к поверхности) с равной вероятностью соответствует всем пронумерованным точкам стереографического треугольника, то после двойникования по плоскости (111) с этим внешним направлением совпадают преимущественно кристаллографические оси, прилегающие к нижней части стороны треугольника 001–011. Рассмотрение аналогичным образом вторичного двой-

никования, т.е. передвойникования в процессе деформации двойниковых прослоек, образовавшихся при первичном двойниковании, приводит к выводу о дополнительном изменении области преиму-

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.2.1.

щественной локализации внешнего направления в ориентационном пространстве.

### **11.3.11. Анизотропное поведение листовых образцов при растяжении**

Если мы испытываем на растяжение образец, вырезанный из прокатанного листа, то надо иметь в виду следующее:

1) в первом приближении прокатку описывают как комбинацию растяжения вдоль направления прокатки (НП) и сжатия по нормали к плоскости прокатки (НН);

2) в результате прокатки до достаточно высокой степени деформации в листе формируется текстура прокатки, при которой вдоль НП устанавливается кристаллографическая ось, устойчивая по отношению к растяжению, а вдоль НН – устойчивая по отношению к сжатию;

3) вдоль поперечного направления (ПН) при прокатке материал обычно претерпевает растяжение, недостаточное для достижения устойчивой ориентации;

4) при испытании листового образца на растяжение вдоль НП деформация материала растяжением происходит вдоль того же направления, что и при прокатке, в результате которой вдоль НП установилась кристаллографическая ось, устойчивая по отношению к растяжению, поэтому растяжение листового образца вдоль НП не вызывает переориентации его зерен и изменения текстуры;

5) испытание листового образца на растяжение вдоль ПН вызывает существенное изменение его текстуры, при котором ось растяжения приближается к устойчивому положению в ориентационном пространстве.

Если испытание листа на растяжение вдоль НП не сопряжено с переориентацией зерен, а вдоль ПН – вызывает переориентацию, значит, при испытаниях вдоль НП и ПН на начальной стадии действует разное число систем скольжения и кривые напряжение-деформация имеют разный характер, обнаруживая разное деформационное упрочнение. В этом, в частности, проявляется анизотропия механических свойств металлических материалов с развитой кристаллографической текстурой.

### **11.3.12. Влияние границ зерен на деформацию поликристаллов**

При переходе от деформации монокристалла к деформации поликристалла ситуация резко изменяется. Отдельные зерна уже не находятся под действием одноосной системы напряжений, даже если образец подвергают простому растяжению. Поскольку каждое зерно имеет ориентацию, отличную от ориентации соседей, в поведении зерен возникают различия и соседние зерна налагают ограничения на деформацию друг друга.

Уже на ранних стадиях деформации границы зерен препятствуют движению дислокаций, в результате чего вместо легкого скольжения, характерного для монокристаллов, имеет место параболическое упрочнение. В большинстве зерен поликристалла уже при малых деформациях имеет место множественное скольжение, необходимое для взаимной адаптации формоизменения соседних зерен, когда становится возможным произвольное изменение формы зерен при сохранении сплошности материала на межзеренных границах. Кроме того, напряженное состояние даже в пределах одного зерна далеко не однородно и зависит от поведения ряда соседних зерен. По-видимому, эти эффекты более важны для мелких зерен, тогда как более крупные зерна ближе по своему поведению к монокристаллам.

Поликристаллический материал в общем случае можно представить состоящим из достаточно большого числа статистически беспорядочно ориентированных зерен, отделенных друг от друга более или менее сильно искаженными приграничными объемами – границами зерен. Механические свойства поликристаллов тесно связаны со свойствами их зерен и кристаллографией самих границ<sup>1</sup>. Однако механическое поведение отдельных свободных зерен, изучаемое при деформации монокристаллов, не определяет механических свойств поликристаллов, во всяком случае, тех свойств, которые обусловлены взаимодействием зерен с соседями. Различия в поведении связанных в едином агрегате зерен и отдельных монокристаллов таковы:

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.7.

1) в главных системах скольжения отдельных зерен поликристалла действуют различные приведенные сдвиговые напряжения, и это неравенство определяется различной ориентацией зерен, тогда как в пределах монокристалла сдвиговое напряжение одно и то же;

2) границы зерен препятствуют развитию скольжения и передаче деформации из зерна в зерно; в поликристалле заметная макроскопическая деформация наблюдается при более высоких напряжениях, чем в монокристалле;

3) при воздействии на поликристалл внешних сил на границах между взаимно разориентированными зернами должны выполняться условия совместимости их деформации в приграничных объемах;

4) определенные участки границ зерен при нагружении могут действовать как источники дислокаций, приводя к увеличению плотности дислокаций внутри зерна. Поэтому при равной величине деформации монокристалла и отдельного зерна в поликристалле в этом последнем плотность дислокаций всегда выше.

Влияние границ на механические свойства поликристалла состоит в том, что в приграничных областях зерен, имеющих общую границу, развитие деформации должно быть согласованным, обеспечивающим отсутствие нарушений сплошности, для чего требуется активирование приграничных источников дислокаций. Согласно *принципу Р. Мизеса* для обеспечения произвольного формоизменения зерна в нем должно действовать не менее пяти независимых друг от друга систем скольжения. Именно таково в общем случае условие сохранения сплошности деформируемого поликристалла на границах зерен – в приграничных объемах зерен должно действовать не менее пяти систем скольжения.

Процессы скольжения, начавшиеся в наиболее благоприятно ориентированных зернах, развиваются по определенным системам скольжения внутри этих зерен, но не могут продолжаться через границу в соседнее зерно, так как не встречаются там продолжения той плоскости и того направления, по которым двигались дислокации до границы. В субмикроскопических областях вблизи границ зерен должны протекать локализованные, но объемно связанные друг с другом процессы скольжения, обеспечивающие согласование деформаций приграничных объемов. Тогда среднее значение

напряжения  $\sigma(d)$ , возникшего при механическом нагружении поликристалла, состоит из двух составляющих:  $\sigma_{\text{гр}}$ , которая определяет согласованную деформацию приграничных объемов, и  $\sigma_{\text{вн}}$ , которая действует в центральной области зерна. Если  $d$  – средний поперечник зерна, то формально можно записать:

$$\sigma(d) = \sigma_{\text{гр}} + \sigma_{\text{вн}}. \quad (11.56)$$

Основные положения теории, связывающей величину зерна с напряжением течения, таковы:

- 1) границы зерен являются непроницаемыми барьерами для распространения дислокационного скольжения и двойникования;
- 2) внутризеренная концентрация напряжений, требующаяся для начала и развития пластического течения, не зависит от размера зерна.

Исходя из этих положений, зависимость напряжения сдвига от протяженности полосы скольжения, или среднего диаметра зерна  $d$ , можно записать:

$$\tau = \tau_0 + k_S d^{-1/2}, \quad (11.57)$$

где  $\tau_0$  – напряжение сдвига, необходимое для того, чтобы вызвать скольжение в отсутствие сопротивления со стороны границ зерен;  $k_S$  – коэффициент, характеризующий концентрацию напряжений у вершины полосы скольжения.

В случае объемного макроскопического пластического течения в поликристалле напряжение течения должно быть достигнуто во всех зернах и на достаточном количестве систем внутри каждого зерна для поддержания локальной непрерывности деформации. При введении среднего ориентационного фактора  $M$ , обратного величине фактора Шмида:

$$M = \sigma / \tau = (\cos \varphi \times \cos \lambda)^{-1}, \quad (11.58)$$

получаем предшествующее уравнение в более общем виде:

$$\sigma = M \tau_0 + M k_S d^{-1/2}. \quad (11.59)$$

Рассматривая влияние границы зерна как барьера для распространения деформации в соседнее зерно, следует учитывать поле напряжений на конце заблокированной полосы скольжения. При достаточной величине этих напряжений можно ожидать инициирования скольжения в соседнем зерне и распространении в нем де-



формации. Для описания зависимости нижнего предела текучести  $\sigma_{\tau}^H$  от величины зерна было предложено уравнение Холла–Петча:

$$\sigma_{\tau}^H = \sigma_i + k_y d^{-1/2}. \quad (11.60)$$

Очевидно, что  $\sigma_i = M\tau_0$  и  $k_y = Mk_S$ .

Во фронтальной части развивающейся полосы скольжения действуют высокие напряжения, достигающие максимума при торможении полосы, например, у границы зерна. Релаксация поля напряжений вблизи задержанной полосы может происходить или путем передачи деформации в соседний объем, или путем образования трещины. Коэффициент концентрации напряжений на малом расстоянии  $r$  перед заблокированной полосой скольжения длиной  $d$  составляет  $(d/r)^{1/2}$ . Если в материале возможно свободное распространение полос скольжения в пределах зерна, длина полосы скольжения равна диаметру зерна  $d$ . Величина  $r$  отвечает расстоянию от заблокированной в зерне  $A$  полосы до того участка в зерне  $B$ , где либо возникает зародышевая трещина, либо начнет действовать источник, испускающий дислокации и начнется деформация зерна  $B$ . Для реализации второго случая необходимо достижение на расстоянии  $r$  определенного минимального напряжения  $\tau_d$ , приводящего в действие источник. Напряжение  $\tau_d$  будет достигнуто только после преодоления разнообразных препятствий для распространения деформации в зерне  $A$ , среди которых включения, неоднородности, примеси, дефекты решетки и др., суммарно определяемые напряжением  $\sigma_i$ . Это происходит при приложении внешнего напряжения:

$$\frac{1}{2} (\sigma_{\tau}^H - \sigma_i) (d/r)^{1/2} = \tau_d. \quad (11.61)$$

Множитель  $1/2$  связан с усреднением величины внешнего напряжения, которое в процессе деформации возрастает от нуля до величины, необходимой для развития течения.

Сопоставляя выражения (11.60) и (11.61), получаем:

$$k_y = 2 r^{1/2} \tau_d. \quad (11.62)$$

Передача деформации от зерна к зерну происходит тем легче, чем ниже величина  $k_y$ , которая регулируется соотношением между структурно чувствительными параметрами  $r$  и  $\tau_d$ . Чем выше  $\tau_d$ , тем сильнее проявляется зависимость от величины зерна.

В случае наличия в металле большого числа потенциальных систем скольжения, в поликристалле чаще встречаются зерна с высоким фактором Шмида и, соответственно, с низким ориентационным фактором  $M$ . Поэтому средняя величина фактора  $M$  для такого поликристалла окажется также пониженной, вследствие чего уменьшается зависящий от ориентационного фактора коэффициент  $k_y$  в уравнении Холла–Петча (11.60) и зависимость нижнего предела текучести от размера зерна ослабляется.

У поликристаллов ГЦК металлов вследствие большого числа систем скольжения и слабого торможения полос деформации зависимость параметров деформирования от величины зерна слаба. Для ОЦК металлов из-за сильного взаимодействия дислокаций с примесями внедрения  $\tau_d$  велико. Поэтому коэффициент  $k_y$  также велик, несмотря на низкое значение  $M$ , так что зависимость параметров течения от величины зерна в случае ОЦК металлов оказывается сильной. У ГПУ металлов высокое значение  $k_y$  определяется главным образом высоким значением  $M$ .

### **11.3.13. Особенности расчета кривых течения для поликристаллов**

Напряжение сдвига  $\tau$ , действующее в данной плоскости и в данном направлении скольжения, связано с приложенным растягивающим напряжением  $\sigma$  уравнением:

$$\sigma = M \tau = \tau (\cos \varphi \times \cos \lambda)^{-1}. \quad (11.63)$$

В случае поликристалла ориентационный фактор изменяется от зерна к зерну, и, чтобы перейти к обобщенной кривой напряжение–деформация, необходима некоторая усредняющая обработка кривых, полученных для монокристаллов разных ориентаций. Первая попытка определить усредненный ориентационный фактор  $M$  была предпринята для ГЦК поликристалла: средневзвешенное значение  $M$  для всех 12 систем скольжения  $\{111\}<011>$  равно 2,24. Это значение можно использовать как величину ориентационного фактора  $M_p$  для ГЦК поликристалла в предположении, что каждое зерно деформируется независимо от соседей.

Энергия  $E$ , затраченная в процессе небольшой деформации единицы объема зерна по обе стороны от границы, эквивалентна работе, проделанной внешним растягивающим напряжением  $\sigma$  при растяжении на  $d\varepsilon$ :

$$E = \sigma d\varepsilon = \sum_{i=1}^n \tau_i d\gamma_i, \quad (11.64)$$

где  $\tau_i$  – приведенное напряжение сдвига,  $d\gamma_i$  – приращение сдвиговой деформации по  $i$ -й системе,  $n$  – число сдвигов.

Если  $\tau_i$  имеет одинаковое значение в любой системе скольжения, получаем:

$$\sigma d\varepsilon = \tau \sum_{i=1}^n |d\gamma_i|, \quad (11.65)$$

откуда

$$\sigma / \tau = \left[ \sum_{i=1}^n |d\gamma_i| \right] / d\varepsilon = M_{\text{поликр}} = M_p. \quad (11.66)$$

Тейлор подсчитал  $M_p$  из условия подбора такой комбинации систем скольжения, которая определяет минимальное значение  $\sum |d\gamma_i|$  при том, что достигается требуемая внешняя деформация. Все другие комбинации сдвигов, которые удовлетворяют условию непрерывности среды на границах зерен и дают ту же внешнюю деформацию, будут требовать более высокого значения совершаемой работы.

Тейлор предположил также, что во всех зернах деформация однородна и поэтому, согласно критерию Мизеса, в каждом зерне действуют пять систем скольжения. Было подсчитано значение  $M$  для 44 различных ориентаций ГЦК кристаллов, их усреднение дало величину  $M_p = 3,1$ . При расчете кривых для поликристалла используют соотношения:

$$\sigma = M_p \tau \quad \text{и} \quad \varepsilon = \gamma / M_p, \quad (11.67)$$

на основе чего получают:

$$d\sigma / d\varepsilon = M_p^2 d\tau / d\gamma. \quad (11.68)$$

Отсюда следует, что интенсивность деформационного упрочнения ГЦК поликристалла должна быть примерно в 9,5 раза больше,

чем монокристалла. На рис. 11.26 показано характерное относительное расположение кривых напряжение-деформация для моно- и поликристаллических образцов из одного и того же металла.

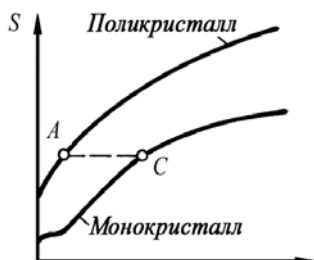


Рис. 11.26. Кривые деформационного упрочнения моно- и поликристаллического образцов из одного металла

### 11.3.14. Возможные подходы к моделированию деформации поликристалла

При рассмотрении деформации поликристалла, помимо отмеченного выше подхода *Тейлора*, основывающегося на допущении однородной деформации, возможны также подходы, использующие другие исходные предположения (рис. 11.27).

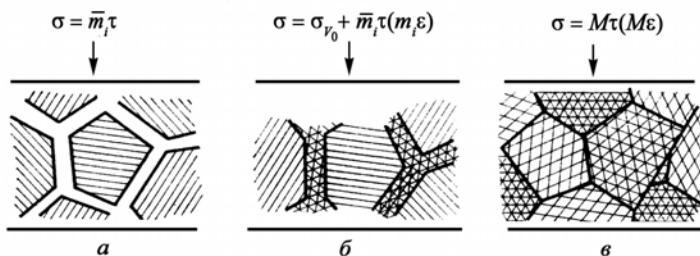


Рис. 11.27. Схема деформации поликристалла по Заксу (*a*), Кохендорферу (*б*) и Тейлору (*в*)

Модель деформации *по Заксу* основана на допущении однородности напряжений в деформируемом материале. Эта модель предполагает независимость деформации скольжением каждого зерна в поликристаллическом агрегате, отвечающую действию системы с максимальным приведенным напряжением сдвига и с максимальным фактором Шмида по отношению к внешнему приложенному напряжению, как в изолированном монокристалле. При таком спо-

собе пластического течения для сохранения непрерывности деформации поликристалла на границах необходимы или корреляция между формоизменением соседних зерен, или приспособление деформации в приграничных зонах.

Уже в монокристаллах имеет место стесненность деформации вследствие трения на поверхностях, соприкасающихся с инструментом, при помощи которого осуществляется деформирование. В условиях осевого нагружения стесненность приводит к развитию плоского течения монокристаллов всех ориентаций, за исключением тех, для которых осевая симметрия формоизменения обусловлена активностью симметрично расположенных систем с равными приведенными напряжениями сдвига. В поликристалле в случае отсутствия корреляции в ориентировке соседних зерен трение на их границах будет приводить к изменению механизма деформации приграничных зон от монокольжения к множественному скольжению или дополнительному двойникованию для сохранения непрерывности деформации. В этом случае деформация по Заксу будет характерной не для всего объема материала, а только для внутренней части зерен. Такой вариант развития деформации и отражает *схема Кохендорфера*, показанная на рис. 11.27. Эта схема представляется наиболее физичной и в наибольшей мере отвечает действительности, хотя расчет кривой деформации поликристалла на ее основе наименее однозначен.

### **11.3.15. Возникновение зуба текучести**

В ряде случаев на кривых напряжение – деформация наблюдается так называемый *зуб текучести*, состоящий в увеличении напряжения выше предела текучести (называемого в таких случаях *нижним пределом текучести*  $\sigma_T^H$ ) и в последующем его резком падении до  $\sigma_T^H$  (рис. 11.28). При этом наибольшую достигнутую величину напряжения называют *верхним пределом текучести*  $\sigma_T^B$ .

Образование зуба текучести связывают с резким увеличением числа подвижных дислокаций в начале пластического течения. Зуб текучести появляется всякий раз, когда исходная плотность сво-

бодных дислокаций мала, но в процессе пластической деформации происходит резкое увеличение этой плотности. Скорость пластической деформации  $\dot{\epsilon}_p$  определяется общим числом  $N$  подвижных дислокаций с вектором Бюргера  $b$  в единице объема кристалла и скоростью движения дислокаций  $v$ , т.е.

$$\dot{\epsilon}_p = M N b v, \quad (11.69)$$

где  $M$  – ориентационный фактор.

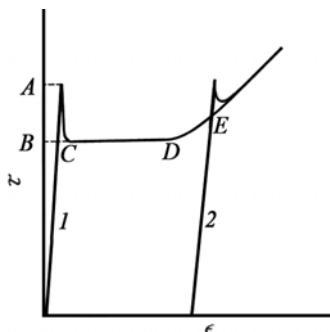


Рис. 11.28. Схема явления течения на кривой напряжение–деформация:  
1 – первичное нагружение;  
2 – повторное нагружение после разгрузки и деформационного старения

Исходное число подвижных дислокаций, или их длина в единице объема, могут быть недостаточны для обеспечения заданной скорости деформации в следующих случаях:

- 1) плотность дислокаций  $\rho$  в первоначально совершенном кристалле мала;
- 2) хотя общая плотность дислокаций  $\rho$  велика, число подвижных дислокаций недостаточно, тогда как большинство их заблокировано атмосферами примесных атомов;
- 3) скорость движения дислокаций  $v$ , зависящая от величины сдвигового напряжения, при данной величине напряжения слишком мала.

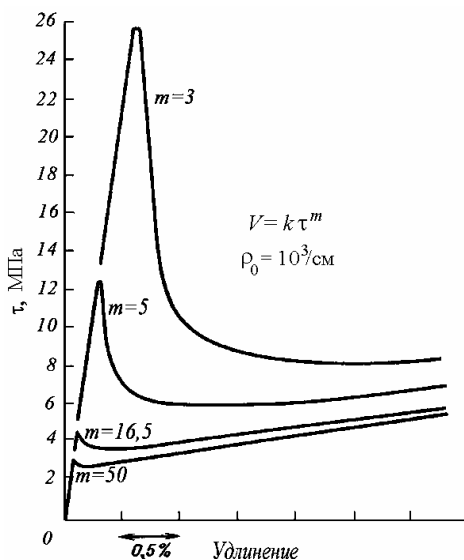
В первом случае пластическая деформация интенсифицируется, когда сдвиговое напряжение станет достаточным для активизации дислокационных источников Франка–Рида; подобное поведение наблюдается у нитевидных металлических кристаллов. Во втором случае зуб текучести появляется в результате или разблокирования дислокаций, когда напряжение оказывается достаточным для отрыва их от примесных атомов, или в результате образования новых

дислокаций, если первоначальное закрепление дислокаций оказывается слишком сильным. По имеющимся данным, количество подвижных дислокаций  $N$  из числа возникающих в процессе пластической деформации равно  $N \approx 0,1 \rho$ . В третьем случае зуб текучести появляется в результате размножения дислокаций, позволяющего уменьшить скорость их движения и, соответственно, величину напряжения, необходимого для осуществления деформации с заданной скоростью. Чтобы поддерживать данную скорость деформации,  $N$  дислокаций должны двигаться со скоростью  $v$ , но если количество дислокаций возрастает до  $2N$ , то требуемая скорость их движения будет равна только  $v/2$ . Если теперь принять во внимание, что меньшей скорости движения дислокаций соответствует более низкое напряжение, то на кривой напряжение – деформация при увеличении числа подвижных дислокаций должно наблюдаться падение напряжения.

Обозначив плотности подвижных дислокаций на верхнем и нижнем пределах текучести как  $\rho_v$  и  $\rho_n$ , а скорости их движения  $v_v$  и  $v_n$ , получаем:

$$v_v / v_n = \rho_n / \rho_v . \quad (11.70)$$

Рис. 11.29. Кривые напряжение–деформация, рассчитанные в предположении различной зависимости скорости дислокаций от напряжения



Зависимость скорости движения дислокаций  $v$  от сдвигового напряжения  $\tau$  подчиняется соотношению:

$$v = k \tau^m, \quad (11.71)$$

где  $m$  может изменяться от 1 до 100. Следовательно:

$$\tau_b / \tau_n = (\rho_n / \rho_b)^{1/m}. \quad (11.72)$$

Отсюда следует, что как  $m$ , так и  $\rho_b$  являются критериями величины зуба текучести. При малых значениях  $m$  отношение  $\tau_b / \tau_n$  будет большим, соответствуя сильно выраженному зубу текучести, тогда как при значениях  $m$ , близких к 50, зуб текучести едва различим (рис. 11.29).

В ряде случаев обнаруживаются повторяющиеся зубцы текучести (или так называемая пилообразная деформация), рассматриваемые как проявление *эффекта Портевена–Ле-Шателье* (рис. 11.30).

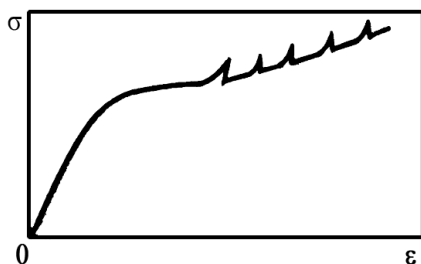


Рис. 11.30. Эффект Портевена–Ле Шателье, обнаруживаемый, например, при растяжении поликристаллических алюминиевых сплавов

Этот эффект – следствие динамической неустойчивости, поскольку он наблюдается тогда, когда коэффициент упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  уменьшается при увеличении скорости деформирования. Серия ступенек на кривой свидетельствует о том, что напряжение или/и скорость деформации непрерывно колеблются между двумя крайними значениями. По-видимому, перемещение дислокаций также изменяется от медленного до быстрого и обратно. Во время медленной фазы скорость пластической деформации мала и напряжение растет. В конце концов, оно становится достаточным для того, чтобы высвободить дислокации, и тогда наступает фаза быстрого пластического течения, распространяющегося по образцу в виде пластической волны. Во время этой фазы напряжение падает, движение дислокаций замедляется и цикл вновь повторяется. Ввиду по-



вторяющегося ступенчатого характера поднимающейся кривой напряжение–деформация очевидно, что цикл определяется не абсолютным значением напряжения, а значением, относящимся к мгновенному напряжению течения, которое непрерывно изменяется.

### **11.3.16. Влияние температуры на деформацию поликристаллов**

Температура оказывает чрезвычайно сильное влияние на форму кривых напряжение–деформация поликристаллов. С понижением температуры деформации верхний предел текучести заметно возрастает, перепад между вершиной зуба текучести и площадкой текучести, а также протяженность этой площадки постепенно увеличиваются. Уменьшение критического скалывающего напряжения  $\tau_{кр}$  и уровня напряжений течения на стадии I кривой напряжение–деформация – общее явление для металлов с разными решетками. Снижение  $\tau_{кр}$  наиболее существенно в области низких температур. Например, повышение температуры испытания Mg от 100 до 300 К приводит к двукратному снижению  $\tau_{кр}$ , в то время как дальнейшее повышение температуры до 600 К уже почти не сказывается на величине  $\tau_{кр}$ . При низких температурах дислокации, имеющиеся в образце, прочно блокированы конденсированными на них атмосферами примесных атомов внедрения, тогда как с повышением температуры подвижность примесных атомов существенно возрастает и блокировка дислокаций ослабляется.

Увеличение доли стадии III в пластической деформации и снижении коэффициента упрочнения на этой стадии с повышением температуры обусловлены облегчением поперечного скольжения дислокаций. Чем выше температура деформации, тем больше вероятность термической активации заторможенных у барьеров дислокаций и преодоления ими этих барьеров. Чем легче идет поперечное скольжение при самых низких температурах, тем меньше влияние нагрева на  $d\sigma/d\varepsilon$ .

В общем случае расхождение кривых напряжение–деформация при разных температурах (рис. 11.31) обусловлено двумя причинами:

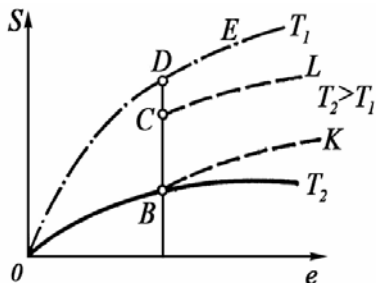


Рис. 11.31. Влияние снижения температуры испытания на кривые деформационного упрочнения

1) различием субструктур, возникающих при разных температурах испытания;

2) зависимостью напряжения течения от температуры (при одинаковой субструктуре).

Предположим, что действует лишь причина 2. Тогда, если после прекращения деформации при  $T_2$  в точке  $B$  мгновенно снизить температуру до  $T_1$ , то напряжение течения скачком повысится до значения

$D$ , и при дальнейшей деформации кривая пойдет так же, как если бы с самого начала образец растягивали при  $T_1$ .

Если расхождение кривых связано только с разницей в субструктурах, то после снижения температуры от  $T_2$  до  $T_1$  в точке  $B$  изменится лишь наклон кривой: дальнейшему растяжению при  $T_1$  соответствует пунктир  $BK$ , причем кривая  $BK$  не параллельна кривой  $ODE$ , так как исходные субструктуры в точках  $B$  и  $D$  разные. Очевидно, что при действии обеих рассматриваемых причин имеет место какой-то промежуточный вариант – например,  $CL$ . Относительный вклад каждой из причин количественно оценивается соотношением  $(\sigma_C/\sigma_B)/(\sigma_D/\sigma_B)$ , которое можно определить экспериментально. Чем ближе это отношение к единице, тем более значительное влияние температурной зависимости напряжения течения.

Экспериментально показано, что для чистых металлов температурная зависимость сопротивления деформации незначительна, а главной причиной влияния температуры на напряжение течения и коэффициент упрочнения является разница в субструктурах, формирующихся при разных температурах испытания. Например, у  $Al$  и  $Cu$  отношение  $\sigma_C/\sigma_B$  близко к единице ( $1,1 - 1,4$ ), а  $(\sigma_C/\sigma_B)/(\sigma_D/\sigma_B) = 0,5 \div 0,67$ . При этом для ГЦК металлов действует правило Коттрела–Стокса:

$$\Delta\sigma/\sigma = \text{const}, \quad (11.73)$$

где  $\Delta\sigma$  – изменение напряжения течения, вызванное мгновенным изменением температуры деформации, равное  $(\sigma_C - \sigma_B)$ , а  $\sigma$  – начальное ( $\sigma_B$ ) или конечное ( $\sigma_C$ ) напряжение.

Подъем температуры испытания выше  $(0,2-0,25) T_{пл}$  приводит к тому, что в ходе деформации более или менее полно успевают проходить процессы динамического возврата. При этом картина пластической деформации значительно изменяется. Динамический возврат, как и статический возврат, проходящий при отжиге после деформации, состоит в устранении избытка точечных дефектов и в перестройке дислокационной структуры, формирующейся при деформации. Такая перестройка возможна лишь в условиях активного протекания термически активируемых процессов – поперечного скольжения и, особенно, переползания дислокаций. Чем выше температура, тем полнее протекание возврата.

При высокотемпературной деформации перемещение дислокаций происходит под одновременным действием внешних напряжений и температурного воздействия (в отличие от возврата при отжиге после деформации). Здесь дислокации уже не привязаны так жестко к своей плоскости скольжения, как при низкотемпературной деформации, и могут легко переходить из одной плоскости в другую, выбирая себе самый легкий путь. При таком движении дислокаций увеличивается вероятность их встреч и поэтому, с одной стороны, растет число случаев их аннигиляции, вызывающих уменьшение плотности дислокаций, а с другой стороны – усиливается склонность к образованию регулярных дислокационных структур, для которых характерно объединение большинства дислокаций в малоугловые границы. Таким образом, в процессе деформации при повышенных температурах деформационное упрочнение из-за повышения плотности дислокаций и увеличения эффективности их торможения будет конкурировать с разупрочнением из-за снижения плотности дислокаций и совершенствования дислокационной структуры в результате возврата.

Диапазон температур по гомологической шкале от  $0,2-0,25$  до  $1$  делится на два интервала, граница между которыми соответствует  $(0,5-0,6) T_{пл}$ . Между  $(0,2-0,25)$  и  $(0,5-0,6) T_{пл}$  идет так называемая *теплая деформация*, а выше  $(0,5-0,6) T_{пл}$  – *горячая деформация*. В процессе теплой деформации возврат всегда неполный, то есть число вновь образующихся дислокаций больше, чем число аннигилирующих. Поэтому при теплой деформации, как и при холодной,

деформационное упрочнение развивается от начала нагружения и вплоть до разрушения. Максимальная плотность дислокаций, достигаемая в результате теплой деформации, на один-два порядка ниже, чем после холодной, и не превышает  $10^{12}$ – $10^{13}$  м<sup>-2</sup>.

Горячая деформация имеет много общего с теплой, но принципиально отличается от нее полнотой термического возврата в определенном диапазоне степеней деформации. Плотность дислокаций после горячей деформации составляет  $10^{11}$ – $10^{12}$  м<sup>-2</sup>. Еще одной особенностью горячей деформации поликристаллов является развитие межзеренной деформации, то есть взаимного смещения зерен по поверхности границ. При холодной и теплой деформации вклад этого механизма в общую деформацию можно пренебречь, тогда как при горячей деформации этот вклад может стать очень значительным, но только при малых скоростях деформации и в мелкозернистых материалах.

## 11.4. Ползучесть

*Ползучестью* называют деформацию металлических материалов под воздействием постоянного напряжения, развивающуюся, как правило, при высоких температурах. Такая деформация чаще всего мала; в зависимости от величины нагрузки и температуры она может постепенно прекращаться или, наоборот, продолжаться до разрушения.

Результаты испытания на ползучесть, проводимого обычно по схеме одноосного растяжения, характеризуют *жаропрочность*, как способность металлов длительное время работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Определение жаропрочности в значительной степени тождественно определению прочности с той разницей, что оговаривается проведение длительных испытаний в условиях повышенных температур.

При рассмотрении пластической деформации и деформационного упрочнения подразумевалось, что каждому значению напряжения соответствует определенная деформация, как если бы реакция материала на приложение напряжения была моментальной, не за-

висящей от времени. Однако совершенно очевидно, что в общем случае такое предположение является нефизичным, существенно упрощающим реальную ситуацию. На самом деле под действием постоянного напряжения имеет место явление непрерывной деформации, или ползучести, которая в зависимости от температуры и уровня приложенных напряжений протекает по разным законам. Наиболее известны четыре вида ползучести, области реализации которых в функции температуры и напряжения показаны на рис. 11.32. Чтобы сделать эту диаграмму применимой для разных металлов и сплавов, по оси абсцисс отложена гомологическая температура  $T/T_{пл}$ , а по оси ординат – отношение приложенного напряжения сдвига к модулю сдвига  $t/G$ .

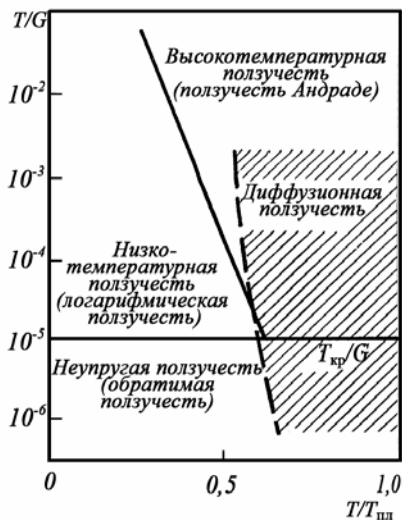


Рис. 11.32. Диаграмма основных видов ползучести

#### 11.4.1. Неупругая обратимая ползучесть

При напряжениях ниже критического напряжения сдвига  $t_{кр}$  протекает *неупругая обратимая ползучесть*. Поскольку ползучесть этого типа обратима, она обычно не представляет опасности для конструкций, и поэтому испытания на ползучесть при напряжениях ниже  $t_{кр}$  не проводятся. Формальное описание этого явления разработано в рамках *теории неупругости*, рассматривающей модификацию закона Гука при учете изменения напряжения и деформации во времени:

$$\sigma(t) = M \varepsilon(t), \quad (11.74)$$

где  $M$  – статический модуль упругости.

Реальное твердое тело при мгновенном нагружении до постоянного напряжения  $\sigma_0$  также мгновенно, а точнее, со скоростью,

близкой к скорости звука, увеличивает свою длину до определенного значения, отвечающего деформации  $\varepsilon_0$ , после чего деформация постепенно растет до величины  $\varepsilon_\infty = \sigma_0/M$  (рис. 11.33).

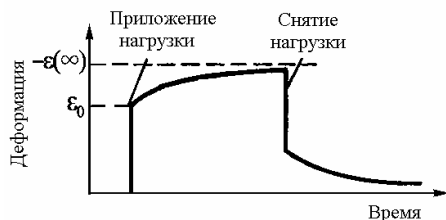


Рис. 11.33. Релаксация при постоянном напряжении

Деформация на участке  $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  обусловлена так называемым *прямым упругим последствием* и является по существу деформацией ползучести. Если напряжение мгновенно снимается, то деформация  $\varepsilon_\infty$  мгновенно уменьшается на величину  $\varepsilon_0$ , а затем постепенно падает до нуля вследствие *обратного упругого последствия*.

На рис. 11.34 тот же цикл представлен в пространстве координат  $\sigma - \varepsilon$ . Здесь завершению прямого упругого последствия соответствует модуль упругости  $M_p$ , который меньше статического модуля упругости  $M$  и называется *релаксированным модулем*.

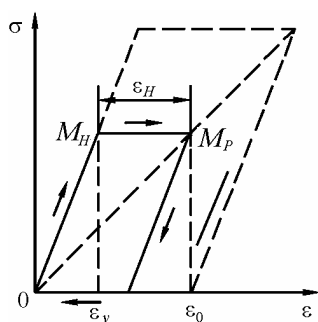


Рис. 11.34. Зависимость  $\sigma - \varepsilon$  при постоянном  $\sigma$

В развитой Зинером формальной теории неупругости предполагается, что соотношение между напряжением и деформацией для реального твердого тела приблизительно выражается уравнением, устанавливающим линейную связь между напряжением, деформацией и их первыми производными по времени:

$$a_1 \sigma + a_2 \dot{\sigma} = b_1 \varepsilon + b_2 \dot{\varepsilon}. \quad (11.75)$$

Решение этого уравнения показывает, что деформация  $\varepsilon_0$ , возникшая в первоначальный момент, следует к своему конечному значению  $\varepsilon_\infty$  по экспоненциальному закону.

Эффекты прямого и обратного упругого последствия могут иметь место при нагружении в пределах упругой области, то есть ниже микроскопического предела упругости. В этом случае за появление «квазиупругой» деформации являются процессы, не связанные с движением дислокаций. Чаще всего рассматриваются два типа таких процессов.

1. Согласно термодинамическим принципам при резком приложении растягивающего напряжения, вызывающем увеличение объема, температура тела понизится. Разделив величину напряжения на величину деформации в этот момент, получим значение нерелаксированного модуля упругости. С течением времени тело будет постепенно нагреваться до прежней температуры в результате притока тепла извне, и это вызовет дополнительную деформацию в том же направлении, обусловленную термическим расширением. Релаксированный модуль упругости, измеренный после окончания этого процесса, будет иметь меньшую величину.

2. Дополнительная «квазинеупругая» деформация возникает вследствие направленного перемещения в кристаллической решетке примесных атомов, вызывающих ее искажение. Так, атомы примесей внедрения (углерод, азот, кислород) в металлах с ОЦК решеткой занимают позиции с координатами  $(1/2; 0; 0)$  или  $(1/2; 1/2; 0)$  в центрах ребер или граней куба (рис. 11.35). При этом примесные атомы создают тетрагональное искажение решетки матрицы, вызывая ее растяжение вдоль той оси, на которой они расположены, и сжатие вдоль двух других осей. В интересах наглядности на рис. 11.35 в пределах одной ячейки условно показано несколько атомов примеси, тогда как в реальных растворах внедрения концентрация примесей на много порядков меньше.

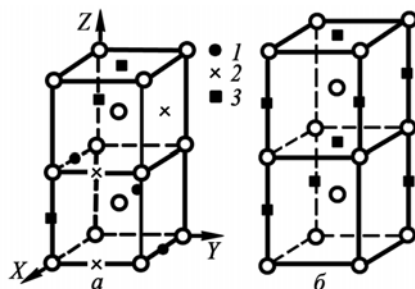


Рис. 11.35. Изменение формы ОЦК решетки в присутствии внедренных атомов. Положения атомов на осях:

$X(1), Y(2), Z(3)$ :

$a$  – без внешнего напряжения;

$b$  – при приложении растягивающего напряжения вдоль оси  $Z$

В отсутствии приложенного напряжения все возможные позиции внедрения равноправны, и примесные атомы статистически распределены по трем кубическим осям, так что решетка в целом остается кубической. Приложив растягивающее напряжение вдоль оси  $Z$  и измерив деформацию в этот момент, мы получим значение нерелаксированного модуля упругости; при этом ось  $Z$  окажется

осью тетрагонального искажения решетки. В результате такого нагружения позиции внедрения вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  перестают быть равноправными, так как атомам примеси удобнее располагаться на растянутых ребрах вдоль оси  $Z$  (см. рис. 11.35). Постепенно переходя в эти позиции из исходных положений на осях  $X$  и  $Y$  со скоростью, контролируемой диффузионной подвижностью примеси при данной температуре, атомы примеси вызовут дополнительное растяжение решетки вдоль оси  $Z$ , увеличивая степень тетрагональности. Вторично измерив деформацию в направлении растяжения, мы получим большую величину, чем ранее, и этому будет соответствовать релаксированный модуль упругости.

Если упорядочение примесных атомов в поле напряжения ответственно за прямое упругое последствие, то обратное упругое последствие обусловлено разупорядочением примесных атомов при снятии поля напряжений в результате разгрузки образца. Обычно разница между  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  не превышает нескольких процентов от  $\epsilon_0$ .

#### **11.4.2. Логарифмическая ползучесть**

При напряжениях выше  $t_{кр}$  в области относительно низких температур развивается *низкотемпературная*, или *логарифмическая ползучесть*, а при высоких температурах ( $T > 0,4-0,6 T_{пл}$ ) – *высокотемпературная ползучесть*. И низкотемпературная, и высокотемпературная ползучести могут протекать при напряжениях, значительно меньших макроскопического предела текучести поликристаллического материала. Для практики наиболее важна высокотемпературная ползучесть. Стандартные испытания проводят именно в этой области.

Основным первичным результатом испытания на ползучесть при заданной температуре и постоянном  $t > t_{кр}$  является кривая ползучести в координатах "относительная деформация  $\delta$  – время  $t$ ", которую строят по данным систематического измерения деформации образца в процессе испытания. Изменение характера кривых ползучести с повышением температуры показано на рис. 11.36. Кривая типа *OAB* отвечает низкотемпературной (логарифмической)



ползучести, а кривые типа  $OA'BCD$  и  $OA''C$  – высокотемпературной ползучести.

Зависимость относительного удлинения  $\delta$  от времени  $\tau$  при низкотемпературной ползучести для многих металлов хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\delta = a \ln(1 + \alpha\tau) + b. \quad (11.76)$$

Именно поэтому низкотемпературную ползучесть называют также логарифмической. С течением времени логарифмическая ползучесть быстро затухает.

Логарифмическая ползучесть является неустановившейся, поскольку ее скорость  $v_{\pi} = d\delta/d\tau$  непрерывно уменьшается со временем, что объясняют моделью «истощения» дислокаций. Если в образце имеется какое-то число дислокационных отрезков и каждый из них может переместиться один раз до остановки у какого-либо препятствия, то после приложения нагрузки и упругого удлинения образца (отрезок  $OA$  на рис. 11.36) наиболее благоприятно ори-

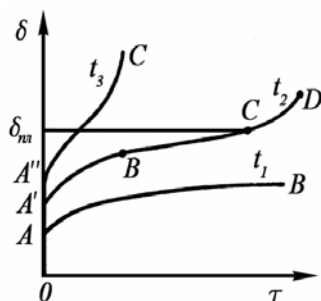


Рис. 11.36. Кривые ползучести при разных температурах ( $t_1 < t_2 < t_3$ )

ентированные дислокации переместятся и произойдет пластическая деформация. В условиях постоянства приложенного напряжения оставшиеся дислокации будут удерживаться препятствиями, но с течением времени термические флуктуации вызовут движение большинства этих дислокационных отрезков за счет поперечного скольжения и соответствующий прирост удлинения. Постепенно термически активируемое скольжение будет затухать (истощаться) из-за уменьшения числа дислокационных отрезков, способных перемещаться и вызывать деформацию. В результате скорость прироста относительного удлинения снижается. Считается, что в условиях логарифмической ползучести термический возврат протекает лишь частично.

Практическое значение логарифмической ползучести мало, поскольку величина удлинения при реальных для конструкций напряжениях обычно мала, быстро стабилизируется во времени и

не может существенно вырасти даже при очень длительных выдержках.

### 11.4.3. Высокотемпературная ползучесть

*Высокотемпературная ползучесть* также начинается с неустановившейся стадии (отрезок  $A'B$  на кривой  $OA'BCD$  на рис. 11.36), но затем начинается *стадия установившейся ползучести*  $BC$ , характеризующаяся постоянной скоростью ползучести  $v_n = \text{const}$ . Заканчивается кривая высокотемпературной ползучести участком разрушения  $CD$ , до которого при испытаниях на ползучесть дело чаще всего не доходит.

Основное отличие высокотемпературной ползучести от низкотемпературной состоит в более полном протекании возврата, который обеспечивается здесь не столько поперечным скольжением, сколько переползанием дислокаций. При высокотемпературной ползучести возможны также некоторые рекристаллизационные процессы.

Изменение скорости высокотемпературной ползучести на неустановившейся стадии подчиняется уравнению:

$$v_n = A \tau^{-n}, \quad (11.77)$$

где показатель степени  $n$  в большинстве случаев близок к  $2/3$  вместо 1 при логарифмической ползучести. Если  $n = 2/3$ , то

$$\delta = \beta \tau^{1/3}. \quad (11.78)$$

Уменьшение  $n$  при переходе от логарифмической к неустановившейся высокотемпературной ползучести можно понять с позиций модели истощения. Если процессы возврата успевают проходить более полно, то, по крайней мере, часть дислокационных отрезков после первой активации может стать способной к повторному перемещению, что вызовет дополнительную деформацию и прирост  $v_n$ .

Установившаяся ползучесть рассматривается как некое равновесное состояние, подготовленное неустановившейся ползучестью. Элементарные процессы, идущие на обеих стадиях, одинаковы, различна только полнота их протекания. В металлах скорость установившейся ползучести контролируется наиболее медленным процессом переползания дислокаций. Пластическая деформация при

ползучести вызывает увеличение плотности дислокаций и деформационное упрочнение. В то же время возврат приводит к уменьшению плотности дислокаций и разупрочнению металла. В результате при высокотемпературной ползучести в металле формируется полигонизованная субструктура.

Основные процессы, определяющие заключительную стадию возврата, – поперечное скольжение и переползание дислокаций. При относительно малом времени выдержки, когда переползание дислокаций еще не успевает проходить в достаточной степени, возврат идет в основном вследствие поперечного скольжения. В этом случае ползучесть оказывается неустановившейся: ее скорость все время уменьшается из-за прогрессирующего, хотя и замедляющегося деформационного упрочнения – число аннигилирующих дислокаций меньше числа возникающих при деформации. Затем наступает момент, начиная с которого число переползающих краевых дислокаций становится достаточным для полного возврата, когда число образующихся дислокаций равно числу исчезающих дислокаций. С этого момента и наблюдается стадия установившейся ползучести.

Скорость установившейся ползучести с повышением температуры испытания быстро растет из-за ускорения диффузионного процесса переползания. При постоянном напряжении

$$v_{п.уст} = K_0 \exp(-Q/kT),$$

где  $K_0$  – постоянная, определяемая уровнем напряжений, а  $Q$  – энергия активации ползучести, также зависящая от уровня напряжений. Для чистых металлов величина  $Q$  близка к энергии активации самодиффузии, что служит основным доказательством контроля скорости установившейся ползучести процессом переползания дислокаций. Зависимость скорости установившейся ползучести  $v_{п.уст}$  от напряжения  $S$  подчиняется уравнению:

$$v_{п.уст} = AS^n, \quad (11.79)$$

где коэффициент  $n$  при разных температурах и напряжениях изменяется от 1 до 4, но чаще всего близок к 3. Именно к этой величине  $n$  приводит большинство моделей высокотемпературной ползучести.

Так, если принять, что скорость возврата при нулевой скорости деформации равна:

$$(dS/d\tau) /_{d\delta/d\tau=0} = r, \quad (11.80)$$

а коэффициент деформационного упрочнения при нулевой скорости возврата равен

$$(dS/d\delta) /_{dS/d\tau=0} = h, \quad (11.81)$$

то скорость установившейся ползучести

$$v_{п.уст} = d\delta/d\tau = r/h = \rho_n b (L/l') v_m, \quad (11.82)$$

где  $\rho_n$  – плотность подвижных дислокаций;  $b$  – вектор Бюргерса;  $L$  – средняя длина скольжения между двумя препятствиями;  $l'$  – среднее расстояние, которое проходит дислокация при переползании;  $v_m$  – скорость переползания. Интересующая нас зависимость скорости установившейся ползучести  $v_{п.уст}$  от напряжения  $S$  определяется зависимостями от  $S$  всех сомножителей, стоящих в правой части уравнения (11.82).

При равномерном распределении дислокаций их плотность

$$\rho \sim 1/l^2, \quad (11.83)$$

где  $l$  – характерный линейный размер конкретной дислокационной структуры. Поскольку напряжение вокруг дислокации убывает пропорционально расстоянию от нее, зависимость  $l$  от напряжения должна быть:

$$l \sim S^{-1}. \quad (11.84)$$

Подставляя (11.84) в (11.83), получаем

$$\rho \sim S^2. \quad (11.85)$$

Отношение  $L/l'$  не зависит от напряжения, так как величины  $L$  и  $l'$  являются характерными размерами структуры. При низких напряжениях скорость переползания дислокаций

$$v_m \sim S. \quad (11.86)$$

Подставив (11.85) и (11.86) в (11.82), получаем искомый результат:

$$v_{п.уст} \sim S^3. \quad (11.87)$$

Поскольку в число механизмов низко- и высокотемпературной ползучести входят скольжение, поперечное скольжение и переползание дислокаций, естественно, что исходное состояние испытываемых образцов влияет на развитие ползучести. Причем это влияние не всегда однозначно и зависит от характера субструктуры образца, контролирующей протекание в нем дислокационных процессов при различных напряжениях и температурах.

В частности, уже почти 100 лет назад Andrade показал, что незначительная пластическая деформация образца, предшествующая его испытанию на ползучесть, приводит к изменению или полному исчезновению стадии установившейся ползучести, свидетельствуя об отсутствии равновесия между процессами деформационного упрочнения и динамического возврата. Для заметного влияния низкотемпературной преддеформации на последующую ползучесть ее величина должна быть больше величины мгновенной деформации, вызываемой приложением нагрузки. Это определяет нижний предел преддеформации, тогда как ее верхний предел связан с величиной критической деформации, после которой при нагреве начинается рекристаллизация. Понижение температуры преддеформации и повышение ее степени, вызывают уменьшение скорости ползучести.

Существует обширная литература, посвященная изысканию режимов предварительной термомеханической обработки различных металлических материалов, позволяющей уменьшить скорость их ползучести в конкретных условиях путем создания тех или иных субструктур. В то же время, при некоторых режимах предварительной обработки скорость последующей ползучести может возрасти, как, например, в тех случаях, когда субструктура образца сформировалась в результате мартенситного превращения и характеризуется заметным фазовым наклепом. Дислокационные перестройки, сопряженные с ползучестью, изменяют исходную субструктуру материала, – поэтому степень устойчивости этой субструктуры в условиях нагружения является косвенным критерием развития ползучести.

#### **11.4.4. Диффузионная ползучесть**

При высоких температурах ( $T > 0,5-0,8T_{пл}$ ) и низких напряжениях развивается *диффузионная ползучесть*. В этих условиях деформация может быть не связана с перемещением дислокаций, а являться результатом направленного диффузионного массопереноса. При отсутствии внешних напряжений преимущественного переноса атомов в определенных направлениях не происходит. Но

если металлический кристалл находится в поле напряжений, где есть растягивающие и сжимающие компоненты, то концентрация вакансий оказывается неодинаковой на растянутых и сжатых по-

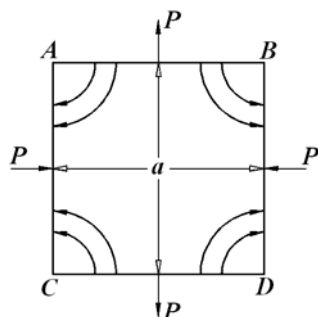


Рис. 11.37. Схема потока вакансий в зерне

верхностям, что вызывает направленный поток вакансий и противоположно направленный поток атомов<sup>1</sup>, в результате дающий макроскопическое изменение формы кристалла (рис. 11.37).

Такая деформация не связана с кооперативными перемещениями атомов, и следует отличать этот механизм деформации от механизма, связанного с переползанием дислокаций, который, хотя и контролируется скоростью диффузии, все же не связан с направленным перемещением отдельных атомов.

Количественная разработка идеи диффузионной деформации поликристаллических материалов была проведена Набарро и Херрингом, учитывавшими перенос вещества через объем кристалла. В модели Набарро–Херринга рассматривается кубическое зерно в поликристалле с ребром  $d$ , не содержащее дислокаций, вследствие чего стоками вакансий в нём могут служить только границы. Границы зерен являются и поставщиками, и ловушками вакансий. При отсутствии напряжений вероятность найти вакансию в данном месте равна:

$$n_v/n_s = \exp(-E_v^F/kT), \quad (11.88)$$

где  $n_v$  – число вакансий;  $n_s$  – число узлов в кристаллической решетке;  $E_v^F$  – энергия образования вакансии.

Если объем вакансии примерно равен объему атома, который представляем в виде куба с ребром  $b$ , то при приложении растягивающего напряжения  $S$  перпендикулярно к границе энергия образования вакансии понизится на величину  $Sb^2 \times b = Sb^3 = SV$ , так как при образовании вакансии на такой границе сила  $Sb^2$  проходит путь

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.4.3.

*b.* Поэтому в случае приложения к границе растягивающих напряжений вероятность обнаружить у границы вакансию теперь равна:

$$n'_v/n_s = \exp(-E_v^F/kT) \exp(SV/kT). \quad (11.89)$$

Следовательно, при приложении нормальных напряжений вероятность образования вакансий на межзеренной границе повышается.

Стороны зерна  $AB$  и  $CD$  растягиваются, а стороны  $AC$  и  $BD$  сжимаются (см. рис. 11.37). Вероятность найти вакансию вдоль  $AB$  и  $CD$  пропорциональна  $\exp(SV/kT)$ , а вдоль  $AC$  и  $BD$  пропорциональна  $\exp(-SV/kT)$ . Из-за возникшего градиента концентрации вакансий между поперечными и продольными границами вакансии будут перемещаться в направлениях, показанных стрелками. Возникший поток вакансий будет равным по величине и обратным по направлению потоку атомов. Эти потоки приведут к удлинению зерна в продольном направлении и сокращению в поперечном. При этом объем зерна остается неизменным.

Поскольку рассматриваемая деформация является следствием перемещения отдельных атомов, она не сопровождается появлением каких-либо следов, аналогичных следам скольжения или двойникования. Так как поликристалл состоит из множества зерен, при его пластической деформации изменение формы отдельных зерен должно быть согласованным. В противном случае на межзеренных границах возможно зарождение несплошностей, которое приведет к разрушению материала.

Постулируется, что образовавшиеся на границах вакансии будут перемещаться вглубь зерна, обеспечивая тем самым объемную диффузию. При этом игнорируется тот факт, что не только энергия образования вакансий, но и энергия их движения в границах зерен ниже, чем в объеме зерен. Скорость ползучести будет зависеть от суммы вкладов процессов объемной и граничной диффузии. При высоких температурах, близких к предплавильным, должен преобладать механизм объемной диффузии вакансий.

Таким образом, модель Набарро–Херринга связана со следующими процессами: 1) с образованием вакансий вблизи границ, находящихся под действием растягивающих напряжений; 2) с их диффузией к границам, находящимся под действием сжимающих

напряжений; 3) с их аннигиляцией на этих границах. Предполагается, что зарождение и аннигиляция вакансий происходят намного быстрее, чем их диффузия. Поэтому скорость ползучести определяется скоростью диффузии вакансий.

В установившемся режиме число вакансий, перенесенных за 1 с через поверхность  $d^2$ , будет:

$$\Phi = -J d^2, \quad (11.90)$$

где по закону Фика диффузионный поток

$$J = -D \text{grad } C_V = \alpha D (C_V^+ - C_V^-) / d. \quad (11.91)$$

Здесь  $D$  – коэффициент объемной диффузии,  $\text{grad } C_V$  – градиент концентрации вакансий,  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности,  $C_V^+$  и  $C_V^-$  – концентрации вакансий у растянутых и сжатых границ. Тогда:

$$\begin{aligned} \Phi = D d^2 \text{grad } C_V &= \alpha D C_0 l \{ \exp(Sb^3/kT) - \exp(-Sb^3/kT) \} = \\ &= 2\alpha D C_0 l \text{sh}(Sb^3/kT), \end{aligned} \quad (11.92)$$

где  $l$  – путь диффузии,  $C_0$  – содержание вакансий в единице объема, связанное с равновесной концентрацией вакансий  $n_0 = C_0 b^3$ .

Уравнение (11.92) можно записать с использованием коэффициента самодиффузии  $D' = D n_0 = D C_0 b^3$ :

$$\Phi = (2\alpha D' d / b^3) \text{sh}(Sb^3/kT), \quad (11.93)$$

где путь диффузии  $l$  принимаем равным  $d$ .

Удлинение кристалла в результате выхода на его растянутую поверхность  $d^2$  одного атома объемом  $b^3$  составит:

$$\Delta\delta = (b^3/d^2) (1/d) = b^3/d^3. \quad (11.94)$$

Для  $\Phi$  атомов (вакансий), перенесенных за 1 с, получим скорость диффузионной ползучести:

$$v_{\pi} = d\delta/d\tau = \Phi b^3/d^3 = (2\alpha D'/d^2) \text{sh}(Sb^3/kT). \quad (11.95)$$

При низких напряжениях гиперболический синус можно принять равным его аргументу, и тогда:

$$v_{\pi} \sim D' Sb^3/d^2 kT. \quad (11.96)$$

Помимо ползучести Набарро–Херринга, рассматривающей перенос вещества через объем кристаллов, большое значение придается разновидности диффузионной ползучести, при которой диффузионные потоки идут по границам зерен, – соответствующая модель была предложена Коблом.

Скорость ползучести по Коблу:



$$v_{\pi} = B' (Sb^3/kT) (\omega D_{\text{гр}}/d^3), \quad (11.97)$$

где  $D_{\text{гр}}$  – коэффициент зернограницной диффузии;  $\omega$  – ширина границы зерна, по которой проходит диффузионный поток;  $B'$  – коэффициент, зависящий от формы зерна.

Направленный массоперенос по объему и границам зерен происходит одновременно, а их вклад в деформацию различен в зависимости от температуры, напряжения и размера зерна. Зернограницная диффузия идет значительно быстрее, чем объемная, а ее энергия активации составляет всего 0,35–0,7 от энергии активации объемной диффузии. Поэтому  $D_{\text{гр}}$  не так сильно уменьшается при понижении температуры, как коэффициент объемной диффузии, и ползучесть Кобла должна вносить тем больший относительный вклад в общую диффузионную ползучесть, чем ниже температура.

Установлено, что во всем температурном интервале высокотемпературной ползучести, то есть выше 0,4–0,6  $T_{\text{пл}}$ , диффузионная ползучесть и, в первую очередь, ползучесть Кобла имеет большое практическое значение. Из диаграммы на рис. 11.32 видно, что температурно-силовые области проявления диффузионной и высокотемпературной ползучести сильно перекрываются. В этих условиях вклад диффузионной ползучести в общее удлинение тем значительнее, чем выше температура, ниже напряжение и меньше размер зерна.

Хотя из выражений (11.96) и (11.97) для скорости диффузионной ползучести следует, что направленный массоперенос может, казалось бы, идти при сколь угодно малом напряжении, экспериментально было установлено наличие у каждого материала порогового напряжения  $S_0$ , ниже которого диффузионная ползучесть не развивается:

$$S_0 = (A/d) \exp(U/kT), \quad (11.98)$$

где  $A$  и  $U$  – константы, а  $d$  – размер зерна. Из этого уравнения следует, что пороговое напряжение уменьшается с повышением температуры и укрупнением зерна. В области высоких гомологических температур  $S_0$  становится настолько малым, что его трудно экспериментально зафиксировать.

### 11.4.5. Характеристики ползучести

Основной целью испытаний на ползучесть при растяжении является определение *предела ползучести* материала. Предел ползучести – это наибольшее условное растягивающее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенное время достигают заданной величины.

Если допуск дается по скорости ползучести, то предел ползучести обозначается буквой  $\sigma$  с двумя индексами – нижний соответствует заданной  $v_{\text{п}}$ , %/ч, а верхний – температуре испытания, °С. Например,  $\sigma^{1100}_{1 \cdot 10^{-4}}$  – это предел ползучести при 1100 °С и  $v_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-4}$  %/ч. Если задается относительное удлинение и время его достижения, то в обозначение предела ползучести вводят три индекса: верхний соответствует температуре испытания, а два нижних – деформации и времени. Например,  $\sigma^{800}_{1/1000}$  – предел ползучести при 800°С, когда  $\delta=1\%$  достигается за 1000 часов.

Предел ползучести характеризует напряжение, под действием которого материал может длительное время работать, не подвергаясь значительной деформации. Однако он ничего не говорит о сопротивлении материала разрушению при длительном воздействии температуры и напряжения. Для оценки такого сопротивления определяют *предел длительной прочности* – наибольшее напряжение, под действием которого материал при данной температуре разрушается через заданный промежуток времени. Время до разрушения называют *долговечностью*.

Методика проведения испытаний на длительную прочность близка к методике испытаний на ползучесть. Используется обычно та же схема нагружение – растяжение. Для определения предела длительной прочности необходимо провести испытание, по крайней мере, пяти-шести образцов при разных напряжениях. Основным результатом испытания каждого образца является время до разрушения  $\tau_p$  при заданном напряжении  $\sigma$ . Связь между  $\tau_p$  и  $\sigma$  хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\tau_p = B \sigma^{-m}, \quad (11.99)$$

где  $B$  и  $m$  – коэффициенты.

В логарифмических координатах эта зависимость прямолинейна и, следовательно, дает возможность экстраполировать результаты на более длительное время. Определив время до разрушения образцов, для сокращения времени испытания находившихся под напряжением, заведомо большим предела длительной прочности, строят по экспериментальным точкам прямую  $\lg \sigma - \lg \tau_p$ , и после ее экстраполяции до заданного времени оценивают величину этого предела (рис. 11.38, кривая 1). Обычно рекомендуемый допуск по времени составляет от 50 до 10 000 ч и определяется требованиями к испытываемому материалу.

Иногда зависимость  $\lg \sigma - \lg \tau_p$  характеризуется точкой перелома (рис. 11.38, кривая 2). Она соответствует переходу от внутрикристаллитного или смешанного разрушения к полностью межкристаллитному разрушению при низких напряжениях.

Обозначение предела длительной прочности  $\sigma$  включает два индекса: сверху – температура испытания, °С, внизу – заданная долговечность, ч. На-

пример,  $\sigma_{1000}^{900}$  – предел 1000-часовой прочности при 900°С.

Применительно к конструкционным материалам ядерных реакторов и, в частности, к сплавам на основе циркония большую важность имеют вопросы, касающиеся *радиационной ползучести*. Радиационной ползучестью называют ползучесть в условиях нейтронного облучения, порождающего большое количество точечных дефектов. Наряду с радиационным ростом, радиационная ползучесть является одной из причин, вызываемых облучением размерных изменений. Радиационная ползучесть циркониевых сплавов изучена весьма подробно, включая такие аспекты, как эффект динамического преференса и влияние текстуры изделий, которые, как правило, не рассматриваются при изучении обычной ползучести.

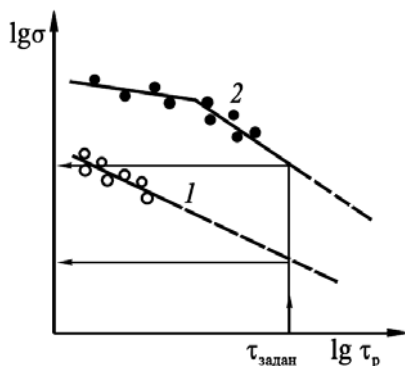


Рис. 11.38. Схема определения предела длительной прочности

Воздействию облучения на материалы посвящены последующие главы данного тома.

## 11.5. Разрушение

Разрушение является заключительным этапом в «жизни» материала или детали. Оно может произойти как при технологической обработке материала, так и в процессе эксплуатации готового изделия. Разрушение состоит в нарушении целостности заготовки или детали и в разделении их на отдельные части. Такое разделение обычно происходит в результате прохождения трещины через то или иное сечение заготовки, детали или образца, на примере которого мы будем рассматривать процесс разрушения. Процесс макроскопического разрушения образца начинается с образования в нем микроскопических трещин, которые при определенных условиях могут расти и развиваться<sup>1</sup>.

Первоначально процессы разрушения анализировались в рамках макромеханики, и лишь в последние десятилетия, с развитием современных экспериментальных методов локального структурного исследования материалов, наука о разрушении обогатилась физическими моделями, описывающими его на мезо- и микроуровнях. В частности, стало возможным экспериментальное изучение локальной пластической деформации вблизи вершины движущейся трещины, что обусловило существенное изменение первоначального представления, согласно которому хрупкое разрушение отличается от вязкого отсутствием сопряженной с ним пластической деформации.

### 11.5.1. Основные виды разрушения

В макроскопических теориях прочности в зависимости от вида напряжений, вызывающих разрушение, различают разрушение *отрывом* и разрушение *срезом*. Отрыв происходит в результате действия нормальных растягивающих напряжений, а срез – в результа-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.5.1.

те действия касательных напряжений. Считается, что отрыв может происходить без предварительной макропластической деформации, тогда как срезу такая деформация всегда предшествует. По этому же принципу в металловедении различают *хрупкое* и *вязкое* (пластичное) разрушение, зачастую подразумевая, что хрупкое разрушение осуществляется отрывом, а вязкое разрушение – срезом.

Переход от хрупкого отрыва к вязкому срезу в механике связывают со способом нагружения, характеризуемым коэффициентом мягкости  $\alpha = t_{\max} / S_{\max}$ , где  $t_{\max}$  и  $S_{\max}$  – максимальные касательное и нормальное напряжения, соответственно. При этом учитываются также отношение сопротивления отрыву  $S_{\text{от}}$  к сопротивлению срезу  $t_{\text{ср}}$  и сопротивление начальной пластической деформации  $t_{\text{T}}$ , являющиеся характеристиками материала. Для примера в табл. 11.5 представлены приблизительные величины сопротивления отрыву  $S_{\text{от}}$  и срезу  $t_{\text{ср}}$  для некоторых металлических материалов.

Таблица 11.5

Типичные значения сопротивления отрыву  $S_{\text{от}}$  и срезу  $t_{\text{ср}}$

Материал	Термообработка	$S_{\text{от}}$ , МПа	$t_{\text{ср}}$ , МПа
Карбид вольфрама	-	350	1000
Алюминиевые сплавы	Закалка + старение	260	250
Железо	Отжиг	700	430
Хромистая сталь	Закалка + отпуск	2060	1420

Если  $S_{\text{от}} \ll t_{\text{ср}}$ , то материал должен быть склонен к хрупкому разрушению путем отрыва, а если  $S_{\text{от}} \gg t_{\text{ср}}$ , то должно наблюдаться вязкое разрушение путем среза. При  $S_{\text{от}} \approx t_{\text{ср}}$  склонность материала к обоим видам разрушения будет близкой. Если при нагружении максимальное касательное напряжение  $t_{\max}$  достигнет  $t_{\text{T}}$  раньше, чем максимальное нормальное напряжение  $S_{\max}$  сравняется с  $S_{\text{от}}$ , то разрушение будет идти путем среза. Если же при нагружении прежде, чем начнется пластическая деформация, будет достигнуто условие  $S_{\max} \geq S_{\text{от}}$ , то разрушение будет идти путем отрыва.

Если материал настолько хрупок, что  $t_{\text{T}} = t_{\text{ср}}$ , то при любых условиях нагружения он не будет пластически деформироваться. Но

среди металлов и сплавов таких материалов нет – у всех металлических материалов  $t_r < t_{cr}$ . Поэтому, изменяя условия испытания, любой из них можно заставить пластически деформироваться.

### **11.5.2. Зарождение трещины**

Прочность большинства материалов на несколько порядков меньше значения теоретической прочности на разрыв, полученного в предположении об одновременном разрыве межатомных связей по всей плоскости разрушения. Это заставляет предположить, что разрыв межатомных связей происходит не одновременно по всей плоскости, а последовательно – аналогично тому, как распространяется сдвиг по плоскости скольжения при движении дислокации. Такая ситуация реализуется при продвижении вдоль плоскости разрушения острой трещины, вызывающей концентрацию напряжений у ее вершины и последовательный разрыв связей между встречающимися на пути трещины парами атомов. В соответствии с этим, рассмотрение процессов разрушения материала состоит, в основном, в анализе поведения содержащихся в материале трещин.

Разрушение включает в себя две стадии: зарождение зародышевой трещины и ее распространение. Вторая стадия разрушения является наиболее важной. Именно она в основном определяет сопротивление материала разрушению.

По механизму зарождения трещин они принципиально не различаются. Считается, что в момент зарождения микротрещины имеют длину  $\sim 10^{-4}$  мм. Зарождение трещины является следствием сильной локальной концентрации напряжений вблизи дислокационных конфигураций, формирующихся при предшествующей пластической деформации. Наиболее часто трещины возникают в голове скоплений дислокаций вблизи каких-либо барьеров: включений вторичных фаз, границ зерен, двойников и т.д. В непосредственной близости от барьера (рис. 11.39) краевые дислокации в плоском скоплении могут под действием напряжений оказаться настолько тесно прижатыми друг к другу, что полости под их экстраплоскостями сливаются, образуя зародышевую микротрещину. Эта трещина располагается в плоскости, перпендикулярной плос-

кости скольжения дислокаций, под действием растяжения в результате концентрации касательных напряжений в головной части скопления. При действии такой модели трещина возникает при величине локальных касательных напряжений у вершины скопления  $10^{-1} G$ , чему соответствует образование скопления из  $10^2 - 10^3$  дислокаций.

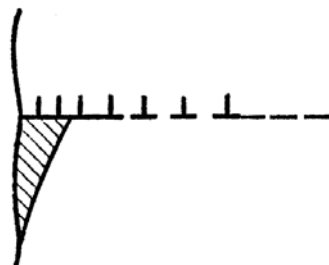


Рис. 11.39. Схема зарождения трещин у дислокационных скоплений

Предложен еще целый ряд механизмов трещинообразования, базирующихся на рассмотрении различных вариантов протекания дислокационных процессов, а также распространения двойников деформации и межзеренных смещений. Для большинства таких механизмов общим является раскрытие трещины в результате возникновения препятствий на пути движущихся дислокаций и двойников или взаимное несоответствие атомных смещений, связанных с одновременным протеканием этих процессов по разным плоскостям и направлениям.

### 11.5.3. Критерий Гриффитса для роста хрупкой трещины

Качественное различие между трещинами связано с энергоемкостью и скоростью распространения. При *вязком разрушении* трещина распространяется с относительно малой скоростью, соизмеримой со скоростью деформации образца. В случае же *хрупкого разрушения* скорость распространения трещины очень велика, достигая 0,4–0,5 скорости распространения звука в материале образца.

Условие роста трещины в идеально хрупком теле впервые было найдено Гриффитсом на основании энергетических соображений. При рассмотрении энергетического баланса Гриффитс учитывал три компоненты энергии: энергию приложенных сил; поверхностную энергию трещины; упругую энергию деформируемого тела. Первая из них способствует развитию трещины, вторая препятствует ему, третья может действовать и в том, и в другом на-

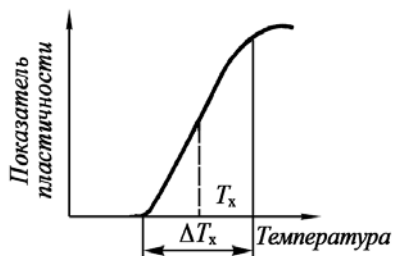


Рис. 11.40. Зависимость показателя пластичности от температуры

правлении в зависимости от условий нагружения. В теории Гриффитса рассматривается пластина единичной толщины, подвергнутая действию равномерно распределенной нагрузки (рис. 11.40). Запасенная упругая энергия  $A$  в единице объема пластины без трещины характеризуется площадью треугольника под упругим участком кривой нагружения на диаграмме  $\sigma - \varepsilon$ :

$$A = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon = \frac{1}{2} \sigma^2 / E. \quad (11.100)$$

При возникновении в пластине трещины длиной  $2a$  под прямым углом к направлению напряжения  $\sigma$  высвобождается упругая энергия в зоне трещины, имеющей форму эллипса с полуосями  $a$  и  $2a$ , т.е. в области объемом  $2\pi a^2$ . При этом упругая энергия пластины уменьшается на величину  $W$ :

$$W = \frac{1}{2} \sigma^2 / E \cdot 2\pi a^2 = \pi \sigma^2 a^2 / E. \quad (11.101)$$

Образование трещины требует затраты энергии, так как возникают две новые поверхности с удельной поверхностной энергией  $\sigma_s$ . Полный расход энергии  $U$  составит

$$U = 4\sigma_s a. \quad (11.102)$$

Общее изменение энергии пластины  $U'$ , связанное с образованием трещины, равно

$$U' = U - W = 4\sigma_s a - \pi \sigma^2 a^2 / E. \quad (11.103)$$

Если высвобождаемая упругая энергия при увеличении длины трещины на  $da$  превзойдет потребность в поверхностной энергии при таком же увеличении ее длины, то трещина станет неустойчивой, и ее дальнейшее распространение станет неконтролируемым. В этой связи говорят о докритическом (стабильном) и закритическом (неустойчивом) росте трещины. Условие перехода к неустойчивому росту трещины при данном внешнем напряжении  $\sigma_p$ , называемым *разрушающим напряжением*:

$$dU'/da = 0 \quad \text{или} \quad 4\sigma_s - 2\pi \sigma^2 a / E = 0, \quad (11.104)$$

то есть

$$\sigma_p = (2 E \sigma_s / \pi a)^{1/2}. \quad (11.105)$$



Если растягиваемая пластина имеет достаточно большую толщину, у вершины трещины возникает объемное напряженное состояние трехосного растяжения. Для этого случая критерий Гриффитса записывается в иной форме:

$$\sigma_p = [2 E \sigma_s / (1 - \nu^2) \pi a]^{1/2}, \quad (11.106)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Согласно уравнениям (11.105) и (11.106) при развитии трещины по мере увеличения ее длины необходимое для этого напряжение должно снижаться. Значит, рассматриваемый процесс развития хрупкой трещины должен быть самоускоряющимся.

Теория Гриффитса предполагает чисто упругое поведение материала в процессе разрушения и наличие существовавших до нагружения дефектов определенного размера. Когда приложенное напряжение превысит критическое значение  $\sigma_p$  (11.105),  $dU'/da$  станет меньше нуля и трещина будет распространяться самопроизвольно без подвода энергии извне. Соотношение (11.105) хорошо выполняется для идеально хрупких аморфных материалов. В частности, сам Гриффитс проводил опыты на стеклянных колбах различного диаметра, нагружая их внутренним давлением после нанесения трещин известной длины с помощью алмазного инструмента. Найденные из опытов значения произведения  $\sigma_p a^{1/2}$  действительно оказались постоянными с очень незначительным разбросом для трещин разной длины, а определенная по формуле (11.105) величина произведения  $E \sigma_s$  хорошо совпадает с рассчитанной по значениям  $E$  и  $\sigma_s$ , полученным из независимых экспериментов.

#### **11.5.4. Критерий Гриффитса при учете пластической деформации вблизи вершины трещины**

Для металлов, разрушающихся с заметной пластической деформацией, теория хрупких трещин Гриффитса в ее первоначальной форме неприменима. Расчеты по формулам Гриффитса для металлов дают либо нереально заниженные значения разрушающего напряжения для определенных размеров трещин, либо несообразно большие размеры трещин для известного напряжения.

Причина этих расхождений в том, что при росте хрупкой трещины в пластичных материалах затрачивается значительная работа на пластическую деформацию объемов, прилегающих к поверхности излома. Пластическая деформация вблизи вершины трещины осуществляется путем движения дислокаций в сравнительно тонком слое, в котором напряжение превышает предел текучести материала. Причем протекание этой пластической деформации определяется особенностями распределения напряжений вблизи вершины трещины.

Согласно проводимому в рамках теории упругости рассмотрению в вершине трещины длиной  $2a$  с радиусом у вершины  $r_{тр}$ , расположенной перпендикулярно направлению приложенного напряжения, имеет место концентрация напряжений, при которой соотношение между величиной приложенного напряжения  $\sigma$  и локальным растягивающим напряжением  $\sigma_{max}$  таково:

$$\sigma_{max} = \sigma q = \sigma [1 + 2 (a/r_{тр})^{1/2}] , \quad (11.107)$$

где  $q$  – коэффициент концентрации напряжений.

Формула (11.107) показывает, что для предельно острой трещины при  $r_{тр} \rightarrow 0$   $\sigma_{max}$  неограниченно возрастает, так что при любых конечных  $a$  и  $\sigma$  должно произойти разрушение, что не согласуется с реальным положением. Это несоответствие вызвано тем, что формулы теории упругости, оперирующей со сплошной средой, неприменимы при уменьшении размеров рассматриваемых областей до межатомных, так как при этом среда перестает быть однородной и непрерывной. Однако оказывается, что коэффициент концентрации  $q$  даже при  $r_{тр} \rightarrow 0$  можно приближенно считать равным  $1 + 2 (a/b)^{1/2}$ , где  $b$  – межатомное расстояние. В результате концентрации напряжений вблизи вершины острой трещины локальные напряжения заведомо превысят предел текучести материала, и поэтому критерий Гриффитса требует изменений, учитывающих энергозатраты в зоне пластической деформации вблизи вершины трещины.

Для этого в первоначальном выражении для критерия Гриффитса (11.105) удельную поверхностную энергию  $\sigma_s$  заменяют на сумму  $\sigma = \sigma_s + \sigma_{пл}$ , где  $\sigma_{пл}$  – работа пластической деформации, которая затрачивается на рост трещины. В большинстве случаев  $\sigma_{пл} \approx$

$10^3 \sigma_s$ , так что критерий Гриффитса для металла можно приближенно записать как

$$\sigma_p \approx (2 E \sigma_{пл} / \pi a)^{1/2}. \quad (11.108)$$

Таким образом, при распространении хрупкой трещины в металлах должно соблюдаться равенство выделяющейся энергии упругой деформации и работы пластической деформации. Поскольку  $\sigma_{пл}$  значительно больше  $\sigma_s$ , критическая длина трещин в металлах имеет величину порядка миллиметров, в то время как в истинно хрупких материалах, например, стекле, – микрометры.

Для характеристики работы, которую надо затратить на образование новой поверхности трещины единичной длины или перемещение фронта трещины единичной длины на единичное расстояние, используется параметр Ирвина  $G$ , называемый также *сопротивлением продвижению трещины*:

$$G = dW/da = \pi \sigma^2 a / E. \quad (11.109)$$

Этот параметр равен первой производной упругой энергии (11.101), выделяющейся при раскрытии трещины, по длине трещины. Переписав критерий Гриффитса (11.108) в виде

$$\pi \sigma^2 a / E = 2 \sigma_{пл}, \quad (11.110)$$

обнаруживаем, что стоящее слева произведение, равное параметру Ирвина  $G$  (11.109), определяет ту максимальную величину работы пластической деформации, сопряженной с ростом трещины длиной  $2a$ , при которой под действием напряжения  $\sigma$  эта трещина движется, как хрупкая. Поэтому параметр  $G$  используют в качестве энергетического критерия разрушения.

Переписав критерий Гриффитса (11.108) в виде:

$$\sigma (\pi a)^{1/2} = (2 E \sigma_{пл})^{1/2}, \quad (11.111)$$

используем левую часть равенства (11.111) в качестве параметра  $K$ , являющимся силовым критерием разрушения и связанным с энергетическим критерием  $G$  соотношением:

$$G = K^2 / E. \quad (11.112)$$

Параметр  $K$  характеризует локальное повышение уровня растягивающих напряжений у вершины трещины и называется *коэффициентом интенсивности напряжений*  $K$ . Этот коэффициент интерпретируется как напряжение, действующее впереди вершины трещины вдоль направления ее распространения на расстоянии  $\frac{1}{2} \pi$

(мм) от вершины. Если мы знаем величину  $K$  в какой-то момент развития трещины, то, разделив его на  $(2\pi)^{1/2} \approx 2,5$ , получим значение напряжения в точке, удаленной на 1 мм от вершины трещины в направлении ее дальнейшего развития.

В зависимости от характера взаимного смещения поверхностей раскрывающейся трещины используют разные коэффициенты интенсивности напряжений. В наиболее важном для практики случае раскрытия трещины под действием растягивающих напряжений рассматривается коэффициент  $K_1$ . При оценке сопротивления разрушению наиболее важен коэффициент интенсивности напряжений, а также сопротивление продвижению трещины в момент начала критического развития трещины, когда ее длина  $a$  в уравнении (11.109) достигает критической величины. Критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{1c}$  и соответствующий параметр  $G_{1c}$  называют *вязкостью разрушения*.

#### **11.5.5. Связь характера разрушения со структурой материала**

В зависимости от того, распространяется ли трещина по телу зерна или по границам зерен, различают, соответственно, *транскристаллитное* (внутризеренное) и *интеркристаллитное* (межзеренное) разрушение. Вязкое разрушение бывает обычно внутризеренным, тогда как межзеренное разрушение – хрупким (рис. 11.41). Вязкий излом образован системой "тяжей", которые на рис. 11.41, *a* выглядят как светлые границы ячеек, являющихся в действительности лунками. Хрупкий излом представляет собой совокупность плоских граней, совпадающих с границами зёрен или плоскостями скольжения (рис. 11.41, *б*).

Вязкое разрушение происходит обычно после значительной пластической деформации материала. Главной особенностью вязкого разрушения являются медленное развитие трещин и высокая энергоёмкость, обусловленная необходимостью затраты значительной работы на пластическую деформацию вблизи вершины трещины. Поэтому вязкое разрушение – наименее опасный и, можно сказать, желательный вид разрушения, так что ему уделяется не

так много внимания, как хрупкому. Анализ вязкого разрушения наиболее важен в связи с рассмотрением поведения металла в условиях обработки давлением, где имеют место большие пластические деформации и разрушение (в том числе вязкое), которое недопустимо.

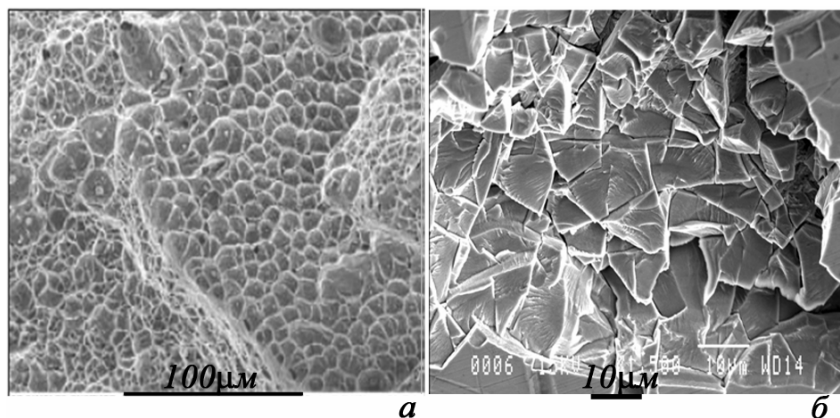


Рис. 11.41. Микроструктура поверхности вязкого (*а*) и хрупкого изломов (*б*)

В зависимости от материала, геометрии образца, способа и условий нагружения вязкое разрушение может развиваться разными способами. Поэтому варьируется также макрогеометрия поверхности разрушения. Особенности вязкого разрушения отражаются на структуре поверхности разрушения. При визуальном осмотре невооруженным глазом она обычно матовая, неровная, часто со следами пластической деформации в виде грубых полос скольжения. Тонкую структуру излома выявляют путем фрактографического анализа, в последние годы проводимого, как правило, с помощью получившей широкое развитие растровой электронной микроскопии. Фрактографический анализ позволяет классифицировать изучаемые изломы и дает важную информацию о механизмах разрушения.

С практической точки зрения хрупкое разрушение гораздо важнее, чем вязкое. Это наиболее опасный вид разрушения, характеризующийся катастрофически большой скоростью и протеканием под

действием сравнительно низких напряжений. По современным воззрениям, в металлических материалах идеально хрупкого разрушения не бывает и хрупкая трещина, подобно вязкой, возникает в результате пластической деформации. Ее развитие происходит в основном на закритической стадии в отличие от вязкой трещины, подрастающей стабильно. Вероятность хрупкого разрушения увеличивается с уменьшением мягкости  $\alpha$  схемы нагружения и с повышением показателя ее трехосности.

При транскристаллитном разрушении хрупкая трещина (трещина *скола*) распространяется обычно вдоль кристаллографических плоскостей с малыми индексами. Так, в ГПУ металлах плоскостями скола являются плоскости (0001), в ОЦК металлах – плоскости {001}; однако в ГЦК металлах трещин скола, как правило, не наблюдается. Среди однофазных материалов к хрупкому интеркристаллитному разрушению особенно склонны металлы и сплавы технической чистоты, в которых развита зернограничная сегрегация примесей, в результате чего поверхностная энергия границ снижается, облегчая тем самым развитие трещины по границам. Когда по границам зерен располагаются прослойки второй фазы, трещина, распространяющаяся по межфазной поверхности, может пойти также вдоль поверхности скола внутри включений.

Существуют два основных способа формирования поверхности излома: путем зарождения, роста и слияния множества микротрещин и путем зарождения трещины скола и ее распространения. При различных комбинациях этих способов наблюдаются структуры изломов, промежуточные между типично хрупкими и типично вязкими.

#### **11.5.6. Температура хрупко-вязкого перехода и пути ее снижения**

Склонность металлических материалов к хрупкому разрушению особенно сильно зависит от температуры испытания: чем ниже температура, тем обычно больше вероятность хрупкого разрушения. На температурной зависимости показателя пластичности металлических материалов выделяют интервал перехода  $\Delta T_x$  от

хрупкого разрушения (близкие к нулю значения показателя пластичности) к вязкому (значительные по величине показатели пластичности) (см. рис. 11.40). Вместо интервала переходных температур часто используют какую-то одну *температуру хрупко-вязкого перехода*  $T_x$  – верхнюю или нижнюю границы интервала  $\Delta T_x$ , либо температуру, соответствующую середине этого интервала. Величина  $T_x$  широко используется как характеристика склонности материала к хрупкому разрушению: чем выше  $T_x$ , тем больше эта склонность<sup>1</sup>.

Температура хрупко-вязкого перехода не является константой материала. Она сильно зависит от его структуры, а также от условий испытания. Чем жестче схема испытания и больше скорость деформации, тем выше  $T_x$ . Сильно влияют на  $T_x$  различного рода надрезы, присутствующие на поверхности любого образца в виде рисок. Чем выше качество обработки поверхности образца, тем ниже  $T_x$  при прочих равных условиях. У пластичных по своей природе материалов перехода в хрупкое состояние при мягких схемах испытания трудно добиться вплоть до абсолютного нуля. В таких материалах  $T_x$  удастся определить только при использовании жестких динамических испытаний образцов с надрезом. Поэтому сравнение  $T_x$  разных материалов имеет смысл только в случае идентичности условий определения этой температуры.

Опасность хрупкого разрушения состоит в том, что оно идет под действием относительно низких напряжений. Основные способы снижения  $T_x$  включают: 1) изменение химического состава материала очисткой от примесей или легированием; 2) воздействие на структуру материала путем изменения режимов плавки, кристаллизации, обработки давлением, термообработки и т.д. По Гриффитсу, величина напряжения, при котором трещина распространяется как хрупкая, является функцией модуля упругости  $E$ , поверхностной энергии стенок трещины  $\sigma_s$ , работы пластической деформации  $\sigma_{пл}$  и длины трещины  $a$ . Модуль упругости является константой материала, и его можно существенно изменить только путем сильного легирования. Поверхностная энергия  $\sigma_s$  также трудно поддается

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.5.1.

регулированию, тем более, что факторы (в основном легирование), увеличивающие  $\sigma_s$ , часто затрудняют пластическую деформацию, уменьшая  $\sigma_{пл}$ . Остаются два параметра ( $\sigma_{пл}$  и  $a$ ) через которые обычно и воздействуют на величину разрушающего напряжения.

Температура хрупко-вязкого перехода чувствительна к структуре материала и содержанию в нем примесей, особенно – примесей внедрения в ОЦК металлах. Металлы и сплавы, у которых температура перехода из пластичного состояния в хрупкое лежит выше комнатной, называют *хладноломкими*. Проблема хладноломкости особенно остра для многих металлов и сплавов с ОЦК решеткой.

В очень чистых монокристаллах ОЦК металлов хрупкое разрушение не наблюдается до самых низких температур; но при наличии, например, в железе всего  $10^{-4}$  % (ат.) углерода уже можно обнаружить хрупко-вязкий переход. В металлах группы VI (Cr, Mo, W) он проявляется при еще меньших концентрациях примесей внедрения<sup>1</sup>. С увеличением их концентрации  $T_x$  закономерно повышается (рис. 11.42).

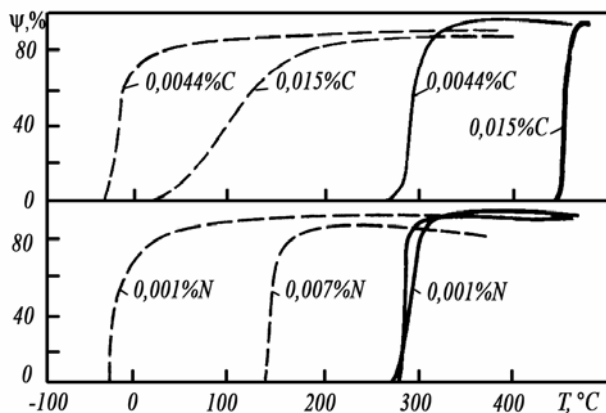


Рис. 11.42. Влияние углерода и азота на хрупко-вязкий переход хрома в рекристаллизованном (—) и деформированном (---) состояниях

Сильное влияние примесей внедрения на величину  $T_x$  связано с эффективной блокировкой ими дислокаций в ОЦК решетке и, со-

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.5.2.



ответственно, с резкой температурной зависимостью их предела текучести. Кроме того, из-за низкой предельной растворимости примесей внедрения в ОЦК металлах уже при их малых концентрациях образуются частицы вторичных фаз (карбидов, оксидов, нитридов и др.). Это также способствует хрупкому разрушению, особенно межзеренному, при выделении частиц на границах зерен.

В ОЦК металлах межзеренное разрушение часто наблюдается и в отсутствие частиц вторичных фаз. В таких случаях его связывают с равновесной сегрегацией примесей на межзеренных границах, отличающихся от внутренних областей зерен повышенной искаженностью кристаллической решетки и потому – повышенной растворимостью примесей внедрения. Когда атом примеси внедрения располагается вблизи дислокационной линии, локальная искаженность решетки оказывается меньше, чем при его расположении в бездефектной решетке. Взаимосвязь дислокаций и примесных атомов снижает подвижность дислокаций, затрудняя тем самым протекание пластической деформации в вершине трещины и способствуя превращению трещины в хрупкую.

Таким образом, первое направление борьбы с хладноломкостью ОЦК металлов – их глубокая очистка от примесей внедрения, что в конечном итоге увеличивает  $\sigma_{пл}$ .

Облегчению пластической деформации у вершины трещины будет способствовать и устранение других барьеров, тормозящих перемещение дислокаций (дислокационных барьеров, дисперсных частиц второй фазы и т.д.).

На склонности ОЦК металлов к хрупкому разрушению сильно сказываются также особенности их структуры, неявно приводящие в критерий Гриффитса через длину трещины  $a$ <sup>1</sup>. Измельчение зерна, формирование полигональной структуры, коагуляция внутризеренных выделений и измельчение частиц вторичных фаз, располагающихся на межзеренных границах – все эти факторы препятствуют росту трещин. Длина зародышевой трещины обусловлена степенью концентрации напряжений у места ее возникновения. Если исходить из схемы зарождения трещины у дислокационного

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.5.2.

скопления, то ее длина  $a$  определяется мощностью этого скопления, являющейся функцией числа систем скольжения и длины свободного пробега дислокаций. Чем больше локализовано перемещение дислокаций в отдельных плоскостях и направлениях, тем больше вероятность зарождения длинных трещин. И наоборот, если дислокации на начальных стадиях деформации перемещаются по множеству систем скольжения, но на более короткие расстояния, то зародышевые трещины оказываются короче. В первую очередь, этому способствует измельчение зерна. По теории хрупкого разрушения Коттрелла–Петча  $T_x$  линейно связана с  $\ln d^{-1/2}$ , где  $d$  – размер зерна, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 11.43).

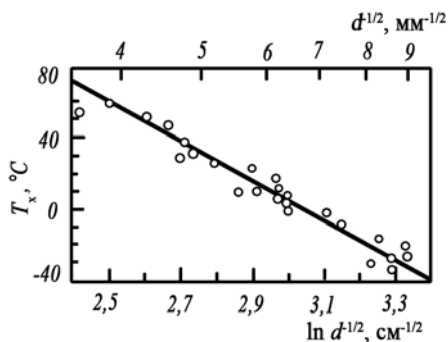


Рис. 11.43. Зависимость температуры хрупко-вязкого перехода мягкой стали от размера зерна

Измельчение зерна способствует снижению склонности к хрупкому разрушению и по другой причине. Границы зерен затрудняют переход трещины скола из одного зерна в другое, поскольку такой переход связан с изменением направления распространения трещины из-за взаимной разориентации соседних зерен и их плоскостей скола. Чем мельче зерна, тем чаще встречается трещина с их границами и тем труднее развиться хрупкой трещине.

Уменьшить пути сдвигов и укоротить зародышевую трещину можно введением в матричную фазу дозированного количества частиц второй фазы, расстояние между которыми будет достаточным лишь для ограниченного перемещения свободных дислокаций.

### 11.5.7. Схема Иоффе перехода из хрупкого в пластичное состояние

Переход из хрупкого состояния в пластичное А.Ф. Иоффе объяснил на основе сопоставления температурных зависимостей хрупкой прочности и напряжения начала пластической деформации, т.е. сопротивления отрывом  $S_{от}$  и предела текучести  $t_t$  соответственно (рис. 11.44). Величина  $S_{от}$  слабо зависит от температуры, тогда как предел текучести  $t_t$  при нагреве материала резко падает. Температура перехода  $T_x$  отвечает точке пересечения кривых  $S_{от}$  и  $t_t$ . Ниже  $T_x$  разрушающее напряжение  $S_{от}$  достигается раньше, чем предел текучести  $t_t$ , и разрушение происходит хрупко, без предварительной пластической деформации. Выше  $T_x$  при нагружении образца в процессе испытания сначала достигается  $t_t$  и идет пластическая деформация, а только потом происходит разрушение, которое в этих условиях обычно вязкое.

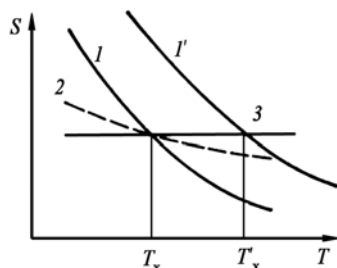


Рис. 11.44. Схема А.Ф. Иоффе, объясняющая хрупко-вязкий переход

Схема Иоффе применима при рассмотрении поведения макрообразца и не учитывает локальной концентрации напряжений у вершины движущейся трещины. Если напряжения здесь значительно превзойдут предел текучести, то развитие трещины будет сопряжено с пластической деформацией, и работа этой деформации может оказаться настолько большой, что в соответствии с критерием Гриффитса трещина уже не сможет распространяться как хрупкая. Поэтому для того, чтобы ниже  $T_x$  действительно происходил переход из пластического состояния в хрупкое, необходима достаточно резкая температурная зависимость  $t_t$  (кривая 1 на рис. 11.44). Тогда ниже  $T_x$  даже у вершины трещины напряжения не превзойдут  $t_t$ . Если же предел текучести в условиях испытания слабо зависит от температуры (кривая 2 на рис. 11.44), то перехода из пластического состояния в хрупкое наблюдаться не будет.

У материалов с резкой температурной зависимостью предела текучести обычно наблюдается и сильная чувствительность  $t_T$  к скорости деформации: увеличение скорости вызывает рост предела текучести (кривые  $I$  и  $I'$  на рис. 11.44). Это также способствует хрупкому разрушению, поскольку повышает  $T_x$ . Скорость пластической деформации вблизи вершины трещины близка к скорости ее движения. Известно также, что с увеличением скорости деформации напряжение течения растет. Так как при хрупком разрушении скорость движения трещины велика, предел текучести у вершины хрупкой трещины оказывается выше, чем у вершины вязкой трещины. В результате перед быстро движущейся трещиной пластическая деформация затруднена, работа ее мала, и трещине легче распространяться как хрупкой.

В некоторых случаях охрупчивание материала происходит при повышении температуры. Причинами этого могут быть старение, упорядочение, оплавление легкоплавких составляющих по границам зерен (красноломкость) и др. На температурных зависимостях показателей пластичности иногда наблюдается по несколько «провалов» пластичности, каждый из которых имеет свою природу.

### **11.5.8. Особенности охрупчивания ОЦК металлов**

В случае ОЦК металлов, которые, несмотря на их хладноломкость, удается деформировать «теплой» или холодной прокаткой, пластифицировав с помощью металлургических и технологических приемов, охрупчивание нередко происходит в результате отжига, температура которого оказывается достаточно высокой для развития рекристаллизационных процессов. В частности, такая ситуация характерна для листовых малолегированных сплавов на основе молибдена, применявшихся в качестве конструкционных материалов в космической технике.

Растворимость примесей внедрения в кристаллической решетке Мо существенно растет с усилением ее дефектности по мере пластической деформации, поскольку, располагаясь вблизи дислокаций, примесные атомы частично компенсируют искажения, вносимые в решетку этими дислокациями, и тем самым способствуют

снижению ее энергии. Поэтому с помощью пластической деформации матрицы удается постепенно раздробить и растворить частицы фаз внедрения (карбиды, нитриды, оксиды), сохраняющиеся в полуфабрикате после плавки. Однако при заключительной термообработке полученных листов, проводимой как для снятия деформационного наклепа, так и в порядке имитации условий работы конструкции, кристаллическая решетка Мо совершенствуется, что влечет за собой уменьшение растворимости в ней примесей внедрения. В результате происходит выделение оксикарбонитридных фаз, частицы которых располагаются по границам зерен и резко усиливают склонность листа к хрупкому разрушению в условиях нагружения.

Кроме того, вследствие образования мелкодисперсных выделений фаз внедрения на плоскостях скола  $\{001\}$  рекристаллизованные листы молибденовых сплавов, в текстуре которых преобладает компонента  $\{001\}<011>$ , обнаруживают так называемую *45°-хрупкость*. Она состоит в том, что при попытке согнуть лист под углом  $45^\circ$  к направлению прокатки по линии его изгиба сразу происходит разрушение, тогда как при других направлениях изгиба разрушение происходит не столь легко.

#### **11.5.9. Некоторые возможности методов физического металловедения при изучении процессов разрушения**

Исторически теория разрушения начала развиваться в рамках механики сплошных сред, и только на протяжении последних десятилетий стали появляться многочисленные работы, в которых рассмотрение процессов разрушения проводится преимущественно под углом зрения, характерным для физического материаловедения. Этому в значительной мере способствовало развитие экспериментальных методов растровой электронной микроскопии<sup>1</sup> и микроспектрального анализа<sup>2</sup>. Растровая электронная микроскопия позволяет изучать морфологию поверхностей и, в частности, поверх-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2007. П. 9.5.3.

<sup>2</sup> Там же, п. 9.1.1.

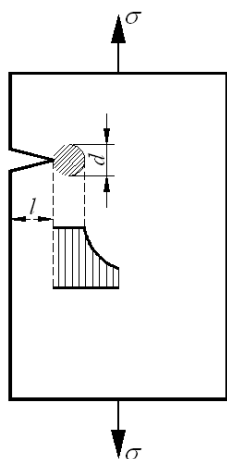


Рис. 11.45. Эпюра напряжений у вершины трещины согласно теории концентрации напряжений

ностей разрушения, а микроспектральный анализ дает информацию о локальном распределении легирующих или примесных атомов.

Вблизи вершины трещины в растягиваемом образце действуют растягивающие напряжения, описываемые эпюрой напряжений, показанной на рис. 11.45, и превышающие приложенное напряжение в  $q$  раз, где  $q$  – коэффициент концентрации напряжений. Согласно (11.107) напряжение в вершине трещины  $\sigma_{\max}$  может многократно превышать приложенное напряжение  $\sigma$  и вызывать локальное развитие разнообразных деформационных процессов, включая дробление зерен и искажение их решетки, а также переориентацию этих зерен и изменение исходной кристаллографической текстуры. Причем в условиях растяжения при достаточно большой степени локальной пластической деформации

вблизи вершины трещины должна формироваться текстура растяжения, отличающаяся от текстуры других участков образца, удаленных от вершины трещины и образующейся поверхности разрушения, а потому не претерпевающих столь же значительную пластическую деформацию.

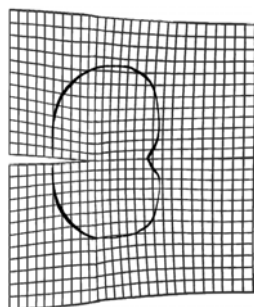


Рис. 11.46. Пластически деформированная область перед вершиной трещины в стальном образце

По мере удаления от вершины трещины действующие там локальные напряжения и связанная с ними локальная деформация постепенно спадают, причем поле деформаций характеризуется весьма сложной конфигурацией, как показывают, например, исследования, выполненные методом делительных сеток (рис. 11.46). Метод включает нанесение тем или иным способом на боковую поверхность образца с надрезом мелкой прямоугольной сетки, приложение растягивающей нагрузки, достаточной для смещения верши-

ны надреза, и последующее измерение деформации каждой из ячеек. Экспериментальным путем установлено, что в пластичных материалах зона пластической деформации может простирается от плоскости движения трещины вглубь материала на расстояние до 2–3 мм, а в хрупких – всего лишь до 10–20 мкм. Причем и размеры, и форма этой зоны в одном и том же изделии с развитой кристаллографической текстурой существенно изменяются в зависимости от ориентации трещины, что особенно заметно в металлических материалах с ГПУ решеткой, характеризующихся повышенной анизотропией свойств.

Применение рентгеновских методов исследования<sup>1</sup> при послойном анализе поверхностей разрушения позволяет оценить искаженность кристаллической решетки и выявить другие структурные изменения в пределах зоны пластической деформации, сопряженной с движением трещины и развитием разрушения. Учитывая, что поверхность разрушения формируется при прохождении волны пластической деформации, идущей впереди трещины, структуру слоев, прилегающих к поверхности разрушения, следует рассматривать как результат суперпозиции эффектов, обусловленных последовательным положением вершины трещины на разных расстояниях от данного участка.

## **11. 6. Усталость материалов**

### **11.6.1. Общие характеристики явления**

Под действием *циклических напряжений* в металлических материалах зарождаются и постепенно развиваются трещины, в конечном итоге вызывающие разрушение детали или образца. Такое разрушение особенно опасно потому, что может протекать под действием напряжений, намного меньших пределов прочности и текучести. Более 80% всех случаев эксплуатационного разрушения материалов происходит в результате их циклического нагружения.

Процесс постепенного накопления повреждений в материале под действием циклических нагрузок, приводящий к изменению

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2007. П. 8.6 – 8.9

его свойств, образованию трещин и разрушению, называют *усталостью*, а способность противостоять усталости – *выносливостью*.

Усталостная трещина зарождается в поверхностных слоях и развивается вглубь материала, образуя острый надрез. Распространение усталостной трещины обычно длительно и продолжается до тех пор, пока сечение детали не окажется столь малым, что действующие в нем напряжения превысят разрушающие. Тогда происходит быстрое разрушение, как правило, хрупкое, из-за наличия острого надреза.

Для количественной оценки способности материала работать без разрушения в условиях циклического нагружения проводят *усталостные испытания*.

Методы испытаний на усталость разнообразны и отличаются характером изменения напряжений во времени, схемой нагружения (изгиб, растяжение – сжатие, кручение), наличием или отсутствием концентраторов напряжений. Усталостные испытания проводятся при разных температурах и в разных средах.

Во время любого усталостного испытания на образец действуют циклические напряжения, непрерывно изменяющиеся по величине и часто по знаку. Типичные примеры используемых циклов напряжений показаны на рис. 11.47.

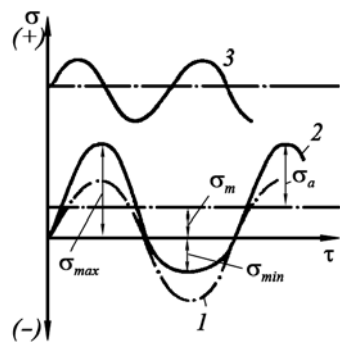


Рис. 11.47. Разновидности циклов напряжений

Цикл напряжений – это совокупность переменных значений напряжений за один период их изменения. Для характеристики цикла используют несколько параметров: максимальное напряжение  $\sigma_{\max}$ , минимальное напряжение  $\sigma_{\min}$ , среднее напряжение цикла  $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$ , амплитуда напряжений  $\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$ , коэффициент асимметрии  $R_\sigma = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ . Если  $R_\sigma = -1$

(кривая 1 на рис. 11.47), то цикл называют симметричным; если напряжения изменяются по знаку, цикл называют знакопеременным (кривые 1 и 2), если только по величине – знакопостоянным (кривая 3). При усталостных испытаниях используют обычно симметричные знакопеременные циклы с  $R_\sigma = -1$ .



Наиболее распространенная схема нагружения при усталостных испытаниях – изгиб. Для испытаний в условиях циклического растяжения–сжатия используют гидропульсационные и резонансные машины. В первых в качестве гидропульсатора используют однопоршневой насос, ход поршня которого устанавливают в соответствии с заданной амплитудой цикла. Резонансные машины осуществляют циклическое растяжение–сжатие с помощью вибрирующей системы, которая состоит из рессоры и массы, возбуждающей ее колебания. Результаты усталостных испытаний очень чувствительны к состоянию поверхностного слоя образца, так что для получения значимых результатов необходимо соблюдение идентичности методики подготовки образцов.

Первичным результатом усталостного испытания одного образца является число циклов до разрушения (долговечность) при заданных характеристиках цикла. По результатам испытаний серии образцов определяют *предел выносливости*  $\sigma_R$  – наибольшее значение максимального напряжения цикла, при действии которого не происходит усталостного разрушения образца после произвольно большого или заданного числа циклов нагружения. Каждый образец серии испытывают при определенном значении максимального напряжения цикла или его амплитуды. При этом циклы для всех образцов одной серии должны быть подобны, т.е. иметь одинаковую форму и отношение различных характеристик цикла. По результатам испытания отдельных образцов строят кривую усталости в координатах «максимальное напряжение цикла  $\sigma_{\max}$  (или  $\sigma_a$ ) – долговечность  $N$ » (рис. 11.48, а) Наиболее наглядны кривые усталости в логарифмических координатах, как это видно на рис. 11.48, б.

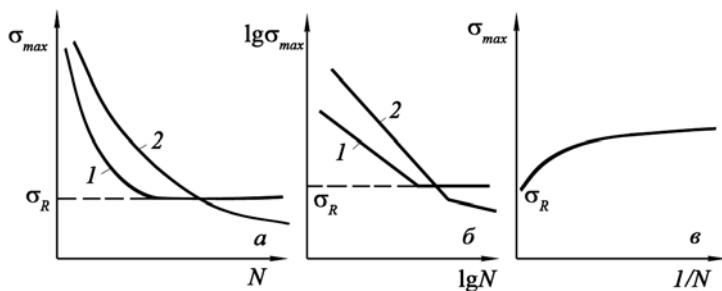


Рис. 11.48. Кривые усталости в различных координатах

По мере уменьшения максимального напряжения цикла долговечность всех материалов возрастает. Ордината, соответствующая постоянному значению  $\sigma_{\max}$ , и есть предел выносливости материала  $\sigma_R$ . Удобно оценивать  $\sigma_R$  также по кривым в координатах  $\sigma_{\max} - 1/N$  (рис. 11.48, в). Здесь предел выносливости определяют, экстраполируя кривую в точку ее пересечения с осью ординат, где  $1/N = 0$ . Для металлов, у которых отсутствует горизонтальный участок на кривой усталости, определяют *ограниченный предел выносливости* – наибольшее напряжение  $\sigma_{\max}$ , которое материал выдерживает, не разрушаясь в течение определенного числа циклов нагружения. Это число циклов называют *базой испытания* и обычно принимают равным  $10^8$ .

Иногда при наличии на кривой усталости горизонтального участка говорят о *пределе усталости*, а при отсутствии такого участка – о *пределе выносливости*.

Кривые усталости, построенные при использовании циклов с  $R_\sigma = -1$ , для многих металлических материалов хорошо описываются уравнением Вейбулла:

$$\sigma_{\max} = \sigma_R + a(N+B)^{-\alpha}, \quad (11.113)$$

где  $a$ ,  $B$ ,  $\alpha$  – коэффициенты.

Различают испытания на *многоцикловую усталость*, где используются большие базы испытания и значительная частота нагружения (от 10 до 300 Гц), и испытания на *малоцикловую усталость* с базой испытания, не превышающей  $5 \cdot 10^4$  циклов, при частоте не более 3 – 5 Гц. Граница между мало- и многоцикловой усталостью соответствует зоне перехода от упруго-пластического к упругому деформированию в условиях циклического нагружения.

При наличии концентраторов напряжения характеристики выносливости снижаются.

Важной характеристикой сопротивления усталости является скорость роста трещины при усталости  $dl/dN$ .

### **11.6.2. Особенности протекания пластической деформации при циклическом нагружении**

По мере увеличения числа циклов при любых напряжениях выше предела выносливости в образце последовательно идут следующие процессы:

- 1) пластическая деформация;
- 2) зарождение трещин;
- 3) постепенное развитие некоторых трещин при преимущественном распространении главной;
- 4) быстрое окончательное разрушение.

В условиях циклического нагружения развитие пластической деформации начинается аналогично тому, как это происходит при обычном нагружении: движение отдельных дислокаций инициируется при напряжениях, меньших предела упругости материала, скольжение, прежде всего, начинается в благоприятно ориентированных зернах вблизи концентраторов напряжений в тех же кристаллографических плоскостях, что и при статической деформации. Однако развитие линий скольжения, начинающееся при напряжениях ниже предела выносливости, с увеличением числа циклов нагружения приостанавливается, что свидетельствует о проявлении деформационного упрочнения даже при весьма низком уровне напряжений. При повышении напряжения линии скольжения формируются с уменьшающейся частотой вплоть до усталостного разрушения, причем усталостные трещины зарождаются внутри полос скольжения.

Усталостные испытания монокристаллов показывают, что первая стадия упрочнения, связанная с действием моноскольжения, оказывается намного более продолжительной, чем при обычных испытаниях на растяжение. Это объясняется тем, что при циклическом нагружении не происходит направленного изменения ориентации монокристалла, поскольку повороты решетки в пределах одного цикла, включающего растяжение и последующее сжатие, в значительной мере взаимно компенсируются. Поэтому ориентации, отвечающие действию нескольких систем скольжения и повышенной скорости упрочнения, в случае циклического нагружения не достигаются, если они не являлись исходными.

Показано, что каждый цикл нагружения при усталостных испытаниях характеризуется петлей гистерезиса в пространстве координат напряжение–деформация (рис. 11.49). Так, при испытании монокристаллов Al было обнаружено, что ширина петли  $W$  с увеличением количества циклов  $N$  уменьшается в соответствии с зависимостью:

$$W = AN^{-q}, \quad (11.114)$$

где  $A$  – постоянная и  $q$  – мера скорости деформационного упрочнения. Для кристаллов, деформирующихся вследствие их ориентации в одной системе скольжения, величина  $q$  меньше, чем для кристаллов с ориентацией, отвечающей двойному или множественному скольжению.

Типичная для усталостных испытаний петля гистерезиса является несимметричной (см. рис. 11.49). Если кристалл сначала подвергается сжатию (участок  $AB$ ), то кривая вскоре отходит от прямой линии, что свидетельствует о заметной пластической деформации в точке  $B$ . При разгрузке петля приходит в точку  $C$  по прямолинейному участку, соответствующему снятию упругой деформации. Однако при наложении растягивающего напряжения пластическая деформация возникает очень быстро, сразу же после перехода напряжения через нуль (участок  $CD$ ). Это явление, характерное как для моно-, так и для поликристаллов, носит название *эффекта Баушингера*. Чем легче активизируется пластическая деформация при растяжении после предшествующего сжатия, тем меньше упрочнение, препятствующее развитию пластической деформации и тем шире петля гистерезиса.

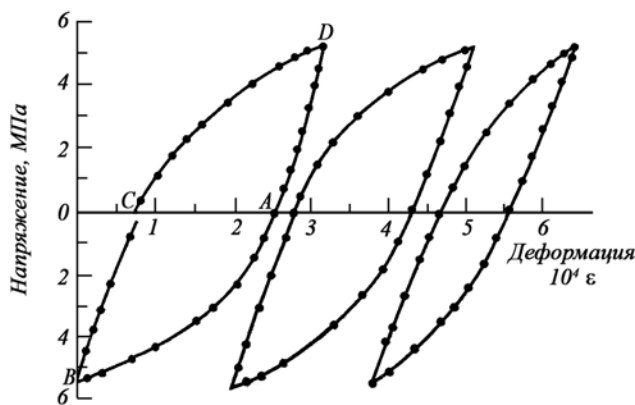


Рис. 11.49. Петли гистерезиса, полученные при циклических нагружениях монокристалла алюминия после 8, 16 и 1280 циклов

Механизм эффекта Баушингера состоит, очевидно, в том, что в исходном состоянии материала присутствующие в нем дислокации и дислокационные источники как бы заблокированы взаимодей-

вием с другими элементами структуры и для их «разблокирования» необходимо приложение определенного напряжения, соответствующего начальному полупериоду нагружения. Однако под действием второго полупериода, следующего непосредственно за первым, освобожденные дислокации легче приходят в движение, не успев еще подвергнуться закреплению, что и определяет увеличение вклада необратимой пластической деформации в общую деформацию образца на этом этапе.

Материалы, у которых с увеличением числа циклов ширина петли гистерезиса уменьшается, называют *циклически упрочняющимися*, а те материалы, у которых ширина петли увеличивается, – *циклически разупрочняющимися*. Если с ростом числа циклов ширина петли гистерезиса практически не изменяется, материал называют *циклически стабилизирующимся*.

Циклическое упрочнение или разупрочнение металлических материалов связано с особенностями их пластической деформации, зависящими от исходной структуры. Чистые металлы и однофазные сплавы, характеризующиеся в отожженном состоянии высокой пластичностью и относительно низкой прочностью, являются циклически упрочняющимися. После сильной холодной деформации эти же материалы ведут себя как циклически разупрочняющиеся. Циклическое разупрочнение наблюдается также у высокопрочных сплавов, содержащих в структуре большое количество дисперсных выделений вторичных фаз.

Склонность материала к циклическому упрочнению или разупрочнению хорошо коррелирует с отношением  $\sigma_B/\sigma_{0,2}$ : если  $(\sigma_B/\sigma_{0,2}) < 1,2$ , то материал оказывается циклически разупрочняющимся; если  $(\sigma_B/\sigma_{0,2}) > 1,4$ , то материал циклически упрочняется. При промежуточных значениях  $\sigma_B/\sigma_{0,2}$  материал ведет себя как циклически стабилизирующийся.

Знак упрочнения и усталостная повреждаемость металлических материалов обусловлены особенностями дислокационной структуры, формирующейся в условиях циклической деформации. Отличительный признак дислокационной структуры металлов после низкотемпературного циклического нагружения – многочисленные пороги и дислокационные петли, появляющиеся уже на начальных

этапах испытания. Это результат частых пересечений дислокаций и повышенной концентрации точечных дефектов, возникающих при движении дислокаций с порогами под действием переменных напряжений. С увеличением числа циклов образуются скопления петель и дислокаций со ступеньками, дислокационных сплетений, а затем формируются плоские малоугловые границы.

По мере роста числа циклов нагружения тонкие линии скольжения на поверхности превращаются в грубые полосы с необычным для статической деформации рельефом. Анализ профиля этих полос показывает наличие в них выступов и впадин. Если в случае статической деформации обнаруживающиеся на поверхности образца полосы скольжения могут быть удалены полировкой поверхности, то в случае циклического нагружения связанный с полосами скольжения рельеф оказывается более развитым, обнаруживая впадины глубиной до 30 мкм. Этим полосам скольжения соответствует специфическая дислокационная структура как в приповерхностных слоях, так и в объеме образца. В частности, для меди, подвергнутой циклическому нагружению, характерно образование дислокационных ячеек, вытянутых вдоль полос скольжения, и регулярное чередование областей с высокой и низкой плотностью дислокаций.

В целом, развитие пластической деформации при знакопеременном циклическом нагружении является много более сложным, чем при статическом нагружении. Все дислокационные механизмы деформации, разработанные применительно к статическому нагружению, модифицируются в условиях «раскачивания» исходной дислокационной структуры посредством попеременного приложения напряжений разных знаков и при создании противоположно направленных потоков дефектов. Повышение подвижности дислокаций при низких напряжениях за счет эффекта Баушингера способствует, в частности, более раннему возникновению условий для зарождения трещин при образовании дислокационных скоплений вблизи границ. Знакопеременное нагружение играет роль инструмента, позволяющего вновь и вновь активизировать движение одних и тех же дислокаций до тех пор, пока они не образуют конструкцию, характеризующуюся повышенной устойчивостью, или же петли, поры и трещины.

### 11.6.3. Зарождение и распространение усталостных трещин

Прямыми микроскопическими наблюдениями показано, что зародышами усталостных трещин являются поверхностные впадины в полосах скольжения. Для объяснения образования выступов и впадин на поверхности образцов при усталостных испытаниях предложен ряд возможных дислокационных механизмов.

Так, согласно механизму Коттрелла и Халла, впадины и выступы на поверхности образуются в результате последовательного действия источников, генерирующих дислокации в разных системах (рис. 11.50).

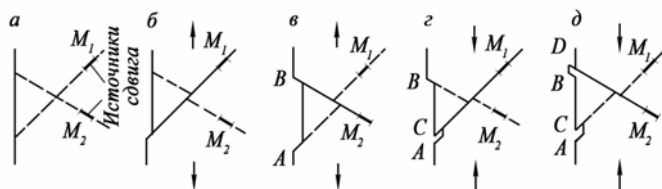


Рис. 11.50. Механизм образования поверхностных выступов и впадин при циклическом нагружении

Находящиеся в разных плоскостях источники  $M_1$  и  $M_2$  под действием прямого полуцикла генерируют дислокации, которые, выходя на поверхность, образуют ступеньки  $A$  и  $B$ . На обратном полуцикле источники генерируют дислокации противоположного знака, образующие ступеньки  $C$  и  $D$ . Так как при смене знака напряжений смещаются плоскости скольжения, по которым движутся дислокации от каждого источника, уничтожения ступенек  $A$  и  $B$  не происходит; напротив, за полный цикл на поверхности образуются выступ и впадина, растущие с увеличением числа циклов.

Согласно механизму Мотта выступы и впадины на поверхности образуются в результате кругового движения винтовых дислокаций, переходящих из одной плоскости в другую за счет поперечного скольжения под действием циклически изменяющихся напряжений (рис. 11.51). Если один конец дислокации выходит на поверхность, то в результате последовательного перехода дислокации  $AA'$  в положения  $BB'$ ,  $CC'$  и  $DD'$ , объем, ограниченный контуром  $ABCD$ ,

переместится вверх или вниз параллельно линии дислокации на расстояние, равное ее вектору Бюргерса, образуя выступ или впадину.

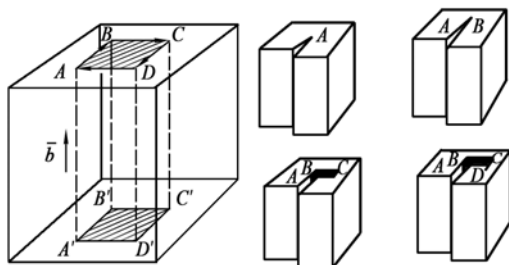


Рис. 11.51. Механизм образования впадины на поверхности при движении винтовой дислокации

Усталостные трещины зарождаются уже на начальных стадиях испытания и растут сначала за счет притока вакансий, в большом количестве возникающих при циклическом нагружении. Впадины в полосах скольжения могут достигать такой глубины, при которой их дальнейшее развитие идет в результате концентрации напряжений у дна впадины, оказывающегося в роли вершины трещины.

Вначале усталостные трещины распространяются вдоль полос скольжения, а затем растут перпендикулярно к направлению растягивающих напряжений, т.е. нормально к поверхности образца. Усталостные трещины развиваются скачками, которым отвечают бороздки на усталостном изломе, отражающие последовательные положения распространяющейся трещины (рис. 11.52).

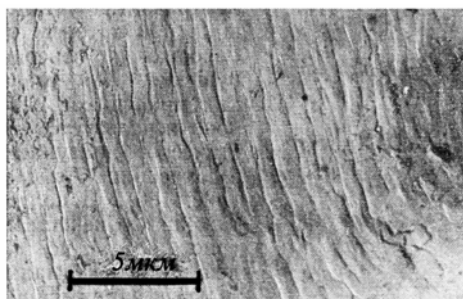


Рис. 11.52. Усталостные бороздки в структуре излома

На начальных стадиях испытания в образце возникает множество трещин, но большинство их почти не развивается из-за упрочнения материала в примыкающих к трещинам объемах из-за концен-



трации здесь напряжений. Дальнейшее развитие получают только те трещины, которые достигают достаточно большой длины и имеют острую вершину. Окончательное разрушение происходит в результате ослабления сечения образца какой-то одной самой острой и глубокой трещиной.

#### **11.6.4. Влияние различных факторов на усталость**

Усталостная прочность металлических материалов реагирует на изменение условий испытания или эксплуатации значительно резче, чем многие другие механические свойства. К этим условиям относятся температура и скорость (частота) приложения нагрузки, характер напряженного состояния, свойства окружающей среды, а также характеристики самих объектов испытания – их размеры, форма и состояние поверхности. При прочих равных условиях усталостные свойства, естественно, определяются составом и структурой материала, зависящей от технологии его обработки.

*Температура испытания* значительно влияет на выносливость металлов. Для большинства металлов при любых температурах может быть получено разрушение, обладающее признаками усталостного. Если изменение температуры не вызывает фазовых или структурных превращений в материале, то выносливость этого материала непрерывно повышается с уменьшением температуры вплоть до абсолютного нуля. Отношение пределов выносливости многих используемых в технике сплавов при температуре жидкого азота ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и комнатной ( $\sigma_R^{-196}/\sigma_R^{+20}$ ) составляет 1,5–2,5.

С повышением температуры усталостного испытания в пределах низких и средних температур кривая напряжение–число циклов сдвигается в сторону меньших напряжений, но форма ее не изменяется (рис. 11.53).

Монотонная зависимость сопротивления усталости от температуры может нарушаться в результате структурных изменений, вызванных одновременным воздействием циклической деформации и повышенной температуры. Так, углеродистые стали имеют отчетливый максимум предела выносливости при  $350^{\circ}\text{C}$  – при повышении температуры от комнатной до  $350^{\circ}\text{C}$  предел выносливости не

уменьшается, а вырастает на 50% вследствие протекания деформационного старения и сопутствующего упрочнения.

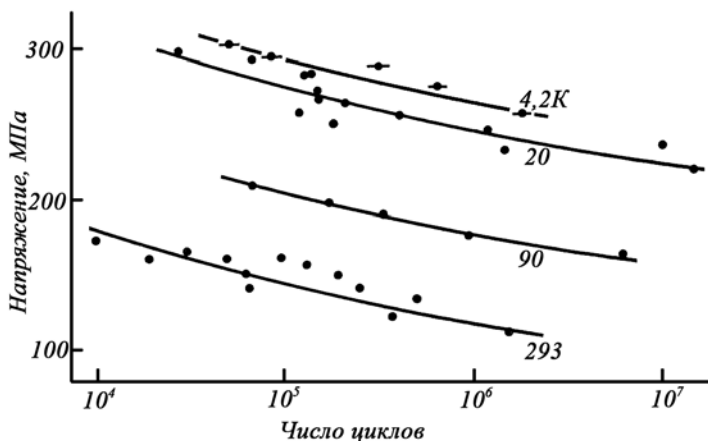


Рис. 11.53.  $S - N$ -кривые меди в области температур 4,2 – 293 К

При высоких температурах статическая составляющая цикла вызывает ползучесть материала, что приводит к снижению сопротивления усталости. Начиная с определенной температуры, эффекты ползучести проявляются даже при симметричном цикле. В результате изменяется и форма кривых усталости – исчезает горизонтальный участок, соответствующий пределу выносливости, и разрушающее напряжение непрерывно снижается с увеличением базы испытаний.

В условиях высокотемпературной усталости, как и при ползучести, формируется субзеренная структура, характер распространения трещин вместо внутризеренного становится межзеренным. Трещины зарождаются в стыках между зёрнами в результате межкристаллитных смещений или на пограничных порах, возникающих в местах встречи поверхности границы с полосами скольжения.

В реальных условиях высокотемпературной службы материалов усталостные процессы и ползучесть протекают параллельно. Большое значение имеет усталость в условиях циклического изменения температуры, например, в материалах камеры сгорания двигателей, поверхности прокатных валков, тормозных элементов колес и т.д.

Если температура изменяется при постоянном напряжении, то имеет место так называемая *термическая усталость*. Способность материала сопротивляться разрушению в условиях проявления термической усталости называют *термостойкостью*. Разрушение здесь происходит как при циклическом нагружении под действием термических напряжений, так и при ползучести, идущей особенно активно вблизи максимальной температуры цикла. Чаще всего условия термоциклирования отвечают малоциковому нагружению, при котором сжатию способствует максимальная температура термического цикла, а растяжению – минимальная. Принципиальным отличием термической усталости от механической является то, что при термоциклировании уровень возникающих напряжений определяется упруго-пластическими свойствами материала, а не прикладываемой внешней нагрузкой.

*Частота циклического нагружения* в реальных условиях эксплуатации изделий может изменяться от нескольких циклов в месяц до нескольких тысяч циклов в секунду, т.е. на 10 порядков. Однако большинство деталей машин работает в диапазоне частот от 500 до 10 000 циклов в минуту. В этом диапазоне влияние увеличения частоты нагружения на предел выносливости является довольно слабым – с ростом частоты предел выносливости увеличивается на 5 – 10%. Но с увеличением максимальных напряжений цикла влияние частоты нагружения усиливается.

Влияние частоты связано в основном с действием временного фактора: при равном числе циклов увеличение частоты означает уменьшение времени и повышение скорости нагружения. Это ограничивает развитие процессов пластической деформации и приводит к уменьшению результирующего усталостного повреждения. Однако при изучении влияния частоты могут действовать сопутствующие факторы, существенно влияющие на результаты испытания. Так, при низких частотах усиливается влияние окружающей среды, поскольку значительно возрастает длительность испытания, а при высоких частотах в результате тепловыделения может существенно повышаться температура образца, особенно для материалов с низкой теплопроводностью. Поэтому при очень низких и очень высоких частотах возможны отклонения от общей закономерности, вызываемые косвенными причинами.

В том случае, когда повреждения усталостного нагружения складываются с повреждениями от ползучести, говорят о *сопротивлении усталости в условиях ползучести* (creep fatigue resistance) – это сопротивление совместному действию усталости и ползучести. При наличии трения и износа в условиях циклирования напряжений говорят о *сопротивлении фреттинг-усталости* (fretting fatigue resistance), т.е. сопротивлению усталости, вызванной или усиленной небольшим колебательным проскальзыванием (трением) по контактной поверхности твердых тел, прижимаемых друг к другу поперечной (нормальной) нагрузкой.

*Окружающая среда* чрезвычайно сильно влияет на сопротивление усталости большинства материалов. Даже обычная атмосфера воздуха является важным фактором снижения усталостной прочности. Например, долговечность образцов меди при испытании в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. более чем в 10 раз превышает долговечность при атмосферном давлении. Увлажнение воздуха дополнительно уменьшает сопротивление усталости, а переход к жидким средам вызывает снижение предела выносливости на сотни процентов. Усталостные процессы в условиях одновременного воздействия коррозионной среды настолько своеобразны, что повреждение и разрушение материалов в этих условиях характеризуют специальным термином – *коррозионная усталость*. *Сопротивление коррозионной усталости* (corrosion fatigue resistance) – это сопротивление усталости, которая усилена действием коррозии, т.е. в условиях химического или электрохимического взаимодействия материала со средой.

Сопротивление коррозионной усталости металла обычно тесно связано с его сопротивлением коррозии в данной среде, поэтому повысить коррозионно-усталостную прочность удастся только теми методами, которые повышают коррозионную стойкость. В условиях одновременного воздействия коррозионной среды особое значение приобретают характеристики циклического нагружения: частота (опасны низкие частоты), асимметрия цикла (опасны растягивающие напряжения, способствующие раскрытию поверхностных трещин).

*Размер испытываемых образцов* оказывает очень большое влияние на усталостную прочность. Предел выносливости значи-

тельно снижается при переходе от образцов диаметром 5 – 10 мм к образцам диаметром 50 – 200 мм. Этот «масштабный эффект» имеет затухающий характер: снижение выносливости продолжается с ростом размеров образца до определенного предела (30–50 мм) и при дальнейшем увеличении размеров прекращается.

Существует несколько вариантов объяснения этого эффекта:

1) при увеличении размеров образца неизбежно возрастает неоднородность состава и структуры, имеющая технологическое происхождение;

2) при испытании крупных образцов может повышаться скорость роста трещины из-за большего запаса упругой энергии;

3) вероятность присутствия опасного дефекта в материале возрастает с увеличением его объема.

*Состояние поверхности* играет особую роль при циклическом нагружении, так как усталостное разрушение начинается обычно на поверхности детали даже при однородном напряженном состоянии. На практике однородное напряженное состояние реализуется очень редко, почти всегда присутствуют изгибающие моменты и роль состояния поверхности дополнительно возрастает, поскольку напряжения здесь выше, чем в глубинных слоях. Кроме того, взаимодействие материала детали с окружающей средой всегда осуществляется через ее поверхность.

Наличие на поверхности дефектов снижает усталостную прочность на десятки процентов. Это обусловлено концентрацией напряжений около дефектов. К числу дефектов, способствующих зарождению трещин на поверхности, относятся локальная коррозия (например, питтинг), дефекты микроструктуры, границы зерен, остаточные напряжения, участки концентрации напряжений, пластическая деформация и технологические дефекты (например, царапины), вызванные механической доводкой поверхности материала. Известно, что около 90% случаев выхода из строя деталей машин и инструмента при эксплуатации вызвано повреждением поверхности материалов в результате изнашивания, коррозии и усталости. В этой связи одной из важных задач является устранение дефектов поверхности, способных облегчать зарождение трещин, т.е. устранение резких нарушений сплошности (например, покрытий), царапин, коррозионных ямок и продуктов коррозии, растягивающих остаточных напряжений и других дефектов.

## Контрольные вопросы

1. В чем особенности рассмотрения процессов пластической деформации металлических материалов на макро-, мезо- и микроуровнях?
2. Укажите характерные точки и участки на кривой напряжение–деформация.
3. В чем состоит тензорное описание напряжений и деформаций и каков его физический смысл?
4. Как вывести закон Гука, исходя из общих представлений о силах межатомного взаимодействия?
5. Каковы различные формы записи закона Гука?
6. Как обосновывается необходимость введения дислокационных представлений при описании процессов пластической деформации?
7. Сопоставьте плотности упаковки атомов в основных кристаллографических плоскостях металлов с ГЦК и ОЦК кристаллическими решетками.
8. Почему плоскостями скольжения в решетке металлических материалов, как правило, являются кристаллографические плоскости с наиболее плотной упаковкой?
9. Что такое фактор Шмида?
10. Каковы принципы поворота кристаллической решетки в результате скольжения, инициируемого одноосным сжатием и одноосным растяжением?
11. Каковы траектории осей сжатия и растяжения на стереографической проекции деформируемого образца на стадиях действия одной, двух и более систем скольжения?
12. В чем состоит механизм поддержания устойчивости конечных ориентаций зерен?
13. Что такое кристаллографическая текстура и как она развивается при пластической деформации?
14. Что подразумевается под дислокационным и текстурным деформационным упрочнением?
15. Какие механизмы пластической деформации отвечают последовательным этапам деформационного упрочнения на кривой напряжение–деформация для монокристалла?
16. Что такое двойникование и как оно изменяет кристаллографическую ориентацию деформируемого зерна?
17. Что такое зуб текучести и каковы механизмы его возникновения?
18. В чем заключается эффект Портевена–Ле Шателье?

19. Какое влияние оказывают межзеренные границы на протекание пластической деформации в поликристалле?

20. В чем состоит правило Холла–Петча и какова его интерпретация с точки зрения особенностей пластической деформации поликристалла?

21. Как изменяется описание процессов деформации при учете их протекания во времени? В чем состоит явление неупругости?

22. Какие виды ползучести существуют? В чем состоят их отличительные особенности и механизмы?

23. Какие бывают виды разрушения?

24. В чем состоит критерий разрушения Гриффитса и как он видоизменяется при учете существования зоны пластической деформации вблизи вершины движущейся трещины?

25. Какова роль локализованной пластической деформации в процессе разрушения металлического материала при движении трещины?

26. Как объясняется переход от вязкого к хрупкому разрушению в соответствии со схемой Иоффе?

27. Какие структурные факторы влияют на склонность материалов к хрупкому разрушению?

28. Что такое усталость материалов и какие параметры используются для характеристики их усталостных свойств?

29. В чем состоит эффект Баушингера и каковы особенности его проявления в циклически упрочняющихся и разупрочняющихся материалах?

30. Чем отличается действие механизмов пластической деформации и структурообразования в условиях циклического нагружения от наблюдаемых при статическом нагружении?

31. Каковы особенности трещинообразования при циклическом нагружении?

### **Список использованной литературы**

1. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.

2. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1979. – 496 с.

3. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. – М.: Металлургия, 1982. – 584с.

4. Розенберг В.М. Ползучесть металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 276 с.

5. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972. – 408 с.

6. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. – М.: Металлургия, 1969. – 654 с.
7. Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.В. Теория образования текстур в металлах и сплавах. – М.: Наука, 1979. – 330 с.
8. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.
9. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б., Структура металлов. Части I и II. – М.: Металлургия, 1984. – 352 с., 686 с.



## ГЛАВА 12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

---

### Введение

Облучение твердых тел приводит к образованию радиационных дефектов, изменению структурно-фазового состояния и свойств материалов. Поэтому понимание процессов взаимодействия излучения с твердым телом имеет большое значение для практических задач, связанных с эксплуатацией ядерных энергетических установок, выбором материалов для энергонапряженных узлов ядерных и будущих термоядерных реакторов, созданием материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств. С другой стороны, физика взаимодействия различных видов излучения с твердым телом, в том числе посредством атомных столкновений, лежит в основе обоснования широкого круга аналитических методов исследования структуры и состава твердых тел (просвечивающая и растровая электронная микроскопия, оже-спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгеновский фазовый анализы, вторичная ионная масс-спектрометрия и др.). Данные факторы определяют научную и практическую значимость необходимости изучения и понимания процессов взаимодействия различных видов излучения с твердым телом.

В соответствии с указанными выше актуальными задачами целесообразно рассматривать три основных направления исследования взаимодействия излучения с веществом:

- 1) парные столкновения отдельных частиц;
- 2) рассеяние излучения на множестве атомов мишени (изучение влияния структуры твердого тела);
- 3) повреждаемость материалов при воздействии излучения (образование радиационных дефектов).

В общем случае рассматривают взаимодействие между *частицами излучения* (электроны, ионы, нейтроны,  $\gamma$ -кванты и др.), обла-

дающими высокой энергией, и атомами, образующими твердое тело. При этом большинство явлений может быть сведено и описано с помощью рассмотрения отдельных столкновений между двумя свободно движущимися телами, например бомбардирующим ионом и атомом твердого тела. Одно тело (обычно имеющее высокую энергию) – налетающая частица (излучение), другое (как правило, покоящееся или медленно двигающееся) – мишень (твердое тело).

**Основные характеристики излучения** и используемые обозначения:

1) масса налетающей частицы  $M_1$ ;

2) положение частицы в лабораторной системе координат

$$\mathbf{r}_1(x_1, y_1, z_1);$$

3) скорость частицы  $\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{r}}_1$ , определяющая ее импульс  $\mathbf{P}_1$  и кинетическую энергию  $E_1$  ( $\mathbf{P}_1 = M_1 \mathbf{v}_1$ ,  $E_1 = M_1 v_1^2 / 2$ ). Соотношение между кинетической энергией и импульсом записывается в виде

$$E_1 = P_1^2 / 2M_1. \quad (12.1)$$

Для релятивистских частиц масса и кинетическая энергия вычисляются по формулам:

$$m_1 = M_1 / (1 - v_1^2 / c^2)^{1/2}, \quad (12.2)$$

$$E_1 = M_1 c^2 / (1 - v_1^2 / c^2)^{1/2} - M_1 c^2, \quad (12.3)$$

где  $M_1$  – масса покоя, т.е. масса налетающей частицы при  $v_1 \rightarrow 0$ ,  $c$  – скорость света,  $M_1 c^2$  – энергия покоя;

4) де-Бройль постулировал, что материальные частицы имеют волновую природу, и соответствующая длина волны  $\lambda_1$  равна

$$\lambda_1 = h / P_1 = h / M_1 v_1, \quad (12.4)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Выше были приведены основные характеристики одиночной частицы. Само же излучение характеризуется *плотностью потока частиц*  $\varphi$  [част./( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ )], которая определяет число частиц, прошедших через единичную поверхность  $F$ , перпендикулярную направлению падения пучка за единицу времени  $t$ , называемую *флаксом*. В общем случае плотность потока определяется выражением

$$\varphi = n v, \quad (12.5)$$

где  $n$  – плотность частиц в единице объема (пространственная плотность частиц).

Существует *спектральная плотность потока частиц*  $\varphi(E)$ , которая характеризует распределение частиц по энергиям в случае наличия немонотонного энергетического спектра частиц и записывается в виде  $\varphi(E) = n(E)v(E)$ .

Для немонотонного энергетического пучка, плотность потока частиц вычисляется из выражения:

$$\varphi = \int_E \varphi(E) dE. \quad (12.6)$$

Суммарное количество частиц, прошедших через единичную площадь поверхности за все время воздействия излучения, называется *флюенсом облучения* ( $\Phi$ , [част./см<sup>2</sup>]) или интегральным потоком. Для постоянной в течение всего времени облучения плотности потока флюенс облучения равен –  $\Phi = \varphi t$ . В случае изменяющейся плотности потока флюенс облучения определяется выражением

$$\Phi = \int_t \varphi(t) dt. \quad (12.7)$$

**Основными характеристиками мишени** (твердого тела) являются:

- 1) масса атома вещества  $M_2$ ;
- 2) скорость движения атома  $v_2$  ( $v_2 \ll v_1$ );
- 3) плотность и структура материала мишени.

В расчетах, как правило, используется атомная плотность  $N$  вещества, определяемая через плотность материала  $\rho$  ( $N = \rho/M_2$  или  $N = N_A \rho/A$ , где  $N_A$  – число Авогадро).

*Структура материала мишени* или кристаллическая решетка, образованная узлами – центрами тяжести атомов, представляет собой более или менее строгую пространственную периодичность расположения атомов одного и того же сорта или разных сортов<sup>1</sup>.

Пространственная решетка в силу своей периодичности может быть построена с помощью операций трансляции *элементарной ячейки решетки*, являющейся в общем случае параллелепипедом, ребра которого образованы отрезками длинами  $a$ ,  $b$  и  $c$ , являющимися периодами решетки (обычно используют правые связки осевых векторов  $a$ ,  $b$  и  $c$ ).

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.2.2.

Совокупность узлов, оказывающихся в одной элементарной ячейке, представляющая каждая свою простую решетку, образует *базис сложной кристаллической решетки*. В базис обязательно входит один из вершинных узлов элементарной ячейки, а осевые трансляции базиса воспроизводят всю кристаллическую решетку. Базис простой кубической решетки определяется координатами атома, находящегося в начале координат –  $(0, 0, 0)$ . При этом число атомов, находящихся в одной элементарной ячейке, равно одному, а атомная плотность может быть определена как  $N = 1/a^3$ , где  $a$  – параметр кристаллической решетки. Для ОЦК решетки базис определяется координатами двух основных атомов и записывается в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Для ОЦК решетки число атомов, находящихся в одной элементарной ячейке, равно двум, а атомная плотность  $N = 2/a^3$ . В случае ГЦК решетки базис определяется координатами четырех основных атомов:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Число атомов, находящихся в одной элементарной ячейке, для ГЦК решетки равно четырем, а атомная плотность  $N = 4/a^3$ .

Для описания взаимодействия частиц используют лабораторную инерциальную (т.е. движущуюся без ускорения) систему отсчета (Л-система). Анализируемые величины определяются в данной системе так, как их мог бы измерить исследователь (наблюдатель), находящийся в лаборатории. Учитывая тот факт, что согласно классическому принципу относительности основные законы механики не зависят от скорости движения наблюдателя, можно ввести другую инерциальную систему отсчета, в которой, например, центр инерции (масс) взаимодействующих частиц покоится (Ц-система). При этом, если полагать, что координатные оси двух систем параллельны, а в качестве точки отсчета взять положение *центра инерции* ( $\mathbf{R}$ ), то преобразования от лабораторной системы отсчета к сис-

теме центра инерции, в которой характеристики обозначаются дополнительным индексом «0», записываются соотношениями:

$$\mathbf{r}_{10} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}, \quad \mathbf{r}_{20} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}, \quad (12.8)$$

где  $\mathbf{R} = \frac{M_1 \mathbf{r}_1 + M_2 \mathbf{r}_2}{M_1 + M_2}$  – положение центра инерции для двух взаимодействующих частиц (обычно, индекс «1» приписывается величинам, характеризующим налетающую частицу, а «2» – атому мишени), которое в общем случае определяется выражением

$$\mathbf{R} = \frac{\sum M_i \cdot \mathbf{r}_i}{\sum M_i}. \quad (12.9)$$

Используется еще одна, хотя и фиктивная, система отсчета, в которой предполагается, что наблюдатель рассматривает процесс столкновения двух взаимодействующих частиц, находясь в положении мишени, с учетом изменения массы налетающей частицы. При этом используется *приведенная* (фиктивная) *масса*  $\mu$ , вычисляемая по формуле

$$\mu = \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1} = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}. \quad (12.10)$$

Такая относительная система отсчета не является инерциальной, так как связана с неравномерно движущейся (ускоряющейся) при взаимодействии частицей мишени.

При столкновениях (рассеянии) двух тел (частиц) возможны *упругие* или *неупругие взаимодействия*. Рассеяние является упругим, если внутреннее состояние каждой из взаимодействующих частиц в процессе столкновения не изменяется, т.е. если сохраняется полная кинетическая энергия обеих частиц. Неупругие столкновения сопровождаются изменением внутреннего состояния сталкивающихся частиц. К ним относятся – ядерные реакции, возбуждение ядер, изменение состояния электронной подсистемы (возбуждение или ионизация атомов). Следует отметить, что первые два процесса характерны для нейтронного облучения.

В случае упругих столкновений происходит изменение направления движения взаимодействующих частиц. Неупругие столкновения не сопровождаются рассеянием, так как слишком велика разница масс взаимодействующих частиц.

## 12.1. Упругое взаимодействие двух тел

### 12.1.1. Характеристики, описывающие взаимодействие излучения с веществом

При рассмотрении столкновений двух тел (частиц) представляют интерес вопросы, связанные с изменением траектории движения частиц, углами их отклонения, передачей энергии, возбуждением или ионизацией частиц и др. Изучение разнообразных эффектов, проявляющихся при попадании высокоэнергетических частиц в кристаллическую решетку твердого тела, базируется на нескольких общих характеристиках (понятиях), определяющих результаты процесса взаимодействия излучения с веществом. К таким понятиям относятся *прицельный параметр* (расстояние), *угол рассеяния* частиц (в лабораторной системе отсчета или в системе центра масс), *дифференциальное* и *полное сечения рассеяния*, *длина свободного пробега частиц* между столкновениями, *векторный* и *полный линейный пробеги*, *проективный пробег*, *коэффициенты отражения, поглощения и прохождения* и другие.

Статистическое взаимодействие двух тел (движущейся частицы с атомом мишени) может быть однозначно охарактеризовано *дифференциальным сечением рассеяния* ( $d\sigma$ ), определяемым, как нормированное на плотность потока движущихся частиц излучения число столкновений, происходящих в единицу времени, которые приводят к интересующему наблюдателя результату. В общем случае для интересующего выходного параметра  $\alpha$  (*углы рассеяния* налетающей частицы и атома мишени в лабораторной системе измерения ( $\theta_i$ ), *системе центра масс* ( $\chi_i$ ), *передаваемой энергии*  $T$  и др.) дифференциальное сечение зависит от кинетической энергии налетающей частицы.

В соответствии с определением дифференциального сечения для выходного параметра  $\alpha$  имеем  $N_\alpha = d\sigma(\alpha) \cdot \Phi$ , где  $N_\alpha$  – число интересующих событий. Для немонотонноэнергетического пучка полное число интересующих событий  $\alpha$  вычисляется из выражения

$$N_\alpha = \int_E \Phi(E) \cdot d\sigma(\alpha, E) \cdot dE. \quad (12.11)$$

Вероятность  $\omega$  того, что частица будет иметь величину интересующего параметра, изменяющегося в интервале от  $\alpha$  до  $\alpha+d\alpha$ , определяется как  $\omega = N_\alpha/N_\Pi$ , где  $N_\Pi = \sigma_\Pi \Phi$  – полное число событий,  $\sigma_\Pi$  – полное сечение рассеяния, т.е. общая площадь, в которой частицы испытывают рассеяние.

Исходя из вышеизложенного, получаем, что  $\omega = d\sigma(\alpha)/\sigma_\Pi$ , а с учетом условий нормировки ( $\int_\alpha \omega(\alpha)d\alpha = 1$ ) *полное сечение рассеяния* вычисляется следующим образом:

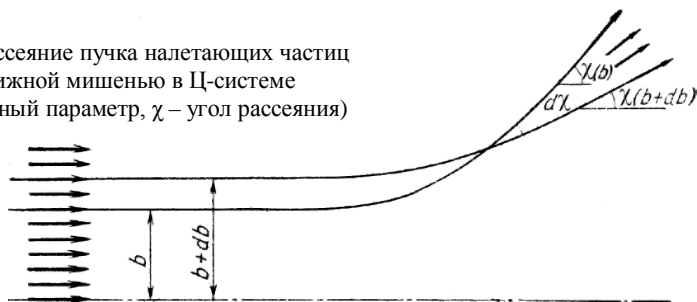
$$\sigma_\Pi = \int_\alpha d\sigma(\alpha) d\alpha. \quad (12.12)$$

В потоке излучения отдельные бомбардирующие частицы имеют разные *прицельные параметры* (расстояния)  $b_i$  ( $b_i$  – минимальное расстояние, на которое могли бы сблизиться взаимодействующие частицы в случае отсутствия взаимодействия) и, поэтому будут рассеиваться на разные углы  $\chi_i$ . Число частиц, рассеиваемых в единицу времени в интервал углов от  $\chi$  до  $\chi+d\chi$ , равно

$$dN(\chi) = d\sigma(\chi) \cdot \Phi(E). \quad (12.13)$$

Будем считать, что связь между величинами  $b_i$  и  $\chi_i$  – однозначна (что справедливо для углов  $\chi$  монотонно убывающих от  $b$ ). Поэтому в интервале углов от  $\chi$  до  $\chi+d\chi$  будут рассеиваться лишь те частицы, которые летят с прицельным расстоянием, изменяющемся в интервале от  $b(\chi)$  до  $b(\chi)+db(\chi)$  (рис. 12.1).

Рис. 12.1. Рассеяние пучка налетающих частиц неподвижной мишенью в Ц-системе ( $b$  – прицельный параметр,  $\chi$  – угол рассеяния)



Число таких частиц равно произведению плотности потока частиц  $\Phi(E)$  на площадь кольца между окружностями с радиусами  $b$  и  $b+db$ , т.е.

$$dN(\chi) = 2\pi b(\chi) db(\chi) \varphi(E). \quad (12.14)$$

Следовательно, с учетом выражения (12.13) зависимость дифференциального сечения рассеяния от угла  $\chi$  имеет вид

$$d\sigma(\chi) = 2\pi b(\chi) \left| \frac{db(\chi)}{d\chi} \right| d\chi. \quad (12.15)$$

Часто дифференциальное сечение  $d\sigma$  относят к элементу телесного ( $d\Omega$ ), а не плоского ( $d\chi$ ) угла. *Телесный угол*  $d\Omega$  между конусами с углами раствора  $\chi$  и  $\chi+d\chi$  равен  $d\Omega = 2\pi \sin\chi d\chi$ . Таким образом, с учетом выражения (12.15)

$$d\sigma(\Omega) = \frac{b(\chi)}{\sin\chi} \left| \frac{db(\chi)}{d\chi} \right| d\Omega. \quad (12.16)$$

В выражениях (12.15) и (12.16), определяющих дифференциальные сечения рассеяния, берется абсолютное значение производной  $\frac{db(\chi)}{d\chi}$ , так как она может быть отрицательной.

Полученные выражения (12.15) и (12.16) определяют дифференциальные сечения рассеяния в Ц-системе. Для нахождения  $d\sigma$  в зависимости от угла рассеяния  $\theta_i$  ( $i = 1$  или  $2$ ) в Л-системе необходимо выразить в формуле (12.15) угол  $\chi$  через угол  $\theta_i$ . При этом можно получить дифференциальное сечение  $d\sigma(\theta_1)$  для частиц излучения и  $d\sigma(\theta_2)$  для первоначально покоившихся частиц мишени, выражая  $\chi$  через  $\theta_1$  и  $\theta_2$  соответственно.

В случае экспериментального исследования рассеяния преимущественно изучают угловую зависимость интенсивности рассеянного пучка, и дифференциальное сечение удобно представить в виде

$$d\sigma(E, \theta) = \sigma_n(E, \theta) d\theta, \quad d\sigma(E, \chi) = \sigma_n(E, \chi) d\chi.$$

Кроме того, значительный интерес представляет определение дифференциального сечения рассеяния как функции величины кинетической энергии  $T$ , передаваемой при взаимодействии частиц:

$$d\sigma(E, T) = \sigma_n(E, T) dT.$$

Связь между  $d\sigma(E, \chi)$  и  $d\sigma(E, T)$  дается обычным соотношением:

$$\sigma_n(E, \chi) = \sigma_n(E, T(\chi)) \frac{dT}{d\chi}.$$



Помимо дифференциального и полного сечений рассеяния рассматривают *частичное сечение рассеяния*  $\sigma_{\alpha}$ , которое определяет изменение выходных параметров  $\alpha$  в интересующем интервале значений  $\alpha_1$ – $\alpha_2$ :

$$\sigma_{\alpha} = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\sigma(\alpha) d\alpha. \quad (12.17)$$

В случае действия нескольких механизмов, определяющих рассеяние, используют *парциальные сечения рассеяния*  $\sigma_i$ . При этом полное сечение рассеяния определяется как  $\sigma_{\Pi} = \sum_i \sigma_i$ .

Высокоэнергетическая частица излучения (налетающая частица), попав в мишень, взаимодействует с составными частями твердого тела, т.е. с атомными ядрами, атомными электронами и электронами проводимости (для проводников электричества). При этом налетающая частица теряет при столкновениях свою первоначальную кинетическую энергию  $E_1$  и замедляется вплоть до остановки. Полное описание рассеяния должно содержать траектории частиц от исходной точки влета ( $H$ ) до положения окончательной остановки (точка  $K$ ), а также их энергии в любой момент прохождения через кристалл. Для частицы излучения возможны две ситуации (рис. 12.2): *внешнее и внутреннее облучение*.

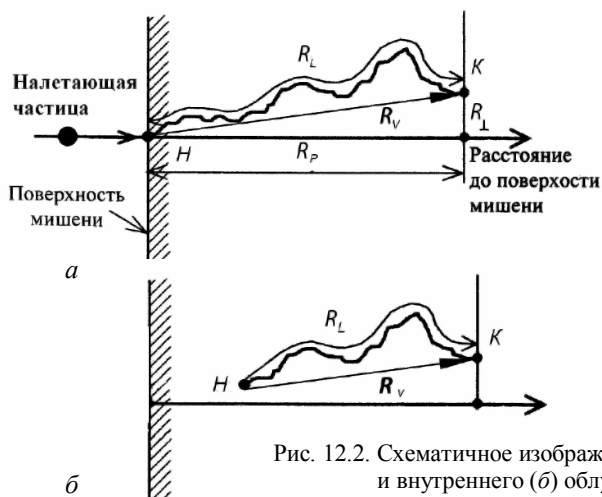


Рис. 12.2. Схематическое изображение внешнего (а) и внутреннего (б) облучения

В первом случае движение частицы начинается с поверхности, а во втором – изнутри кристалла. При этом налетающая частица никогда не начинает свое движение из узла решетки с поверхности. На рис. 12.2, *a* приведен частный случай облучения, когда направление падения налетающей частицы перпендикулярно поверхности мишени (совпадает с осью  $x$ ).

Для геометрического описания судьбы налетающей частицы вводят различные длины пробега, зависящие от ее энергии  $E_1$ .

1. *Длина свободного пробега*,  $l$  – среднее расстояние между двумя последующими актами взаимодействия (столкновениями);  $l = \sum_j l_j / n$ , где  $l_j$  – расстояние между двумя последующими столкновениями;  $n$  – общее число столкновений.

Для твердого тела длина свободного пробега определяется выражением

$$l = \frac{1}{N\sigma_n}, \quad (12.18)$$

где  $N$  – плотность рассеивающихся центров (плотность атомов мишени).

2. *Полный линейный (эффективный) пробег*,  $R_L = \sum l_j$ .

3. *Векторный пробег*  $\mathbf{R}_v$  (вектор из точки  $H$  в точку  $K$ ).

4. *Проективный (проецированный) пробег*  $R_p$  – проекция векторного пробега на исходное направление движения частицы ( $R_p \leq R_L$ ).

5. *Поперечный пробег*  $R_\perp$  – расстояние от точки остановки до прямой линии, соответствующей направлению исходного движения. Величина  $R_\perp$  – мера блуждания частицы относительно фиктивного пути (прямой линии без взаимодействия). Если  $|\mathbf{R}_v| = R_v$ , то  $R_v^2 = R_p^2 + R_\perp^2$ .

Учитывая, что частица при прохождении через вещество, как правило, претерпевает многократные столкновения (рассеяния), то для одной и той же частицы и типа материала величины пробегов ( $l$ ,  $R_L$ ,  $R_v$ ,  $R_p$ ,  $R_\perp$ ) будут обладать распределением относительно соответствующих средних значений. Типичные распределения  $W(l)$  и

$W(R)$  описываются, как правило, при помощи распределения Гаусса, причем средние значения являются функцией начальной энергии частицы  $E_1$ .

**Алгоритм вычисления полного линейного пробега.** Если при прохождении предельно малого участка пути  $dl$  частица теряет кинетическую энергию величиной  $dE$ , то *тормозная способность вещества* (относительная потеря энергии движущейся частицы на единицу пути) определяется как  $-dE/dl$ , а *массовый коэффициент ослабления* ( $\mu_E$ ) равен

$$\mu_E = \frac{1}{E_1 \rho} \left( -\frac{dE}{dl} \right)_{\Sigma}. \quad (12.19)$$

По определению введенной величины тормозной способности вещества имеем

$$E_1 = \int_0^{R_L} \left( -\frac{dE}{dl} \right) dl$$

или

$$R_L = \int_0^{E_1} \frac{dE}{\left( -\frac{dE}{dl} \right)}. \quad (12.20)$$

Значение тормозной способности вещества может быть оценено как

$$\left( -\frac{dE}{dl} \right) \approx \frac{\langle T \rangle}{l}, \quad (12.21)$$

где  $\langle T \rangle$  – средняя энергия, передаваемая в одном столкновении.

При многократном взаимодействии двух тел средняя энергия вычисляется по формуле

$$\langle T \rangle = \frac{\int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T)}{\sigma_{\pi}}, \quad (12.22)$$

где  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$  – соответственно минимальная и максимальная энергии, передаваемые в одном столкновении.

Оценка величины проективного пробега частиц с энергией в интервале, где преобладает упругое торможение, может быть выполнена исходя из значений их полного пробега с помощью теории Линдхарда, Шарфа, Шиотта (теория ЛШШ), предложенной для приближенного аналитического расчета величин пробегов. Формула для расчета имеет вид

$$R_p = R_L / (1 + M_2 / 3M_1) \quad (12.23)$$

и позволяет рассчитывать величину  $R_p$  с погрешностью не более 15 %. Строгий расчет пробегов высокоэнергетических частиц в многокомпонентных мишенях требует больших численных расчетов и аккуратного применения программ моделирования.

### **12.1.2. Способы описания упругого взаимодействия**

При рассмотрении взаимодействия излучения с твердым телом возможно классическое, релятивистское и квантовое описание рассеяния.

**Классическое рассеяние** описывается в характеристиках взаимодействующих частиц и траекториях их движения. При этом конечная судьба частиц при заданном потенциале взаимодействия  $U(r)$  ( $r$  – расстояние между взаимодействующими частицами) определяется начальным импульсом частицы излучения и прицельным параметром.

Классическое рассеяние – наиболее простой случай взаимодействия, основанный на применении законов сохранения энергии и импульса. Однако для этого случая описания рассеяния существуют два ограничения. Первое необходимо учитывать, когда становятся слишком большими скорости налетающих частиц (составляющие заметную долю от скорости света), т.е. начинают играть значительную роль релятивистские эффекты. Второе проявляется, когда существенны квантовые эффекты, и описание рассеяния следует проводить на основе квантовой теории.

**Релятивистское описание рассеяния** необходимо применять в случаях, когда  $E_1 > 0,01M_1c^2$  ( $M_1c^2$  – энергия покоя налетающей частицы). При этом используют специальную теорию относительности. Релятивистская частица так же, как и классическая, имеет ско-

рость  $v_1$  и массу  $m_1$ , определяемую выражением (12.2). Импульс  $P_1$  релятивистской частицы равен

$$P_1 = M_1 v_1 / (1 - v_1^2/c^2)^{1/2}. \quad (12.24)$$

Релятивистская или полная энергия  $\varepsilon_1$  налетающей частицы вычисляется по формуле

$$\varepsilon_1 = M_1 c^2 / (1 - v_1^2/c^2)^{1/2}, \quad (12.25)$$

а кинетическая энергия  $E_1$  определяется выражением (12.3).

Учитывая, что полная энергия релятивистской частицы ( $\varepsilon_1 = M_1 c^2 + E_1$ ) всегда положительна, то, как следует из теории относительности, ее масса и кинетическая энергия являются связанными между собой характеристиками, так как нельзя получить энергию другого вида ( $E_1$  при  $v_1 > 0$ ), не изменяя (не уничтожая) массу покоя  $M_1$ .

Как правило, в качестве релятивистских частиц рассматриваются быстрые электроны, так как, например, даже для протонов, имеющих минимальную атомную массу ( $A = 1$ ), с кинетической энергией  $E_1 = 1$  МэВ ( $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж) значение  $v_1 \approx 0,047c$ . Тогда как для электрона, определяя его кинетическую энергию через величину энергии покоя ( $E_e = m_e c^2 = 0,511$  МэВ), имеем:

$$E_1 = m_e c^2 \approx 0,5 \text{ МэВ} \quad - \quad v_1 \approx 0,87c;$$

$$E_1 = 2m_e c^2 \approx 1,0 \text{ МэВ} \quad - \quad v_1 \approx 0,945c;$$

$$E_1 = 6m_e c^2 \approx 3,0 \text{ МэВ} \quad - \quad v_1 \approx 0,990c.$$

**Квантовое описание рассеяния** необходимо применять для частиц малой массы и размеров. В этом случае взаимодействие нужно описывать с помощью теории квантовой механики с учетом соотношения (принципа) неопределенностей Гейзенберга, записываемого математически в виде  $-\Delta x \cdot \Delta v > h/M$ , где  $\Delta x$  и  $\Delta v$  – неопределенности значений координаты и скорости частицы соответственно. Согласно данному принципу частица рассматривается как волновой пакет шириной  $\Delta s$ , распространяющийся в пространстве с групповой скоростью, совпадающей со скоростью частицы (рис. 12.3).

В относительной системе отсчета (Ц-системе) с учетом принципа неопределенностей имеем  $-\Delta s \cdot \Delta P > h$  (где  $\Delta s$  – ширина волнового пакета,  $\Delta P$  – неопределенность импульса,  $\Delta P$  и  $\Delta s$  определяются в одном направлении, перпендикулярном к распространению волны);  $\Delta v$  – неопределенность направления импульса.

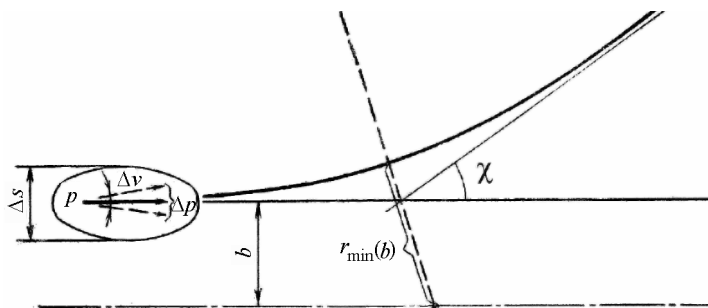


Рис. 12.3. Рассеяние волнового пакета на неподвижном центре ( $b$  – прицельный параметр,  $\chi$  – угол рассеяния,  $r_{\min}(b)$  – расстояние минимального сближения)

Если действие межчастичных сил характеризуется расстоянием (размером)  $r_{\min}$ , которое, например, для кулоновского взаимодействия по порядку величины равно диаметру атома, то необходимым условием возможности использования классического (неквантового) описания рассеяния является малость неопределенности значения координаты (ширины волнового пакета) по сравнению с минимальным расстоянием сближения:  $\Delta s \ll r_{\min}$ . С учетом принципа неопределенностей из данного условия следует, что

$$\Delta P \gg \hbar / r_{\min}(b, E_{\text{отн}}), \quad (12.26)$$

где  $E_{\text{отн}} = M_2 E_1 / (M_1 + M_2)$  – относительная кинетическая энергия взаимодействующих частиц. Используя соотношения (12.1) и (12.26), можно оценить значение критической кинетической энергии, при которой возможно классическое описание рассеяния:

$$E_1^{\text{кр}} \gg \frac{\hbar^2}{2M_1 r_{\min}^2}. \quad (12.27)$$

Неопределенность импульса в волновом пакете приводит к неопределенности его направления  $\Delta v \approx \Delta P / P_{10}$ . Учитывая это, вторым условием возможности использования классического описания рассеяния является  $\Delta v \ll \chi_1$ .

Комбинация двух приведенных условий дает общий критерий возможности применимости классического (неквантового) описания рассеяния:

$$\frac{\hbar}{r_{\min}(b, E_{\text{отн}}) P_{10}} \ll \chi_1, \quad (12.28)$$

где угол рассеяния  $\chi_1$  изменяется в интервале  $0 \leq \chi_1 \leq \pi$ .

Выражение (12.28) используется для оценки применимости не-квантового описания рассеяния в относительной системе отсчета. Аналогичный критерий в лабораторной системе можно получить, выражая в (12.28)  $P_{10}$  и  $\chi_1$  через  $P_1$  и  $\theta_1$  соответственно. При этом для не слишком больших углов рассеяния  $\chi_1$  ( $|\chi_1| < 1$ ) полученное соотношение (12.28) справедливо после замены  $P_{10}$  и  $\chi_1$  на  $P_1$  и  $\theta_1$  соответственно. Следовательно, при  $|\chi_1| < 1$  классическое описание рассеяния справедливо в лабораторной системе, если оно применимо в относительной системе отсчета.

### 12.1.3. Самопроизвольный распад частицы

Прежде чем рассматривать взаимодействие двух частиц в классическом случае, рассмотрим *самопроизвольный* (без воздействия внешних сил) *распад* частицы на две составляющие части, т.е. на две другие частицы, двигающиеся после распада независимо друг от друга. Данный процесс относится к неупругим взаимодействиям, так как происходит изменение внутренней энергии системы.

Наиболее просто процесс самопроизвольного распада частицы можно рассмотреть в Ц-системе, в которой исходная (до распада) частица покоилась, и ее импульс равен нулю.

Пусть частица имеет массу  $M_0$  и полную энергию  $E_0$ . Из закона сохранения импульса сумма импульсов обеих образовавшихся частиц должна быть равна нулю:  $\mathbf{P}'_{10} + \mathbf{P}'_{20} = 0$ . Следовательно, образовавшиеся частицы разлетаются в противоположные стороны с равными по величине импульсами (рис. 12.4):

$$|\mathbf{P}'_{10}| = |\mathbf{P}'_{20}| = P'_0. \quad (12.29)$$

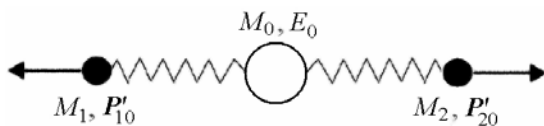


Рис. 12.4. Схема самопроизвольного распада частицы на две составляющие в Ц-системе

Абсолютное значение импульса  $P'_0$  определяется из закона сохранения энергии:

$$E_0 = E_{0\text{в}} = E'_{1\text{в}} + \frac{(P'_0)^2}{2M_1} + E'_{2\text{в}} + \frac{(P'_0)^2}{2M_2}, \quad (12.30)$$

где  $E_{0\text{в}}$ ,  $E'_{1\text{в}}$ ,  $E'_{2\text{в}}$  – внутренние энергии исходной и образовавшихся частиц соответственно.

Энергия распада  $\varepsilon$  должна быть положительной, чтобы был возможен распад, и вычисляется как разность между внутренними энергиями исходной и образовавшихся частиц

$$\varepsilon = E_{0\text{в}} - E'_{1\text{в}} - E'_{2\text{в}}.$$

Тогда из выражения (12.30) следует, что

$$\varepsilon = \frac{(P'_0)^2}{2} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \frac{(P'_0)^2}{2\mu} \quad (12.31)$$

или

$$P'_0 = \sqrt{2\mu\varepsilon}. \quad (12.32)$$

С учетом (12.29) и (12.32) скорости образовавшихся частиц в Ц-системе определяются как

$$v'_{10} = \sqrt{2\mu\varepsilon} / M_1 \text{ и } v'_{20} = \sqrt{2\mu\varepsilon} / M_2. \quad (12.33)$$

При рассмотрении процесса распада в Л-системе имеем исходную частицу, двигающуюся со скоростью  $V$  (или  $V$  – скорость движения центра инерции). Скорости движения образовавшихся частиц равны  $v'_i$ , где  $i = 1$  и  $2$ . Обозначим для любой из частиц, образующихся при распаде, скорость в Ц-системе как  $v_0$ , а в Л-системе как  $v$ . Тогда в соответствии с выражением (12.8) имеем

$$v_0 = v - V \quad (12.34)$$

или

$$v_0^2 = v^2 + V^2 - 2vV \cos \theta, \quad (12.35)$$

где  $\theta$  – угол вылета частицы, определенный в лабораторной системе измерений, относительно направления вектора скорости  $V$  движения центра инерции.

Уравнение (12.35) определяет зависимость скорости движения образовавшейся частицы от направления ее вылета в Л-системе и может быть представлено в виде диаграммы распада (рис. 12.5).



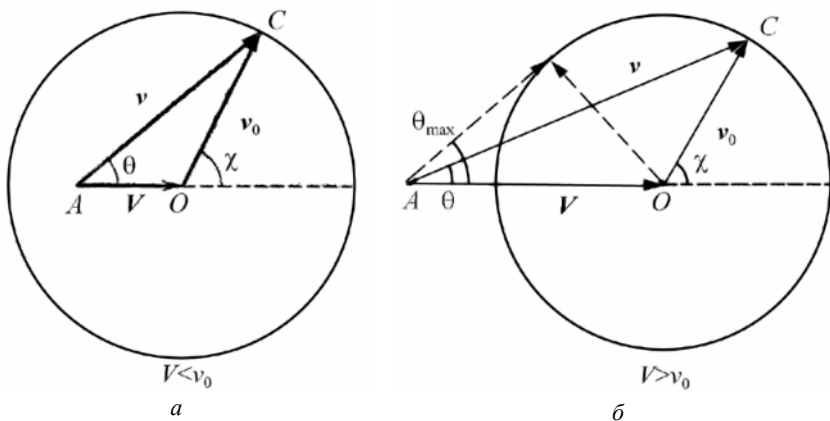


Рис. 12.5. Диаграммы самопроизвольного распада частицы для различных скоростей образующейся частицы:  $V < v_0$  (а) и  $V > v_0$  (б)

Как видно на рисунке, скорость  $v$  определяется вектором, проведенным в какую-либо точку  $C$  окружности, а в общем случае сферы с радиусом  $R_c = v_0$ , из точки  $A$ , отстоящей от центра (точки  $O$ ) на расстояние  $r = |V| = V$ . В случае, когда  $V < v_0$ , образующаяся частица может вылетать под любым углом  $\theta$ , как «вперед», так и «назад» (рис. 12.5, а). Если  $V > v_0$ , частица может вылетать только «вперед» (рис. 12.5, б) под углом  $\theta \leq \theta_{\max}$ . Исходя из диаграммы распада (см. рис. 12.5, б) максимальный угол ( $\theta_{\max}$ ) вылета частицы оценивается как

$$\sin \theta_{\max} = v_0/V. \quad (12.36)$$

Соотношение между углами вылета частицы в Л- и Ц-системах также находится из диаграммы распада (см. рис. 12.5, а) и имеет вид

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{v_0 \sin \chi}{V + v_0 \cos \chi}. \quad (12.37)$$

В физических исследованиях интерес представляет распад не одной, а многих одинаковых частиц. В связи с этим возникают вопросы, связанные с распределением образовавшихся частиц по энергиям, направлениям (углам вылета) и др. При этом полагают, что все первичные частицы распределены в пространстве хаотически, т.е. в среднем изотропно.

В Ц-системе все образовавшиеся частицы равной массы в соответствии с выражениями (12.33) будут иметь одинаковую скорость и кинетическую энергию, а их распределение по направлениям – изотропно. Следовательно, доля частиц, вылетающих в элемент телесного угла  $d\Omega$ , пропорциональна величине этого угла:

$$N(d\Omega) = d\Omega / 4\pi.$$

Учитывая, что  $d\Omega = 2\pi \cdot \sin\chi d\chi$ , распределение по углам одинаковых по массе распадных частиц в Ц-системе определяется выражением

$$N(\chi) = \sin\chi d\chi / 2. \quad (12.38)$$

#### **12.1.4. Парные столкновения**

Упругие столкновения (рассеяние) двух частиц описываются на основе применения законов сохранения энергии и импульса. Как было отмечено во введении, при упругом рассеянии в процессе столкновения не изменяется внутреннее состояние каждой из взаимодействующих частиц. Поэтому для таких столкновений при использовании закона сохранения энергии можно не учитывать внутреннюю энергию частиц и рассматривать только сохранение полной кинетической энергии обеих частиц.

Введем вектор взаимного расстояния взаимодействующих частиц  $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Тогда относительная скорость движения  $\mathbf{V}$  данных частиц в Л-системе будет определяться как

$$\mathbf{V} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (12.39)$$

Проще всего столкновение двух частиц описывается в системе отсчета, в которой центр инерции обеих частиц покоится (Ц-система). По соотношениям координат взаимодействующих частиц в Л- и Ц-системах ( $\mathbf{r}_{10} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}$  и  $\mathbf{r}_{20} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}$ , где  $\mathbf{R}$  – положение центра инерции для двух частиц, которое в общем случае определяется выражением (12.9)) получаем

$$\mathbf{v}_{10} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{V} \quad \text{и} \quad \mathbf{v}_{20} = -\frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{V}. \quad (12.40)$$

Таким образом, в Ц-системе начальные (до столкновения) импульсы взаимодействующих частиц противоположны по направлению и равны по величине (рис. 12.6, а):

$$|\mathbf{P}_{10}| = |\mathbf{P}_{20}| = ? V. \quad (12.41)$$

Тогда из закона сохранения импульсов имеем

$$\mathbf{P}'_{10} + \mathbf{P}'_{20} = \mathbf{P}_{10} + \mathbf{P}_{20} = 0.$$

Следовательно, импульсы обеих частиц после столкновения также противоположны по направлению и равны по величине:

$$|\mathbf{P}'_{10}| = |\mathbf{P}'_{20}| = P'_0. \quad (12.42)$$

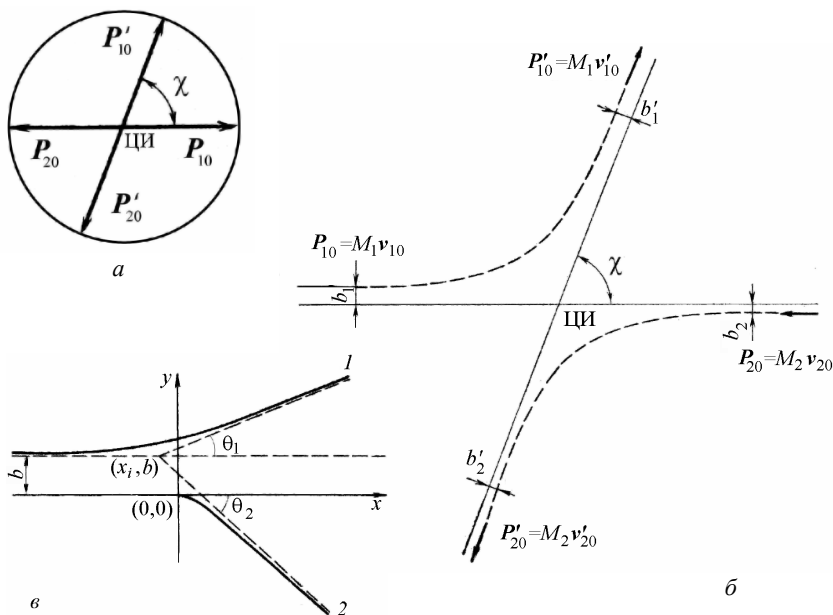


Рис. 12.6. Характеристики рассеяния двух взаимодействующих частиц в Ц-системе (а, б) и Л-системе (в)

(а – векторная импульсная диаграмма до и после столкновения;  
ЦИ – центр инерции)

Абсолютное значение импульса  $P'_0$  определяется из закона сохранения энергии, записываемого в виде

$$\frac{P_{10}^2}{2M_1} + \frac{P_{20}^2}{2M_2} = \frac{(P'_{10})^2}{2M_1} + \frac{(P'_{20})^2}{2M_2}, \quad (12.43)$$

из которого с учетом выражений (12.41) и (12.42) следует, что после рассеяния абсолютные значения импульсов обеих частиц в системе центра инерции остаются неизменными:  $|\mathbf{P}'_{10}| = |\mathbf{P}'_{20}| = \mu V$ .

Таким образом, в Ц-системе результат столкновения двух частиц сводится к повороту векторов скоростей обеих частиц, остающихся взаимно противоположными по направлению и неизменными по величине (рис. 12.6, а и б).

Учитывая, что скорости обеих частиц после рассеяния остаются неизменными по величине, с учетом выражения (12.40) их можно представить в виде

$$\mathbf{v}'_{10} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} V \mathbf{n}_0 \quad \text{и} \quad \mathbf{v}'_{20} = -\frac{M_1}{M_1 + M_2} V \mathbf{n}_0, \quad (12.44)$$

где  $\mathbf{n}_0$  – единичный вектор, совпадающий по направлению с вектором скорости  $\mathbf{v}'_{10}$  налетающей частицы после взаимодействия.

На рис. 12.6, в показаны траектории движения двух взаимодействующих частиц (кривые 1 и 2) и их асимптоты в Л-системе. Для того чтобы вычислить скорости рассеянных частиц в лабораторной системе измерения в соответствии с выражением (12.8) к значениям скоростей, определяемым по формулам (12.44), необходимо добавить вектор скорости движения центра инерции  $\dot{\mathbf{R}}$ , определенный в Л-системе:

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}'_{10} + \dot{\mathbf{R}}; \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}'_{20} + \dot{\mathbf{R}}, \quad (12.45)$$

где

$$\dot{\mathbf{R}} = \frac{M_1 \mathbf{v}_1 + M_2 \mathbf{v}_2}{M_1 + M_2} = \frac{\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2}{M_1 + M_2}.$$

Результатами представленного выше рассмотрения, в основном, исчерпываются сведения, которые можно получить из законов сохранения импульсов и энергии. Направление единичного вектора  $\mathbf{n}_0$  и, следовательно, скорости  $\mathbf{v}'_{10}$  зависит от закона взаимодействия частиц (потенциала взаимодействия  $U(\mathbf{r})$ ) и их взаимного рас-

положения (прицельного параметра  $b$ ). Однако полезную дополнительную информацию можно получить на основе рассмотрения геометрической интерпретации полученных результатов.

Перейдем от выражений (12.45) для скоростей к импульсам рассеянных частиц, умножив значения скоростей на массы  $M_1$  и  $M_2$  соответственно. Тогда с учетом введенной величины приведенной массы  $\mu$  (см. (12.10)) получим конечные импульсы рассеянных частиц в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{P}'_1 &= \mu V \mathbf{n}_0 + \frac{M_1}{M_1 + M_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2) \\ \mathbf{P}'_2 &= -\mu V \mathbf{n}_0 + \frac{M_2}{M_1 + M_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2). \end{aligned} \quad (12.46)$$

Построим окружность в орбитальной плоскости (в общем случае сферу) с радиусом  $R_c = \mu V$  и центром в точке  $O$ , соответствующей положению центра инерции взаимодействующих частиц. Тогда система уравнений (12.46) может быть представлена в виде векторной диаграммы, приведенной на рис. 12.7,  $a$ , где

$$\begin{aligned} \vec{OC} &= \mu V \mathbf{n}_0 = \mathbf{P}'_0, \quad \vec{OB} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2), \\ \vec{AO} &= \frac{M_1}{M_1 + M_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2). \end{aligned} \quad (12.47)$$

При заданных начальных величинах  $\mathbf{P}_1$  и  $\mathbf{P}_2$  радиус окружности  $R_c$  и положения точек  $A$  и  $B$  – неизменны, тогда как точка  $C$  может иметь любое положение на окружности в орбитальной плоскости в зависимости от закона взаимодействия частиц и их взаимного расположения. При этом  $\vec{AC} = \mathbf{P}'_1$ , а  $\vec{CB} = \mathbf{P}'_2$ . Рассмотрим частные случаи взаимодействия двух частиц в классическом рассмотрении.

**Упругое столкновение налетающей частицы с покоящейся.** В данном случае взаимодействия, когда одна из частиц (с массой  $M_2$ ) покоится, ее начальный импульс  $\mathbf{P}_2 = 0$ . Следовательно, в соответствии с выражениями (12.47) вектор  $\vec{AB} \equiv \mathbf{P}_1$ ,  $\vec{OB} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{P}_1$ ,

а  $|\vec{OB}| = \mu V$ , так как  $V = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}_1|$ . Длина отрезка  $AO$  равна

$$|\vec{AO}| = \frac{M_1^2}{M_1 + M_2} V.$$

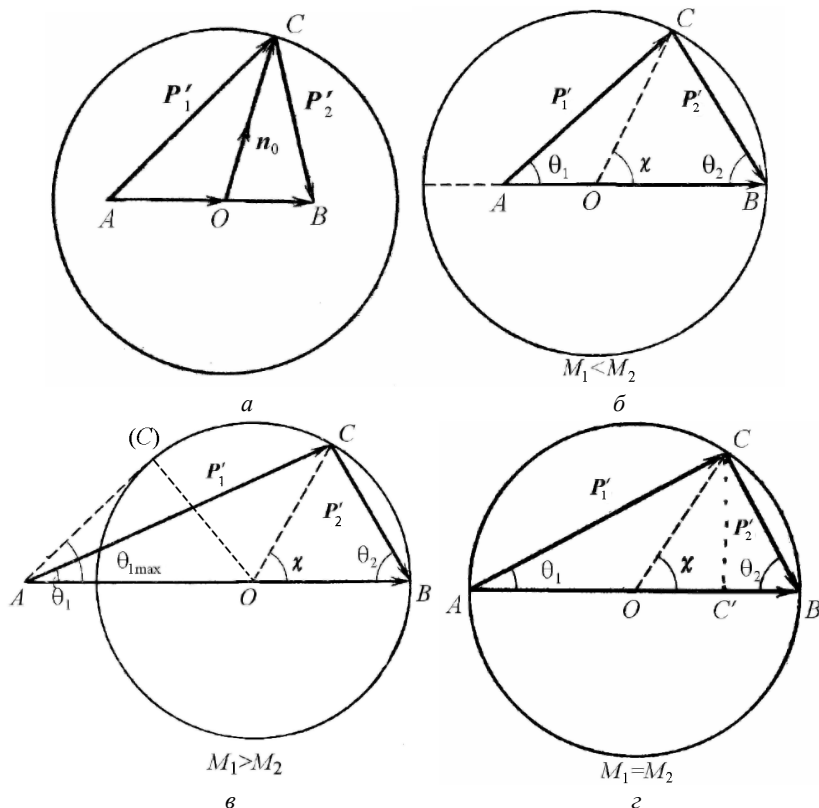


Рис. 12.7. Импульсные диаграммы рассеяния двух классических частиц:  
а – взаимодействие двух движущихся частиц, б–в – для покоящейся частицы  
мишени при разном соотношении масс

Таким образом, вектор  $\vec{OB}$  по направлению совпадает с импульсом  $P_1$ , а по величине – с радиусом окружности  $R_c = \mu V$ , поэтому точка B находится на окружности (сфере). Точка A располагается внутри окружности при  $M_1 < M_2$  (рис. 12.7, б) или вне ее при  $M_1 > M_2$  (рис. 12.7, в).

Необходимо отметить, что при  $M_1 < M_2$  импульс (скорость) налетающей частицы после рассеяния может иметь любое направление, т.е. угол отклонения  $\theta_1$  первой частицы относительно ее начального импульса  $\mathbf{P}_1$  может изменяться в интервале от 0 до 180°.

Для случая, когда  $M_1 > M_2$ , угол  $\theta_1$  изменяется от нуля до некоторого максимального значения  $\theta_{1\max}$ , определяемого как  $\theta_{1\max} = \arcsin(M_2/M_1)$  (см. рис. 12.7, в). Следовательно, угол  $\theta_1 \leq \pi/2$ , т.е. для налетающей частицы с  $M_1 > M_2$  рассеяние назад невозможно.

Из полученных диаграмм рассеяния легко найти соотношение между углами отклонения взаимодействующих частиц в лабораторной системе измерения ( $\theta_i$ ) и в системе центра инерции ( $\chi$ ). Учитывая, что углы  $\theta_i$  и  $\chi$  лежат в одной плоскости (что не справедливо в общем случае, когда  $v_2 \neq 0$ ), из рис. 12.7, б можно получить, что

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{\sin \chi}{M_1/M_2 + \cos \chi}, \quad \theta_2 = (\pi - \chi)/2. \quad (12.48)$$

Как следует из выражения (12.48), соотношение между углами рассеяния  $\theta_1$  и  $\chi$  зависит от отношения масс частиц и для  $M_1 \ll M_2$  (например, при столкновении электрона с атомом) углы  $\theta_1$  и  $\chi$  приблизительно равны. При этом мишень ведет себя подобно неподвижному рассеивающему центру или, другими словами, рассеяние в лабораторной системе измерения и в системе центра инерции становится примерно одинаковым.

Из приведенных диаграмм (см. рис. 12.7, б) можно получить значения импульсов и скоростей частиц после рассеяния. В частности,

$$P_2' = 2\mu V \sin(\chi/2) \quad \text{или} \quad v_2' = \frac{2M_1 V}{M_1 + M_2} \sin(\chi/2);$$

$$v_1' = P_1' / M_1 = \frac{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos \chi}}{M_1 + M_2} V. \quad (12.49)$$

С учетом выражений (12.1) и (12.49) можно вычислить энергию  $E_2'$ , передаваемую покоившейся вначале частице (для упрощения обозначений будем использовать  $T$  вместо  $E_2'$ ):

$$E_2' = T = \frac{4\mu^2 V^2 \sin^2(\chi/2)}{2M_2} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2(\chi/2)$$

или

$$T = \Lambda E_1 \sin^2(\chi/2), \quad (12.50)$$

где  $\Lambda = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$  – коэффициент эффективности передачи

энергии, зависящий от отношения масс  $M_1/M_2$ : для  $M_1 \neq M_2$  значение  $\Lambda$  всегда меньше единицы;  $\Lambda = 1$  при  $M_1 = M_2$ .

**Упругое столкновение частиц равных масс.** Это важный случай взаимодействия, применимый, например, к рассеянию выбитого атома с кристаллической решеткой, состоящей из таких же атомов (см. п. 12.7). Для таких столкновений диаграмма рассеяния изменяется, так как не только точка  $B$ , но и точка  $A$  находится на окружности (см. рис. 12.7,  $z$ ). При этом полученные выше соотношения (12.48) и (12.49) сводятся к следующим:

$$\theta_1 = \chi/2, \theta_2 = (\pi - \chi)/2 \quad (12.51)$$

и

$$v_1' = V \cos(\chi/2), \quad v_2' = V \sin(\chi/2);$$

$$E_1' = E_1 \cos^2(\chi/2), \quad E_2' = E_1 \sin^2(\chi/2). \quad (12.52)$$

Кроме того, с учетом формул (12.51) из рис. 12.7,  $z$  следует, что угол между импульсами  $\mathbf{P}_1'$  и  $\mathbf{P}_2'$  рассеянных частиц равен  $\pi/2$ , т.е. после столкновения частицы равных масс разлетаются под прямым углом друг к другу. Угол отклонения покоившейся частицы ( $\theta_2$ ) при любом отношении масс изменяется в интервале от 0 до  $\pi/2$ .

**Центральные (лобовые) столкновения.** В результате таких столкновений угол рассеяния  $\chi = \pi$ , следовательно, обе частицы после взаимодействия двигаются по одной прямой, и диаграмма рассеяния импульсов трансформируется в прямую линию. При этом, учитывая тот факт, что точка  $C$  всегда находится на окружности, для  $M_1 < M_2$  она будет находиться на диаметре равном  $2R_c$  слева от точки  $A$ . Следовательно, импульсы  $\mathbf{P}_1'$  и  $\mathbf{P}_2'$  частиц после столкновения будут взаимно противоположны. Для  $M_1 > M_2$  точка



$C$  будет располагаться между точками  $A$  и  $O$ , т.е. импульсы  $\mathbf{P}'_1$  и  $\mathbf{P}'_2$  направлены в одну сторону.

В случае лобовых столкновений скорости рассеянных частиц в соответствии с выражениями (12.49) определяются по формулам

$$v'_1 = \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} V \quad \text{и} \quad v'_2 = \frac{2M_1}{M_1 + M_2} V. \quad (12.53)$$

При этом скорость  $v'_2$  имеет наибольшее из возможных значение для данных частиц (масс), а *максимальная энергия*  $T_{\max}$ , которую может получить в результате столкновения вначале покоившаяся частица, равна

$$T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 = \Lambda E_1. \quad (12.54)$$

При лобовых столкновениях частиц равных масс первоначальная кинетическая энергия  $E_1$  налетающей частицы полностью передается мишени ( $T_{\max} = E_1$ ), налетающая частица останавливается, а вначале покоившаяся частица вылетает в направлении, в котором двигалась налетающая частица (см. (12.53)). При лобовых столкновениях частиц с  $M_1 \ll M_2$  происходит передача максимального импульса, и передаваемый частице-мишени импульс равен удвоенному начальному импульсу налетающей частицы.

### 12.1.5. Общее уравнение движения частиц

Для полного описания результатов столкновения двух частиц и определения угла рассеяния  $\chi$  требуется решение системы уравнений движения с учетом конкретного закона (потенциала) взаимодействия частиц. В классической механике система уравнений движения двух тел, взаимодействующих между собой при заданном потенциале отталкивания  $U(r)$ , допускает полное решение в общем виде. Рассмотрим сначала более простую эквивалентную задачу об отклонении одной частицы массой  $m$  в центральном поле  $U(r)$  неподвижного силового центра, расположенного в центре инерции.

Траектория движения частицы в центральном поле симметрична по отношению к прямой, проведенной в ближайшую к центру  $O$  точку орбиты (апсиде траектории) (рис. 12.8). В результате этого обе асимптоты траектории пересекают апсиду под одинаковыми углами  $\varphi_0$  ( $\varphi$  – угол, определяющий положение частицы в полярных координатах  $(r, \varphi)$ ).

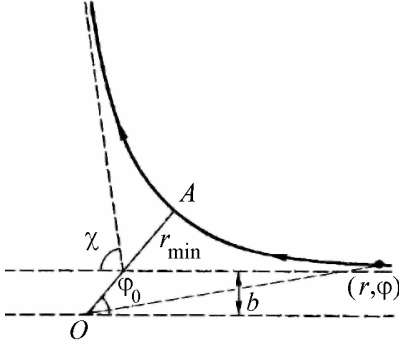


Рис. 12.8. Траектория движения частицы в центральном поле:

$\chi$  – угол рассеяния,

$r_{\min}$  – минимальное расстояние между частицами,

$b$  – прицельный параметр

Как видно на рисунке, угол рассеяния частицы в Ц-системе при ее пролете мимо центра инерции (точки  $O$ ) равен

$$\chi = |\pi - 2\varphi_0|. \quad (12.55)$$

Следовательно, для определения угла  $\chi$  необходимо установить функциональную зависимость  $\varphi = f(r)$ , которая может быть получена на основе законов сохранения энергии и момента импульса.

Полная энергия движущейся частицы определяется как

$$mv^2/2 + U(r) = E = \text{const}, \quad (12.56)$$

где  $v$  – скорость движущейся час-

тицы. Учитывая, что  $v^2 = \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 \approx \frac{dl^2}{dt^2}$ , а в полярных координатах  $dl^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2$ , полную энергию можно записать в виде

$$E = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + U(r). \quad (12.57)$$

Одиночная частица обладает моментом импульса  $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{P}$ , и при движении в центральном поле сохраняется проекция момента импульса на любую ось, проходящую через центр инерции, т.е. сохраняется вектор момента  $\mathbf{M}$  относительно центра поля (точки  $O$ ). Учитывая, что  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{r}$  являются взаимно перпендикулярными, постоянство момента импульса  $\mathbf{M}$  означает, что вектор  $\mathbf{r}$ , определяющий положение частицы, все время остается в одной плоскости – плоскости, перпендикулярной вектору  $\mathbf{M}$ . Следовательно, траектория движения частицы в поле  $U(r)$  лежит в одной плоскости и мо-

мент импульса частицы совпадает с ее обобщенным импульсом ( $M = M_z = P_\phi$ ).

Каждая механическая система характеризуется определенной функцией  $L(q, \dot{q}, t)$ , называемой *функцией Лагранжа*, где  $q$  и  $\dot{q}$  – совокупности обобщенных координат и скоростей соответственно. Функция Лагранжа частицы, находящейся во внешнем поле  $U(r)$  в общем случае представляется в виде  $L = mv^2/2 - U(r, t)$ , а в полярных координатах

$$L = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) - U(r). \quad (12.58)$$

Функция (12.58) не содержит в явном виде координаты  $\phi$ , поэтому проекция момента импульса на ось  $z$  определяется как

$$M_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2\dot{\phi} = M$$

и, следовательно,

$$\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt} = \frac{M}{mr^2}. \quad (12.59)$$

Тогда с учетом выражения (12.59) уравнение (12.57) может быть записано в виде

$$E = \frac{m}{2}\left(\dot{r}^2 + \frac{M^2}{m^2 r^2}\right) + U(r),$$

из которого следует, что

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m}[E - U(r)] - \frac{M^2}{m^2 r^2}}. \quad (12.60)$$

Выражая из (12.59)  $d\phi = (M/mr^2) \cdot dt$ , с учетом уравнения (12.60) и последующего интегрирования получаем

$$\phi = \int \frac{(M/mr^2)dr}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - U(r)] - \frac{M^2}{m^2 r^2}}} + \text{const}. \quad (12.61)$$

Уравнение (12.61) определяет связь между изменениями полярных координат заданной частицы, двигающейся в потенциальном поле  $U(r)$ , т.е. описывает ее траекторию (является *уравнением движения*). Следовательно, искомый угол  $\phi_0$  может быть определен

путем интегрирования выражения (12.61) при изменении расстояния между частицей и центром инерции от бесконечности, где потенциал  $U(r)$  бесконечно мал, до *минимального расстояния сближения* с центром ( $r_{\min}$ ):

$$\Phi_0 = \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{(M/mr^2)dr}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - U(r)] - \frac{M^2}{m^2 r^2}}}. \quad (12.62)$$

Учитывая, что модуль момента импульса частицы  $M = rmv_{\infty} \sin\varphi$ , где  $v_{\infty}$  – скорость частицы на бесконечном удалении от центра инерции, а прицельный параметр  $b = r \sin\varphi$  (см. рис. 12.8), после несложных преобразований в уравнении (12.62) в соответствие с выражением (12.55) угол рассеяния  $\chi$  можно представить в виде

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{(b/r^2)dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E}}}. \quad (12.63)$$

Аналогично выражению (12.63) можно записать уравнение для определения угла рассеяния  $\chi$  в системе центра инерции для двух взаимодействующих частиц при условиях, что расстояние между частицами  $r = r_1 + r_2$  ( $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ), а  $E = E_{\text{отн}}$  – относительная кинетическая энергия данных частиц, определяемая как

$$E_{\text{отн}} = \frac{\mu V_{\text{отн}}^2}{2} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_1. \quad (12.64)$$

Таким образом, искомое уравнение для определения угла рассеяния налетающей частицы в системе центра инерции имеет следующий вид:

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{(b/r^2)dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E_{\text{отн}}}}}. \quad (12.65)$$

Как видно из выражения (12.65), для заданного потенциала взаимодействия угол рассеяния  $\chi$  зависит, как от относительной энергии  $E_{\text{отн}}$ , так и от прицельного параметра  $b$ . Расстояние минимального сближения частиц соответствует точке их поворота и на-

ходится из условия обращения радиальной компоненты скорости в ноль. Следовательно, в соответствии с выражением (12.60) для определения  $r_{\min}$  получаем уравнение

$$1 - \frac{b^2}{r_{\min}^2} - \frac{U(r_{\min})}{E_1} \frac{M_1 + M_2}{M_2} = 0, \quad (12.66)$$

из которого следует, что  $r_{\min} = f(b, E_{\text{отн}})$ , т.е. так же, как и угол  $\chi$ , зависит от относительной энергии и прицельного параметра.

Необходимо отметить, что точное аналитическое вычисление интеграла в уравнении (12.65) можно выполнить лишь для нескольких простых потенциалов взаимодействия – потенциала жесткой сердцевины, степенных потенциалов типа  $U(r) \sim 1/r$  и  $U(r) \sim 1/r^2$ . Для реальных более сложных потенциалов обычно приходится использовать численные или приближенные методы расчета.

### **12.1.6. Примеры описания рассеяния в классическом случае**

Рассмотрим в качестве примеров описание рассеяния двух частиц для простых потенциалов взаимодействия, допускающих аналитическое решение уравнения (12.65).

**Потенциал «жесткой сердцевины».** Рассмотрим взаимодействие двух частиц, представляющих собой абсолютно жесткие непроницаемые сферы с радиусами  $R_1$  и  $R_2$  соответственно, для которых взаимодействие равно нулю на расстояниях  $r > R_1 + R_2$  и резко возрастает, когда частицы сближаются до расстояния  $r = R_1 + R_2$ . Таким образом, потенциал «жесткой сердцевины» имеет вид:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > R_1 + R_2; \\ \infty, & r \leq R_1 + R_2. \end{cases} \quad (12.67)$$

Учитывая, что в выражение (12.67), определяющее вид потенциала  $U(r)$ , входит лишь сумма радиусов жестких сфер, то вместо взаимодействия двух сфер можно рассматривать просто взаимодействие частицы точечной массы (в качестве налетающей частицы) с непроницаемой сферой (в качестве мишени) радиуса  $R = R_1 + R_2$ , где  $R$  – радиус жесткой сердцевины (рис. 12.9).

Из общего выражения (12.65) для определения угла рассеяния  $\chi$  налетающей частицы в системе центра инерции для потенциала жесткой сердцевины имеем



Рис. 12.9. Потенциал жесткой сердцевины

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}=R}^{\infty} \frac{(b/r^2)dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2}}} = \pi - 2 \arcsin b/R. \quad (12.68)$$

Следовательно, с учетом формулы (12.68) уравнение, описывающее траекторию движения налетающей частицы для потенциала жесткой сердцевины, имеет вид

$$b = R \cos(\chi/2). \quad (12.69)$$

Выражение (12.69) легко получить из простых геометрических соображений (рис. 12.10): так как вне сферы с радиусом  $R$  налетающая частица движется свободно (без взаимодействия с мишенью), а проникнуть внутрь сферы она не может, то рассеяние частицы представляет собой просто ее отражение от касательной плоскости. При этом траектория движения налетающей частицы складывается из двух прямых линий (отрезков), расположенных симметрично линии, проведенной из центра жесткой сердцевины в точку столкновения частиц.

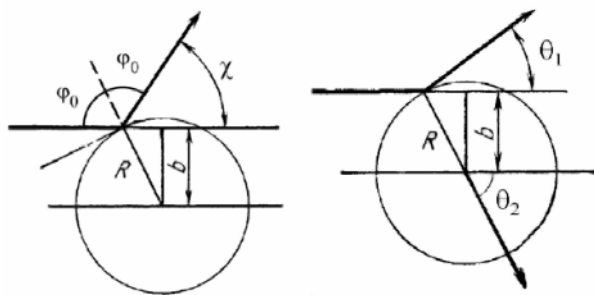


Рис. 12.10. Рассеяние точечной частицы непроницаемой сферой с радиусом  $R$  в относительной (а) и лабораторной (б) системах

Как видно на рис. 12.10, а, угол рассеяния  $\chi = \pi - 2\varphi_0$ , а  $b = R \cdot \sin \varphi_0$ . Следовательно  $b = R \cdot \cos(\chi/2)$ .

Используя полученное соотношение  $b = R \cdot \cos(\chi/2)$  и выражения (12.15) и (12.16) для определения дифференциальных сечений рассеяния, после дифференцирования получаем:

$$d\sigma(\chi) = \frac{\pi R^2}{2} \sin\chi \cdot d\chi, \quad (12.70)$$

$$d\sigma(\Omega) = \frac{R^2}{4} d\Omega. \quad (12.71)$$

Как следует из выражения (12.71), для потенциала жесткой сердцевины в Ц-системе рассеяние изотропно по телесному углу, так как не зависит ни от угла рассеяния  $\chi$ , ни от энергии  $E$  налетающей частицы.

Интегрируя дифференциальные сечения  $d\sigma$  по всем углам, получим, что полное сечение рассеяния  $\sigma_{\Pi} = \pi R^2$ . Это соответствует тому, что прицельная площадь, в которую должна попасть частица излучения, чтобы рассеяться есть площадь сечения непроницаемой сферы.

Для вычисления дифференциальных сечений рассеяния в Л-системе необходимо выразить угол рассеяния  $\chi$  через углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  в соответствии с выражениями (12.48). Тогда при  $M_1 < M_2$  получаем

$$d\sigma(\theta_1) = \frac{R^2}{4} \left[ 2 \frac{M_1}{M_2} \cos\theta_1 + \frac{1 + (M_1^2/M_2^2) \cos 2\theta_1}{\sqrt{1 - (M_1^2/M_2^2) \sin^2 \theta_1}} \right] d\theta_1. \quad (12.72)$$

В случае, если  $M_1 > M_2$ , то

$$d\sigma(\theta_1) = \frac{R^2}{2} \frac{1 + (M_1^2/M_2^2) \cos 2\theta_1}{\sqrt{1 - (M_1^2/M_2^2) \sin^2 \theta_1}} d\theta_1, \quad (12.73)$$

а при  $M_1 = M_2$  имеем  $d\sigma(\theta_1) = R^2 |\cos\theta_1| d\theta_1$ , что можно легко получить прямой подстановкой  $\chi = 2\theta_1$  (исходя из (12.48)) в выражение (12.70).

Для первоначально покоившихся частиц (непроницаемых сфер) согласно (12.48) всегда имеем  $\theta_2 = (\pi - \chi)/2$ . Тогда с учетом формулы (12.70) получаем –  $d\sigma(\theta_2) = R^2 |\cos\theta_2| d\theta_2$ .

Значительный интерес представляет определение дифференциального сечения рассеяния в зависимости от энергии  $T$ , передаваемой в столкновении (энергия, теряемая частицей  $M_1$ , совпадает с энергией, приобретаемой частицей  $M_2$ ). В соответствии с выражением (12.50) –  $dT = \frac{T_{\max}}{2} \cdot \sin \chi \cdot d\chi$ , а из (12.70) следует, что  $\sin \chi \cdot d\chi = \frac{2d\sigma(\chi)}{\pi R^2}$ . Таким образом, из двух последних выражений получаем

$$d\sigma(E, T) = \frac{\pi R^2}{T_{\max}} dT, \quad (12.74)$$

где  $T_{\max}$  – максимальная энергия, которая может быть передана в столкновениях, определяемая выражением (12.54).

Как следует из выражения (12.74), распределение рассеянных частиц по энергиям оказывается однородным во всем интервале передаваемых энергий от нуля до  $T_{\max}$  (рис. 12.11).

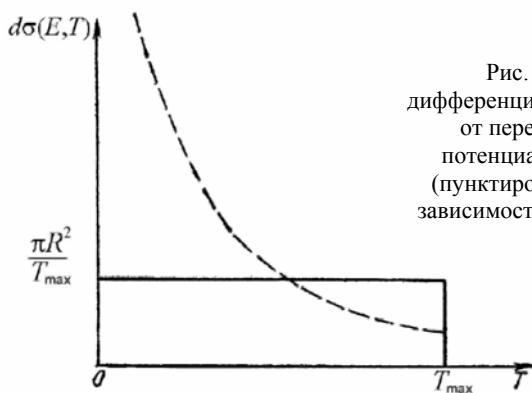


Рис. 12.11. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от передаваемой энергии для потенциала жесткой сердцевины (пунктиром показана качественная зависимость для потенциала типа  $1/r$ )

Таким образом, изотропное распределение по углам рассеяния (см. (12.71)) и равномерное распределение передаваемой энергии (см. (12.74)) – две характерные особенности рассеяния частиц для потенциала жесткой сердцевины.

Рассмотрение рассеяния частиц с использованием потенциала жесткой сердцевины в рамках классического описания можно при-



менять лишь для достаточно высоких относительных энергий взаимодействующих частиц, так как  $r_{\min} = R = \text{const}$  и в соответствии с критерием (12.28) должно выполняться условие  $\frac{\tilde{\lambda}(E_{\text{отн}})}{R} \ll \chi$ .

**Степенные потенциалы** типа  $U(r) = \text{const} \cdot r^{-n}$ , где показатель степени  $n$  равен единице или двум.

*Степенной потенциал*  $U(r) = \alpha / r$  известен по задаче Кеплера в небесной механике о притяжении между двумя телами с массами  $m_1$  и  $m_2$  ( $\alpha = \gamma \cdot m_1 \cdot m_2$ , где  $\gamma$  – гравитационная постоянная) и по *кулоновскому рассеянию*, описывающему взаимодействие двух точечных зарядов  $q_1 = z_1 e$  и  $q_2 = z_2 e$  ( $e$  – заряд электрона,  $z_i$  – атомный номер элемента), для которого  $\alpha = (q_1 \cdot q_2)$ . Потенциал  $U(r) = \alpha / r$  является притягивающим при  $\alpha < 0$  и отталкивающим при  $\alpha > 0$ .

Исходя из общего решения задачи, определяющего траекторию движения классических частиц (см. выражение (12.65)) для степенного потенциала  $U(r) = \alpha / r$  имеем

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b/r^2 \cdot dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\alpha}{rE_{\text{отн}}}}}, \quad (12.75)$$

где  $r_{\min}$  в соответствие с общим выражением (12.66) определяется из уравнения

$$1 - \frac{b^2}{r_{\min}^2} - \frac{\alpha}{r_{\min} E_{\text{отн}}} = 0. \quad (12.76)$$

Из уравнения (12.76) следует, что

$$r_{\min} = \frac{\alpha}{2E_{\text{отн}}} + \left( \frac{\alpha^2}{4(E_{\text{отн}})^2} + b^2 \right)^{1/2} \quad (12.77)$$

или

$$r_{\min} = b \left\{ \frac{\alpha}{2bE_{\text{отн}}} + \left[ 1 + \left( \frac{\alpha}{2bE_{\text{отн}}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (12.78)$$

После интегрирования уравнения (12.75) с использованием значения  $r_{\min}$ , определяемого выражением (12.78), получаем

$$\chi = 2 \arcsin \frac{\alpha / 2bE_{\text{отн}}}{[1 + (\alpha / 2bE_{\text{отн}})^2]^{1/2}}$$

или

$$\sin(\chi/2) = \frac{\alpha / 2bE_{\text{отн}}}{[1 + (\alpha / 2bE_{\text{отн}})^2]^{1/2}}. \quad (12.79)$$

С учетом соотношения между тригонометрическими функциями  $\sin(\chi/2)$  и  $\text{tg}(\chi/2)$

$$\sin(\chi/2) = \frac{\text{tg}(\chi/2)}{[1 + \text{tg}^2(\chi/2)]^{1/2}},$$

из уравнения (12.79) следует, что  $\text{tg}(\chi/2) = \alpha / 2bE_{\text{отн}}$  или

$$b^2 = \frac{\alpha^2}{4(E_{\text{отн}})^2} \text{ctg}^2(\chi/2). \quad (12.80)$$

Тогда дифференциальные сечения рассеяния, определяемые выражениями (12.15) и (12.16), с учетом полученного соотношения (12.80) определяются как

$$d\sigma(\chi) = \pi \left( \frac{\alpha}{2E_{\text{отн}}} \right)^2 \frac{\cos(\chi/2)}{\sin^3(\chi/2)} d\chi, \quad (12.81)$$

$$d\sigma(\Omega) = \left( \frac{\alpha}{4E_{\text{отн}}} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\chi/2)}. \quad (12.82)$$

Выражение (12.82) называется *формулой Резерфорда*, оно не зависит от знака константы  $\alpha$  и может быть использовано как для отталкивающего, так и для притягивающего потенциалов типа  $1/r$ .

Используя соотношение (12.50) для передаваемой в столкновениях энергии  $T$ , имеем  $\cos(\chi/2)d\chi = \frac{dT}{T_{\max} \sin(\chi/2)}$ . Тогда из выра-

жения (12.81) получаем

$$d\sigma(T, E) = \pi \left( \frac{\alpha}{2E_{\text{отн}}} \right)^2 \frac{dT}{T_{\max} \sin^4(\chi/2)}$$

или

$$d\sigma(T, E) = \frac{\pi\alpha^2}{4} \frac{T_{\max}}{(E_{\text{отн}})^2} \frac{dT}{T^2}. \quad (12.83)$$

Подставляя в формулу (12.83) выражения (12.54) и (12.64), определяющие соответственно значения  $T_{\max}$  и  $E_{\text{отн}}$ , дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma(T)$  можно записать в виде

$$d\sigma(T, E_1) = \frac{\pi\alpha^2}{E_1} \frac{M_1}{M_2} \frac{dT}{T}. \quad (12.84)$$

Из выражения (12.84) следует, что в столкновениях, описываемых потенциалом типа  $1/r$ , существенно преобладают малые величины передаваемой энергии (рассеяние вперед). Это обусловлено дальнедействующим характером силового поля, убывающего с увеличением расстояния, поэтому в среднем налетающая частица проходит лишь через области слабых сил взаимодействия и, следовательно, передает только небольшую энергию.

*Степенной потенциал*  $U(r) = \beta/r^2$ . Данный потенциал не соответствует какой-либо известной физической системе в отличие от потенциала  $U(r) = \alpha/r$ . Однако он является весьма полезным при оценочных расчетах в качестве приближения для реальных потенциалов и отталкивающим при  $\beta > 0$ .

Подставляя данный потенциал в выражение (12.65), угол рассеяния налетающей частицы в Ц-системе определяется как

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b/r^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\beta}{r^2 E_{\text{отн}}}}} dr. \quad (12.85)$$

Из условия (12.66) имеем, что  $r_{\min}^2 = b^2 + \beta/E_{\text{отн}}$ . Тогда после интегрирования выражения (12.85) получаем

$$\chi = \pi \left[ 1 - \frac{b}{(b^2 + \beta/E_{\text{отн}})^{1/2}} \right]. \quad (12.86)$$

Используя выражения (12.15), (12.16) и (12.86), дифференциальные сечения рассеяния представляются в виде

$$d\sigma(\chi) = \frac{\beta}{E_{\text{отн}}} \frac{2\pi^3(\pi - \chi)}{\chi^2(2\pi - \chi)^2} d\chi,$$

$$d\sigma(\Omega) = \frac{\beta}{E_{\text{отн}}} \frac{1}{\sin \chi} \frac{\pi^2(\pi - \chi)}{\chi^2(2\pi - \chi)^2} d\Omega. \quad (12.87)$$

В случае малых углов рассеяния ( $\chi \ll 1$ ) имеем  $-T/T_{\text{max}} = \sin^2(\chi/2) \approx (\chi/2)^2$ . С учетом последнего приближения дифференциальное сечение передачи энергии определяется выражением

$$d\sigma(T/T_{\text{max}}) = \frac{\pi^2 \beta}{8E_{\text{отн}}} \frac{1}{(T/T_{\text{max}})^{3/2}} d(T/T_{\text{max}}). \quad (12.88)$$

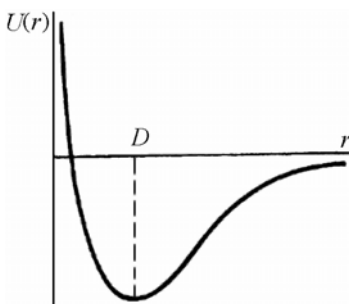
## 12.2. Виды потенциалов ионно-атомного взаимодействия

На практике часто необходимо исследовать (знать) взаимодействие быстрых ионов из падающего извне пучка или атомов отдачи с большой энергией, образующихся внутри мишени, с атомами твердого тела. Для описания такого рассеяния (без учета неупругих процессов – возбуждения электронов и ядер, ионизации и др.), как следует из уравнения (12.65), нужно знать аналитическое выражение для потенциала взаимодействия  $U(\mathbf{r})$ , определяющегося увеличением полной энергии системы из двух атомов в основном состоянии во время их медленного сближения из бесконечности до относительного расстояния  $r$ . Для сферически симметричных атомов (ионов)  $U(\mathbf{r})$  считают центральным, следовательно,  $U(\mathbf{r}) = U(r)$ .

К сожалению, для потенциала  $U(r)$  нет единой аналитической формулы, пригодной для любого значения  $r$ . Для выбора вида  $U(r)$  разработано несколько методов, каждый из которых применим внутри ограниченного интервала относительного расстояния между частицами. При этом какой метод (потенциал) лучше определяется величиной  $r_{\text{min}}$ , которая, в свою очередь, определяется относительной кинетической энергией ( $E_{\text{отн}}$ ) взаимодействующих частиц, зависящей (см. (12.64)) от кинетической энергии налетающей частицы.

Существует эмпирическое правило, согласно которому столкновения, приводящие к заметному рассеянию, определяются потенциалом на расстояниях порядка половины или меньше равновесного расстояния  $D$  между ближайшими атомами мишени, т.е. при  $r \leq 1\text{Å}$  (рис. 12.12). На таких расстояниях можно пренебречь всякого рода дальнедействующими межатомными силами, в частности, притяжения, определяющими силы связи, равновесные расстояния в твердом теле, упругие постоянные и другие.

Рис. 12.12. Зависимость эффективной потенциальной энергии межатомного взаимодействия от расстояния ( $D$  – равновесное межатомное расстояние)



Как правило, значительные величины энергии  $E_1$  для рассматриваемых столкновений приводят к глубокому взаимному проникновению электронных оболочек сталкивающихся частиц. Это означает, что описывающий рассеяние потенциал является потенциалом чистого отталкивания и определяется электронами внутренних оболочек. Следовательно, различиями рассеяния иона на атоме или атома на атоме можно пренебречь, если они соответствуют одному химическому элементу. Однако даже при таких упрощениях вычисление межатомного потенциала – сложная задача. Строгий подход применяется для простейших атомов и ограничивается статистическими моделями атома:

1) моделью Томаса–Ферми, согласно которой атом представляет собой положительное ядро, окруженное непрерывно распределенными электронами (совокупность атомных электронов рассматривается как электронный газ);

2) моделью Томаса–Ферми–Дирака, по которой положительное ядро окружено непрерывно распределенными электронами, с учетом обменных эффектов взаимодействия электронов.

Точность модели Томаса–Ферми увеличивается с ростом атомного номера элемента, т.е. числа обобществленных атомных электронов. Преимущество данной модели в том, что она дает универсальный потенциал взаимодействия  $U_0(r)$  между любыми двумя атомами, известный как *потенциал Томаса–Ферми*, и широко используемый для расчета атомного рассеяния. Данный потенциал учитывает экранирующее действие электронов двух атомов с зарядами  $z_1e$  и  $z_2e$  и представляется в виде

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi(r/a_\phi). \quad (12.89)$$

Как видно из выражения (12.89), этот потенциал представляет собой экранированный кулоновский потенциал с *функцией экранирования*  $\phi(r/a_\phi)$ , где  $a_\phi$  – характерная длина (радиус) экранирования, введенная Фирсовым. *Радиус экранирования* по Фирсову вычисляется как  $a_\phi = 0,8853a_n(z_1^{1/2} + z_2^{1/2})^{-2/3} = 0,47(z_1^{1/2} + z_2^{1/2})^{-2/3}$  [Å], где  $a_n = 0,529$  Å – Боровский радиус (радиус первой электронной орбиты для водорода); по Линдхарду, Шарффу, Шиотту  $a_\phi = 0,8853a_n(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$ . В случае, если налетающая частица представляет собой точечный заряд (например,  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $\alpha$ -частица), то  $U(r)$  приблизительно соответствует потенциалу Томаса–Ферми для отдельного атома и  $a_\phi = 0,47 z_2^{-1/3}$  [Å].

Функцию экранирования вводят или на основании теоретических моделей, или эмпирически. При этом функцию  $\phi(r/a_\phi)$ , необходимо выбирать таким образом, чтобы ее использование давало максимальное приближение к реальному взаимодействию по крайней мере для того диапазона расстояний  $r$ , который определяет интересующий нас эффект. Кроме того, желательно, чтобы функция имела удобную для математической обработки форму. Функция экранирования была табулирована.

Приближенные аналитические выражения для функции  $\phi(r/a_\phi)$  были предложены несколькими авторами для различных расстояний между взаимодействующими частицами. В случае, когда достигаемое расстояние сближения частиц мало ( $r \leq 16a_\phi$ ), можно использовать следующие функции:

- 1)  $\phi(x) = A \cdot x \cdot \exp(-kx^{1/4})$ , где  $x = r/a_\phi$  ( $0,3 \leq x \leq 16$ ),  $A = 317$ ,  $k = 6,62$ ;

- 2)  $\varphi(x) = [1 + (x/\alpha)^\beta]^\gamma$ , где  $\alpha = 5,2$ ,  $\beta = 0,8$ ,  $\gamma = 3,7$ ;  
 3)  $\varphi(x) = 1 - x/(x^2 + 3)^{1/2}$ .

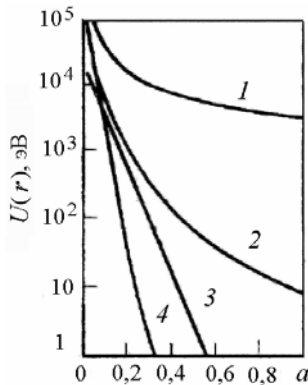
При более высоких значениях расстояния сближения ( $r \geq 1\text{Å}$ ) потенциал Томаса–Ферми убывает медленно с увеличением расстояния (рис. 12.13) главным образом вследствие пренебрежения обменного взаимодействия между электронами, поэтому для этого интервала расстояний лучше подходит приближенная функция экранирования, предложенная Мольером:

$$\varphi(x) = 0,35\exp(-0,3x) + 0,55\exp(-1,2x) + 0,1\exp(-6x).$$

В последнем случае потенциал Томаса–Ферми называют «*потенциалом Мольера*».

Рис. 12.13. Зависимости различных межатомных потенциалов взаимодействия от расстояния для меди:

- 1 – кулоновский потенциал,  
 2 – потенциал Томаса–Ферми,  
 3 – потенциал Борна–Майера,  
 4 – потенциал Бора  
 ( $a$  – период решетки)



Потенциал Томаса–Ферми наиболее подходит для описания взаимодействия между атомами с относительно большими атомными номерами в диапазонах интересующих расстояний. Для атомов с малыми  $z$  теория Томаса–Ферми неприменима для любого расстояния между частицами.

Если отвлечься от статистических теорий атома, обычный метод определения  $U(r)$  – использование эмпирических и полуэмпирических функций. При этом для очень малых  $r$ , когда кулоновское взаимодействие заряженных ядер изменяется благодаря экранированию атомными электронами, используют *потенциал Бора* с экспоненциальной функцией экранирования:

$$U(r) = z_1 z_2 e^2 r^{-1} \exp(-r/a_b), \quad (12.90)$$

где  $a_b = a_n(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$  – параметр экранирования.

Для потенциала Бора экспоненциальная функция экранирования рассматривается, как грубое приближение функции экранирования Томаса–Ферми. Она дает более быстрое убывание потенциала  $U(r)$  с увеличением расстояния. При этом для относительно больших расстояний, когда становится существенным влияние внешних электронных оболочек, потенциал Бора неудовлетворительно описывает взаимодействие, так как слишком быстро убывает с увеличением расстояния (см. рис. 12.13). Для таких расстояний использовали несколько видов пробных функций, применимых к атомам различных элементов, включая с малыми атомными номерами. В частности, для таких условий весьма распространен и популярен *потенциал Борна–Майера*, который описывает отталкивание ионов с замкнутыми оболочками:

$$U(r) = A \exp(-r/a_{\text{БМ}}), \quad (12.91)$$

где  $A$  и  $a_{\text{БМ}}$  – определяемые (подгоночные) параметры.

Другой простой потенциал – степенной потенциал типа

$$U(r) = C/r^n, \quad (12.92)$$

где  $C$  и  $n$  – варьируемые параметры, причем  $C > 0$ , а  $n$  может принимать любые значения.

И, наконец, используют интерполяционную формулу:

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{a'} \frac{\exp(-r/a_m)}{1 - \exp(-r/a')}, \quad (12.93)$$

где  $a_m$  и  $a'$  – подгоночные параметры.

Очевидно, что так как все представленные выше потенциалы дают различную зависимость на разных расстояниях (за исключением очень малых значений  $r$ ), не один из них (а также других возможных) не может подходить при описании рассеяния для всех межатомных расстояний.

Для описания взаимодействия «голых ядер» с зарядами  $z_1 e$  и  $z_2 e$  используется *потенциал Кулона*

$$U(r) = k \frac{z_1 z_2 e^2}{r}, \quad (12.94)$$

где  $k = 1/4\pi\epsilon_0$  – *постоянная Кулона* ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – *электрическая постоянная*).



Чисто кулоновский потенциал можно использовать только в случае больших энергий ионов, когда ядра сталкивающихся частиц сближаются на расстояния меньше радиуса экранирования. При облучении ионами со средними энергиями, которые обычно используются в практических целях, такое условие не выполняется, поэтому при расчете потенциала взаимодействия должно быть учтено экранирующее действие электронов.

### 12.3. Приближенные методы описания рассеяния

Строгое аналитическое описание процессов рассеяния возможно лишь в некоторых частных случаях, примеры которых были рассмотрены выше в п. 12.1.6, и которые, однако, оказываются наименее реальными. Поэтому при рассмотрении реальных случаев, вообще говоря, приходится ограничиваться численными решениями или приближенными аналитическими методами.

Существуют два подхода для приближенного описания классического рассеяния. Первый – использование точного аналитического выражения (12.65) для угла рассеяния  $\chi$  и подгоночного (приближенного) потенциала взаимодействия  $U_{\text{пр}}(r)$ . Во втором, наоборот, для точного (истинного) потенциала  $U_0(r)$  используют приближенный закон рассеяния в двух предельных случаях:

- *скользящие соударения*, когда угол отклонения достаточно мал ( $\chi \ll 1$ ). Это так называемое рассеяние вперед, которое реализуется при взаимодействии частиц с большим прицельным параметром  $b$  и высокой относительной кинетической энергией  $E_{\text{отн}}$ ;

- *центральные (лобовые)* или почти центральные *соударения*, когда угол отклонения большой  $\chi \leq \pi$  – рассеяние назад. Подобные столкновения происходят при условии, когда мал прицельный параметр ( $b \rightarrow 0$ ) или мала относительная кинетическая энергия.

Рассмотрим кратко данные приближенные методы классической теории рассеяния (столкновений), которых практически достаточно для большинства оценочных расчетов.

### 12.3.1. Приближенные потенциалы и условия их выбора

При заданном (выбранном) потенциале взаимодействия  $U(r)$  между налетающей частицей и мишенью, который будем считать отталкивающим и монотонно убывающим с расстоянием, задача об описании рассеяния сводится к определению угла рассеяния  $\chi$  при определенном значении относительной энергии  $E_{\text{отн}}$  и прицельном расстоянии  $b$ , при этом  $\chi = f(E_{\text{отн}}, b)$ .

Интеграл в выражении (12.65) вычисляется в элементарных функциях только для нескольких частных видов потенциалов отталкивания:

- 1) для потенциала жесткой сердцевины (см. (12.67), где  $R = R_1 + R_2$  – радиус жесткой сердцевины);
- 2) для степенных потенциалов типа  $U(r) = a_n r^{-n}$ , где  $a_n = \text{const} > 0$ ;  $n = 1$  или  $2$  (еще при некоторых целых и полуцелых значениях  $n$  получаются эллиптические функции);
- 3) при линейной комбинации степенных потенциалов вида  $U(r) = b_1 r^{-1} + b_2 r^{-2}$ , где  $b_1$  и  $b_2$  – произвольные постоянные;
- 4) когда степенные потенциалы или их линейные комбинации обрезаются, т.е. полагают, что значение  $U(r) = 0$  при  $r > r_c$ . Величина  $r_c$  – называется *радиусом обрезания*, а получаемый потенциал – *обрезанным потенциалом*. При этом для данных потенциалов в функциях типа  $U(r) = a_n r^{-n}$  можно добавить слагаемые с  $n = 0$ ,  $n = 1$  и  $n = 2$ . Следовательно, обрезанные потенциалы имеют вид

$$U(r) = \begin{cases} b_0 + b_1 r^{-1} + b_2 r^{-2}, & r < r_c. \\ 0, & r > r_c. \end{cases} \quad (12.95)$$

Для потенциала (12.95) интеграл в выражении (12.65) остается элементарным.

На практике реальный потенциал взаимодействия  $U_0(r)$  не имеет такой простой формы как выражения в п. 1–4, и, следовательно, угол рассеяния  $\chi$  нельзя выразить через простые функции. Одним из способов преодоления этого ограничения является замена ис-

тинного (реального) потенциала  $U_0(r)$  приближенным потенциалом взаимодействия  $U_{\text{пр}}(r)$ , представляемым в виде одной из функций в п. 1–4. При этом основой такого подхода является подгонка  $U_{\text{пр}}(r)$  подходящего вида к истинному  $U_0(r)$  на некотором расстоянии  $r_0$  между взаимодействующими частицами, дающем наибольший вклад в рассеяние, например, при  $r_{\text{min}}$  (т.е. в точке максимального сближения частиц). При такой подгонке определяются значения констант в выражении  $U_{\text{пр}}(r)$ .

Для более близкой подгонки приближенного потенциала к реальному необходимо выполнение трех условий:

1)  $U_{\text{пр}}(r_0) = U_0(r_0)$  – равенство потенциалов;

2)  $\frac{dU_{\text{пр}}(r_0)}{dr} = \frac{dU_0(r_0)}{dr}$  – согласование наклона кривых в данной точке  $r_0$ ;

3)  $\frac{d^2U_{\text{пр}}(r_0)}{dr^2} = \frac{d^2U_0(r_0)}{dr^2}$  – согласование степени кривизны.

При этом главным условием является согласование наклона кривых, т.е. условие 2, которое определяет равенство сил, действующих на расстоянии  $r_0$ , и, следовательно, определяет характер и степень рассеяния.

Таким образом, выбор подходящего приближенного потенциала взаимодействия зависит от достигаемого расстояния сближения между частицами, т.е. при заданном прицельном параметре от их относительной кинетической энергии.

### **12.3.2. Приближенные выражения для описания рассеяния**

Для описания рассеяния в предельных случаях (скользящие и центральные столкновения) используют приближенный закон рассеяния и истинный потенциал взаимодействия  $U_0(r)$ .

**Скользящие соударения.** Рассмотрим случай скользких соударений, когда рассматриваются столкновения, происходящие при больших прицельных расстояниях, для которых поле  $U(r)$  является слабым, а угол отклонения  $\theta_1$  мал (рис. 12.14).

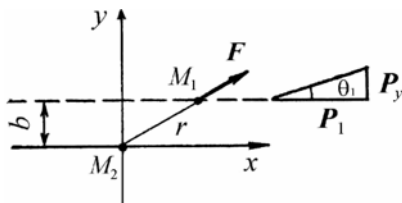


Рис. 12.14. Схема рассеяния для случая скользких соударений в Л-системе

Используем Л-систему отсчета. Пусть ось  $x$  совпадает с начальным импульсом  $\mathbf{P}_1$  налетающей частицы, а ось  $y$  находится в плоскости рассеяния ( $xy$ ) и перпендикулярна направлению импульса  $\mathbf{P}_1$ .

Для малых углов рассеяния  $\theta_1$  в первом приближении можно считать, что частица мишени – неподвижна, когда мимо нее пролетает быстрая налетающая частица. При этом скорость  $v_1$  налетающей частицы не изменяется, а ее траекторию движения приближенно можно считать прямой линией. Тогда из соображений симметрии следует, что компонента силы  $\mathbf{F}$ , действующей на налетающую частицу, параллельная направлению ее движения ( $F_x$ ), при усреднении по времени обращается в нуль.

С другой стороны, компонента силы  $\mathbf{F}_y$ , действующая на налетающую частицу вдоль оси  $y$ , всегда имеет одно и тоже направление, перпендикулярное направлению ее движения. Учитывая, что

$\mathbf{F} = -\text{grad}U$ , имеем:  $F_y = -\frac{\partial U(r)}{\partial y} = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y}$ . Тогда с учетом того, что  $r^2 = x^2 + y^2 \approx x^2 + b^2$ , получаем

$$F_y \cong -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{b}{r}. \quad (12.96)$$

Возникающая компонента силы  $\mathbf{F}_y$  создает импульс  $\mathbf{P}'_{1y}$ , сообщаемый налетающей частице перпендикулярно к направлению ее движения и вызывающий ее отклонение. Величина импульса  $\mathbf{P}'_{1y}$  определяется как

$$P'_{1y} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_y(t) dt = 2 \int_0^{+\infty} F_y(t) dt = \frac{2}{v_1} \int_0^{+\infty} F_y(x) dx. \quad (12.97)$$

В результате рассеяния имеем очевидное равенство:  $\sin\theta_1 = P'_{1y}/P'_1$ , из которого вследствие малости углов рассеяния  $\theta_1 \approx P'_{1y}/P'_1$ . Следовательно  $\theta_1 = \frac{2}{v_1 P'_1} \int_0^{\infty} F_y(x) dx$  или с учетом выражения (12.96)

$$\theta_1 \cong \frac{2}{v_1 P'_1} \int_b^{+\infty} \left( -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{b}{r} \right) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - b^2}}.$$

Таким образом,

$$\theta_1 \cong \frac{1}{E_1} \int_b^{+\infty} \left( -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) \frac{b dr}{\sqrt{r^2 - b^2}}. \quad (12.98)$$

Полученное приближенное выражение (12.98) для угла рассеяния движущейся частицы в Л-системе применимо для любого заданного разумного потенциала  $U_0(r)$ , пока угол рассеяния  $\theta_1$  мал, т.е. при больших величинах энергии  $E_1$  или прицельного параметра  $b$ . Это так называемое *импульсное приближение*, потому что угол отклонения вычисляется с помощью импульса вида (12.97).

Передаваемая при скользящих соударениях энергия  $T$  может быть оценена, как  $T = (P'_{1y})^2 / 2M_2$ , и с учетом, что  $P'_{1y} \approx P'_1 \theta_1$ , и формулы (12.98) равна

$$T \cong \frac{M_1}{M_2} \frac{1}{E_1} \left[ \int_b^{+\infty} \left( -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) \frac{b dr}{\sqrt{r^2 - b^2}} \right]^2. \quad (12.99)$$

Из выражений (12.98) и (12.99) следует, что в импульсном приближении угол рассеяния и передаваемая энергия обратнопропорциональны кинетической энергии налетающей частицы.

**Центральные соударения.** При рассмотрении соударений, близких к *центральному (лобовым)*, когда угол рассеяния  $\chi \leq \pi$ , используется так называемое приближение твердых шаров. Полагая, что  $b \rightarrow 0$ , из уравнения (12.66) для определения  $r_{\min}$  имеем

$$U(r_{\min}) = E_{\text{отн}} = \frac{M_2 E_1}{M_1 + M_2}.$$

При этом, если считать, что истинное значение  $r_{\min}$  слабо зависит от величины прицельного параметра, то приближенно сталкивающиеся частицы можно заменить твердыми сферами с радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , а их сумма  $R_1 + R_2 = r_{\min}$ .

Тогда по аналогии с рассеянием точечной массы непроницаемой сферой с радиусом  $R$ , из геометрических соображений (рис. 12.15) имеем  $b = (R_1 + R_2) \cos(\chi/2)$  или  $b = r_{\min} \cos(\chi/2)$ . Тогда, используя ранее полученные выражения (12.70) и (12.74), можно записать

$$\begin{aligned} d\sigma(\chi) &= \frac{\pi r_{\min}^2}{2} \sin \chi d\chi, \\ d\sigma(T) &= \frac{\pi r_{\min}^2}{T_{\max}} dT. \end{aligned} \quad (12.100)$$

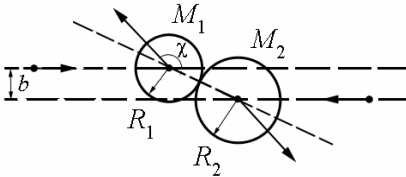


Рис. 12.15. Схема соударений, близких к лобовым, в приближении твердых шаров ( $b$  – прицельный параметр,  $\chi$  – угол рассеяния,  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы твердых шаров)

При условии, что  $b \rightarrow 0$ , в общем аналитическом выражении (12.65), определяющем угол отклонения налетающей частицы в Ц-системе, можно пренебречь членом  $b^2/r^2$  и, заменяя  $r_{\min}(b) = r_{\min}(b=0) = r_{\min}(0)$ , где  $r_{\min}(0)$  – расстояние минимального сближения частиц при центральном столкновении, получаем

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_{\min}(0)}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{U(r)}{E_{\text{отн}}}}}. \quad (12.101)$$

С другой стороны, уравнение (12.68) для рассеяния жесткой сердцевинной при  $b \rightarrow 0$  имеет вид

$$\chi = \pi - 2 \arcsin b/R \approx \pi - 2b/R. \quad (12.102)$$

Сравнение выражений (12.101) и (12.102) показывает, что в первом приближении квазицентрального столкновения можно описать как столкновение с жесткой сердцевиной, причем эффективный радиус жесткой сердцевины  $R_{\text{эф}}$  равен

$$\frac{1}{R_{\text{эф}}} = \int_{r_{\min}(0)}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{U(r)}{E_{\text{отн}}}}} . \quad (12.103)$$

При этом, как показывают численные оценки, для потенциалов отталкивания  $R_{\text{эф}}$  всегда меньше, чем  $r_{\min}(0)$ .

## 12.4. Основы рассеяния релятивистских частиц

Одно из ограничений классического описания рассеяния проявляется при существенном увеличении скорости налетающей частицы, которая начинает составлять заметную долю от скорости света. В таком случае необходимо применять релятивистское описание рассеяния. Как отмечалось в п. 12.1.2, в качестве количественного критерия необходимости рассмотрения релятивистского описания рассеяния можно использовать, например, условие  $E_1 > 0,01 M_1 c^2$ , где  $M_1 c^2$  – энергия покоя налетающей частицы.

Для релятивистской частицы с массой покоя  $M_1$  и скоростью  $v_1$  релятивистская масса  $m_1$  и кинетическая энергия  $E_1$  определяются выражениями (12.2) и (12.3) соответственно, а импульс  $\mathbf{P}_1$  и релятивистская (полная) энергия  $\varepsilon_1$  – выражениями (12.24) и (12.25) соответственно.

Введем величину  $\beta_1 = 1 - v_1^2 / c^2$ . Тогда по определению импульса и полной энергии релятивистской частицы имеем соотношения  $P_1 = M_1 v_1 / \beta_1^{1/2}$  и  $\varepsilon_1 = M_1 c^2 / \beta_1^{1/2}$ , из которых следует, что

$$\mathbf{P}_1 = \frac{\varepsilon_1}{c^2} \mathbf{v}_1 . \quad (12.104)$$

Используя выражение (12.104), можно получить полезное соотношение между величиной релятивистской энергии и импульса частицы

$$\frac{\varepsilon_1^2}{c^2} = P_1^2 + M_1^2 c^2. \quad (12.105)$$

При описании релятивистского рассеяния энергию  $\varepsilon_1$  и импульс  $P_1$  можно рассматривать как компоненты *четырёхмерного вектора* (4-вектора) энергии–импульса типа  $(a_1, a_2, a_3, a_4) = (P_x, P_y, P_z, \frac{i\varepsilon_1}{c})$ , где  $P_{a_i} = P_x, P_y, P_z$  – декартовы координаты компонент импульса  $P_1$ ,  $i = (-1)^{1/2}$  – мнимое число.

При переходе от лабораторной (или любой инерциальной) системы отсчета к другой инерциальной системе, движущейся со скоростью  $V$  параллельно оси  $x$  Л-системы, используют *преобразования Лоренца* компонент произвольного 4-вектора, в соответствии с которыми имеем,

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a_{10} - i(V/c)a_{40}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \\ a_4 &= \frac{a_{40} + i(V/c)a_{10}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \\ a_2 &= a_{20}; a_3 = a_{30}, \end{aligned} \quad (12.106)$$

где индекс «0» относится к преобразованной системе.

Следовательно, с учетом выражений (12.106) для вектора энергии–импульса получаем

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{P_{x0} + (V/c^2)\varepsilon_{10}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \quad P_y = P_{y0}; \quad P_z = P_{z0}; \\ \varepsilon_1 &= \frac{\varepsilon_{10} + VP_{x0}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (12.107)$$

Обратное преобразование получается при решении четырех уравнений (12.107) относительно  $P_{x0}, P_{y0}, P_{z0}, \varepsilon_{10}$ :

$$\begin{aligned} P_{x0} &= \frac{P_x - (V/c^2)\varepsilon_1}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \quad P_{y0} = P_y; \quad P_{z0} = P_z; \\ \varepsilon_{10} &= \frac{\varepsilon_1 - VP_x}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (12.108)$$



Рассмотрим взаимодействие налетающей частицы с импульсом  $\mathbf{P}_1$  и полной энергией  $\varepsilon_1$  с первоначально покоившейся, т.е.  $\mathbf{P}_2 = 0$ ,  $\varepsilon_2 = M_2 c^2$ , частицей мишени. Тогда в Л-системе из законов сохранения импульсов и энергии следует

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 &= \mathbf{P}'_1 + \mathbf{P}'_2, \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2,\end{aligned}$$

где  $\varepsilon_2 = M_2 c^2$  – энергия покоя частицы мишени.

**Рассеяние релятивистских частиц в Ц-системе.** Измеренная в лабораторной системе скорость  $V$  движения системы центра инерции (масс) определяется начальными величинами  $\mathbf{P}_1$ ,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Действительно, применяя соотношение (12.104) к обеим частицам как к связанной и замкнутой системе с суммарными импульсом  $\mathbf{P}_1$  и энергией  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ , получим

$$\mathbf{P}_1 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \mathbf{V} / c^2. \quad (12.109)$$

Законы сохранения импульсов и энергии в Ц-системе записываются в виде

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_{10} + \mathbf{P}_{20} &= \mathbf{P}'_{10} + \mathbf{P}'_{20}; \\ \varepsilon_{10} + \varepsilon_{20} &= \varepsilon'_{10} + \varepsilon'_{20}.\end{aligned} \quad (12.110)$$

При этом импульсы и энергии частиц в системе центра инерции можно найти на основе преобразований (12.108). В частности, введя обозначение  $\beta = 1 - V^2 / c^2$  и используя выражение (12.109) (с учетом условий  $\mathbf{P}_2 = 0$  и  $\varepsilon_2 = M_2 c^2$ ), получаем

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_{10} &= \frac{\mathbf{P}_1 - V \varepsilon_1 / c^2}{\beta^{1/2}} = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \mathbf{V} / c^2 - V \varepsilon_1 / c^2}{\beta^{1/2}} = \\ &= \frac{\varepsilon_2 \mathbf{V}}{c^2 \beta^{1/2}} = \frac{M_2 \mathbf{V}}{\beta^{1/2}}; \\ \mathbf{P}_{20} &= \frac{\mathbf{P}_2 - (V / c^2) \varepsilon_2}{\beta^{1/2}} = -\frac{M_2 \mathbf{V}}{\beta^{1/2}}.\end{aligned} \quad (12.111)$$

Тогда из закона сохранения импульсов и выражений (12.111) по аналогии с классическим рассеянием получаем, что в Ц-системе импульсы частиц до и после рассеяния (столкновения) равны по

величине и противоположны по направлению, т.е.  $\mathbf{P}_{10} = -\mathbf{P}_{20}$  и  $\mathbf{P}'_{10} = -\mathbf{P}'_{20}$ , а с учетом соотношения (12.105) можно записать:

$$P_{10}^2 = \frac{\varepsilon_{10}^2}{c^2} - M_1^2 c^2 = \frac{\varepsilon_{20}^2}{c^2} - M_2^2 c^2 = P_{20}^2;$$

$$(P'_{10})^2 = \frac{(\varepsilon'_{10})^2}{c^2} - M_1^2 c^2 = \frac{(\varepsilon'_{20})^2}{c^2} - M_2^2 c^2 = (P'_{20})^2.$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{20})(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{20}) = (\varepsilon'_{10} - \varepsilon'_{20})(\varepsilon'_{10} + \varepsilon'_{20}),$$

а с учетом закона сохранения энергии (см. (12.110) получаем уравнение

$$\varepsilon_{10} - \varepsilon_{20} = \varepsilon'_{10} - \varepsilon'_{20}. \quad (12.112)$$

Следовательно, из соотношения (12.112) и закона сохранения энергии получаем, что  $\varepsilon_{10} = \varepsilon'_{10}$  и  $\varepsilon_{20} = \varepsilon'_{20}$ .

Таким образом, при релятивистском описании рассеяния в Ц-системе, как и в классическом случае, импульсы взаимодействующих частиц до и после столкновения равны по величине и противоположны по направлению, т.е. налетающая частица поворачивается на угол  $\chi$ , причем каждая частица сохраняет свою полную энергию.

Из выражения (12.111) до столкновения частиц  $\mathbf{P}_{20} = -\frac{M_2 \mathbf{V}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}$ , а по определению (см. (12.24)) для реляти-

вистской частицы  $\mathbf{P}_{20} = \frac{M_2 \mathbf{v}_{20}}{(1 - v_{20}^2/c^2)^{1/2}}$ . С другой стороны, согласно обратным преобразованиям Лоренца (см. (12.108))

$$\varepsilon_{20} = \frac{\varepsilon_2 - V P_{2x}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} = \frac{M_2 c^2}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}, \text{ а по определению (см. (12.25))}$$

$$\varepsilon_{20} = \frac{M_2 c^2}{(1 - v_{20}^2/c^2)^{1/2}}.$$

Из сравнения приведенных выше выражений для импульса и энергии частицы мишени следует, что  $\mathbf{v}_{20} = -\mathbf{V}$ , т.е. начальная ско-

рость мишени в Ц-системе равна по величине и противоположна по направлению скорости центра инерции, измеренной в лабораторной системе.

После рассеяния имеем, что  $\varepsilon'_{20} = \varepsilon_{20} = M_2 c^2 (1 - V^2/c^2)^{-1/2}$ , а с учетом равенства импульсов ( $\mathbf{P}'_{10} = -\mathbf{P}'_{20} = M_2 \mathbf{V} / (1 - V^2/c^2)^{1/2}$ ) и сохранения их величин, а также условия, что для центрально-симметричного потенциала движение частицы происходит в одной плоскости, составляющие импульсов равны

$$\begin{aligned}(P'_{10})_x &= -\frac{M_2 V}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} \cos \chi = (-P'_{20})_x; \\ (P'_{10})_y &= \frac{M_2 V}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} \sin \chi = (-P'_{20})_y,\end{aligned}\quad (12.113)$$

где  $\chi$  – угол рассеяния в Ц-системе.

Что касается энергии налетающей частицы, то в соответствии с выражением (12.105) и сохранением энергий  $\varepsilon_{i0}$

$$\varepsilon_{i0} = \varepsilon'_{i0} = [c^2 ((P'_{i0})^2 + M_i^2 c^2)]^{1/2} = \left( \frac{M_i^2 c^2 V^2}{1 - V^2/c^2} + M_i^2 c^4 \right)^{1/2}. \quad (12.114)$$

Таким образом, на основе рассмотрения законов сохранения импульсов и энергии были определены основные конечные величины взаимодействующих частиц в Ц-системе:  $\mathbf{P}'_{10}$ ,  $\mathbf{P}'_{20}$ ,  $\varepsilon'_{10}$  и  $\varepsilon'_{20}$ .

**Рассеяние релятивистских частиц в Л-системе.** Для определения характеристик частиц в Л-системе необходимо воспользоваться преобразованиями Лоренца (12.105) для компонент четырехмерного вектора энергии–импульса, из которых, в частности, с учетом полученных выше выражений для  $\varepsilon'_{20}$  и  $\mathbf{P}'_{20}$  передаваемая частице мишени энергия  $\varepsilon'_2$  равна

$$\begin{aligned}\varepsilon'_2 &= \frac{\varepsilon'_{20} + V(P'_{20})_x}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} = \frac{M_2 c^2}{\beta} - \frac{V^2 M_2 \cos \chi}{\beta} = \\ &= \frac{M_2 c^2}{\beta} \left( 1 - \frac{V^2}{c^2} \cos \chi \right).\end{aligned}\quad (12.115)$$

Далее уравнение (12.115) можно преобразовать (прибавив и отняв величину  $\pm M_2 c^2$  к правой части) к виду

$$\varepsilon'_2 = M_2 c^2 + \frac{M_2 c^2}{\beta} \left(1 - \frac{V^2}{c^2} \cos \chi - \beta\right) = M_2 c^2 + \frac{M_2 V^2}{\beta} (1 - \cos \chi)$$

или

$$\varepsilon'_2 = \frac{2M_2 V^2}{\beta} \sin^2(\chi/2) + M_2 c^2. \quad (12.116)$$

Учитывая, что  $\varepsilon'_2 = E'_2 + M_2 c^2$ , где  $E'_2$  – кинетическая энергия, переданная покоящейся частице, из выражения (12.116) следует, что  $E'_2 = \frac{2M_2 V^2}{\beta} \sin^2(\chi/2)$ .

Таким образом, по аналогии с классическим рассеянием в релятивистском случае передаваемая частице-мишени кинетическая энергия  $E'_2 = T = T_{\max} \sin^2(\chi/2)$  и при  $\chi = \pi$  частице передается максимальная энергия, равная

$$T = T_{\max}^p = \frac{2M_2 V^2}{\beta} = \frac{2M_2 c^2}{\beta} \frac{V^2}{c^2}. \quad (12.117)$$

После возведения в квадрат соотношения (12.109) получаем

$$\frac{V^2}{c^2} = \frac{P_1^2 c^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2},$$

а с учетом выражения (12.105) имеем

$$\frac{V^2}{c^2} = \frac{\varepsilon_1^2 - M_1^2 c^4}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2} = \frac{\varepsilon_1^2 - M_1^2 c^4}{(\varepsilon_1 + M_2 c^2)^2}. \quad (12.118)$$

Следовательно, максимальная передаваемая энергия, определяемая формулой (12.117), равна

$$T_{\max}^p = \frac{2M_2 c^2}{\beta} \frac{\varepsilon_1^2 - M_1^2 c^4}{(\varepsilon_1 + M_2 c^2)^2}. \quad (12.119)$$

Подставляя в выражение (12.119) значение  $\beta = 1 - V^2 / c^2$  и, учитывая соотношение (12.118), получим

$$T_{\max}^p = \frac{2M_2(\varepsilon_1^2 - M_1^2 c^4)}{2M_2 \varepsilon_1 + c^2(M_2^2 + M_1^2)}. \quad (12.120)$$

Далее, подставляя полную энергию  $\varepsilon_1$  налетающей частицы ( $\varepsilon_1 = E_1 + M_1 c^2$ ), после преобразования имеем

$$T_{\max}^p = \frac{2M_2 E_1 (E_1 + 2M_1 c^2)}{c^2 (M_1 + M_2) + 2M_2 E_1},$$

или

$$T_{\max}^p = \Lambda E_1 \frac{1 + E_1 / 2M_1 c^2}{1 + \Lambda E_1 / 2M_1 c^2}, \quad (12.121)$$

где, как и для классического описания рассеяния,  $\Lambda = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$ .

По аналогии с классическим рассеянием можно ввести коэффициент эффективности передачи энергии для релятивистского взаимодействия

$$\Lambda^p = \Lambda \frac{1 + E_1 / 2M_1 c^2}{1 + \Lambda E_1 / 2M_1 c^2}, \quad (12.122)$$

который зависит от величины кинетической энергии  $E_1 = \varepsilon_1 - M_1 c^2$  налетающей частицы.

Как видно из выражения (12.122), в случае нерелятивистского описания рассеяния ( $V_1 \ll c$ ) полученное выражение переходит в классическое (см. (12.50)), а в ультрарелятивистском случае ( $E_1 \gg 2M_1 c^2$ ) коэффициент передачи энергии  $\Lambda^p$  равен единице независимо от соотношения масс.

Таким образом, из полученных выражений (12.121) и (12.122) следует важный результат, что даже при соотношении масс взаимодействующих частиц  $M_1 \ll M_2$  (как, например, при рассеянии электронов на атоме) максимальная передаваемая частице-мишени кинетическая энергия  $T_{\max}^p$  в ультрарелятивистском случае может достигать величины порядка  $E_1$ , тогда как в нерелятивистском (классическом) случае при  $M_1 \ll M_2$  передаваемая энергия со-

ставляет лишь очень малую часть от исходной кинетической энергии (см. выражение (12.54)), так как в этом случае  $\Lambda \ll 1$ .

Для релятивистского рассеяния, как и для классического случая, можно построить векторную диаграмму, дающую соотношение между импульсами  $\mathbf{P}'_1$  и  $\mathbf{P}'_2$  в лабораторной системе измерения для любого угла рассеяния  $\chi$  в системе центра инерции.

По закону сохранения импульсов в Л-системе ( $\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}'_1 + \mathbf{P}'_2$ ) рассматриваемые три вектора образуют треугольник с заданным основанием ( $\mathbf{P}_1$ ) и конечной точкой вектора  $\mathbf{P}'_1$ , положение которой зависит от угла  $\chi$  (рис. 12.16).

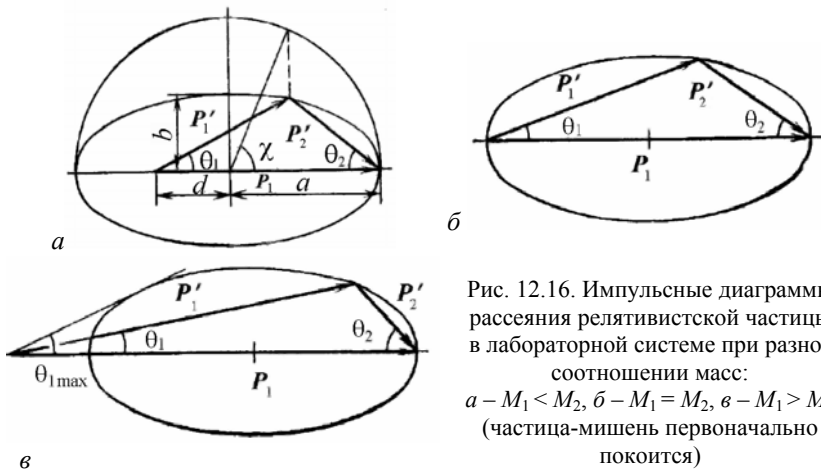


Рис. 12.16. Импульсные диаграммы рассеяния релятивистской частицы в лабораторной системе при разном соотношении масс:

$a - M_1 < M_2$ ,  $б - M_1 = M_2$ ,  $в - M_1 > M_2$   
(частица-мишень первоначально покоится)

Исходя из выражений (12.113) для определения  $(P'_{10})_x$  и  $(P'_{10})_y$  с учетом преобразований Лоренца (см. (12.107)) можно получить  $(P'_1)_x$  и  $(P'_1)_y$  и показать, что геометрическим местом этих точек будет эллипс с большой полуосью  $a$  (вдоль оси  $x$ ) и малой полуосью  $b$  (вдоль оси  $y$ ), определяемыми формулами

$$a = M_2 V / (1 - V^2 / c^2) \quad \text{и} \quad b = M_2 V / (1 - V^2 / c^2)^{1/2}.$$

В зависимости от соотношения масс  $M_1$  и  $M_2$  начало вектора  $\mathbf{P}_1$  ( $\mathbf{P}'_1$ ) расположено внутри эллипса (рис. 12.16, а) при  $M_1 < M_2$ , на

границе (рис. 12.16, б) при  $M_1 = M_2$  и вне эллипса (рис. 12.16, в) при  $M_1 > M_2$ . Построение угла  $\chi$  одинаково для любого отношения  $M_1/M_2$ , поэтому приводится лишь для случая  $M_1 < M_2$  (см. рис. 12.16, а). В нерелятивистском случае эллипс вырождается в окружность ( $a = b$ ).

## 12.5. Основы квантового описания рассеяния

Условия и критерий классического (неквантового) описания рассеяния в терминах налетающей частицы с заданным прицельным расстоянием  $b$  и импульсом  $\mathbf{P}_1$ , движущейся по определенной траектории, определены ранее (см. выражение (12.28)). Полученный критерий (12.28) накладывает ограничения на углы рассеяния  $\chi$ , к которым применимо классическое описание рассеяния. Для малых углов  $\chi$ , что соответствует большим прицельным параметрам, классическое описание несправедливо (непригодно). Это обуславливает необходимость квантового описания рассеяния в случае, если для асимптотически убывающих потенциалов классическое прицельное расстояние становится большим и, следовательно, классическое полное сечение рассеяния расходится. Так как передаваемая в столкновениях энергия  $E_2' = T = T_{\max} \sin^2(\chi/2)$ , то из критерия (12.28) можно получить интервал передаваемых энергий, для которого справедливо классическое описание.

Ввиду принципа неопределенностей в квантовой механике не существует понятия траектории частиц. При этом основной задачей описания квантового рассеяния остается вычисление дифференциального сечения рассеяния  $d\sigma$ , введенного и использованного в классической механике (см. п. 12.1.1), и непосредственного обобщаемого на квантовую механику. Дифференциальное сечение можно представить в виде

$$d\sigma(\Omega) = \frac{\varphi_p(r)}{\varphi_0} dS,$$

где  $\varphi_p(r)$  – радиальная плотность потока частиц, рассеянных через единицу поверхности в единицу времени на очень большом рас-

стоянии  $r$  от центра рассеяния,  $\varphi_0 = nv$  – однородная плотность потока падающих частиц ( $n$  – пространственная плотность,  $v$  – скорость частиц),  $dS$  – элемент поверхности, определяемый элементом телесного угла  $d\Omega$ . Учитывая, что  $dS = r^2 d\Omega$ , дифференциальное сечение определяется выражением

$$d\sigma(\Omega) = \frac{\varphi_p(r)}{\varphi_0} r^2 d\Omega. \quad (12.123)$$

Следовательно, вычисление  $d\sigma$  сводится к определению величины  $\varphi_p(r)$ .

Свободная частица, движущаяся в положительном направлении оси  $x$ , описывается плоской волной (*волновой функцией*), которая при нормировке, когда плотность потока в волне равна скорости частиц  $v$ , записывается в виде –  $\psi_0 = \exp(ikx)$ , где  $k = 1/\lambda$  – *волновое число*. В общем случае  $\psi_0(\mathbf{r}) \sim \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r})$ , где  $\mathbf{k}_0 = \mathbf{P}/\hbar$  – *начальный волновой вектор* (вектор падающей волны), определяемый импульсом налетающей частицы ( $\hbar = h/2\pi$ ).

Рассеянные частицы вдали от центра рассеяния описываются расходящейся сферической волной вида  $\psi_p \approx f(\theta)r^{-1}e^{ikr}$ , где  $f(\theta)$  – некоторая функция угла рассеяния  $\theta$  (угол между осью  $x$  и направлением рассеянной частицы). Функцию  $f(\theta)$  называют *амплитудой рассеяния*.

В квантовой механике налетающая частица с кинетической энергией  $E_{\text{отн}} = P^2/2\mu$ , рассеиваемая полем  $U(\mathbf{r})$  закрепленного центра рассеяния, описывается волновой функцией  $\psi(\mathbf{r})$ , являющейся решением независимого от времени *уравнения Шредингера*, которое для частицы, движущейся в центрально-симметричном поле  $U(r)$ , имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi + [E_{\text{отн}} - U(r)]\psi = 0. \quad (12.124)$$

Поведение волновой функции на бесконечности, где  $U(\mathbf{r})$  обращается в нуль, должно описываться стационарным асимптотическим решением вида



$$\psi(\mathbf{r}) \approx A \left[ \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) + \frac{f(\theta)}{r} \exp(ikr) \right], \quad (12.125)$$

где  $A$  – постоянная; первый член представляет собой бесконечную плоскую волну, описывающую свободную налетающую частицу; второй член – рассеянную волну, возникшую в центре рассеяния и описывающую рассеянную частицу на очень больших расстояниях от центра рассеяния.

Знание волновой функции позволяет вычислить вероятности различных результатов и вообще всякого измерения.

Вероятность рассеянной частице пройти в единицу времени через элемент поверхности  $dS$ , определяемой телесным углом  $d\Omega$ , получается исходя из определения вектора квантовой плотности потока

$$\Phi(\mathbf{r}) = (\hbar / 2mi) \{ \psi^* \text{grad} \psi - \psi \text{grad} \psi^* \}.$$

Для второго слагаемого функции  $\psi(\mathbf{r})$  данная вероятность  $w$  равна

$$w = v r^{-2} |f(\theta)|^2 \cdot |A|^2 dS \quad \text{или} \quad w = v |f(\theta)|^2 \cdot |A|^2 d\Omega$$

и представляет собой плотность рассеянного потока.

Плотность падающего потока (из первого слагаемого функции  $\psi(\mathbf{r})$ ) представляется в виде  $\Phi_0 = v |A|^2$ . При получении этих выражений пренебрегают возможной интерференцией между падающей и рассеянной волнами.

Следовательно, дифференциальное сечение рассеяния внутри элемента телесного угла  $d\Omega$  равно  $d\sigma(\Omega) = |f(\theta)|^2 d\Omega$  или с учетом того, что  $d\Omega = 2\pi \sin \theta \cdot d\theta$ , для сечения рассеяния в интервале углов от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$  получаем выражение

$$d\sigma(\theta) = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta \cdot d\theta. \quad (12.126)$$

Таким образом, задача определения дифференциального сечения рассеяния сводится к вычислению амплитуды рассеяния  $f(\theta)$  для асимптотического решения уравнения Шредингера, определяющего волновую функцию  $\psi(\mathbf{r})$ .

К сожалению, нет общего метода решения уравнения Шредингера, позволяющего определить функцию  $\psi(\mathbf{r})$ . Однако, если потенциал  $U(r)$  является лишь функцией абсолютной величины рас-

стояния между частицами, т.е. рассматривается сферически симметричный потенциал, что справедливо для большинства задач при исследовании взаимодействия облучения с твердым телом, то переменные волновой функции в сферических координатах можно разделить и найти связь между таким представлением функции  $\psi(\mathbf{r})$  и ее асимптотическим выражением (12.124). Данную процедуру называют *методом парциальных волн*, который на практике наиболее подходит для относительно малых начальных энергий падающих частиц.

Если начальные энергии велики по сравнению с энергией взаимодействия (величиной рассеивающего поля), то  $U(r)$  можно рассматривать как возмущение, и в этом случае используют *метод борновского приближения*. Это возможно, в частности, при выполнении условия  $|U| \ll \hbar^2/ma^2$ , где  $a$  – радиус действия поля  $U(r)$ , а  $U$  – порядок его величины в основной области его существования. Борном была получена следующая формула для сечения рассеяния в элемент телесного угла  $d\Omega$ :

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int U e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} dV \right|^2 d\Omega, \quad (12.127)$$

где  $\mathbf{K}$  – *вектор рассеяния* (дифракции) (см. (12.145)),  $dV$  – элемент объема рассеяния.

**Метод парциальных волн.** Используя известное выражение для оператора Лапласа в сферических координатах –  $\Delta = \Delta_r + \Delta_\varphi$ ,

где  $\Delta_r = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$  – радиальная часть,  $\Delta_\varphi$  – угловая часть оператора Лапласа, которая с точностью до множителя соответствует

оператору квадрата момента частицы ( $\Delta_\varphi = -\frac{\hat{I}^2}{r^2}$ ), уравнение Шредингера (12.124) можно записать как

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hat{I}^2}{r^2} \psi \right] + [E_{\text{отн}} - U(r)]\psi = 0. \quad (12.128)$$

Для сферически симметричного потенциала  $U(r)$  решение уравнения (12.128) может быть представлено в виде суперпозиции волновых функций непрерывного спектра, отвечающих движению в данном центрально-симметричном поле  $U(r)$  частиц с заданной энергией  $E_{\text{отн}} = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ , обладающих орбитальными моментами с различными величинами  $l$  и их проекциями  $l_z = m$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Заданием значений  $l$  и  $m$  определяется угловая зависимость волновой функции. Искомая волновая функция  $\psi(r)$  может быть представлена в виде

$$\psi(r) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_{l_m}(\cos\theta) R_{kl}(r). \quad (12.129)$$

где  $A_l$  – постоянные,  $R_{kl}(r)$  и  $P_{l_m}(\cos\theta)$  – радиальные и сферические части волновой функции.

Коэффициенты  $A_l$  должны быть выбраны таким образом, чтобы функция  $\psi(r)$  типа (12.129) на больших расстояниях для граничных условий –  $U(r) = 0$  при  $r \rightarrow \infty$  имела вид (12.125). Можно показать, что для этого  $A_l$  необходимо представить как

$$A_l = \frac{1}{2k} (2l+1) \cdot i^l \exp(i\delta_l), \quad (12.130)$$

где  $\delta_l$  – фазовые сдвиги радиальной части  $R_{kl}(r)$  волновой функции.

Постоянная фаза  $\delta_l$  определяется граничным условием (конечность функции  $R_{kl}(r)$  при  $r \rightarrow 0$ ), при котором должно решаться точное уравнение Шредингера.

Функция  $P_{l_m}(\cos\theta)$  представляет собой полином Лежандра порядка  $l$ , определяемый выражением  $P_{l_m}(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$ . Используя факт, что действие оператора квадрата момента на полином Лежандра  $\hat{I}^2 P_{l_m}(x) = l(l+1) P_{l_m}(x)$ , в соответствии с

уравнением (12.128) радиальные функции  $R_{kl}(r)$  удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{kl}}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{kl} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_{\text{отн}} - U(r)] R_{kl} = 0$$

или с учетом того, что  $2\mu E_{\text{отн}} / \hbar^2 = k^2$ ,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{kl}}{dr} \right) + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu U(r)}{\hbar^2} \right] R_{kl} = 0. \quad (12.131)$$

Асимптотический вид функции  $R_{kl}$  при  $r \rightarrow \infty$  дается выражением

$$R_{kl} = \frac{2}{r} \sin \left( kr - \frac{\pi}{2} l + \delta_l \right), \quad (12.132)$$

которое определяется из общего решения типа  $R_{kl} = \frac{2}{r} \sin \left( kr - \frac{\pi}{2} l \right)$

приближенного уравнения Шредингера вида

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(rR_{kl})}{dr^2} + k^2 R_{kl} = 0, \quad (12.133)$$

получаемого в результате пренебрежения на больших расстояниях в уравнении (12.131) как полем  $[U(r) \equiv 0]$ , так и центробежной энергией. При этом фазовый сдвиг  $\delta_l$   $l$ -ой парциальной волны представляет собой разность фаз между асимптотическими решениями общего точного уравнения (12.131) и этого уравнения в отсутствии поля  $U(r)$ , т.е. уравнения (12.133).

После разложения уравнения (12.132) радиальные функции  $R_{kl}$  представляются в виде

$$R_{kl} = \frac{1}{ir} \left\{ (-i)^l \exp[i(kr + \delta_l)] - i^l \exp[-i(kr + \delta_l)] \right\}. \quad (12.134)$$

Подставив выражение (12.130) для коэффициента  $A_l$  и (12.134) в уравнение (12.129), получим

$$\psi(r) = \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \left[ (-1)^{l+1} e^{-ikr} + S_l e^{ikr} \right], \quad (12.135)$$

где  $S_l = \exp(2i\delta_l)$ .

С другой стороны, на больших расстояниях разложение плоской волны имеет асимптотическую форму и может быть представлено как

$$e^{ik_0 r} \cong \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \cdot P_l(\cos \theta) \cdot \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right)$$

или

$$e^{ik_0 r} \cong \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \left[ (-1)^{l+1} e^{-ikr} + e^{ikr} \right]. \quad (12.136)$$

Из асимптотического решения (12.125) уравнения Шредингера для амплитуды рассеяния получаем выражение

$$f(\theta) = \frac{r}{\exp(ikr)} [\psi(\mathbf{r}) - \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r})],$$

из которого, с учетом уравнений (12.135) и (12.136), имеем

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \cdot (S_l - 1). \quad (12.137)$$

Таким образом, амплитуда рассеяния может быть представлена в виде

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \theta), \quad (12.138)$$

где  $f_l = \frac{2l+1}{2ik} (S_l - 1) = \frac{2l+1}{2ik} [\exp(2i\delta_l) - 1]$  – *парциальные амплитуды рассеяния* для частиц с орбитальными моментами  $l$ .

Согласно полученному выше выражению (см. (12.126)) для дифференциального сечения рассеяния полное сечение рассеяния определяется следующим образом

$$\sigma_{\pi} = 2\pi \int_0^{\pi} |f(\theta)|^2 \sin \theta \cdot d\theta$$

или

$$\sigma_{\pi} = 2\pi \int_{-1}^1 |f(\theta)|^2 d(\cos \theta). \quad (12.139)$$

Далее, используя факт, что полиномы Лежандра с различными значениями  $l$  взаимно ортогональны, т.е.

$$\int_{-1}^1 P_l(x)P_{l'}(x)dx = \begin{cases} 0, l \neq l', \\ \frac{2}{2l+1}, l = l', \end{cases}$$

для  $x = \cos \theta$  получаем

$$\int_{-1}^1 P_l^2(\cos \theta) \cdot d(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1},$$

а выражение для полного сечения рассеяния после подстановки в (12.139) полученной функции  $f(\theta)$  имеет вид

$$\sigma_{\pi} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \sin^2(\delta_l). \quad (12.140)$$

При этом каждый из членов данной суммы представляет собой парциальное сечение  $\sigma_l$  для рассеяния частиц с заданным орбитальным моментом  $l$ , причем максимально возможное значение этого парциального сечения равно  $(\sigma_l)_{\max} = \frac{\pi}{k^2} (2l+1)$ .

Таким образом, полное сечение квантового рассеяния определяется через фазовые сдвиги  $\delta_l$ , которые можно вычислить для заданного потенциала  $U(r)$  непосредственным численным интегрированием уравнения Шредингера, или с помощью различных приближенных методов, что является, в общем, достаточно сложной задачей. При этом, если полагать, что  $U(r)$  обращается в 0 за пределами расстояний  $r > r_c$  ( $r_c$  – радиус обрезания), то можно показать, что существенный вклад в сечение рассеяния вносят лишь члены, соответствующие интервалу орбитальных моментов от  $l=0$  до  $l \cong kr_c$ . Следовательно, чем меньше величина  $kr_c$ , тем удобнее применять данный метод. Поэтому, как отмечалось выше, метод парциальных волн оказывается наиболее полезным при малых энергиях  $E_{\text{отн}}$ , так как при этом волновое число  $k$  имеет меньшее значение:  $k = \frac{\sqrt{2\mu E_{\text{отн}}}}{\hbar}$ .

В случае, если для вычисления дифференциального сечения можно учитывать лишь члены с  $l=0$  (при условии, что другие

парциальные амплитуды рассеяния при  $l \neq 0$  малы по сравнению с амплитудой при  $l = 0$ ), то сечение рассеяния  $d\sigma(\theta)$  оказывается не зависящим от угла  $\theta$ , так как  $P_{l=0} \equiv 1$  и, следовательно, рассеянная волна обладает сферической симметрией. Это так называемое *S – рассеяние* или изотропное рассеяние по всем направлениям. При этом полное сечение рассеяния определяется как  $\sigma_{\pi} = 4\pi\alpha^2$ , где параметр  $\alpha$  – постоянная величина, не зависящая от энергии частиц, тождественно равная длине рассеяния и определяемая из уравнения Шредингера.

## 12.6. Влияние кристаллической решетки на процессы упругого взаимодействия

Атомная структура кристаллического вещества исследуется с помощью анализа картин дифракции, т.е. распределения интенсивности рассеяния объектом (мишенью) излучений с достаточно малой длиной волны. При этом при изучении кристаллической структуры эти методы дают сведения о характере правильного периодического расположения частиц, образующих кристаллическую решетку, и о нарушениях этой периодичности (дефектах кристаллического строения).

Сейчас широко используют дифракцию рентгеновских лучей, электронов, нейтронов и других видов излучения<sup>1</sup>. Принципы формирования дифракционной картины для различных излучений одинаковы, так как опираются на общую теорию интерференции когерентно рассеянных лучей. При этом, хотя и наблюдаются существенные различия в интенсивностях образующихся дифракционных максимумов, связанные с величиной амплитуды рассеяния для каждого вида излучения одиночным рассеивающим центром, принцип вычисления интенсивности упругого рассеяния любого излучения группой центров с рассеивающей способностью  $f_s(\theta)$  является общим.

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2008. П. 8.1.

В случае классического описания рассеяния влияние кристаллической решетки на процессы упругого взаимодействия проявляется в наличии *эффектов каналирования* при внешнем облучении, а также каналирования и *блокировки* для выбитых атомов мишени.

### **12.6.1. Кооперативные эффекты при рассеянии квантовых частиц**

**Кинематическая теория рассеяния.** Рассмотрим случай квантового рассеяния в кинематическом приближении, которое используется для вычисления амплитуды рассеяния на множестве атомов кристаллической решетки (центрах рассеяния) с рассеивающей способностью  $f_s(\theta)$ . Данная теория использует ряд допущений.

1. Амплитуда рассеянной волны составляет лишь малую часть падающей волны ( $A_p \ll A_0$ ).
2. Пренебрегают взаимодействием рассеянных волн с падающей и ослаблением последней из-за рассеяния ( $A_0 = \text{const}$ ).
3. Рассматривается только однократное рассеяние.
4. Пренебрегают поглощением в кристалле как падающей, так и рассеянной волны.

Данные допущения справедливы, если кристалл имеет малый объем (толщину) и (или) атомы (центры рассеяния) обладают малой рассеивающей способностью  $f_s(\theta)$ .

Волновая функция рассеяния на  $s$ -центре, находящемся в начале координат ( $\mathbf{r}_s = 0$ ), определяется выражением (12.125). Если же центр рассеяния находится в точке с координатами, определяемыми радиусом-вектором  $\mathbf{r}_s$ , то волновая функция может быть описана уравнением

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_s)} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}. \quad (12.141)$$

Учитывая, что фаза волны определена с точностью до постоянного множителя, удобно использовать (выбрать) дополнительную фазу  $e^{ik_0\mathbf{r}_s}$  для падающей и рассеянной волн и представить волновую функцию (12.141) в виде



$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0(r-r_s)+ik_0r_s} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ik|r-r_s|+ik_0r_s}}{|r-r_s|}$$

или

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0r} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ik|r-r_s|+ik_0r_s}}{|r-r_s|}. \quad (12.142)$$

Из выражения (12.142) следует, что падающая волна имеет одинаковую фазу независимо от координат центра рассеяния для любого значения  $r_s$ . При этом по определению скалярного произведения векторов

$$\cos\theta_s = \mathbf{k}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_s)/k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|.$$

При регистрации волны на бесконечности, т.е. при условии  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ , можно считать, что  $|\mathbf{r}_s| \ll |\mathbf{r}|$ , и для данного допущения

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s| = \sqrt{r^2 + r_s^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}_s} \approx r(1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}_s}{r^2}) = r - \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}\mathbf{r}_s$$

или, введя единичный вектор  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$  в направлении радиуса-вектора  $\mathbf{r}$ , получим

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s| \approx r - \mathbf{n}\mathbf{r}_s. \quad (12.143)$$

Следовательно,

$$\cos(\theta_s) \approx \frac{\mathbf{k}_0\mathbf{r} - \mathbf{k}_0\mathbf{r}_s}{kr - \mathbf{k}\mathbf{n}\mathbf{r}_s} \approx \frac{\mathbf{k}_0\mathbf{r}(1 - \mathbf{k}_0\mathbf{r}_s/\mathbf{k}_0\mathbf{r})}{kr(1 - \mathbf{k}\mathbf{r}_s/kr)}, \quad (12.144)$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор рассеянной волны ( $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$ ).

Тогда с учетом принятого допущения  $|\mathbf{r}_s| \ll |\mathbf{r}|$  из соотношения (12.144) имеем, что  $\cos(\theta_s) \cong \cos(\theta_0)$ , где  $\theta_0$  – угол между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{r}$  в случае, когда центр рассеяния находится в начале координат. Таким образом, величина угла рассеяния падающей волны не зависит от положения центра рассеяния.

Далее волновую функцию  $\Psi_s(\mathbf{r})$ , определяемую выражением (12.142), с учетом соотношения (12.143) можно переписать в виде

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0r} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ikr - i\mathbf{k}\mathbf{r}_s + ik_0r_s}}{r - \mathbf{n}\mathbf{r}_s} \approx e^{ik_0r} + \frac{e^{ikr}}{r} f_s(\theta_s) e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\mathbf{r}_s}.$$

После суммирования данной функции по всем  $s$ -центрам рассеяния и деления ее второго слагаемого на общее число атомов (рассеивающих центров)  $N$  получим усредненную волновую функцию рассеяния на множестве атомов

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0r} + \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{N} \sum_s f_s(\theta_s) e^{-i\mathbf{K}r_s}, \quad (12.145)$$

где  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  – *вектор рассеяния* (дифракции).

Из выражения (12.145) волновую функцию рассеянной волны формально можно записать как  $\Psi_s(\mathbf{r}) \sim \frac{e^{ikr}}{r} F(\theta)$ , где  $F(\theta) = f_s(\theta) \cdot S(\theta)$  – суммарная амплитуда рассеяния на множестве атомов ( $f_s(\theta)$  – амплитуда атомного рассеяния для  $s$ -атома (*атомный фактор*);  $S(\theta) \sim e^{-i\mathbf{K}r_s}$  – *структурный фактор* (структурная амплитуда)).

При определении амплитуды рассеяния от множества атомов путем суммирования по большому числу членов большинство из них будут в противофазе и останутся лишь те отражения, для которых фаза волны – скалярное произведение  $\mathbf{K}r_s = 2\pi n$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$  (так как при введении волновой функции была использована длина волны  $\lambda = \lambda/2\pi$ , то приведенное условие имеет вид –  $\mathbf{K}r_s = n$ ).

Таким образом, для множества атомов, расположенных в кристаллической решетке (элементарной ячейке) в точках с координатами  $\mathbf{r}_s$ , суммарная волновая функция рассеянной волны от кристалла (элементарной ячейки) на расстояниях  $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}_s|$  определяется выражением

$$\Psi_p = \frac{e^{ikr}}{r} \sum_s f_s(\theta) \exp(-i\mathbf{K}r_s)$$

или

$$\Psi_p = \frac{e^{ikr}}{r} F(\theta). \quad (12.146)$$

При этом, если кристалл состоит из атомов только одного элемента, то атомный фактор  $f_s(\theta)$  для всех суммируемых членов будет одним и тем же, и его можно вынести из под знака суммы. Обычно в выражениях для определения амплитуды рассеяния  $F(\theta)$  от кристаллических решеток чистых металлов этот множитель опускают, а структурным фактором (амплитудой) называют функцию  $F(\theta)$ .

Представленные выражения были получены при рассмотрении рассеяния в рамках так называемого кинематического приближения с учетом вышеприведенных допущений. В случаях, когда рассеивающая способность атомов велика или рассматривается достаточно большой по размерам совершенный кристалл, то уже нельзя пренебречь взаимодействием падающей и рассеянных волн, их поглощением и ослаблением в кристалле. Такое взаимодействие учитывается динамической теорией рассеяния.

### **12.6.2. Обратная решетка и ее основные свойства**

Рассмотрение и обработка (индицирование) точечных дифракционных картин от монокристаллов всегда проводятся с помощью представлений об обратной решетке, впервые введенной и использованной Эвальдом и Лауэ<sup>1</sup>.

*Обратная решетка* – совокупность точек (узлов), каждая из которых отвечает отражающей плоскости в кристалле и имеет те же индексы, что и данная плоскость.

Обратную решетку строят из прямой (атомной) решетки путем проведения из нулевого узла прямой решетки нормалей к соответствующим отражающим плоскостям кристалла, длина которых равна величине обратной межплоскостному расстоянию. Например, если  $d_{hkl}$  – расстояние от нулевого узла до плоскости  $(hkl)$  в прямой решетке, то соответствующее расстояние в обратной решетке равно  $1/d_{hkl}$ .

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.2.4.

Таким образом, обратную решетку всегда можно представить как систему узлов, которые образуют соответствующую пространственную решетку. При этом, если  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – длины ребер элементарной ячейки прямой решетки, образующие между собой углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , то соответствующие им длины ребер обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  определяются как

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V_{\text{я}}}; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V_{\text{я}}}; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V_{\text{я}}},$$

где  $V_{\text{я}} = \mathbf{a}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  – объем элементарной ячейки ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  – единичные векторы трансляции прямой решетки).

В векторном представлении данные соотношения можно записать в виде

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}.$$

Следовательно, по определению скалярные произведения соответствующих векторов трансляции прямой и обратной решеток равны единице ( $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$ ).

Если положение любого  $n$ -го узла (атома) в прямой пространственной решетке определяется вектором  $\mathbf{r}_n = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ , то аналогично положение узла в обратной решетке  $\mathbf{r}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ , причем вектор  $\mathbf{r}_{hkl}^*$  перпендикулярен плоскости  $(hkl)$  прямой решетки и  $|\mathbf{r}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$ . Обычно вектор  $\mathbf{r}_{hkl}^*$  обозначают как  $\mathbf{g}_{hkl}$  и называют *вектором обратной решетки* плоскости  $(hkl)$ . Более детально свойства кристаллических решеток изложены в книге<sup>1</sup>.

### 12.6.3. Условия формирования дифракционного максимума

Условие образования дифракционного максимума, когда все рассеянные волны усиливаются, если каждый узел вносит свой вклад во вторичную (рассеянную) волну, определяется формулой

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.2.

(законом) Вульфа–Брэгга  $2d\sin\theta = n\lambda$ , где  $\theta$  – угол падения волны,  $n$  – порядок отражения.

Данная формула может быть получена разными способами.

**Геометрическое представление условия дифракции.** При выводе формулы Вульфа–Брэгга рассеяние падающей волны атомами кристалла можно рассматривать как своего рода отражение от атомных плоскостей. Такие плоскости проходят через центры атомов кристалла, которые считают неподвижными, т.е. не участвующими в тепловых колебаниях. Рассмотрим кристалл как дифракционную решетку, на которую падает плоская волна, например, электронов или рентгеновских лучей (рис. 12.17).

Пусть  $a$  и  $b$  – нормали к фронту волны, падающей под углом  $\theta$  по отношению к атомным плоскостям  $PQ$  и  $RS$  решетки, находящимся на расстоянии  $d$  друг от друга ( $d = AC$ ). Отраженные под тем же углом параллельные лучи интерферируют, т.е. усиливают или ослабляют друг друга в зави-

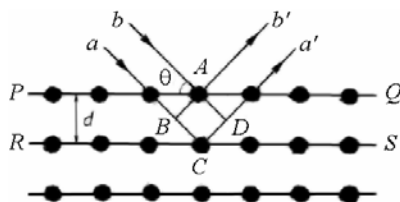


Рис. 12.17. Рассеяние падающей плоской волны на дифракционной решетке

симости от разности хода между ними. Разность хода лучей, отраженных от одной и той же плоскости, например  $PQ$ , равна нулю, т.е. эти лучи находятся в одной фазе. Падающая волна усилится в направлении  $a'$  и  $b'$ , если разность путей  $L$  двух лучей  $aCa'$  и  $bAb'$  будет равна целому числу длин волн:  $L = BC + CD = n\lambda$ . Как видно на рис. 12.17,  $BC + CD = 2d\sin\theta$ , следовательно, условие дифракции (усиления волны) определяется соотношением  $2d\sin\theta = n\lambda$ .

Так как разность фаз волн, рассеянных в двух точках, пропорциональна разности пути между ними ( $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi L/\lambda$ ), условие отражения Вульфа–Брэгга с учетом соотношения  $L = n\lambda$  можно сформулировать следующим образом: отражение Вульфа–Брэгга происходит при условии, если разность фаз между последовательно рассеивающимися волнами увеличивается на четное число величин  $\pi$ , т.е.  $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi n$ .

**Применение понятия обратной решетки.** Формулу Вульфа–Брэгга можно получить из простых геометрических построений с

использованием обратной решетки. Построим в определенном масштабе сетку обратной решетки, например, содержащую векторы  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$  (рис. 12.18). Пусть на кристалл падает пучок в направлении  $\mathbf{k}_0$  по отношению к обратной решетке. Примем любой узел обратной решетки за начальный и обозначим его  $O$ . В этом же масштабе отложим от начального узла отрезок длиной  $1/\lambda$  и точку  $A$  примем за начало вектора  $\mathbf{k}_0$ . Опишем сферу радиусом  $1/\lambda$  с ее центром в точке  $A$ . Данная сфера называется *сферой распространения* и всегда проходит через начальный узел  $O$ . Иногда ее называют сферой Эвальда или *сферой отражения*.

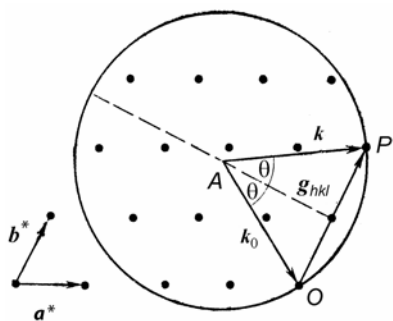


Рис. 12.18. Схематическое изображение интерференционного уравнения в обратном пространстве ( $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 1/\lambda$ )

Если сфера радиуса  $R$ , равного обратной длине волны падающего пучка, касается нулевого узла обратной решетки и пересекает какой-либо ее узел  $P$ , то соответствующая этому узлу плоскость реальной решетки будет отражающей.

Отражающей плоскости  $(hkl)$  прямой решетки отвечает узел  $\mathbf{g}_{hkl}$  в обратной решетке (см. рис. 12.18). При этом условии того, что узел  $\mathbf{g}_{hkl}$  лежит на сфере радиуса  $R=1/\lambda$ , является  $\sin\theta = g_{hkl} \lambda/2$  или

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda.$$

**Использование кинематической теории рассеяния.** Формулу Брэгга также можно получить из рассмотрения выражения (12.146), согласно которому максимальная суммарная амплитуда в точке регистрации лучей, рассеянных всем кристаллом, будет при условии, если разность фаз между любыми последовательно рассеивающимися волнами будет кратна четному числу значений  $\pi$ , т.е.

$$\mathbf{K}r_s = 2\pi n. \quad (12.147)$$

При отражении (рассеянии) плоской волны на плоскости  $(hkl)$ , вследствие равенства углов падения и отражения, а также модулей

векторов падающей и рассеянной волн, вектор рассеяния  $\mathbf{K}$  параллелен нормали к плоскости  $(hkl)$  (рис. 12.19).

Следовательно, вектор рассеяния совпадает по направлению с вектором обратной решетки для семейства плоскостей  $HKL$ , который вычисляется как

$$\mathbf{g}_{HKL} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*,$$

где  $H, K, L$  – индексы интерференции, определяемые как индексами плоскости  $(hkl)$ , так и порядком (номером) интерференционных максимумов, рассеянных данной системой параллельных плоскостей ( $H = nh, K = nk, L = nl$ ).

В соответствие с определением

$$\mathbf{K}_{HKL} = h_1\mathbf{a}^* + h_2\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^*,$$

где  $h_1, h_2, h_3$  – текущие индексы данного вектора рассеяния в обратном пространстве.

В условии (12.147) вектор  $\mathbf{r}_s$  определяет положение рассеивающего центра в прямой решетке и может быть записан в виде  $\mathbf{r}_s = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ . Тогда, с учетом свойств обратной решетки ( $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1$ ) и использованного при получении волновой функции (12.146) значения  $\tilde{\lambda} = \lambda/2\pi$  имеем

$$\mathbf{K}_{HKL}\mathbf{r}_s = h_1u + h_2v + h_3w = n.$$

Так как индексы  $u, v$  и  $w$  – целые числа, то максимальная амплитуда (и, соответственно, интенсивность) рассеяния будет при условии, если  $h_1, h_2, h_3$  также являются целыми простыми числами.

Следовательно, вектор рассеяния  $\mathbf{q}_{HKL}$  можно представить как

$$\mathbf{K}_{HKL} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* = \mathbf{g}_{HKL}. \quad (12.148)$$

Таким образом, в соответствии с выражением (12.148) для появления дифракционного максимума необходимо, чтобы вектор рассеяния для семейства плоскостей  $HKL$  был равен соответствующему вектору обратной решетки. Тогда из равенства модулей данных векторов получаем

$$|\mathbf{K}_{HKL}| = (2 \sin \theta) / \lambda = |\mathbf{g}_{HKL}| = \frac{n}{d_{hkl}} \quad (12.149)$$

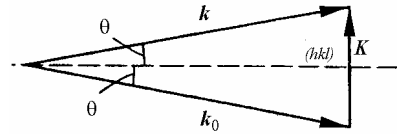


Рис. 12.19. Схема рассеяния плоской волны на плоскости  $(hkl)$

или  $2d\sin\theta = n\lambda$  – формула Брэгга, полученная аналитическим методом.

Полученное в векторном представлении уравнение  $\mathbf{K}_{hkl} = \mathbf{g}_{hkl}$  носит название *интерференционного уравнения*.

#### 12.6.4. Структурный множитель интенсивности

В экспериментальных исследованиях измеряется не амплитуда рассеянных волн, а их интенсивность  $I_g = |A_g|^2$ , поэтому в формулу для вычисления интенсивности дифракционного максимума подставляют квадрат структурной амплитуды ( $F_{hkl}^2$ ), называемый *структурным множителем интенсивности*.

Наличие определенной кристаллической решетки приводит к тому, что не все плоскости, удовлетворяющие формуле Брэгга, создают дифракционные максимумы. Для некоторых узлов обратной решетки (в зависимости от симметрии кристалла) структурный фактор (амплитуда)  $S(\theta)$  равен нулю, и, следовательно, брэгговское отражение не наблюдается.

Действительно, суммарная амплитуда рассеяния  $F(\theta)$  на атомах непримитивной элементарной ячейки с базисом  $[[m_j, p_j, q_j]]$ , где  $m_j, p_j, q_j$  – координаты  $j$ -го узла с рассеивающей способностью  $f_j$ , для ячейки, содержащей  $n$  узлов, определяется выражением

$$F_{hkl} \equiv \sum_{j=1}^n f_j \exp(-2\pi i \mathbf{g}_{hkl} \mathbf{r}_j)$$

или с учетом свойств обратной решетки

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[-2\pi i (hm_j + kp_j + lq_j)]. \quad (12.150)$$

Как отмечалось выше (см. п. 12.6.1), для кристаллов, состоящих из атомов с одинаковым атомным фактором  $f_j(\theta)$ , функция  $F(\theta)$  является структурным фактором (амплитудой). Используя соотношение Эйлера ( $e^{i\varphi} \approx \cos \varphi + i \sin \varphi$ ), структурную амплитуду (12.150) иногда удобнее представлять в тригонометрическом виде:



$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cos[2\pi(hm_j + kp_j + lq_j)] - i \sum_{j=1}^n f_j \sin[2\pi(hm_j + kp_j + lq_j)].$$

Рассмотрим несколько примеров вычисления введенного структурного множителя интенсивности для простейших типов кристаллических решеток.

1. ОЦК решетка с базисом  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$ . Для одинаковых

атомов структурная амплитуда от элементарной ячейки после подстановки координат двух основных атомов в выражение (12.150) равна

$$F_{hkl} = f \{1 + \exp[-\pi i(h + k + l)]\}$$

или с учетом преобразований Эйлера структурный множитель интенсивности определяется как

$$F_{hkl}^2 = f^2 \{1 + \cos[\pi(h + k + l)]\}^2. \quad (12.151)$$

Таким образом, из полученного выражения (12.151) следует, что для четной суммы индексов  $h, k$  и  $l$   $F_{hkl}^2 = 4f^2$ , а для нечетной суммы индексов —  $F_{hkl}^2 = 0$ . Следовательно, при рассеянии излучения атомами ОЦК кристаллов наблюдаются только те отражения, которые соответствуют четным значениям суммы индексов  $h, k$  и  $l$ . Для других отражений, даже при соблюдении формулы Вульфа–Брэгга, дифракционные максимумы отсутствуют.

2. ГЦК решетка с базисом  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$ . По аналогии с вы-

водом выражения (12.151), структурный множитель интенсивности для ГЦК решетки равен

$$F_{hkl}^2 = f^2 \{1 + \cos[\pi(h + k)] + \cos[\pi(h + l)] + \cos[\pi(k + l)]\}^2. \quad (12.152)$$

Следовательно, если все индексы одновременно четные или нечетные (т.е. несмешанные), то структурный множитель интенсивности  $F_{hkl}^2 = 16f^2$ . Если один из индексов четный, а остальные два

нечетные или если один нечетный, а два других четные (т.е. смешанные индексы), то  $F_{hkl}^2 = 0$ . В последнем случае дифракционные максимумы отсутствуют.

### 12.6.5. Расчет амплитуды пучков, рассеянных на кристалле

Ранее в п. 12.6.3 показано, что сильный дифракционный максимум возникает при условии, когда вектор рассеяния совпадает с вектором обратной решетки соответствующего семейства плоскостей, т.е. в случае, если  $\mathbf{K}_{HKL} = \mathbf{g}_{HKL}$ . Однако отражение происходит в некоторой области углов, поэтому с точки зрения распределения рассеяния в обратном пространстве можно предположить, что максимум наблюдается, если  $\mathbf{K} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$ , где  $\mathbf{s}$  представляет собой незна-

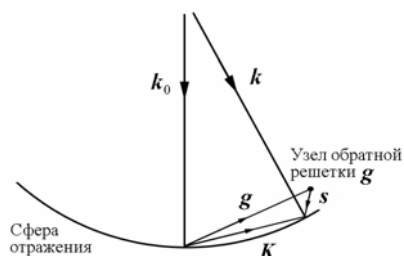


Рис. 12.20. Рассеяние излучения вокруг узла обратной решетки

чительное отклонение вектора рассеяния от узла обратной решетки ( $\mathbf{s}$  – невелико) (рис. 12.20).

Тогда с учетом представления суммарной волновой функции рассеянной волны от множества атомов в виде (12.146), опуская

множитель  $\frac{\exp(ikr)}{r}$ , для амплитуды рассеяния от кристалла получим выражение

$$A_g = \sum_n F_g \exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})\mathbf{r}_n], \quad (12.153)$$

где  $F_g$  – структурный фактор для отражения  $\mathbf{g}$  на элементарной ячейке, положение которой определяется радиусом  $\mathbf{r}_n$ .

Так как  $\mathbf{g}$  – вектор обратной решетки, а  $\mathbf{r}_n$  – вектор прямой решетки, то скалярное произведение  $\mathbf{g}\mathbf{r}_n$ , с учетом свойств обратной решетки, есть целое число. Тогда, используя соотношение Эйлера, получаем, что  $\exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 1$ . Следовательно, из выражения (12.153) амплитуда рассеяния для совершенного кристалла определяется как

$$A_g = \sum_n F_g \exp(-2\pi i s r_n). \quad (12.154)$$

Учитывая, что вектор  $s$  мал, фазовый угол волны при переходе от одной элементарной ячейки к следующей изменяется незначительно, и для кристалла произвольной формы амплитуду рассеяния  $A_g$  можно представлять в виде

$$A_g = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \int_V \exp(-2\pi i s r) dV, \quad (12.155)$$

где  $V_{\text{я}}$  – объем элементарной ячейки,  $r$  – вектор, определяющий положение физически малого объема кристалла  $dV$ .

Рассмотрим в качестве примера расчет амплитуды пучков, дифрагированных (рассеянных) на идеальном кристалле, имеющем форму параллелепипеда.

Для кристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с ребрами длиной  $A$ ,  $B$  и  $C$  вдоль направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно из выражения (12.155) амплитуда дифрагированной волны определяется как

$$A_g = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \int_0^A \int_0^B \int_0^C \exp[-2\pi i(ux + vy + wz)] dx dy dz$$

или

$$|A_g| = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \frac{\sin(\pi A u)}{\pi u} \frac{\sin(\pi B v)}{\pi v} \frac{\sin(\pi C w)}{\pi w}, \quad (12.156)$$

где  $u$ ,  $v$  и  $w$  – компоненты вектора  $s$  вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно.

Выражение (12.156) в общем случае характеризует распределение амплитуд рассеянных волн в обратном пространстве. Распределение интенсивности  $I$ , регистрируемой в экспериментальных исследованиях, определяется величиной  $I = |A_g|^2$  и, например, для случая, когда вектор отклонения  $s$  имеет компоненты  $(u, 0, 0)$ , представляется в виде

$$I \sim \frac{\sin^2(\pi A u)}{(\pi u)^2}. \quad (12.157)$$

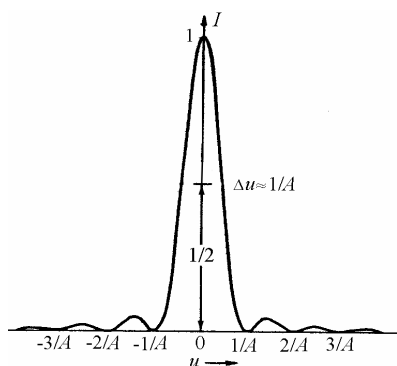


Рис. 12.21. Распределение интенсивности рассеянного излучения вдоль оси  $x$

Качественно зависимость распределения интенсивности типа (12.157) представлена на рис. 12.21. При этом ширина главного максимума, определяемая при значении  $I = I_{\max}/2$  равна  $\Delta u \approx 1/A$ , где  $A$  – длина кристалла вдоль оси  $x$ .

Следует отметить, что распределение интенсивности одинаково вокруг каждого узла обратной решетки, так как не зависит от индексов  $h$ ,  $k$  и  $l$ . Однако характер распределения интенсивности вокруг узла зависит от формы облучаемого кристалла (рис. 12.22).

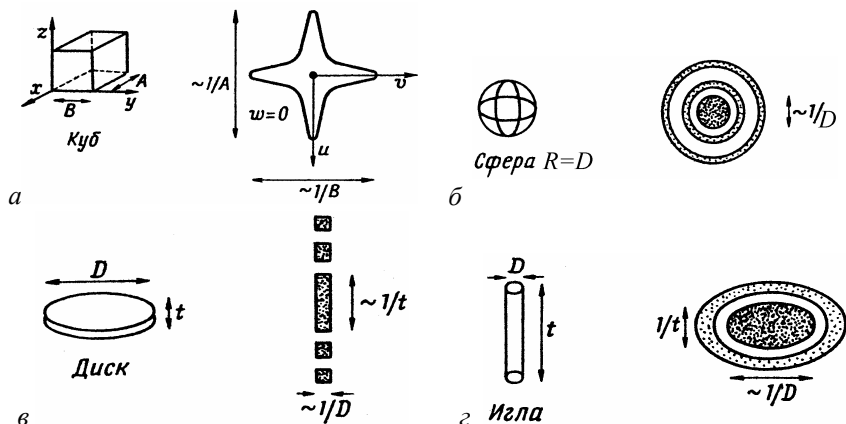


Рис. 12.22. Схематическое распределение интенсивности для кристаллов различной формы

В частности, для кристалла, имеющего форму куба, в плоскости создается контур равной интенсивности (рис. 12.22, а). Для сферического кристалла диаметром  $D$  распределение интенсивности сферически симметрично относительно главного максимума, диаметр которого равен  $1/D$  (рис. 12.22, б). Для пластинообразного кристалла (диска диаметром  $D$  и толщиной  $t$ ) распределение интен-

сивности имеет форму стержня (острого шипа) (рис. 12.22, в). При этом диаметр стержня равен  $1/D$ , а его высота –  $1/t$ . Для игольчатых кристаллов (стержней диаметром  $D$  и длиной  $t$ ) главный максимум имеет форму эллипсоида с осями длиной  $1/D$  и  $1/t$  (рис. 12.22, з).

**Амплитуда волны, дифрагированной искаженным кристаллом.** В общем случае в искаженном кристалле положение  $n$ -й элементарной ячейки можно обозначить как  $\mathbf{r}_n' = \mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n$ , где  $\mathbf{R}_n$  – вектор, задающий смещение элементарной ячейки из ее правильного положения, определяемого вектором  $\mathbf{r}_n$ .

Тогда, в соответствии с выражением (12.153), амплитуда волны, дифрагированной искаженным кристаллом, записывается в виде

$$A_g = \sum_n F_g \exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})(\mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n)]. \quad (12.158)$$

Учитывая, что скалярное произведение  $\mathbf{g}\mathbf{r}_n$  – целое число,  $\exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 1$ . Следовательно, пренебрегая вследствие малости произведением  $\mathbf{s}\mathbf{R}_n$ , выражение (12.158) для амплитуды рассеяния можно переписать в виде

$$A_g = \sum_n F_g \exp(-2\pi i\mathbf{s}\mathbf{r}_n) \cdot \exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{R}_n)$$

или по аналогии с получением формулы (12.155)

$$A_g = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \int_V \exp(-2\pi i\mathbf{s}\mathbf{r}) \cdot \exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{R}_n) dV. \quad (12.159)$$

Таким образом, наличие несовершенства (искажения) в структуре кристалла проявляется в появлении дополнительного фазового множителя в виде  $\exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{R}_n)$ .

### 12.6.6. Тепловые колебания атомов

Амплитуды (интенсивности) рассеяния могут несколько изменяться вследствие процессов неупругого рассеяния, а также в результате тепловых колебаний атомов, которые приводят к смещению атомов из узлов идеальной решетки.

Тепловые колебания атомов являются частным случаем искажения идеальной кристаллической решетки. Следовательно, при наличии тепловых колебаний атомов появляется дополнительная разность фаз между лучами, рассеянными разными атомами (см. выражение (12.159)), что приводит к уменьшению амплитуды и интенсивности интерференционных максимумов.

При расчете такого ослабления необходимо учитывать, что:

- 1) частота тепловых колебаний атомов на несколько порядков меньше, чем частота используемого рассеиваемого излучения (обычно порядка  $10^{12}$  и  $10^{18} \text{ с}^{-1}$  соответственно). Следовательно, для каждого отдельного акта рассеяния атом можно считать неподвижным;
- 2) время регистрации (наблюдения) рассеянного излучения велико по сравнению с периодом колебания отдельных атомов, поэтому необходимо усреднять интенсивность рассеянного излучения по разным конфигурациям атомов мишени, возникающих при колебаниях в процессе наблюдения.

С учетом тепловых колебаний (смещений) атомов амплитуда рассеяния кристаллом, состоящим из атомов одного типа, может быть представлена в виде

$$A_p = f \sum_{n=1}^N \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n)],$$

где вектор  $\mathbf{u}_n$  определяет мгновенное смещение  $n$ -го атома из своего узла в результате тепловых колебаний. При этом очевидно, что  $|\mathbf{u}_n| \ll a$ , где  $a$  – параметр кристаллической решетки.

Интенсивность рассеянных лучей можно оценить, умножив амплитуду  $A_p$  на сопряженную величину  $A_p^*$ :

$$I = A_p \cdot A_p^* = |f|^2 \sum_n \sum_m \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n - \mathbf{r}_m - \mathbf{u}_m)] =$$

$$|f|^2 \sum_n \sum_m \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \cdot \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)]. \quad (12.160)$$

Очевидно, что каждый из  $N$  членов двойной суммы (12.160), для которых  $n = m$ , равен единице. Тогда с учетом этих  $N$  слагаемых

$$I = |f|^2 \left\{ N + \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \cdot \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)] \right\}. \quad (12.161)$$

Первая экспонента в выражении (12.161) не зависит от времени. Следовательно, чтобы найти сумму в уравнении (12.161) нужно рассчитать вторую экспоненту ( $\exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)]$ ), усредненную по времени. Ее можно разложить в ряд (с учетом усреднения):

$$\langle \exp(-ip_{nm}) \rangle \approx 1 - i \langle p_{nm} \rangle - \frac{\langle p_{nm}^2 \rangle}{2!} + \frac{i \langle p_{nm}^3 \rangle}{3!} \dots, \quad (12.162)$$

где  $p_{nm} = 2\pi \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)$ .

Полагая, что при тепловых колебаниях противоположные по направлению и одинаковые по величине смещения атомов равновероятны и одинаково часты, то также равновероятны противоположные по направлению (знаку) и одинаковые по величине разности векторов  $\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m$ . Следовательно, усредненные по времени значения нечетных степеней величины  $p_{nm}$  равны нулю, и поэтому усредненное значение экспоненты (12.162) является действительным числом. Кроме того, с учетом малости величин тепловых смещений из положения равновесия более высокими членами разложения экспоненты (12.162) можно пренебречь. Таким образом,

$$\langle \exp(-ip_{nm}) \rangle \approx 1 - \frac{\langle p_{nm}^2 \rangle}{2!} \approx \exp\left(-\frac{\langle p_{nm}^2 \rangle}{2!}\right). \quad (12.163)$$

Учитывая, что  $p_{nm} = 2\pi \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)$  и  $|\mathbf{K}| = 2 \sin \theta / \lambda$ , получаем

$$p_{nm} = 4\pi \sin \theta (u_{nK} - u_{mK}) / \lambda, \quad (12.164)$$

где  $u_{nK}$  и  $u_{mK}$  являются проекциями смещений  $n$ -го и  $m$ -го атомов на направление вектора рассеяния  $\mathbf{K}$ .

Используя полученные выражения (12.163) и (12.164), интенсивность рассеянных лучей представляется в виде

$$I = |f|^2 \left\{ N + \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-\langle 16\pi^2 \sin^2 \theta (u_{nK} - u_{mK})^2 / 2\lambda^2 \rangle] \times \right. \\ \left. \times \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \right\}$$

или с учетом, что  $\langle (u_{nK} - u_{mK})^2 \rangle = 2 \langle u_K^2 \rangle$ , где  $\langle u_K^2 \rangle$  – среднее значение квадрата проекции смещения атома из положения равновесия на направление вектора рассеяния  $\mathbf{K}$

$$I = |f|^2 \left\{ N + \exp(-2M) \cdot \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \right\}, \quad (12.165)$$

где  $M = 8\pi^2 \langle u_K^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2$ .

Величина  $\exp(-2M)$  меньше единицы и называется *температурным множителем интенсивности* (фактором Дебая или Дебая–Уоллера).

В приближении Дебая, что каждый атом (ион) колеблется независимо от соседей и совершенно изотропно, для кристаллов с кубической структурой  $\langle u_K^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3$ , где  $\langle u^2 \rangle$  – среднее значение квадрата полного смещения атома из положения равновесия.

Так как двойная сумма в выражении (12.165) есть ни что иное, как разность  $L - N$ , где  $L$  – интерференционная функция для неискаженной решетки (без тепловых колебаний атомов), то интенсивность рассеянных лучей можно записать как

$$I = |f|^2 [Le^{-2M} + N(1 - e^{-2M})]. \quad (12.166)$$

Первое слагаемое в полученном выражении ( $f^2 Le^{-2M}$ ) характеризует интенсивность основных максимумов (структурных линий) и свидетельствует о том, что тепловые колебания ослабляют интенсивность линий, уменьшая атомную амплитуду рассеяния в  $e^M$  раз ( $f_T = fe^{-M}$ ). Второе слагаемое, монотонно возрастающее с увеличением температурного множителя интенсивности, описывает интенсивность диффузного фона, возникающего при смещении атомов из узлов кристаллической решетки. Таким образом, в результате тепловых колебаний атомов диффузный фон будет расти, а интенсивность дифракционных максимумов падать.

### 12.6.7. Экстинкционная длина

В рассмотренной кинематической теории рассеяния предполагается, что амплитуда падающей волны в каждой точке кристалла одинакова, а энергией, передаваемой дифрагированному пучку, можно пренебречь. Как отмечалось выше (см. п. 12.6.1), данные допущения справедливы, если кристалл имеет малый объем (толщину) и (или) атомы (центры рассеяния) обладают малой рассеи-



вающей способностью. Оценим толщину кристалла (*экстинкционную длину*), для которой это приближение применимо.

Например, для металлических материалов и типичных отражений низкого порядка пучок электронов с энергией  $\sim 100$  кэВ в условиях брэгговского отражения плоской волны должен пройти приблизительно 25 атомных плоскостей, чтобы все электроны претерпели дифракцию.

В общем случае, если кристалл находится в точном брэгговском положении, за экстинкционную длину  $\xi_g$  принимают удвоенное расстояние между плоскостями в кристалле, вносящими вклад в формирование дифрагированного пучка единичной амплитуды, т.е.  $\xi_g = 2dm$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $m$  – число атомных плоскостей, формирующих дифрагированный пучок единичной амплитуды.

Точное выражение для определения экстинкционной длины имеет вид

$$\xi_g = \frac{\pi V_y \cos \theta}{\lambda F_g}, \quad (12.167)$$

где  $V_y$  – объем элементарной ячейки,  $F_g$  – структурный фактор для отражения  $g$  на элементарной ячейке.

Для отражений низкого порядка величины  $\xi_g$  обычно составляют несколько сотен ангстрем. Данные значения рассчитаны для различных элементов и отражений и приводятся в таблицах для основных типов излучений, используемых в аналитических приборах для исследования материалов (электронных пучков, рентгеновского излучения и др.).

Следует отметить, что выражение (12.167) справедливо для случая точного брэгговского отражения, т.е. когда вектор отклонения  $s = 0$ . Для конечного значения вектора  $s$  используется эффективная экстинкционная длина  $\xi_g^w$ , величина которой меньше чем  $\xi_g$ .

В случаях, когда толщина облучаемого кристалла превышает экстинкционную длину  $\xi_g$ , нельзя пренебречь взаимодействием падающей и рассеянных волн, их поглощением и ослаблением в

кристалле и для описания такого взаимодействия необходимо использовать динамическую теорию рассеяния.

### 12.6.8. Кооперативные эффекты при рассеянии классических частиц

В кристаллическом веществе атомы имеют регулярное расположение в виде определенного типа решетки. Рассмотрение различных моделей кристаллических решеток показывает, что кристалл образован параллельными рядами атомов – атомными рядами. При этом, чем меньше кристаллографические индексы направления атомного ряда, т.е. чем выше симметрия кристалла относительно этого направления, тем меньше расстояние между атомами внутри ряда. Если посмотреть вдоль таких направлений, то можно заметить другую особенность: так как для определенного вида кристаллической решетки число атомов в элементарной ячейке постоянно, то плотная упаковка атомов вдоль некоторых направлений (атомных рядов) обязательно сопровождается большими расстояниями между соседними рядами. Поэтому можно представить, что налетающая частица (НЧ), движущаяся вдоль таких открытых направлений («каналов»), будет относительно слабо взаимодействовать с атомами решетки, ограничивающими эти каналы (рис. 12.23, *а*).

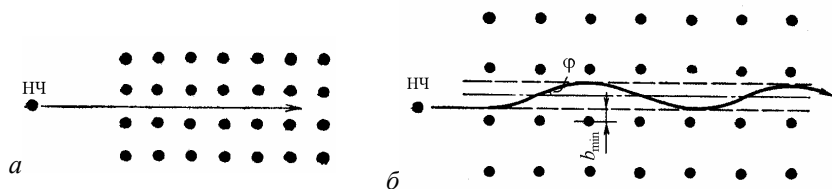


Рис. 12.23. Схематическое изображение движения атома вдоль открытых каналов: *а* – идеализированный случай, *б* – синусоидальное движение частицы

Слабое взаимодействие означает малые энергетические потери на единицу длины, т.е. малую тормозную способность  $(-\frac{dE}{dx})$  и, следовательно, большие пробеги  $R_L$  частиц (см. выражение (12.20)) в кристаллическом веществе.

Данный эффект был предсказан И. Штарком еще в 1912 г. и обнаружен в действительности при машинном моделировании замедления быстрых налетающих частиц в кристаллической решетке в начале 60-х годов прошлого столетия. Существование небольшого числа особенно длинных и практически прямолинейных траекторий движущихся в кристалле частиц явилось одним из принципиально новых результатов, полученных с помощью машинного моделирования. Кроме того, результаты модельных расчетов по аномально глубокому проникновению частиц в кристаллических материалах были также строго подтверждены экспериментально при исследовании явления физического распыления (т.е. выбивания атомов мишени при облучении высокоэнергетичными частицами) монокристаллов и при измерениях реальных профилей распределения бомбардирующих ионов по глубине мишени (наличие «хвоста» в профилях распределения частиц по глубине).

Результаты модельных расчетов показали, что увеличение  $R_L$  в кристаллическом твердом теле по сравнению с аморфными мишенями при одинаковых условиях облучения наблюдается также у налетающих частиц, движущихся не только точно в середине канала, но и немного в стороне от его оси. При этом в последнем случае возникают последовательные скользящие (малоугловые) столкновения с граничными атомами, приводящие к синусоидальному движению частицы в канале (см. рис. 12.23, б).

Эффект аномально глубокого проникновения частиц в кристаллическом твердом теле вследствие их слабого взаимодействия с атомами, образующими стенки канала, и происходящими при этом малыми энергетическими потерями называется *каналированием*.

В наличии эффекта каналирования проявляется существенное отличие рассеяния в кристаллических материалах от случая рассеяния в неупорядоченной мишени. Образование каналов в кристаллической решетке определяется, как отмечалось выше, существованием в ней плотноупакованных атомных рядов, а также плоскостей, поэтому наиболее «открытые» каналы будут параллельны наиболее плотноупакованным кристаллографическим направлениям в решетке. Случай, изображенный на рис. 12.23, а – идеализированный случай, и вероятность такого каналирования

практически равна нулю. Реальная траектория каналирования показана на рис. 12.23, б. При этом минимальное расстояние сближения ( $r_{\min}$ ) движущейся частицы с атомами мишени и максимальный угол между траекторией и осью канала ( $\varphi_{\max}$ ) зависят от кинетической энергии налетающей частицы.

Особенностями эффекта каналирования являются сильная анизотропия по разным кристаллографическим направлениям и наличие нижней границы для прицельного параметра в столкновениях ( $b > r_{\min}$ ).

Каналирование может происходить между атомными рядами – *аксиальное каналирование* и между атомными плоскостями – *плоскостное каналирование*.

Наиболее точные результаты по описанию каналирования дают численные расчеты на ЭВМ, однако ряд важных свойств эффекта можно получить из приближенного аналитического рассмотрения.

**Каналирование при внешнем облучении.** Рассмотрим в Л-системе влетающую в канал под углом  $\varphi$  высокоэнергетичную частицу, имеющую скорость  $v_1$  ( $v_1 = (2E_1 / M_1)^{1/2}$ ). Полагая, что скорость  $v_1$  высока, а угол влета  $\varphi$  мал, можно считать, что компонента скорости вдоль оси  $x$  ( $v_x$ ) не изменяется в процессе движения частицы. При этом, полагая, что атомы мишени покоятся, можно считать, что частица взаимодействует не с отдельными атомами, а с атомными рядами, или плоскостями атомов, следовательно, она испытывает действие некоторого среднего потенциала  $\bar{U}_p(r)$  или  $\bar{U}_n(r)$  (соответственно ряда или плоскости), обусловленного многими атомами.

Для аксиального каналирования (рис. 12.24) истинный (суммарный) потенциал ряда атомов с межатомным расстоянием  $D$ , действующий на налетающую частицу в точке с координатами  $(x, b)$ , определяется через статический потенциал  $U_n(r)$  взаимодействия с отдельными  $n$ -ми атомами и равен

$$U_p(x, b) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n(r) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U\{[(x - nD)^2 + b^2]^{1/2}\}, \quad (12.168)$$

где  $U_n(r)$  – статический потенциал отдельного  $n$ -го атома, находящегося в точке с координатой  $x_n = nD$ ;  $x$  и  $b$  – координаты движущейся частицы вдоль оси ряда и в перпендикулярном ей направлении.

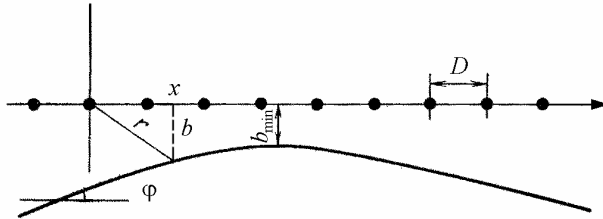


Рис. 12.24. Траектория налетающей частицы в поле линейной цепочки атомов

Усредняя потенциал (12.168) вдоль прямолинейного пути  $L$  движущейся частицы (по периоду  $D$ ), получим усредненный непрерывный потенциал ряда  $\bar{U}_p(b)$ :

$$\bar{U}_p(b) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sum_n U\{[(x - nD)^2 + b^2]^{1/2}\} dx$$

или с учетом замены переменных ( $x' = x - nD$ ) для атомного ряда длиной  $L = ND$ , где  $N$  – число атомов в цепочке, имеем

$$U_p(b) \approx \frac{1}{D} \int_{-\infty}^{\infty} U\left[(x^2 + b^2)^{1/2}\right] dx. \quad (12.169)$$

Аналогично можно получить усредненный потенциал плоскости  $\bar{U}_n(b)$  для частиц, движущихся параллельно атомной плоскости. В этом случае усредненный потенциал является функцией расстояния  $z$  между частицей и атомной плоскостью

$$\bar{U}_n(b) = \frac{2\pi}{d_1 d_2} \int_0^{\infty} z U\left[(z^2 + b^2)^{1/2}\right] dz, \quad (12.170)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – периоды по двум направлениям, соответствующим расположению атомов в атомной плоскости.

Для частного случая, например, при использовании парного потенциала взаимодействия типа  $U(r) = C/r^2$  для усредненного потенциала ряда получаем

$$U_p(b) = \frac{\pi C}{bD}. \quad (12.171)$$

Полагая, что диаметр канала равен  $d$ , и обозначив отклонение частицы от оси канала через  $y$  ( $y \ll d$ ), можно получить силу, действующую на движущуюся частицу ( $\mathbf{F} = -\text{grad}U(r)$ ). Замена истинного потенциала взаимодействия атомов решетки усредненным потенциалом атомного ряда вида (12.171) приводит к тому, что сила не зависит от координаты  $x$  ( $F_x = 0$ ) и определяется как

$$F_y = -\frac{d}{dy}[U_p(b) - U_p(d-b)] = -\frac{32\pi C}{Dd^3}y, \quad (12.172)$$

где  $y = d/2 - b$ .

Таким образом, движение частицы в канале можно разделить на два независимых движения: вдоль оси канала с постоянной скоростью и перпендикулярно ей. При этом первое движение можно считать равномерным со скоростью  $v_x \approx v_1$ , а второе – гармоническим в соответствии с уравнением движения  $M_1 \frac{d^2 y}{dt^2} = F_y$ . Тогда с учетом формулы (12.172) получаем уравнение

$$\ddot{y} + \frac{32\pi C}{M_1 D d^3} y = 0,$$

из которого период гармонического движения равен

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{Dd^3 M_1}{32\pi C}}. \quad (12.173)$$

Суперпозиция данных двух движений дает периодическое (синусоидальное) движение частицы в канале (см. рис. 12.23, б), при этом эффективная длина волны  $\lambda$  этого периодического движения определяется как

$$\lambda = v_1 T = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi D d^3 E_1}{C}}. \quad (12.174)$$

Величины  $\lambda$  и  $T$  являются основными характеристиками траектории движения частицы в канале.

Введем *угол канализирования*  $\phi$ , определив его через тангенс отношения поперечного смещения частицы  $y$  от оси атомного ряда к

величине  $\lambda/4$ . Вследствие малости угла каналирования  $\text{tg} \varphi \approx \varphi$  и с учетом выражения (12.174) для эффективной длины волны получаем

$$\varphi \approx \frac{4y}{\lambda} = 8y \sqrt{\frac{C}{\pi D d^3 E_1}}. \quad (12.175)$$

Критическое (максимально возможное) значение угла для каналирования ( $\varphi_{\text{кр}}$ ) может быть оценено из условия, когда отклонение частицы  $y \approx d/2$ , то есть

$$\varphi_{\text{кр}} \approx 4 \sqrt{\frac{C}{\pi D d E_1}}. \quad (12.176)$$

Следовательно, каналирование возможно при выполнении необходимого условия для углов влета частиц в канал –  $\varphi \leq \varphi_{\text{кр}}$ .

Из выражения (12.176) видно, что *критический угол каналирования* уменьшается с увеличением энергии бомбардирующих частиц. При этом с ростом  $E_1$  уменьшается вероятность эффекта каналирования ( $w$ ), которая может быть определена, как отношение максимального телесного угла, в котором возможно каналирование к полному телесному углу:

$$w = \frac{\Omega(\varphi_{\text{кр}})}{4\pi} \approx \frac{\varphi_{\text{кр}}^2}{2} = \frac{8C}{\pi D d E_1}. \quad (12.177)$$

Полученное выражение (12.177) позволяет оценить значение верхнего энергетического предела налетающих частиц для осуществления аксиального каналирования. Численные оценки показывают, что для энергий  $E_1$  выше 1 кэВ доля каналированных частиц составляет порядка и менее 1 % даже с учетом всех возможных направлений каналирования.

Налетающие частицы при влете в канал с углами  $\varphi \leq \varphi_{\text{кр}}$  никогда не приблизятся к атомам ряда на расстояния меньше, чем  $b_{\text{min}}$  (см. рис. 12.24) – это так называемый *ориентированный пучок*. При углах влета  $\varphi > \varphi_{\text{кр}}$  (*хаотический пучок*) частицы испытывают некоррелированные столкновения, рассеиваются на большие углы и выходят из канала.

Выражение (12.177) определяет верхний энергетический предел аксиального каналирования. Нижний энергетический предел существования эффекта каналирования можно получить из условия, что длина проективного пробега частицы  $R_p \approx R_L$  по приведенному выше определению каналирования должна быть больше или в крайнем случае равна эффективной длине волны  $\lambda$ .

Для скользящих соударений двигающейся частицы с атомами, окружающими канал, потеря ее энергии  $\Delta E$  при прохождении участка канала длиной равной  $D$  определяется как  $\Delta E(D) \approx nT$ , где  $n$  – число атомов в окружающем канал кольце на длине  $D$ ;  $T$  – энергия, передаваемая атомам в скользящих соударениях, определяемая уравнением (12.99). Тогда для выбранного потенциала взаимодействия  $U(r) = C/r^2$  после интегрирования уравнения (12.99) и подстановки значения  $b = d/2$  получаем

$$\Delta E(D) = \frac{16\pi^2 C^2}{d^4 E_1} \frac{M_1}{M_2} n.$$

Полная потеря частицей энергии на длине волны  $\lambda$  равна

$$\Delta E_\Sigma = \frac{\Delta E(D)}{D} \lambda = 8n \sqrt{\frac{\pi^5 C^3}{D d^5 E_1}} \frac{M_1}{M_2}. \quad (12.178)$$

Как следует из (12.178) с уменьшением начальной энергии  $E_1$  бомбардирующей частицы потери энергии при ее взаимодействии с атомами, окружающими канал, возрастают. В качестве нижнего предела энергии, необходимой для эффекта каналирования, для оценок можно взять значение, при котором потери энергии приблизительно соответствуют величине  $E_1$ , т.е.

$$8n \sqrt{\frac{\pi^5 C^3}{D d^5 E_1}} \frac{M_1}{M_2} \approx E_1. \quad (12.179)$$

Оценка из уравнения (12.179) значения минимальной энергии  $E_{\min}$  для каналирования частиц дает величину порядка 500 эВ. В ряде случаев (в частности, в монокристаллах) для осуществления каналирования интервал энергий  $E_{\min} - E_{\max}$  достаточно велик.



### Каналирование и блокировка при внутреннем облучении.

Представленное выше рассмотрение эффекта каналирования проведено для внешнего облучения мишени, т.е. когда частицы внедряются в кристалл извне. Однако при образовании в процессе облучения радиационных дефектов (каскада смещений) (см. п. 12.7) в каналировании могут участвовать выбитые атомы, первоначально находившиеся в узлах кристаллической решетки (рис. 12.25). В этом случае каналирование возможно при выполнении условия

$$\varphi + \varphi' = \psi \leq \varphi_{кр}, \quad (12.180)$$

где  $\varphi$  – угол вылета выбитого атома;  $\varphi'$  – угол рассеяния (отклонения) выбитого атома при его взаимодействии со следующим атомом атомного ряда,  $\psi$  – конечный угол влета выбитого атома в канал.

Угол  $\varphi'$  отклонения выбитого атома в результате его взаимодействия со следующим атомом ряда может быть рассчитан по приближенному выражению (12.98), полученному для углов рассеяния при скользящих соударениях в импульсном приближении (см. п. 12.3.2). При этом прицельный параметр взаимодействия  $b = D \sin \varphi$  (см. рис. 12.25), а с учетом представляющих интерес для каналирования малых значений углов вылета  $b \approx D\varphi$ .

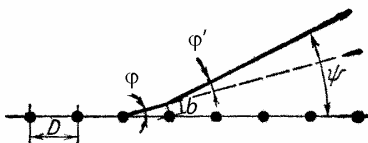


Рис. 12.25. Движение атома выбитого из атомного ряда (внутреннее облучение)

После интегрирования уравнения (12.98) и определения выражения для расчета  $\varphi'$ , условие (12.180) имеет вид

$$\varphi + \frac{\pi C}{E_2 D^2 \varphi^2} < \varphi_{кр}, \quad (12.181)$$

где  $E_2$  – энергия выбитого атома, а угол  $\varphi_{кр}$  определяется из выражения (12.176), в котором вместо значения энергии  $E_1$  используется энергия  $E_2$ .

Решение неравенства (12.181) дает два корня  $\varphi_{кр}^1$  и  $\varphi_{кр}^2$ . Эффект каналирования выбитого атома возможен при условии, когда

$$|\varphi_{\text{кр}}^1| < |\varphi| < |\varphi_{\text{кр}}^2|.$$

В случае очень малых углов вылета, когда  $-\varphi_{\text{кр}}^1 < \varphi < \varphi_{\text{кр}}^1$  канализирования невозможно, так как плотноупакованный ряд атомов «блокирует» частицы, вылетающие под малыми углами. Такое явление носит название *эффект блокировки* (эффект теней). Величина минимального угла вылета  $\varphi_{\text{мин}} \cong \varphi_{\text{кр}}^1$  представляет собой *критический угол блокировки* ( $\varphi_c$ ).

Частицы, вылетающие из узлов расположения атомов, в очень небольшом числе случаев распространяются в пределах углов  $|\varphi| < |\varphi_c|$ . Однако в реальных кристаллах всегда имеются тепловые

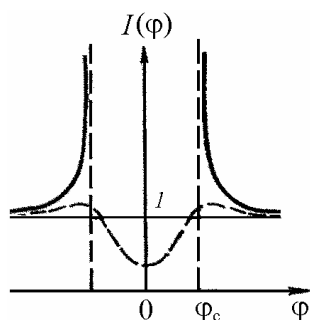


Рис. 12.26. Распределение интенсивности потока выбитых частиц

колебания атомов решетки и примесей, что приводит к росту интенсивности  $I$  потока частиц, движущихся в пределах углов  $\pm \varphi_c$  (рис. 12.26).

Данную интенсивность называют *минимальным выходом*, который увеличивается с ростом температуры облучения. В минимальный выход вносят вклад частицы, вылетающие с прицельными параметрами  $b \leq a_{\phi}$ , а полное сечение процесса

$$\sigma_{\Pi} = \pi a_{\phi}^2.$$

## 12.7. Действие облучения на материалы

Если энергия, передаваемая атомам твердого тела при взаимодействии с излучением, мала, то атомную структуру облучаемого материала можно считать неизменной. В случаях воздействия достаточно высокоэнергетических частиц результатом перераспределения полученного импульса между атомами (и электронами) может являться выбивание последних из своих равновесных положений с образованием остаточных нарушений — *радиационных дефектов*. В неметаллах принципиальную роль в формировании дефектной структуры играют электроны, а в веществах с металли-

ческим типом проводимости из-за сильного экранирования достаточно (с учетом, где это нужно, необходимых поправок) ограничиться рассмотрением только атомной подсистемы. Процесс радиационного воздействия можно представить как ветвящуюся последовательность соударений атомов, обычно называемую *каскадом столкновений*.

Основные процессы, протекающие в каскаде, охватывают весь малый в макроскопическом масштабе объем (линейные размеры типичного каскада составляют несколько нанометров) и заканчиваются через  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с после первичного столкновения быстрой частицы, поэтому экспериментальное изучение образования каскадов при современном уровне техники невозможно. Единственный пока путь – теоретический анализ происходящих процессов и сравнение получаемых результатов с экспериментальными данными по структуре и свойствам облученных материалов. Понятно, что при этом остается относительно большая степень неопределенности в отношении правильности выбора тех или иных теоретических гипотез. Приняв во внимание еще и математические сложности (речь идет о рассмотрении временной эволюции ансамбля многих сильно взаимодействующих частиц), можно сделать вывод, что построение последовательной и полной теории каскадов атомных столкновений пока еще далеко не закончено.

Введем несколько общих определений, которые будут использованы в дальнейшем.

*Первично-выбитый атом* (ПВА) – атом, получивший избыточную энергию непосредственно от налетающей частицы (нейтрона, иона, электрона,  $\gamma$ -кванта и т.п.). Начальную энергию ПВА обычно обозначают как  $E$ . В дальнейшем, где это специально не оговорено, будем считать, что вся эта энергия расходуется только на упругие столкновения с атомами. В противном случае долю энергии, израсходованную на упругие столкновения, обозначают  $E_e$ , а идущую на возбуждение электронов (неупругие столкновения) –  $E_i$ .

*Пара Френкеля* – элементарный радиационный дефект, представляющий собой комбинацию из вакантного узла кристаллической решетки (вакансии) и межузельного атома. В расширительном смысле любое радиационное повреждение в объеме материала

можно представить как совокупность некоторого числа френкелевских пар. Однако это, конечно, не означает, что повреждение обязательно состоит из отдельных вакансий и межузельных атомов, а лишь указывает на равенство количеств межузельных атомов и вакантных узлов.

*Каскадная область повреждения* (КОП) – объем кристалла, охваченный каскадным процессом и содержащий радиационные дефекты, созданные данным каскадом. Поскольку в процессе развития каскада эта область увеличивается и внутри нее происходит рождение, перераспределение, а также уничтожение дефектов, данным термином пользуются главным образом для характеристики материала после завершения каскадного процесса.

Каскад столкновений имеет наиболее простой вид в случае, когда начальная энергия ПВА только незначительно (не более чем в 2–3 раза) превышает минимальную энергию  $E_{\min}$ , необходимую для выбивания атома из его равновесного положения. В качестве весьма грубой оценки  $E_{\min}$  можно взять энергию связи ( $E_c$ ) атомов в кристалле, типичное значение которой составляет несколько электронвольт. Грубость оценки объясняется тем, что процесс радиационного дефектообразования весьма далек от равновесного, поэтому реальные значения будут в несколько раз превышать эту величину), т.е. для большинства материалов окажутся в пределах  $\sim(4-5)E_c$  (10–80 эВ). Радиус столкновения (эффективная длина рассеяния) для этого диапазона энергий, рассчитываемый как квадратный корень из полного сечения рассеяния, превышает межатомное расстояние в кристалле, поэтому в процесс дефектообразования существенным образом оказывается вовлечен не только сам ПВА, но и окружающие его атомы.

### **12.7.1. Образование элементарных радиационных дефектов**

**Возможные механизмы образования френкелевской пары.** Вследствие сильной нелинейности процессов взаимодействия аналитическое рассмотрение динамики радиационного повреждения при относительно малых энергиях ПВА невозможно, и конкретные

результаты получают численным моделированием. Однако представляет определенный интерес хотя бы на полуколичественном уровне рассмотреть физику процесса дефектообразования, т.е. сформулировать основные механизмы создания элементарных радиационных дефектов.

На первый взгляд самым простым и естественным механизмом образования френкелевской пары является прямое выбивание атома из узла решетки в ближайшее межузельное положение (рис. 12.27, *а*). Однако, как показало непосредственное компьютерное моделирование, решетка, содержащая близко расположенные вакансию и межузельный атом, оказывается статически неустойчивой и возвращается в идеальное состояние, т.е. происходит так называемая *спонтанная рекомбинация* близких пар. Например, для металлов с ГЦК решеткой зона неустойчивости положения межузельного атома по отношению к такой спонтанной рекомбинации составляет около 50 ближайших к вакансии узлов. Другими словами, для образования устойчивой френкелевской пары межузельный атом должен быть удален от вакансии на достаточное расстояние (более нескольких параметров кристаллической решетки), и, следовательно, данный механизм не работает.

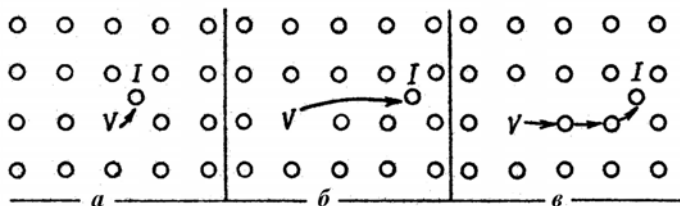


Рис. 12.27. Схемы возможных механизмов образования френкелевской пары:  
*а* – прямое выбивание атома в ближайшее межузельное положение,  
*б* – выход выбитого атома из зоны неустойчивости, *в* – создание цепочки последовательных замещений (*V* – вакансия, *I* – межузельный атом)

Можно было бы предположить, что устойчивая пара образуется, если выбитый атом выйдет из зоны неустойчивости вокруг своего вакантного узла (рис. 12.27, *б*). Однако элементарные численные оценки показывают, что этого не происходит. Действительно, как показано в п. 12.1.1, полный линейный пробег  $R_L$  выбитого атома

зависит от его энергии  $E$  и тормозной способности кристалла (см. формулу (12.20)).

Воспользовавшись выражениями (12.21) и (12.18), получим

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ат}} = N\sigma_{\text{п}}E_{\text{ср}}, \quad (12.182)$$

где  $E_{\text{ср}}$  – средняя энергия, передаваемая в одном столкновении.

Выберем в качестве потенциала межатомного взаимодействия наиболее простую в вычислительном смысле аппроксимацию – потенциал  $U(r) = C/r^2$ , для которого  $\sigma_{\text{п}} = 2\pi^2 C / (EE_{\text{мин}})^{1/2}$ , а средняя передаваемая энергия  $E_{\text{ср}} \cong \sqrt{(E_{\text{макс}} E_{\text{мин}})}$ . После элементарных пре-

образований из формулы (12.182) получим, что  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ат}} \cong 2\pi^2 CN$ ,

т.е. тормозная способность не зависит от энергии  $E$ . Тогда из уравнения (12.20), вынося тормозную способность из под знака интеграла, получим

$$R_L = \frac{E}{2\pi^2 CN}. \quad (12.183)$$

Оценки дают, что для энергии атомов порядка 10 эВ величина  $R_L$  составляет гораздо меньше 0,1 нм. Поэтому и вторым рассмотренным механизмом также невозможно объяснить образование френкелевских пар при малых энергиях ПВА.

Возникает вопрос: каким же образом обеспечивается нужное расстояние между вакансией и межузельным атомом при таком малом пробеге? Известно (см. п. 12.1.4), что при лобовых столкновениях двух частиц равных масс (а именно это характерно для первично-выбитого атома, который является одним из атомов решетки) вся энергия движущейся частицы при столкновении передается первоначально покоящемуся атому. В результате такого взаимодействия первая частица останавливается, а вторая начинает движение с той же скоростью и в том же направлении. Столкнувшись со следующим атомом, она также передаст ему всю свою энергию, тот – дальше, и процесс может закончиться «вытеснением» одного из атомов цепочки в междоузлие (рис. 12.27, в), что приведет к созданию стабильной пары Френкеля. При этом в междоузлии нахо-

дится уже не ПВА, который ранее находился в вакантном узле. Радиационный дефект по данному механизму образуется в результате последовательной цепочки замещений, причем при типичных радиусах зоны неустойчивости (2–3 межатомных расстояния) число замещенных атомов должно в несколько раз превышать число обрзующихся пар.

Описанный выше механизм в принципе кажется реальным, однако для оценки его работоспособности необходимо иметь в виду, что приведенные рассуждения справедливы лишь в случае лобовых или почти лобовых соударений, когда энергия теряется в основном за счет взаимодействия с окружающими цепочку атомами. Увеличение прицельного параметра вызывает рост таких потерь, и существование сколько-нибудь длинных цепочек замещающих столкновений окажется невозможным. При случайной ориентации первичного импульса ПВА вероятность даже одного лобового столкновения достаточно мала, поэтому ожидать появления цепочки подобных столкновений можно лишь в том случае, если действует специальный механизм «удержания» ориентации импульса вдоль атомного ряда. Оказывается, такой механизм, называемый *фокусировкой*, существует на самом деле.

#### **Фокусированные соударения и динамические краудины.**

Учитывая, что для реализации механизма замещающих столкновений представляют интерес соударения, близкие к лобовым, для описания подобных столкновений целесообразно воспользоваться приближением жесткой сердцевины. На рис. 12.28 схематично показана цепочка шаров (атомов) радиусом  $R$ , зависящим от кинетической энергии движущегося атома, разделенных расстоянием  $D^{hkl}$ , определяемым кристаллической структурой материала.

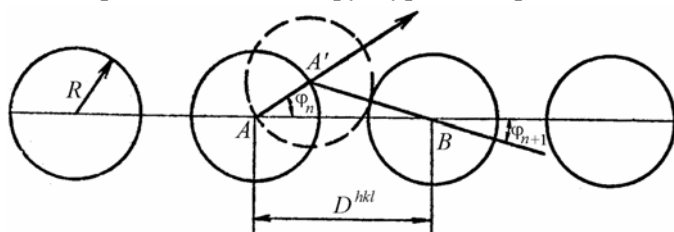


Рис. 12.28. Простая фокусировка атомов при последовательных столкновениях в приближении жесткой сердцевины

Предположим, что  $n$ -й атом получает импульс в направлении  $AA'$ , составляющем угол  $\varphi_n$  с направлением атомного ряда (линией  $AB$ , соединяющей центры ближайших атомов). Этот атом будет двигаться до тех пор, пока не произойдет его столкновение со следующим атомом, который при этом получит импульс в направлении  $A'B$ , составляющем угол  $\varphi_{n+1}$  с линией  $AB$ . Из треугольника  $AA'B$  по теореме синусов имеем

$$\frac{AA'}{\sin \varphi_{n+1}} = \frac{A'B}{\sin \varphi_n} = \frac{2R}{\sin \varphi_n}.$$

Для малых величин углов  $\varphi_n$  и  $\varphi_{n+1}$  можно считать, что  $AA' \approx AB - A'B = D^{hkl} - 2R$ ,  $\sin \varphi_n \approx \varphi_n$ ,  $\sin \varphi_{n+1} \approx \varphi_{n+1}$  и, следовательно,  $(D^{hkl} - 2R)\varphi_n = 2R\varphi_{n+1}$  или

$$\frac{\varphi_{n+1}}{\varphi_n} = \frac{D^{hkl}}{2R} - 1. \quad (12.184)$$

Если отношение углов  $\varphi_{n+1}/\varphi_n$  больше единицы, то направление движения каждого следующего смещенного атома будет все больше отклоняться от линии цепочки, потери энергии будут непрерывно возрастать, и импульс быстро затухнет. Наоборот, если отношение  $\varphi_{n+1}/\varphi_n$  меньше единицы, то направление движения атомов будет приближаться к линии цепочки, и потери энергии в столкновениях будут уменьшаться. Именно последний случай является благоприятным с точки зрения максимального удаления будущего межузельного атома от вакансии. Это проявление так называемой *простой фокусировки* импульса. Величина  $\frac{D^{hkl}}{2R} - 1$  называется *параметром фокусировки*.

Рассмотрим зависимость этого параметра от кристаллографической ориентации атомного ряда и энергии ПВА. Легко видеть, что параметр будет минимальным при наименьшем значении межузельного расстояния  $D^{hkl}$ , т.е. когда начальный импульс ориентирован по направлению плотнейшей упаковки. В частности, в ГЦК решетке такими направлениями будут  $\langle 110 \rangle$ , а в ОЦК решетке –



$\langle 111 \rangle$ . Величина  $R$  в приближении жесткой сердцевины определяется как эффективный радиус  $R_{\text{эф}}$  жесткой сердцевины из уравнения (12.103).

Для выбранного потенциала взаимодействия  $U(r) = C/r^2$  и одинаковых масс частиц  $r_{\min}(0) = \sqrt{(2C/E)}$  и после интегрирования уравнения (12.103) получаем

$$R = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2C}{E}} \quad (12.185)$$

Таким образом, с учетом необходимого условия для простой фокусировки ( $\frac{D^{hkl}}{2R} - 1 < 1$ ), фокусировка может иметь место при энергиях ПВА, меньших критического значения (*энергии фокусировки*), определяемого как

$$E_{\text{ф}} = \frac{32C}{\pi^2 (D^{hkl})^2}. \quad (12.186)$$

Подстановка численных значений в формулу (12.186) дает для таких металлов, как медь и железо, величину  $E_{\text{ф}} \sim 40\text{--}50$  эВ.

Однако только фокусировки импульса еще недостаточно для образования пары Френкеля. Кроме этого, также необходимо, чтобы атом,двигающийся из  $n$ -го узла цепочки, после столкновения в точке  $A'$  (см. рис. 12.28) не возвратился назад, а занял место своего следующего соседа. Если бы атомы действительно представляли собой твердые шары, то это могло произойти только в случае, если точка  $A'$  будет расположена правее плоскости, перпендикулярной к отрезку  $AB$  и делящей его пополам. Для этого необходимо выполнение неравенства  $2R < D^{hkl}/2$ , которое, как легко видеть, несовместимо с условием фокусировки. Следовательно, для твердых шаров с учетом формулы (12.185) замещение оказывается возможным только при относительно высоких энергиях, при которых еще не происходит фокусировка, и наоборот.

На самом деле при смещении  $n$ -го атома  $(n+1)$ -й атом начинает двигаться раньше, чем произойдет непосредственное лобовое столкновение, поэтому в момент наибольшего сближения центр

тяжести  $(n+1)$ -го атома будет лежать правее точки  $B$  и соответственно сдвинется вправо и точка  $A'$ . Другими словами, замещение оказывается возможным и при больших величинах  $R$  (т.е. при меньших энергиях), чем это следует из модели твердых шаров. Как показывают численные оценки, нижняя энергетическая граница для замещающих столкновений ( $E_{\text{зам}}$ ) для меди и железа составляет около 10 эВ. При энергиях атомов ниже  $E_{\text{зам}}$  происходит только фокусированное распространение импульса – *фокусон* (без образования смещенных атомов). В интервале энергий от  $E_{\text{зам}}$  до  $E_{\text{ф}}$  распространяется цепочка фокусированных замещающих столкновений, или *динамический краудион*.

Образовавшаяся в результате распространения динамического краудиона пара Френкеля не обязательно будет устойчивой, так как необходимо, чтобы длина пробега краудиона была достаточно большой, и межузельный атом выходил из зоны (объема) спонтанной рекомбинации. Так как длина пробега движущегося атома определяется скоростью *диссипации его энергии*, рассмотрим основные механизмы этого процесса.

Возможны три основных способа диссипации энергии:

- 1) потери вследствие непосредственной передачи энергии при взаимодействии с атомами, окружающими цепочку;
- 2) рассеивание (превращение в тепло) за счет неупорядоченности в расположении атомов решетки в самой цепочки, обусловленной их тепловыми колебаниями;
- 3) рассеивание на структурных дефектах, которые могут случайно оказаться на пути распространения краудиона.

Последний механизм практически маловероятен (кроме случая высокодефектных, квазиаморфных твердых тел, для которых понятием кристаллической решетки нужно пользоваться достаточно осторожно). Потери энергии по первым двум механизмам можно довольно просто оценить.

Рассмотрим передачу энергии  $n$  атомам ближайшего окружения на участке цепочки длиной  $D$ . В соответствии с уравнением (12.99), для скользящих соударений атомов равных масс в импульсном приближении для потенциала  $C/r^2$  имеем

$$\Delta E(D) \approx T \cdot n = \frac{4nC^2}{E} \left[ b \int_b^{\infty} \frac{dr}{r^3 \sqrt{(r^2 - b^2)}} \right]^2,$$

где  $b$  – расстояние до ближайших соседей (прицельный параметр),  $T$  – передаваемая энергия.

После интегрирования получаем

$$\Delta E(D) \approx \frac{\pi^2 n C^2}{E b^4}. \quad (12.187)$$

Численные оценки по формуле (12.187) для динамического краудиона, распространяющегося, например, в меди (ГЦК решетка) в направлении  $\langle 110 \rangle$ , при начальной энергии ПВА, равной 40 эВ, дают величину потери энергии около 0,2 эВ на каждое межатомное расстояние. Это достаточно малая величина, при которой длина пробега краудиона может достигать нескольких десятков параметров кристаллической решетки, что значительно превышает размеры зоны неустойчивости.

При оценке потерь энергии по второму механизму следует учитывать, что амплитуда колебаний атомов  $(\langle u^2 \rangle)^{1/2}$  при предплавильных температурах составляет около 5 % от межатомного расстояния, и даже при температуре около 0 К из-за нулевых колебаний не падает ниже половины этой величины. Приняв величину  $(\langle u^2 \rangle)^{1/2} / 2$  как среднее значение прицельного параметра, в модели твердых шаров убыль энергии  $\Delta E(T)$  движущегося атома в одном столкновении может быть оценена как

$$\Delta E(T) = E - T = E[1 - \sin^2(\chi/2)] = E \cdot \cos^2(\chi/2).$$

Как показано в п. 12.1.6, для потенциала жесткой сердцевины  $\cos^2(\chi/2) = (b/R)^2$  или  $\cos^2(\chi/2) = (\langle u^2 \rangle) / 4R^2$ , следовательно,

$$\Delta E(T) \approx \frac{\langle u^2 \rangle}{4R^2} E. \quad (12.188)$$

Для фокусированных столкновений  $R > D/4$ , поэтому даже при температуре мишени вблизи температуры плавления, когда  $(\langle u^2 \rangle)^{1/2} \approx D/20$ , убыль энергии в одном столкновении при  $E =$

$= 40$  эВ составляет  $\sim 0,4$  эВ, т.е. сравнима с потерями на передачу энергии окружающим цепочку атомам.

Таким образом, оба рассмотренных механизма диссипации энергии не препятствуют выносу межузельных атомов за зону спонтанной рекомбинации и, следовательно, образованию стабильных пар Френкеля.

**Дополнительная фокусировка кольцом атомов.** Из рассмотренных выше механизмов диссипации энергии можно было бы предположить, что кольца атомов вокруг цепочки только затрудняют процесс фокусированных соударений. Однако это не всегда так. Действительно, если первоначальный импульс, переданный атому, ориентирован не строго по направлению атомного ряда, то движущийся атом подойдет к одним атомам кольца, окружающим цепочку, ближе, чем к другим (см. рис. 12.29, *а*). Тогда импульсы  $P_i$ , получаемые им от соседних окружающих  $i$ -х атомов (например, атомов 1 и 2 на рис. 12.29, *а*) при прохождении кольца, не будут взаимно уничтожаться, и появится результирующий импульс  $\Delta P = \sum P_i$ , стремящийся приблизить атом ближе к оси цепочки, т.е. оказывающий дополнительное фокусирующее воздействие. Схема такого процесса приведена на (рис. 12.29, *б*).

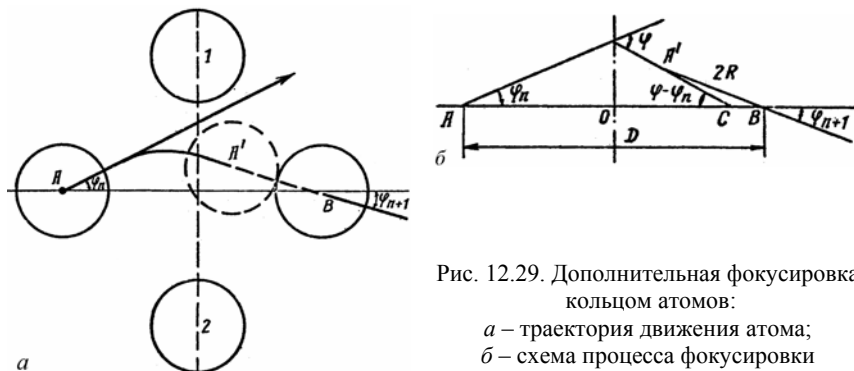


Рис. 12.29. Дополнительная фокусировка кольцом атомов:

*а* – траектория движения атома;  
*б* – схема процесса фокусировки импульса

Будем считать, что взаимодействие атомов в цепочке описывается моделью жесткой сердцевины, а для описания взаимодействия с атомами 1 и 2 кольца используем импульсное приближение и по-

тенциал взаимодействия  $U(r) = C/r^2$ . Суммарный фокусирующий импульс  $\Delta P = P_1 - P_2$  направлен вниз (к оси атомного ряда) и с учетом выражений (12.97) и (12.96) равен

$$\Delta P = 2C \sqrt{\left(\frac{2M}{E}\right)} \left[ b_1 \int_{b_1}^{\infty} \frac{dr}{r^3 \sqrt{(r^2 - b_1^2)}} - b_2 \int_{b_2}^{\infty} \frac{dr}{r^3 \sqrt{(r^2 - b_2^2)}} \right], \quad (12.189)$$

где  $b_1$  и  $b_2$  – прицельные параметры (расстояния) до первого и второго атомов соответственно.

Полагая, что угол вылета атома  $\varphi_n \ll 1$ , прицельный параметр  $b_1 = b - D\varphi_n/2$ , а  $b_2 = b + D\varphi_n/2$ , где  $b$  – прицельный параметр при  $\varphi_n = 0$ . Тогда после интегрирования уравнения (12.184) получаем

$$\Delta P = \frac{4\pi CD\varphi_n}{b^3} \sqrt{\frac{2M}{E}}. \quad (12.190)$$

Действие результирующего импульса  $\Delta \mathbf{P}$  приводит к отклонению начального направления импульса  $\mathbf{P}$  движущегося атома на угол  $\varphi$  (рис. 12.29, б), величину которого можно оценить как отношение  $\Delta P/P$ . Тогда с учетом формулы (12.190) имеем

$$\varphi = \frac{4\pi CD\varphi_n}{Eb^3}. \quad (12.191)$$

По теореме синусов из треугольника  $A'BC$  (рис. 12.29, б) следует, что

$$\frac{A'B}{CB} = \frac{\sin(\pi - \varphi + \varphi_n)}{\sin(\varphi - \varphi_n - \varphi_{n+1})},$$

где  $A'B = 2R$ ,  $CB = \frac{D}{2} - OC \approx \frac{D}{2} \frac{\varphi - 2\varphi_n}{\varphi - \varphi_n}$ , или

$$4R(\varphi - \varphi_n - \varphi_{n+1}) = D(\varphi - 2\varphi_n). \quad (12.192)$$

Используя выражения (12.191) и (12.192), для выполнения условия фокусировки получаем следующее неравенство

$$\frac{\varphi_{n+1}}{\varphi_n} = \frac{4\pi CD}{Eb^3} - 1 - \left( \frac{4\pi CD}{Eb^3} - 2 \right) \frac{D}{4R} < 1,$$

которое эквивалентно неравенству

$$\left(\frac{4\pi CD}{Eb^3} - 2\right)\left(1 - \frac{D}{4R}\right) < 0. \quad (12.193)$$

Неравенство (12.193) выполняется, если  $\left(\frac{2\pi CD}{Eb^3}\right) > 1$  и  $D > 4R$ , т.е. когда, как следует из уравнения (12.184), отсутствует простая фокусировка. Противоположный случай  $\left(\frac{2\pi CD}{Eb^3}\right) < 1$  и  $D < 4R$ , как видно из рис. 12.29, а, представляет собой побочное решение неравенства (12.193).

Таким образом, дополнительная фокусировка кольцом атомов возможна при энергии ПВА, изменяющейся в интервале от  $E_{\phi}$  до  $E_{\text{дф}}$  (энергия дополнительной фокусировки), где

$$E_{\text{дф}} = \frac{2\pi CD}{b^3}. \quad (12.194)$$

При выбранном потенциале взаимодействия с атомами кольца для меди в направления  $\langle 100 \rangle$  оценка дает величину  $E_{\text{дф}}$  около 250 эВ, что несколько превышает экспериментальное значение (энергия простой фокусировки для этого направления примерно в 7 раз меньше).

Следует отметить, что дополнительная фокусировка всегда приводит к замещающим столкновениям, так как реализуется при условии  $D > 4R$ .

### **12.7.2. Анизотропия дефектообразования при малых энергиях первично-выбитого атома**

Как следует из п. 12.7.1, при низких энергиях ПВА протекание процессов последовательного замещения атомов, заканчивающихся образованием пары Френкеля, сильно зависит от кристаллографической ориентации его импульса. При этом, так как при низких энергиях сечения рассеяния велики (см., например, формулы (12.84) и (12.88)), то взаимодействия атомов в процессе образования дефектов нельзя представить в виде последовательности пар-

ных соударений. Поэтому при рассмотрении динамики дефектообразования для произвольного направления импульса ПВА аналитические методы помогают слабо, и приходится использовать численные расчеты по специально разработанной для этой цели методике *динамического моделирования* или *метода молекулярной динамики*.

На практике изучение радиационного повреждения при низких и умеренных энергиях проводится следующим образом. Рассматриваемый участок облучаемой кристаллической решетки моделируется микрокристаллитом, объем, форма и количество атомов которого выбираются такими, чтобы весь процесс дефектообразования заканчивался внутри этого кристаллита. Обычно для этого достаточно взять несколько сотен или тысяч атомов, заполняющих объем, превышающий объем спонтанной рекомбинации близких пар (*рекомбинационный объем*). Взаимодействие атомов внутри кристаллита описывается специально подобранным (как правило, достаточно короткодействующим) потенциалом  $U(r)$ , а взаимодействие с окружающей решеткой моделируется с помощью подходящих граничных условий.

Движение атомов в кристаллите может быть описано системой уравнений Ньютона

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i,$$

где  $\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} -\text{grad} U(\mathbf{r}_{ij})$  – сила, действующая на  $i$ -й атом со стороны всех остальных  $j$ -х атомов выбранного микрокристаллита;  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ .

Полагая, что в начальный момент времени  $t_0$  атомы имели положения, определяемые векторами  $\mathbf{r}_i(t_0)$ , и скорости  $\mathbf{v}_i(t_0)$ , то через некоторый интервал времени  $\Delta t$  (достаточно малый для обеспечения сходимости разностной схемы) соответствующие значения будут равны

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) &\cong \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{\mathbf{F}_i(t_0)}{M_i} \Delta t, \\ \mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) &\cong \mathbf{r}_i(t_0) + \mathbf{v}_i(t_0) \Delta t. \end{aligned} \quad (12.195)$$

Далее, используя полученные величины  $v_i$  и  $r_i$  в качестве исходных и подставляя их в уравнения (12.195), найдем положения и скорости атомов в момент времени  $t_0 + 2\Delta t$ . Повторяя эту процедуру многократно, можно проследить траектории всех атомов рассматриваемого кристаллита вплоть до момента образования устойчивой пары Френкеля.

Чтобы определить минимальную энергию ( $E_{\min}$ ) первично-выбитого атома, при которой происходит радиационное повреждение материала, для каждого выбранного направления в кристалле проводят цикл расчетов, варьируя начальную величину кинетической энергии, т.е. модуль начальной скорости ( $v_i(t_0)$ ) ПВА. Вследствие сильной анизотропии механизмов дефектообразования  $E_{\min}$  также зависит от ориентации (направления) импульса ПВА. При этом в качестве *пороговой энергии дефектообразования*  $T_d$  принимают минимальную энергию из определенных значений  $E_{\min}(\theta, \varphi)$ , при которых образуется стабильная пара Френкеля, для всех возможных направлений импульса ПВА. Характер зависимости  $E_{\min}(\theta, \varphi)$  удобно представить изоэнергетическими линиями на стереографическом треугольнике (рис. 12.30).

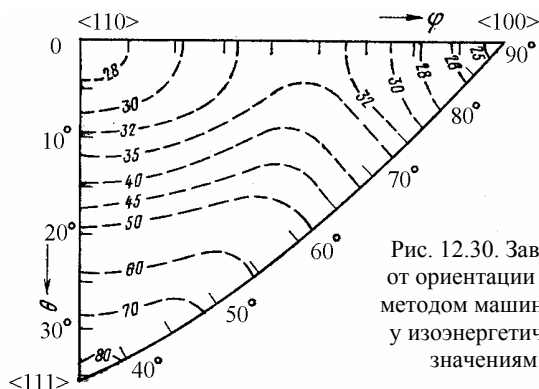


Рис. 12.30. Зависимости  $E_{\min}(\theta, \varphi)$  для меди от ориентации импульса ПВА, полученные методом машинного моделирования (цифры у изоэнергетических линий соответствуют значениям  $E_{\min}$  в электронвольтах)

Как видно на рисунке, наименьшие значения энергии, примерно равные по величине (28 и 25 эВ), соответствуют направлениям  $\langle 110 \rangle$  (механизм простой фокусировки для ГЦК решетки) и  $\langle 100 \rangle$  (дополнительная фокусировка кольцом атомов).



Характеризуя направление импульса полярным углом  $\theta$  и азимутальным углом  $\varphi$ , можно ввести вероятность образования одной устойчивой пары Френкеля

$$w_1(E, \theta, \varphi) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < E_{\min}(\theta, \varphi), \\ 1 & \text{при } E \geq E_{\min}(\theta, \varphi). \end{cases} \quad (12.196)$$

Учитывая, что при облучении образцов поликристаллических материалов точная кристаллографическая ориентация начального импульса ПВА не фиксируется, удобно использовать усредненную по полному телесному углу вероятность образования пары Френкеля

$$w_1(E) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} w_1(E, \theta, \varphi) d\Omega, \quad (12.197)$$

которая часто называется полной вероятностью образования пары или *пороговой функцией*. Эта функция равна нулю при  $E < T_d$  и монотонно растет при  $E \geq T_d$  (рис. 12.31). При этом, хотя более или менее точный вид функции  $w_1(E)$  можно определить из расчетов, в большинстве случаев такая детальная информация оказывается ненужной.

Действительно, если средняя энергия первично-выбитого атома значительно превышает  $T_d$ , что, как правило, имеет место при облучении высокоэнергетическими частицами и, в частности, нейтронами, то основная масса столкновений будет происходить с передачей энергии, значительно превышающей пороговую энергию дефектообразования. В таких случаях пороговую функцию  $w_1(E)$  удобно аппроксимировать (см. рис. 12.31)

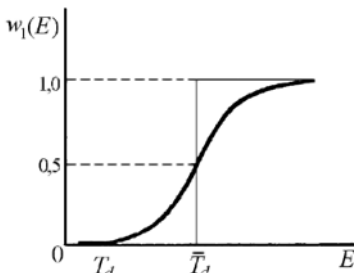


Рис. 12.31. Схематическая зависимость пороговой функции от энергии ПВА

ступенчатой функцией

$$w_1(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < \overline{T_d} \\ 1 & \text{при } E \geq \overline{T_d}, \end{cases} \quad (12.198)$$

где  $\overline{T_d}$  – значение кинетической энергии, передаваемой атому, при которой функция  $w_1(E) = 1/2$ . Данная величина есть константа для каждого вещества, называемая *пороговой энергией смещения* ( $E_d$ ), и является его важнейшей характеристикой, определяющей число образующихся при облучении радиационных дефектов.

Выражение (12.198) является полезным приближением для функции  $w_1(E)$  при относительно малых энергиях, передаваемых ПВА, однако существует верхний энергетический предел его применения. Это связано с тем, что если пренебречь анизотропией пороговой энергии, то образование второй пары Френкеля невозможно в случаях, когда бомбардирующая частица передает атому мишени в одном столкновении энергию  $E < 2E_d$ . Вследствие этого выражение (12.198) принимает вид

$$w_1(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < E_d, \\ 1 & \text{при } E_d \leq E < 2E_d. \end{cases} \quad (12.199)$$

Следует отметить, что значение энергии  $E$ , передаваемой в столкновениях, при котором типичная пороговая функция (см. рис. 12.31) достигает единицы, не обязательно соответствует наибольшей величине  $E_{\min}(\theta, \varphi)$  внутри стереографического треугольника, поскольку ранее может наступить момент, когда в направлении с низкой  $E_{\min}(\theta, \varphi)$  будет образовываться более одной пары Френкеля.

### 12.7.3. Каскады атомных столкновений

Рассмотрим особенности образования дефектов при передаваемой первично-выбитому атому энергии  $E \gg E_d$ , т.е. в случае, когда энергии ПВА достаточно для выбивания из узла решетки какого-либо другого атома, дальнейшего продолжения движения обоих атомов в решетке и создания новых смещений, т.е. образования *каскада столкновений*. Реальный каскад столкновений представляет собой весьма сложный физический процесс, для полного описания которого требуется знание временной эволюции структуры во всей каскадной области повреждения. Вместе с тем для многих

приложений (в первую очередь, технических) такое знание оказывается избыточным: достаточно иметь одну интегральную величину, характеризующую в среднем степень повреждения, создаваемую одним первично-выбитым атомом. Такой удобной характеристикой является *каскадная функция*.

Каскадная функция  $v \equiv v(E)$  определяет среднее число пар Френкеля, заключенное в каскадной области повреждения после быстрого отжига (спонтанной рекомбинации) образованных радиационных дефектов.

Наиболее просто ввести понятие каскадной функции при энергиях ПВА вблизи пороговой энергии радиационного повреждения. По аналогии с введенной в п. 12.7.2 вероятности образования одной устойчивой пары Френкеля  $w_1(E, \theta, \varphi)$ , принимающей значение единицы, когда пара образуется, и нуля – в противном случае, можно ввести вероятность  $W_n(E, \theta, \varphi)$  образования точно  $n$  пар. Тогда, умножив эту вероятность на  $n$  и проинтегрировав по полному телесному углу, получим среднее число пар, образованных ПВА с данной энергией, т.е. каскадную функцию

$$v(E) = \frac{1}{4\pi} \sum_n \left[ \int_{\Omega} n W_n(E, \theta, \varphi) d\Omega \right]. \quad (12.200)$$

Из выражения (12.200) следует, что в случае, если образуется одна пара, каскадная функция  $v(E)$  совпадает с введенной в п.12.7.2 пороговой функцией  $w_1(E)$ , но в отличие от последней имеет смысл во всем интервале энергий ПВА.

Поведение каскадной функции, как и функции  $w_1(E)$ , вблизи пороговой энергии смещения можно определить из расчетов или эксперимента, однако такая детальная информация часто оказывается ненужной. Действительно, если средняя энергия ПВА существенно выше энергии  $T_d$ , основная масса приводящих к дефектообразованию столкновений будет происходить при энергиях, значительно превышающих пороговую. В этом случае функцию  $v(E)$  при малых энергиях ПВА достаточно аппроксимировать некоторой простейшей функцией, например, ступенчатой.

Ступенчатая аппроксимация базируется на следующих основных предположениях:

1) анизотропия порога дефектообразования отсутствует, т.е. для каждого материала можно ввести скалярную константу  $E_d$  – пороговую энергию смещения (радиационного повреждения);

2) покоившийся атом, получивший в результате столкновения энергию меньше  $E_d$ , не смещается из узла (не участвует в образовании новой устойчивой пары Френкеля);

3) если энергия движущегося атома после столкновения становится меньше  $E_d$ , он выбывает из каскада (не создает новых радиационных повреждений).

В случае, когда ПВА получает энергию в интервале от 0 до  $E_d$ , в соответствии с вышеприведенным предположением 1 он не может образовать ни одной устойчивой френкелевской пары, т.е.  $v(E) = 0$ . При энергиях  $E_d \leq E < 2E_d$ , как легко показать, может быть образована только одна устойчивая пара. Действительно, если смещенный из своего положения ПВА произведет соударение с покоящимся атомом мишени, то он либо отдает ему энергию больше  $E_d$  и выбывает из каскада (см. предположение 3) в то время, как второй атом, образует устойчивую пару, либо отдает энергию меньше  $E_d$ , сохранив достаточно энергии для образования устойчивой пары, но при этом второй атом в каскаде участвовать не будет.

Исходя из приведенных рассуждений, окончательно получаем

$$v(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \leq E < E_d, \\ 1 & \text{при } E_d \leq E < 2E_d. \end{cases} \quad (12.201)$$

К сожалению, при энергиях ПВА, превышающих значение  $2E_d$ , подобные простые рассуждения неприменимы, поскольку невозможно однозначно предсказать количество образовавшихся френкелевских пар при более чем двух смещенных атомах.

**Элементарная модель образования каскада (модель Кинчи-на–Пиза).** В случаях, когда энергия ПВА значительно превышает пороговую энергию смещения, атомы, выбитые из узлов решетки, практически все оказываются способными продолжать движение внутри нее. При большой длине свободного пробега сумма всех

участков траекторий движения атомов будет иметь структуру ветвящегося дерева, причем из-за уменьшения энергии, приходящейся на один атом, ветви каждого последующего поколения будут все более коротче (рис. 12.32). Такое достаточно упрощенное представление о каскаде столкновений легло в основу модели, предложенной еще в 1955 году Кинчиным и Пизом и до сих пор сохраняющей важное место в радиационной физике твердого тела.

Чтобы получить искомое выражение для каскадной функции, сделаем следующие допущения:

- каскад представляет собой совокупность соударений двух тел;
- соударения атомов независимы друг от друга (среда предполагается изотропной и не учитываются пространственные корреляции, вытекающие из периодичности кристаллической структуры);
- при каждом соударении кинетическая энергия сохраняется, т.е. не происходит передачи энергии другим атомам решетки, кроме смещаемого;
- потери энергии на возбуждение электронов отсутствуют.

Принятое предположение об изотропности среды позволяет упростить выражение (12.200) для каскадной функции, проинтегрировав  $W_n(E, \theta, \phi)$  по углам  $\theta$  и  $\phi$ . Обозначив результат интегрирования, определяющий вероятность того, что в каскаде с энергией ПВА равной  $E$  образуется в точности  $n$  пар Френкеля, через  $W_n(E)$  (см. для сравнения (12.197)), получим

$$v(E) = \sum_n [n W_n(E)]. \quad (12.202)$$

Рассмотрим одну из точек ветвления каскада. Пусть налетающий атом имеет энергию  $E$ , а атомы после столкновения –  $E'_1$  и  $E'_2$  соответственно (см. рис. 12.32). Полагая, что каждый из провози-

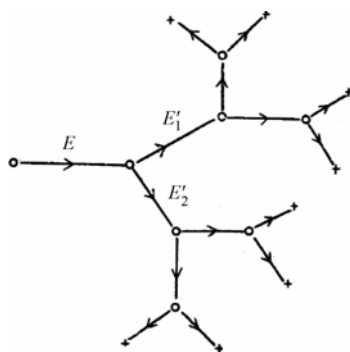


Рис. 12.32. Схематическое изображение образования каскада атомных столкновений при больших энергиях ПВА (модель Кинчина–Пиза): + – смещенные движущиеся атомы; ○ – вакантные узлы

модействовавших атомов является родоначальником своего под-каскада, истинное число  $n$  дефектов в каскадах будет определяться как  $n = n_1 + n_2$ . Можно показать, что подобное равенство будет иметь место для средних значений  $n$ , т.е. для каскадных функций. Следовательно,  $v(E) = v(E'_1) + v(E'_2)$ . Тогда с учетом условия сохранения кинетической энергии ( $E = E'_1 + E'_2$ ) получаем равенство

$$v(E'_1 + E'_2) = v(E'_1) + v(E'_2),$$

которое выполняется для любой функции вида  $v(E) = kE$ .

Постоянный коэффициент  $k$  зависит от потенциала межатомного взаимодействия и граничных условий вблизи пороговой энергии. К сожалению, при энергиях, незначительно превышающих пороговую, принятые в модели Кинчина–Пиза первые два допущения некорректны (это легко видеть, например, по нелинейности функции  $w_1(E)$  на рис. 12.31) и такой простой вид функции  $v(E) = kE$  справедлив лишь асимптотически при  $E \gg E_d$ . Тем не менее, можно формально сшить линейный участок каскадной функции в точке при  $E = 2E_d$  со ступенчатой аппроксимацией (12.201) и получить коэффициент  $k = 1/2 E_d$ .

Таким образом, в описываемой модели Кинчина–Пиза при  $E \geq 2E_d$  каскадная функция определяется как

$$v(E) = E/2 E_d. \quad (12.203)$$

Следует отметить, что полученное значение  $v(E)$  находится практически посередине между максимально возможным при данной энергии  $E$  числе пар Френкеля, определяемом как  $E/E_d$  (т.е. когда в каждом соударении передается энергия равная  $E_d$ ), и минимально возможным значением, равным единице (т.е. когда ПВА растрчивает всю свою энергию на подпороговые соударения и не создает новых дефектов). Следовательно, на образование радиационных дефектов по модели Кинчина–Пиза в среднем расходуется только половина энергии первично-выбитого атома.

Конечно, значение коэффициента  $k = 1/2$  при отношении  $E/E_d$  не очень точно, и более детальные исследования асимптотического

поведения каскадной функции показали, что при  $E \geq 2 E_d$ , ее можно записать в более общем виде

$$v(E) = \xi \frac{E}{2E_d}, \quad (12.204)$$

где множитель  $\xi$ , называемый *эффективностью смещения*, при различных потенциалах межатомного взаимодействия изменяется в пределах от нуля до единицы. Меньшие значения  $\xi$  соответствуют более «мягким» потенциалам, для которых увеличивается доля столкновений с передачей малых (меньше  $E_d$ ) количеств энергии, что уменьшает число образующихся дефектов. Справедливости ради следует отметить, что для большинства металлов вклад множителя  $\xi$  в коэффициент  $1/2$  не превышает  $\pm 10\%$ .

**Влияние неупругих потерь энергии на образование каскада.** Одним из приближений описанной выше модели Кинчина–Пиза (как и других подобных моделей) является пренебрежение передачей части энергии ПВА электронной подсистеме твердого тела. Формально потери на электронные возбуждения в каскаде легко учесть, заменив в выражениях для каскадной функции полную энергию  $E$  первично-выбитого атома на упругую энергию  $E_e = E - E_i$ , где  $E_i$  – энергия, идущая на неупругие столкновения (возбуждение электронов). Однако чтобы понять, как при этом изменится энергетическая зависимость числа образующихся радиационных дефектов, необходимо рассмотреть неупругие (электронные) потери более подробно.

Известно, что поведение тяжелых атомов в интересующем диапазоне энергий можно описывать законами классической механики, а легкие электроны требуют квантовомеханического описания (см. п. 12.1.2). Все электроны в металлах можно разбить на две группы: коллективизированные валентные электроны, которые ведут себя практически как свободные, и электроны внутренних оболочек, локализованные вблизи соответствующего ядра. В случае, когда энергия, передаваемая электрону при соударении с атомом, оказывается малой по сравнению с энергией связи внутренних оболочек (для металлов ее можно грубо оценить величиной энергии Ферми,  $E_F$ ), возбуждаться будут только валентные электроны. Кон-

центрация этих электронов ( $N_e$ ) по порядку величины равна плотности атомов в металле, а распределение по скоростям подчиняется распределению Ферми–Дирака с максимальной скоростью

$$v_F = \sqrt{\left(\frac{2E_F}{m}\right)}, \text{ где } m - \text{масса электрона. Учитывая, что масса атома}$$

$M \gg m$ , изменение скорости электрона  $\Delta v_e$  в результате столкновения примерно равно скорости  $v$  движущегося атома ( $v \ll v_F$ ).

Таким образом, можно представить себе «медленный» атом, бомбардируемый «быстрыми» электронами, плотность потока которых  $\phi \sim N_e v_F$ . Из-за наличия запрета Паули энергия при соударении может быть передана только электронам с импульсами, лежащими в узком слое толщиной  $v/v_F$  вблизи поверхности Ферми. Следовательно, число эффективных соударений в единицу времени, приводящих к изменению кинетической энергии атома, определяется как

$$N_{\text{эф}} \sim \phi \frac{v}{v_F} \sigma_{\Pi} = \sigma_{\Pi} N_e v, \quad (12.205)$$

где  $\sigma_{\Pi} \sim \pi r_a^2$  – полное сечение, независящее от скорости атома ( $r_a$  – эффективный радиус атома).

Поскольку скорость  $v \ll v_F$ , средняя (эффективная) энергия, передаваемая электрону, равна

$$E_{\text{эф}} = \frac{m(v_F + \Delta v)^2}{2} - \frac{mv_F^2}{2} \sim mv_F v.$$

В результате скорость уменьшения кинетической энергии атома за счет электронного торможения в единицу времени может быть оценена из выражения

$$-\frac{dE}{dt} = N_{\text{эф}} E_{\text{эф}} \sim \pi r_a^2 m N_e v_F v^2,$$

а на единицу длины

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{эл}} = \frac{dE/dt}{dx/dt} = \frac{1}{v} \frac{dE}{dt} \sim 2\pi r_a^2 N_e \sqrt{\frac{m}{M}} E_F E, \quad (12.206)$$

т.е. растет как  $\sqrt{E}$ .



Вследствие того, что тормозная способность вещества на электронной подсистеме  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{эл}$  увеличивается с ростом энергии

ПВА, а на атомной  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ат}$ , как показано в п. 12.7.1, не зависит

от энергии  $E$ , то при некотором определенном значении энергии ПВА ( $E = E_b$ , где  $E_b$  – энергия возбуждения) электронные потери в каскаде превысят потери на атомные столкновения и эффективность дефектообразования резко уменьшится. При этом, хотя теперь передаваемую электронам энергию уже нельзя считать малой (на самом деле при  $E = E_b$  она близка к энергии ионизации атомов  $E_i$ ), полученная зависимость (12.206), как свидетельствуют эксперименты, приближенно сохраняется и в данной области энергий (при  $E \geq E_b$ ).

Таким образом, для расчета неупругих потерь энергии в каскаде при высоких энергиях ПВА необходимо хотя бы приблизительно знать величину  $E_b$ . Учитывая, что при  $M \gg m$  можно воспользоваться выражением  $E_b \sim (M/4m)E_i$ , и полагая последнюю энергию равной нескольким электронвольтам (это выполняется практически для всех твердых тел), получаем полезное соотношение для оценки величины энергии  $E_b$ :  $E_b [\text{кэВ}] \approx A [\text{а.е.м.}]$ .

Результаты настоящего раздела дают возможность уточнить энергетическую зависимость каскадной функции  $v(E)$  вида (12.204) при высоких энергиях ПВА (рис. 12.33).

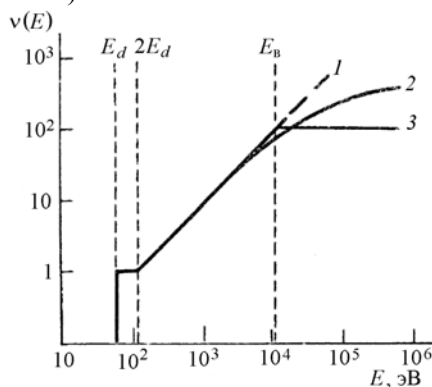


Рис. 12.33. Каскадная функция  $v(E)$  для углерода, рассчитанная без учета (1) и с учетом (2) потерь на электронное возбуждение и модифицированная функция Кинчина–Пиза (3)

Как видно на рисунке, при энергиях ПВА меньших, чем  $E_v$ , поправка на электронное возбуждение достаточно мала. Однако для энергий выше  $E_v$  количество радиационных дефектов заметно уменьшается по сравнению с простой линейной функцией (12.204), а при очень высоких энергиях ( $E \sim 10E_v$ ) каскадная функция практически стремится к насыщению.

Полезное приближение для учета неупругих потерь было введено еще Кинчиным и Пизом. Они предположили, что при энергиях выше  $E_v$  вся энергия ПВА растрачивается на возбуждение электронов, а при энергиях ниже  $E_v$  ее потери обусловлены только атомными столкновениями. Следовательно, при  $E \gg E_v$  каскадная функция должна выходить на постоянное значение, равное  $E_v/2E_d$ . Как видно на рис. 12.33, это достаточно грубое приближение, хотя оно часто используется в оценочных расчетах. Комбинируя данное приближение с выражениями (12.201) и (12.203), получаем модифицированную каскадную функцию Кинчина–Пиза вида

$$v(E) = \begin{cases} 0, & 0 \leq E < E_d, \\ 1, & E_d \leq E < 2E_d, \\ \frac{E}{2E_d}, & 2E_d \leq E < E_v, \\ \frac{E_v}{2E_d}, & E_v \leq E < \infty. \end{cases} \quad (12.207)$$

**Баланс энергии в каскаде.** Важным вопросом является энергетический баланс каскадного процесса. В результате последовательных столкновений начальная кинетическая энергия ПВА перераспределяется между все большим и большим числом атомов, пока часть ее не перейдет в потенциальную энергию радиационных дефектов, а остальная часть релаксируется в виде колебаний атомов решетки, т.е. в конечном счете, тепла. Хотя детали перераспределения энергии достаточно сложны, конечный результат можно предсказать сразу. Действительно, из выражения (12.203) для каскадной функции следует, что в среднестатистическом каскаде половина энергии расходуется на подпороговые соударения и, следовательно, сразу идет на возбуждение колебаний. Так как

радиационное дефектообразование – процесс термодинамически неравновесный, часть другой половины энергии, идущей на образование пар Френкеля, аккумулируется в виде связанных с дефектами статических искажений кристаллической решетки, а оставшаяся часть также дает вклад в энергию колебания атомов (см. рис. 12.34).

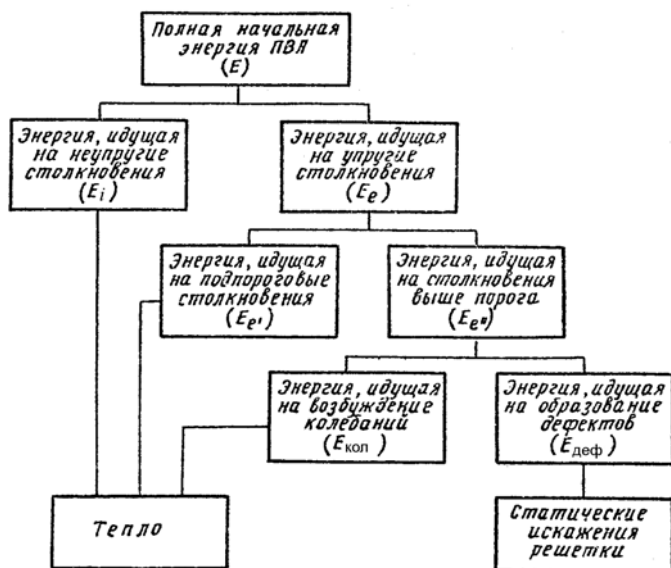


Рис. 12.34. Схема баланса энергии в каскаде атомных столкновений

Доля потенциальной энергии статических искажений в полном энергетическом балансе оказывается достаточно малой. В частности, потенциальную энергию искажений, обусловленную образованием одной пары Френкеля, можно принять равной 4–5 эВ, так как она складывается из энергии образования вакансии  $E_v^F \approx 1$  эВ и энергии образования межузельного атома  $E_i^F \approx 3$ –4 эВ. Если взять как типичное значение энергии смещения  $E_d \approx 20$ –25 эВ, то энергия искажений составит всего  $\sim 20\%$  от энергии, переданной в столкновениях с образованием радиационных дефектов, и, следовательно,  $\sim 10\%$  от всей энергии, растроченной на упругие соударения.

Другими словами, с учетом неупругих потерь более 90 % энергии ПВА в конце концов перейдет в тепло, что приведет к нагреву облучаемой мишени. Этот нагрев носит название *радиационного нагрева* и может увеличить температуру облучаемого материала (без принудительного охлаждения) на несколько сотен градусов.

#### **12.7.4. Виды каскадов и их описание**

Введенная в предыдущем разделе каскадная функция позволяет вычислять полное количество смещенных атомов (см. п. 12.7.5.), что является весьма важной информацией о повреждаемости материала. Однако, это не может полностью охарактеризовать первичную дефектную структуру облученного материала, т.к. оценив число образующихся пар Френкеля, мы не имеем никакой информации о пространственном распределении этих дефектов, которое на самом деле в большинстве случаев оказывается весьма далеким от равномерного. Если отбросить как тривиальный случай ПВА с энергиями  $E \sim E_d$ , когда каждый каскад образует в среднем одну пару, при каскадообразующем облучении дефекты в большом количестве будут заполнять ограниченные по объему каскадные области повреждения, в то время, как между областями концентрации их будет пренебрежимо мала. Иными словами, флуктуации числа дефектов оказываются большими по сравнению с усредненной по всему облучаемому участку кристалла концентрацией. Как хорошо известно, пользоваться в этой ситуации только средними величинами некорректно.

Высокие концентрации дефектов и, как следствие, сильное взаимодействие между ними, одновременное протекание процессов образования и уничтожения дефектов, наличие переменных во времени и пространстве температурных полей и полей внутренних напряжений – все это делает описание распределения радиационных дефектов внутри каскадной области повреждения весьма непростой и не до конца решенной проблемой. Учитывая это, ограничимся рассмотрением лишь достаточно простых предельных случаев. Для того чтобы выделить эти случаи и определить полезную классификацию высокоэнергетических каскадов, целесообразно

но сначала проанализировать длины свободного пробега атомов в каскаде.

**Длины свободного пробега движущихся атомов.** Длина свободного пробега  $l$  частицы с энергией  $E$  относительно столкновений с неподвижными атомами-мишенями вычисляется по формуле (12.18). Оценивая плотность атомов величиной  $N \sim 1/a^3$  ( $a$  – параметр решетки кристалла) и используя вместо  $\sigma_n$  эффективный радиус взаимодействия (длину рассеяния)  $r_0 \sim \sqrt{\sigma_n(E)}$ , выражение (12.18) можно преобразовать к виду  $l(E)/a \sim [r_0(E)/a]^{-2}$ , легко интерпретируемому геометрически (рис.12.35).

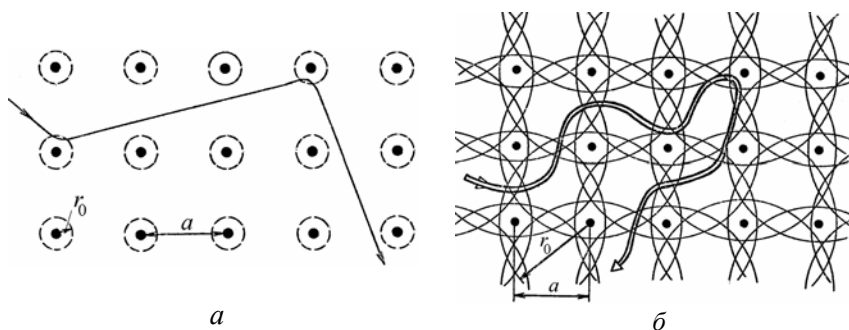


Рис.12.35. Траектории движения частиц (жирные линии со стрелкой) для больших (а) и малых (б) длин свободного пробега

Если длина рассеяния меньше расстояния между атомами (рис. 12.35, а), внутрикристаллическое пространство оказывается достаточно свободным для движения частицы, и длина ее свободного пробега может значительно превышать параметр решетки. Наоборот, при большой длине рассеяния ( $r_0 \geq a$ ) частица будет испытывать соударения со всеми атомами на своем пути, и ее траектория вообще не будет содержать участков без столкновений (рис. 12.35, б). В первом случае движение частицы будет похоже на поведение атомов газа, во втором – жидкости. Вышеприведенные рассуждения можно перевести на более формальную основу, введя так называемый *параметр газовости*  $\varepsilon = Nr_0^3 \sim (l/a)^{-3/2}$ . Как известно, в статистической физике системы с  $\varepsilon \ll 1$  относятся к раз-

реженным газам, а системы с  $\varepsilon \geq 1$  – к плотным газам или жидкостям. Такое разделение позволило разработать и соответствующий математический аппарат – кинетическую теорию газов для первого случая и гидродинамику для второго.

Следует отметить, что поведение атомов в каскаде столкновений существенно сложнее поведения их в классическом газе или жидкости, поскольку величина  $r_0$  зависит от энергии конкретного атома. В обычных изучаемых статистической физикой объектах, находящихся не очень далеко от состояния термодинамического равновесия, такой зависимостью пренебрегают. Тем не менее, оказывается удобным выделить два идеализированных объекта для изучения: *разреженный каскад* с малым параметром газовости ( $\varepsilon \ll 1$ ) и большой длиной свободного пробега и *плотный каскад* с большим параметром газовости ( $\varepsilon \geq 1$ ) и малой длиной свободного пробега. В первом случае  $r_0 \ll a$ , что может иметь место для легких элементов при высоких энергиях, а во втором –  $r_0 \sim a$ , что характерно для тяжелых элементов при умеренных энергиях. При этом необходимо отметить, что реальные каскады могут сочетать в себе признаки как разреженных, так и плотных каскадов.

**Разреженные каскады.** Учитывая, что разреженный газ является в статистической физике одной из наиболее простых и хорошо изученных систем, рассмотрение деталей каскадного процесса проще начать с разреженного каскада.

Как уже отмечалось выше, траектории атомов в таком каскаде в значительной своей части представляют отрезки прямых и только при очередном соударении резко изменяют направление. Если обозначить время одного столкновения через  $t_c$ , а время движения между столкновениями через  $t_l$ , то в масштабе времен имеем  $t_l \gg t_c$ . Движущиеся частицы можно считать практически все время следующими по непрерывным прямолинейным траекториям, т.е. охарактеризовать положениями  $\mathbf{r}(t)$  и импульсами  $\mathbf{P}(t)$ . При этом, поскольку весь процесс статистический, более удобно говорить о вероятности нахождения какой-либо частицы в некоторый выбранный момент времени  $t$  в положении, определяемом вектором  $\mathbf{r}$ , и наличии у нее импульса  $\mathbf{P}$ . Такая вероятность  $f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$

носит название *функции распределения*. В физической кинетике она называется одночастичной. Основные свойства функции распределения легко понять из следующих интегральных соотношений:

$$\int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{P} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] \right\} = N(t) - \text{полное число атомов в каскаде в}$$

момент времени  $t$ ;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{P} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] = n(\mathbf{r}, t) - \text{плотность движущихся атомов в точке } \mathbf{r};$$

$$\int_V d^3\mathbf{r} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] = n(\mathbf{P}, t) - \text{число атомов с импульсом } \mathbf{P} \text{ во всем}$$

каскаде;

$$\int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \int_{|\mathbf{P}| > P_0} d^3\mathbf{P} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] \right\} = N(E_0, t) - \text{число атомов с энергией,}$$

превышающей энергию  $E_0 = P_0^2 / 2M$ .

Из приведенных выше соотношений следует, что знание функции  $f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$  позволяет определить все интересующие характеристики каскада в их временной эволюции, т.е. практически решить поставленную задачу.

Для вычисления функции распределения необходимо получить кинетическое уравнение, которому она должна удовлетворять. Если бы в каскаде не было никаких столкновений, траектории атомов представляли бы собой непрерывно дифференцируемые кривые. В таком случае при движении полная производная  $df/dt$  должна равняться нулю:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = 0. \quad (12.208)$$

Наличие мгновенных в рассматриваемом масштабе времен столкновений нарушает равенство и в правой части уравнения (12.208) возникает член, определяющий «переброс» частиц с одной дифференцируемой траектории на другую. Этот член является функционалом самой функции  $f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$  и носит название *интеграл столкновений*.

Каскад отличается от классического газа тем, что движущиеся атомы в основном сталкиваются не между собой (их слишком мало), а с неподвижными атомами кристаллической решетки. В результате этого, во-первых, в движение включаются («рождаются») новые атомы, получившие энергию больше  $E_d$ , и, во-вторых, из каскада исключаются («уничтожаются») атомы, энергия которых уменьшается ниже этой величины. Скорость «рождения» атома с импульсом  $\mathbf{P}$  в точке  $\mathbf{r}$  определяется интегралом

$$N \int d^3 \mathbf{P}_1 \{ \mathbf{v}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) [\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}) + \sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_1 - \mathbf{P})] \}. \quad (12.209)$$

Второй член в квадратных скобках описывает случай, когда сам движущийся атом с импульсом  $\mathbf{P}_1$  в результате соударения приобрел импульс  $\mathbf{P}$ . Подобный вид столкновительного члена обусловлен тем, что используется дифференциальное сечение  $\sigma$  в зависимости не от энергий, а от импульсов, а произведение скорости атома на функцию распределения представляет собой просто поток налетающих частиц. Скорость «уничтожения» атомов в каскаде может быть записана аналогичным образом (со знаком минус)

$$- N \int d^3 \mathbf{P}_1 \{ \mathbf{v}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) \sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}) \}. \quad (12.210)$$

Суммируя выражения (12.209) и (12.210), и используя уравнение (12.208), после интегрирование по  $\mathbf{P}_1$  получаем *кинетическое уравнение*, или линеаризованное уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = N \int d^3 \mathbf{P}_1 \{ \mathbf{v}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) [\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}) + \sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_1 - \mathbf{P})] \} - N \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) \sigma_{\Pi}(\mathbf{P}). \quad (12.211)$$

Входящий в левую часть уравнения (12.211) третий член описывает действие на движущуюся частицу внешнего поля. В каскаде в качестве такого поля может выступать взаимодействие с электронами, тогда тормозящая сила будет пропорциональна скорости частицы. Как правило, на практике при решении кинетического уравнения этот член опускается.

*Некоторые результаты линейной теории каскадов.* Наиболее полное исследование линейных каскадов на основе уравнения, эк-



вивалентного (12.211), было проведено П. Зигмундом, который для описания межатомного взаимодействия, пригодного в широком диапазоне энергий и масс (зарядов) атомов, использовал потенциал вида  $r^{-1/m}$ , где  $m$  – безразмерный параметр, медленно изменяющийся от значения  $m \rightarrow 1$  при высоких энергиях частиц (кулоновское взаимодействие) до  $m \rightarrow 0$  при малых энергиях, а также приближение малых углов.

Если считать, что происходят только упругие столкновения и пренебречь связанностью атомов в кристаллическую решетку, число атомов с энергией, превышающей величину  $E_0$ , в каскаде с начальной энергией ПВА равной  $E$  ( $E \gg E_0$ ), описывается следующим асимптотическим (при  $t \rightarrow \infty$ ) выражением

$$N(E_0) \sim \xi_m \frac{E}{2E_0}, \quad (12.212)$$

где коэффициент  $\xi_m$  вычисляется по формуле

$$\xi_m = 2m / [\psi(1) - \psi(1-m)],$$

( $\psi(x) = d[\ln \Gamma(x)]/dx$  – логарифмическая производная  $\gamma$ -функции). Величина коэффициента  $\xi_m$  изменяется в пределах от 0,72 при  $m = 0,5$  до 1,22 при  $m = 0$ .

Строго учесть взаимодействие с электронами в рамках кинетического уравнения довольно трудно, поэтому пользуются приближением, аналогичным применяемому в элементарной теории образования каскадов, т.е. заменяют энергию  $E$  на  $E_e$ .

Можно показать из совместного учета законов сохранения импульса и энергии, что при большом числе столкновении в каскаде (при  $t \gg t_c$ ) распределение выбитых атомов по направлениям (углам) с точностью до членов порядка  $\sqrt{(E_0/E)}$  изотропно, поэтому распределение атомов в каскаде по импульсам получается простым дифференцированием выражения (12.212) по  $P$ :

$$n(P) = \frac{\xi_m}{2\pi} \frac{ME}{P^3} dP d\Omega. \quad (12.213)$$

Что касается пространственного распределения выбитых атомов, то поскольку их общее число пропорционально энергии ПВА

(или доле упругой энергии), разумно предположить аналогичное соотношение и для дифференциальных величин, т.е., что распределение атомов  $n(\mathbf{P}, \mathbf{r})$  подобно распределению энергии  $e_E(\mathbf{r})$ , выделившейся в упругих столкновениях (энерговыведения в каскаде):

$$n(\mathbf{P}, \mathbf{r}) = \frac{\xi_m}{2\pi} \frac{Me_E(\mathbf{r})}{P^3} dP d\Omega \quad (12.214)$$

(при этом, естественно,  $\int_V e_E(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = E_e$ ).

Справедливость уравнения (12.214) в случае чисто упругих столкновений была показана П. Зигмундом, хотя доказательство, проведенное с использованием пространственных моментов функции распределения, оказалось весьма громоздким. Физический смысл полученной зависимости состоит в том, что общая пространственная протяженность каскада определяется частицами с максимально высокой энергией, а вся «тонкая структура» должна определяться одночастичной функцией распределения.

Приведенные результаты показывают, что разреженный каскад, как и его прототип в статистической физике – разреженный газ, представляет собой относительно простой объект. Полное число смещенных атомов в нем достаточно хорошо описывается каскадной функцией вида (12.204). Это легко видно из формулы (12.212) после замены в ней величины  $E_0$  на  $E_d$ . При этом получается, что каскадная эффективность в меньшей степени зависит от энергии ПВА.

Внутри каскадной области повреждения смещенные атомы распределены практически однородно, а следовательно, однородным должно быть и послекаскадное распределение радиационных дефектов. Последнее, в свою очередь, означает, что большинство пар Френкеля будут изолированными, а сложные комплексы точечных дефектов могут образоваться лишь при случайном наложении различных ветвей каскада друг на друга, поэтому их доля будет мала.

Такие предсказания линейной теории подтверждаются прямым моделированием разреженных каскадов на ЭВМ в приближении парных столкновений (метод Билера), хотя экспериментальные исследования показывают, что дефектная структура каскадной облас-

ти повреждения оказывается более сложной. Поскольку хорошее согласие с экспериментами по физическому распылению подтверждает применимость описанной модели для описания высокоэнергетической части реальных каскадов в большинстве твердых тел, остается предположить, что низкоэнергетическая часть на самом деле ведет себя скорее как плотный каскад.

**Плотные каскады.** Как было отмечено выше, плотные каскады характеризуются малой длиной пробега движущихся частиц, поэтому приписывать каждой отдельной частице свои характеристики (положение и импульс) бессмысленно, так как столкновения происходят настолько часто, что на временах  $t \gg t_c$  никаких непрерывных траекторий проследить не удастся. В таких случаях требуется принципиально новый подход описания каскада, базирующийся на рассмотрении ансамбля сильно взаимодействующих частиц как некой непрерывной среды или континуума.

*Континуальный подход*, как альтернатива атомистическому, широко применяется в физике твердого тела. В частности, упругие свойства, теплопроводность, электропроводность, диффузию и многие другие явления наиболее удобно анализировать, не рассматривая в явном виде атомную структуру вещества, т.е. заменяя разностные уравнения уравнениями в частных производных.

Попытки описать каскад столкновений с континуальных позиций предпринимались еще в 50-е годы прошлого века в начале становления физики радиационных повреждений. В качестве примера можно отметить широко использовавшиеся в литературе для обсуждения результатов экспериментов модели *термического пика* и *пика смещения* Бринкмена, а также *пика пластического течения* Зейтца. Однако отсутствие высокоразрешающих экспериментальных методов изучения структуры каскадных областей повреждения не позволило полностью проверить предсказания этих моделей и интерес к ним постепенно угасал. К более серьезному анализу процессов в плотных каскадах приступили практически четверть века спустя, в начале 80-х годов.

*Условия образования плотных каскадов.* Естественный критерий перехода в режим плотного каскада дает соотношение

$l(E)/a \sim [r_0(E)/a]^2$  или записанное в эквивалентном виде с использованием введенного параметра газовой ( $\varepsilon \geq 1$ )

$$N\sigma_{\Pi}^{3/2}(E) \geq 1. \quad (12.215)$$

Главной трудностью применения критерия (12.215) является правильный учет всех столкновений, приводящих к смещению атомов из устойчивых положений. Бринкмен, впервые использовавший этот критерий в своих расчетах, в качестве нижней энергетической границы смещающих столкновений брал пороговую энергию смещения  $E_d$ , которая соответствует (и то приближенно) образованию одной устойчивой пары Френкеля в идеальной решетке, поэтому не может служить правильным критерием смещения. Более оправданным представляется использование некоторых макроскопических характеристик материала, например, энергии связи атомов в кристалле, хотя строго обосновать выбор универсального критерия вряд ли удастся.

В настоящее время более употребителен критерий, основанный на расчете плотности энергии  $e$ , выделяемой в упругих столкновениях. Эта величина представляет собой среднюю энергию, приходящуюся на один атом каскадной области повреждения к моменту установления локального термодинамического равновесия, и может быть вычислена по формуле

$$e = \frac{E_e}{NV_{\text{коп}}(E)}. \quad (12.216)$$

Входящую в знаменатель величину объема каскадной области повреждения на момент установления термодинамического равновесия ( $V_{\text{коп}}$ ) трудно точно определить как экспериментально, так и теоретически. Тем не менее, учитывая, что начальная стадия каскада является кинетической, можно записать  $V_{\text{коп}}(E) \sim [R_p(E)]^3 \sim E^{6m}$  (последнее соотношение справедливо для потенциала  $U(r) \sim r^{-1/m}$ ). Таким образом, под величиной  $V_{\text{коп}}(E)$  понимается объем, включающий в себя сотни и тысячи атомов, и именно он используется в качестве «начального» объема каскада в континуальном приближении.

Так же, как и при использовании критерия на основе параметра газовой, для определения типа каскада необходимо сравнить рассчитанную величину плотности энергии  $e$  с некоторым критическим значением  $e_0$ , которое отвечает потере устойчивости кристаллической решетки внутри каскадной области повреждения, когда начнут сказываться нелинейные эффекты, отличающие плотный каскад от разреженного. В качестве такой критической величины часто используют удельную теплоту плавления материала, хотя возможен и другой подобный критерий.

Оба вышеприведенных критерия предсказывают, что переход в режим плотного каскада происходит с понижением энергии ПВА, причем для тяжелых (с большим  $z$ ) элементов он происходит быстрее, чем для легких. Хотя численные оценки являются не очень точными из-за больших неопределенностей в вычислении входящих в каждый из критериев параметров, разные авторы сходятся в том, что практически во всех материалах, за исключением самых легких, режим образования плотных каскадов должен доминировать вплоть до энергий ПВА в десятки килоэлектронвольт. Таким образом, можно сделать вывод, что для большинства встречающихся в практике случаев облучения характерны именно плотные каскады.

*Гидродинамические переменные и законы сохранения.* Способ описания плотных каскадов принципиально отличается от рассмотренного выше описания разреженных каскадов тем, что, абстрагируясь от рассмотрения отдельных атомов (как движущихся, так и связанных в кристаллическую решетку), изучаемую систему представляют непрерывной (сплошной) средой, каждой точке или, лучше сказать, физически бесконечно малому объему которой можно приписать определенные значения термодинамических переменных. Возможность такого представления основывается на двух предположениях: во-первых, в каждом таком объеме должно успеть установиться локальное термодинамическое равновесие и, во-вторых, движущиеся атомы не должны иметь возможность покинуть «свой» объем, предварительно не обменявшись импульсом и энергией со своими соседями. Первое условие ограничивает начальный момент континуального рассмотрения временами, когда

ПВА уже успел совершить несколько столкновений, т.е. концом кинетической стадии ( $t = 10^{-14} - 10^{-13}$  с); второе требует малости длины свободного пробега по сравнению с размерами бесконечно малого объема, что для плотных каскадов, безусловно, выполняется, так как по определению  $l \ll a$ .

Рассматриваемая среда описывается массовой плотностью  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , гидродинамической скоростью  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ , давлением  $p(\mathbf{r}, t)$  и температурой  $T(\mathbf{r}, t)$  (как видно из обозначений, все величины могут изменяться в пространстве и во времени). Оказывается, что, используя только законы сохранения, можно получить систему дифференциальных уравнений, определяющих эволюцию введенных гидродинамических параметров.

*Закон сохранения массы* – полная масса вещества, содержащаяся в некотором произвольном (не обязательно бесконечно малом) объеме  $V$  может измениться только из-за «втекания» или «вытекания» вещества через окружающую объем замкнутую поверхность  $S$ . Следовательно,

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV = \int_S (\rho \mathbf{u}) dS,$$

где  $\rho \mathbf{u}$  – импульс единицы массы.

После преобразования интеграла по поверхности в интеграл по объему получаем уравнение

$$\int \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) \right] dV = 0. \quad (12.217)$$

Поскольку равенство (12.217) имеет место для любого объема, подинтегральное выражение должно обращаться в нуль, т.е.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (12.218)$$

Уравнение (12.218) представляет собой так называемое *уравнение непрерывности*.

Несколько сложнее уравнение, описывающее закон сохранения импульса. Кроме конвекции, оно должно учитывать изменение импульса за счет внешней силы (давления  $p$ ), действующей на поверхность,  $-\int_S p dS$ . Поступая аналогично тому, как это было сделано при выводе уравнения (12.218), имеем

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u} : \mathbf{u}) = -\nabla p.$$

Выполнив в левой части операции дифференцирования, получаем

$$\mathbf{u} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla(\rho \mathbf{u}) + \rho(\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p$$

или

$$\mathbf{u} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) \right] + \rho \left[ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p. \quad (12.219)$$

Первая скобка в уравнении (12.219) обращается в нуль вследствие выполнения уравнения непрерывности (12.218). С учетом этого, из уравнения (12.219), разделив обе части на  $\rho$ , получим хорошо известное в гидродинамике невязкой жидкости *уравнение Эйлера*

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = -\frac{\nabla p}{\rho}. \quad (12.220)$$

При рассмотрении закона сохранения энергии следует иметь в виду, что вследствие большой скорости протекания процессов в каскаде и относительно низкой величины решеточной теплопроводности (полагаем, что электронная подсистема на таких малых временах может рассматриваться практически независимо) теплообменом между различными участками среды можно пренебречь (условие адиабатичности), т.е. энтропия  $S$  сохраняется:

$$dS = \frac{[de + p d(1/\rho)]}{T} = 0, \quad (12.221)$$

где  $e$  – внутренняя энергия на единицу массы вещества.

Уравнение (12.221) можно переписать в виде

$$\frac{de}{dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (12.222)$$

и после замены полных производных частными ( $d/dt \equiv \partial/\partial t + \mathbf{u} \nabla$ ) получаем

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla e = -\frac{p}{\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \rho \right).$$

Далее, выражая  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  в соответствии с уравнением непрерывности (12.218), после преобразований окончательно получим

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla e = - \frac{p}{\rho} \nabla \mathbf{u} . \quad (12.223)$$

Уравнения (12.218), (12.220) и (12.223) совместно образуют хорошо известную из литературы систему уравнений гидродинамики идеальной сжимаемой жидкости, которой в дальнейшем и будем пользоваться для изучения особенностей эволюции плотных каскадов.

В реальных условиях облучению подвергаются не жидкости, а твердые тела, поэтому возникает естественный вопрос о возможности и правомерности такого гидродинамического описания поведения вещества внутри каскадной области повреждения. Для ответа на этот вопрос вспомним, что если отвлечься от кристаллической структуры твердого тела (на что мы, следуя общей тенденции рассмотрения каскадов при высоких энергиях, не будем обращать внимания), главное отличие твердого состояния от жидкого заключается в наличии у него сопротивления сдвигу. Однако если сдвиговые напряжения превысят некоторую критическую величину, свою для каждого твердого тела, последнее начинает вести себя подобно текучей жидкости. Для идеального кристалла вследствие малости масштабов каскада никакие дислокационные механизмы пластической деформации не работают, поэтому такой критической величиной является теоретический предел текучести, определяемый, как  $10^{-1}G$ , где  $G$  – модуль сдвига. Это величина очень большая, однако появление в каскаде огромных градиентов давления позволяет достичь нужного для пластического течения уровня сдвиговых напряжений. Момент времени, когда напряжения упадут ниже значения теоретического предела текучести (т.е. когда уже нельзя использовать гидродинамические уравнения), будет считаться завершением каскадного процесса.

*Уравнение состояния.* Система гидродинамических уравнений состоит, как легко видеть, из пяти независимых уравнений (расписанное в компонентах уравнение Эйлера (12.220) дает три независимых уравнения), что на единицу меньше, чем число неизвестных (плотность  $\rho$ , три компоненты вектора скорости  $\mathbf{u}$ , давление  $p$  и внутренняя энергия  $e$ ). Следовательно, для получения однозначного



го решения системы нужно дополнить ее еще одним уравнением, связывающим внутреннюю энергию с плотностью, давлением и температурой. Такое уравнение, называемое *уравнением состояния*, включает в рассмотрение свойства конкретной среды.

Как известно, и давление, и внутреннюю энергию конденсированной среды можно представить в виде суммы двух частей. Одна из них (в дальнейшем обозначаемая индексом «х») связана исключительно с межатомными силами и совершенно не зависит от температуры, другая (с индексом «т»), наоборот, проявляется при нагревании тела. Таким образом, можно записать

$$p(\rho, T) = p_x(\rho) + p_t(\rho, T),$$

$$e(\rho, p, T) = e_x(\rho, p) + e_t(\rho, p, T).$$

В качестве исходного уравнения возьмем играющее важную роль в физике твердого тела уравнение состояния Ми–Грюнайзена, имеющее следующий вид

$$e = e_x + \frac{1}{\Gamma \rho} p_t, \quad (12.224)$$

где  $\Gamma$  – безразмерная постоянная Грюнайзена, имеющая для большинства металлов значение около двух.

Второй член в правой части уравнения (12.224) есть не что иное, как тепловая составляющая, которая может быть выражена через температуру, однако более удобно представить  $p_t$  как разность давлений  $p$  и  $p_x$ . Тогда, используя для  $p_x$  степенную аппроксимацию, имеем

$$p_x = \frac{D}{2\Gamma + 1/3} \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2\Gamma + 1/3} - 1 \right], \quad (12.225)$$

где  $D$  и  $\rho_0$  – модуль всестороннего сжатия и плотность вещества при нулевых давлении и температуре.

Из термодинамического соотношения  $de = TdS - pdV$  непосредственно следует, что при нулевой температуре  $p_x = -de_x/dV$ , поэтому для получения  $e_x$  интегрируем уравнение (12.225) по объему и в результате получаем

$$e_x = \frac{1}{\Gamma \rho} \left\{ p - \frac{D}{2\Gamma + 1/3} \left[ \frac{\Gamma - 2/3}{2\Gamma - 2/3} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2\Gamma + 1/3} - (\Gamma + 1) \right] \right\}. \quad (12.226)$$

Следует отметить, что хотя экспериментальные данные по изотермической сжимаемости твердых тел при давлениях до 10 ГПа достаточно хорошо описываются уравнениями (12.225) и (12.226), эти уравнения нельзя использовать в области  $\rho \ll \rho_0$ , когда свойства вещества приближаются к свойствам газа. Действительно, с увеличением удельного объема энергия  $e_x$  должна пройти через минимум, величина которого определяется энергией связи атомов, в то время как степенная функция (12.226) такого минимума не имеет. Для получения уравнения, более адекватно описывающего истинную зависимость, нужно либо при интегрировании по объему считать постоянной Грюнайзена зависящей от объема, либо использовать какие-либо подходящие модельные формулы для составляющей давления. Зависимости давлений  $p_x(\rho/\rho_0)$  и  $p(\rho/\rho_0) = p_x(\rho/\rho_0) + p_T(\rho/\rho_0, T)$ , полученные с помощью уравнения состояния с переменной величиной  $\Gamma$ , показаны на рис. 12.36 (сплошные кривые); пунктирной линией для сравнения приведена зависимость (12.225).

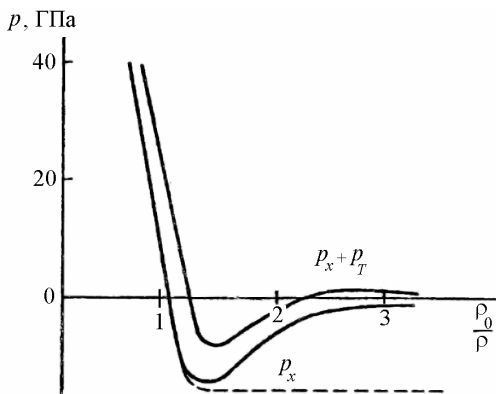


Рис. 12.36. Зависимости давления «холодной деформации» ( $p_x$ ) и полного давления ( $p_x + p_T$ ), рассчитанные для меди при температуре 1000 К с параметром Грюнайзена, зависящим от плотности вещества

*Эволюции плотного каскада на «гидродинамической» стадии.* Решение дифференциальных уравнений в частных производных существенным образом зависит от поставленных начальных и граничных условий, поэтому сначала рассмотрим эти условия. Исходной точкой для гидродинамической стадии эволюции каскада является начальное энерговыделение (см. (12.216)), причем его распределение по объему каскадной области будем считать однородным, а сам объем – сферическим. Поскольку к данному моменту локальное термодинамическое равновесие уже установилось, наличие избыточной энергии ведет к локальному повышению температуры (первичный тепловой пик) над температурой окружающей среды. Учитывая, что речь идет о тысячах и десятках тысяч градусов (плотность энергии 1 эВ/ат соответствует температуре 11600 К), последнюю в большинстве случаев можно считать равной нулю.

Итак, мы имеем следующую картину начального состояния: в центре первичного теплового пика мгновенно (за время порядка  $t_c \rightarrow 0$ ) возникает нагретая до высокой температуры сферическая область с достаточно резкой границей, а вокруг – невозмущенная среда с нулевой температурой. Вследствие изотропности среды (текучая среда всегда практически изотропна) по мере развития каскада он должен оставаться сферически симметричным. Как будет показано далее, распространение границы каскада происходит со сверхзвуковой скоростью, поэтому непосредственно перед границей среда так и будет оставаться невозмущенной.

Наличие сферической симметрии позволяет значительно упростить задачу, так как зависимость гидродинамических переменных от углов исчезает и существенной оказывается только одна координата –  $r$ . В таком случае уравнения (12.218) и (12.220) примут более простой вид

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial r} + 2 \frac{\rho u_r}{r} = 0, \quad (12.227)$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0. \quad (12.228)$$

Для представления третьего уравнения системы нужно конкретизировать уравнение состояния среды. Используем уравнение (12.226) и введем следующие обозначения:

$$\gamma = 2\Gamma + 1/3, \quad p_0 = \frac{B_0}{2\Gamma + 1/3}, \quad p' = p + p_0.$$

В новых обозначениях условие адиабатичности (см. уравнение (12.222)) приобретает вид

$$\frac{p_0}{\rho_0} \frac{d}{dt} \left\{ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{(\gamma-5/3)/2} \left[ \frac{p'}{p_0} \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^\gamma - 1 \right] \right\} = 0. \quad (12.229)$$

Интегрирование уравнения (12.229) дает

$$\left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{(\gamma-5/3)/2} \left[ \frac{p'}{p_0} \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^\gamma - 1 \right] = \text{const}. \quad (12.230)$$

Так как в невозмущенном состоянии  $p' = p_0$ ,  $\rho = \rho_0$  и правая часть равенства равна нулю, константа также должна быть равна нулю. Следовательно, уравнение (12.230) эквивалентно равенству  $p'/\rho^\gamma = p_0/\rho_0^\gamma$  или в дифференциальной форме

$$\frac{d}{dt} [p'/\rho^\gamma] = 0. \quad (12.231)$$

Уравнение (12.231) есть обычное уравнение адиабаты идеального газа с показателем  $\gamma$ . Таким образом, задача об эволюции плотного каскада становится очень похожей на хорошо известную задачу о взрыве в газе, начальное давление которого равнялось  $p_0$ .

Хотя даже для такой упрощенной модели существует только численное решение, можно сразу сделать главный качественный вывод, который играет важнейшую роль в физике плотных каскадов, а именно: на границе горячей и холодной областей возникает резкий скачок термодинамических величин (рис. 12.37) – *ударная волна*, которая со сверхзвуковой скоростью распространяется в радиальном направлении и захватывает все новые области твердого тела (крутые участки на периферии показывают положение фронта ударной волны). Огромный градиент давления на фронте волны (по грубым оценкам ширина фронта должна быть порядка межатомно-

го расстояния) инициирует в этой области структурные перестройки, сопровождающиеся образованием точечных дефектов, и происходит радиационное повреждение материала.

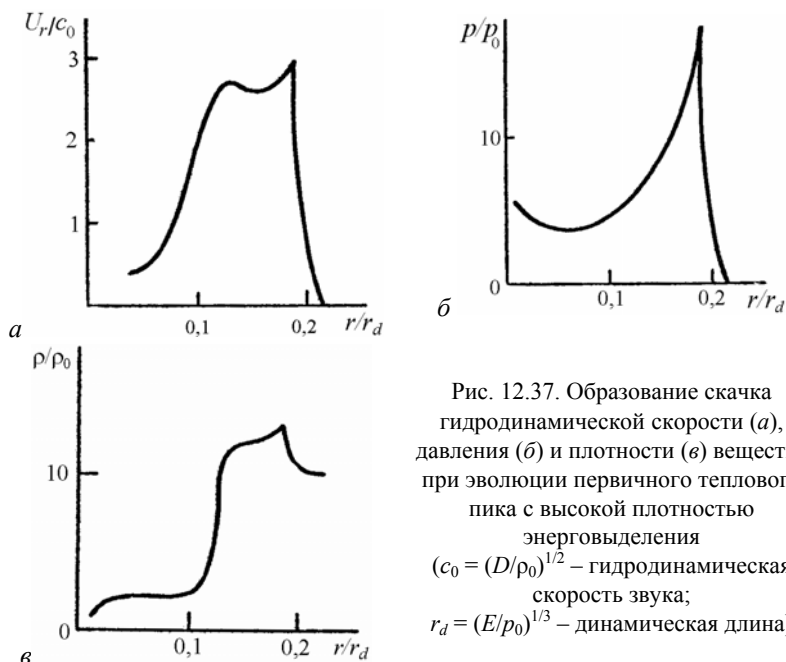


Рис. 12.37. Образование скачка гидродинамической скорости (а), давления (б) и плотности (в) вещества при эволюции первичного теплового пика с высокой плотностью энерговыделения  
 $(c_0 = (D/\rho_0)^{1/2}$  – гидродинамическая скорость звука;  
 $r_d = (E/p_0)^{1/3}$  – динамическая длина)

Можно убедиться прямыми численными расчетами, что с течением времени положение фронта волны  $R$  увеличивается, а скорость его движения (точнее, отношение ее к так называемой *гидродинамической скорости звука*  $c_0 = \sqrt{D/\rho_0}$ ) уменьшается. Истинное давление на фронте волны также уменьшается, и, естественно, при этом снижаются сдвиговые напряжения. Поэтому в отличие от случая реального газа, распространение ударной волны в твердом теле происходит не бесконечно долго. Как только максимальная компонента напряжений сдвига на фронте волны, определяемая как  $[(1-2\nu)/2(1-\nu)]p_1$ , где  $\nu$  – коэффициент Пуассона, упадет ниже теоретического предела текучести, равного

$$\sigma_1 \cong 0,1G = 0,1 \frac{3(1-2\nu)}{2(1+\nu)} D,$$

среда мгновенно станет «твёрдой», и пластическое течение материала в ударной волне прекратится. Именно данный момент и будет соответствовать концу радиационного дефектообразования, т.е. времени окончания каскадного процесса. Распределение массовой плотности вещества в каскадной области  $\rho(r)$ , которое будет при этом зафиксировано, может служить качественной характеристикой состояния повреждений (дефектов) в плотном каскаде.

*Классификация плотных каскадов.* На рис. 12.38 приведены результаты прямых численных расчётов по изменению плотности вещества в каскадной области повреждения в плотных каскадах в зависимости от расстояния от точки начального энерговыведения.

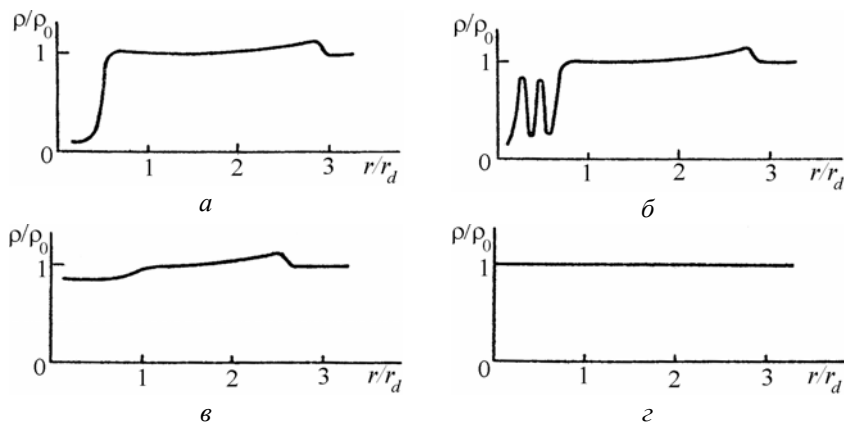


Рис. 12.38. Рассчитанные распределения плотности вещества в каскадной области повреждения после завершения пластического течения при различных значениях начального энерговыведения:

*а* – высокоплотный каскад, *б* – плотный каскад, *в* – низкоплотный каскад, *г* – разреженный каскад

Как видно на рис. 12.38, *а–в*, плотность  $\rho(r)$  в каскадной области повреждения оказывается существенно неоднородной, а именно: пониженной по сравнению с исходной в центральной части и повышенной по ее краям. Для сравнения на рис. 12.38, *г* представлено распределение плотности для разреженного каскада, которая не

зависит от расстояния. При этом проведенные расчеты показали, что характер распределения плотности определяется величиной начального энерговыделения в каскаде. В частности, если оно превышает  $\sim 10$  эВ/атом (такие величины достигаются в тяжелых элементах при энергиях ПВА порядка нескольких килоэлектронвольт или при облучении тяжелыми молекулярными ионами) в центре образуется компактная область с плотностью менее 20 % от исходной (см. рис. 12.38, *а*). Вещество в этой области находится в виде газа, нагретого до высокой температуры. Такой каскад называется *высокоплотным*. При уменьшении плотности энергии ниже данной величины решение начинает «разваливаться», т.е. на зависимости  $\rho(r)$  ближе к началу координат в процессе эволюции каскада появляются сильные неустойчивости, так что после завершения каскадного процесса плотность в центре каскадной области повреждения сильно осциллирует (см. рис. 12.38, *б*) и формируется так называемый *плотный каскад*. Дальнейшее снижение величины  $e$  до  $\sim 1$  эВ/атом приводит к еще одной перестройке решения: неустойчивости полностью исчезают, однако теперь уменьшение плотности вещества находится на уровне  $\sim 15$  % от исходной величины (см. рис. 12.38, *в*). В результате образуется *низкоплотный каскад*. Наиболее радикально характер каскадного процесса изменяется при понижении плотности начального энерговыделения до значения  $\sim 0,3$  эВ/атом, так как при таких условиях уровень возникающих касательных напряжений на границе первичного теплового пика и невозмущенной среды недостаточен, чтобы вызвать пластическое течение материала. Соответственно ударная волна в таком каскаде не образуется, и необратимые изменения плотности отсутствуют (см. рис. 12.38, *г*). Этот последний тип каскадов, конечно, относится уже к *разреженным каскадам*.

Объяснение причин такого поведения плотности материала в центре плотных каскада можно провести на основе рассмотрения некоторых основных представлений физики фазовых переходов. Как известно, конденсированную и газовую фазы вещества можно представить областями *фазовой диаграммы* давление – температура ( $p$ – $T$  – диаграммы) (рис. 12.39).

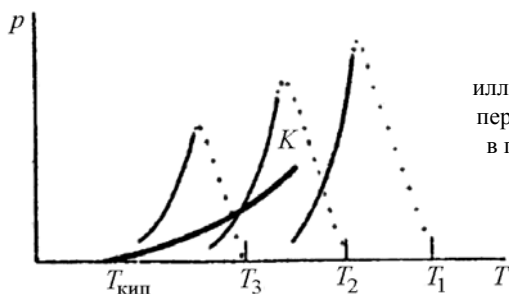


Рис. 12.39. Схема, иллюстрирующая возможность перехода из конденсированной в газовую фазу при эволюции плотного каскада

Если в процессе эволюции каскада точка на диаграмме, отображающая изменение давления и температуры в некоторой объеме вещества, переходит из одной области в другую, то можно заключить, что в этом объеме вещество испытывает фазовый переход, в противном случае оно останется в том же фазовом состоянии. Фактически рассматриваются только жидкая и газообразная фазы, так как в бесструктурном приближении, используемом в применяемых уравнениях состояния, реальное твердое тело заменяется аморфной средой, структурно-эквивалентной переохлажденной жидкости. Поскольку жидкость и газ разделяет граница, заканчивающаяся в *критической точке*  $K$  (жирная линия на рис. 12.39), в зависимости от начального энерговыделения изменяется начальная температура в области теплового пика, определяемая просто как  $T = e/3k$ , и в каскаде возможно существование трех различных классов траекторий.

В случае, когда энерговыделение велико (см. рис. 12.39, температура  $T_1$ ), траектория при адиабатическом расширении плотного вещества пройдет левее критической точки, т.е. вещество перейдет в газ без пересечения линии раздела фаз. Такой *закритический переход* происходит сразу во всем объеме без образования зародышей, и в результате центральная область каскада будет представлять собой каверну, заполненную горячим газом.

При умеренном энерговыделении (см. рис. 12.39, температура  $T_2$ ) переход в газ также будет происходить, но при этом траектория пересечет линию раздела жидкость–газ, и фазовое превращение начнется с образования зародышей (пузырьков газа). Как следует из теории, в таком случае вблизи точки перехода флуктуации тер-



модинамических величин резко возрастают (именно этим объясняется неустойчивость решения). Из-за высокой скорости охлаждения зародыши не успевают заметно вырасти, и в результате после окончания каскадного процесса центральная часть каскадной области повреждения будет представлять собой конденсированную среду с вкраплениями газовой фазы (микропор).

Наконец, при относительно низком энерговыделении (см. рис. 12.39, температура  $T_3$ ) вещество в центральной области так и останется в конденсированном состоянии, и фазового перехода не произойдет.

Указанные изменения характера повреждения носят достаточно принципиальный характер и могут служить основанием для более детальной классификации каскадов (помимо уже упоминавшегося разделения на разреженные и плотные). В частности, как отмечено выше, каскады с самым высоким энерговыделением называются высокоплотными (см. рис. 12.38, *а*), с умеренным энерговыделением – просто плотными (см. рис. 12.38, *б*), а с малым – низкоплотными (см. рис. 12.38, *в*). К сожалению, провести однозначные численные оценки для границ между различными видами плотных каскадов нельзя. Единственная простая аналитическая формула для оценки – это критерий перехода от разреженного каскада к плотному. Действительно, приравнивая возникающие на границе начальной нагретой сферической области и холодной матрицы сдвиговые напряжения величине теоретического предела текучести, можно получить условие перехода к плотным каскадам:

$$e \geq 0,07G / GN . \quad (12.232)$$

Оценка по формуле (12. 232) для большинства металлов дает величину критической плотности энергии около 0,3 эВ/атом.

Кроме того, используется эмпирический критерий перехода из режима низкоплотного каскада к плотному –  $e \approx 0,4D / GN$  .

*Особенности радиационного повреждения в плотных каскадах.* Рассмотренное выше описание плотных каскадов проведено в приближении сплошной среды. Однако полезно интерпретировать полученные результаты с использованием традиционных для радиационной физики твердого тела эффектов – создания радиационных дефектов кристаллической решетки. Действительно, локальное по-

вышение плотности материала означает увеличение концентрации межузельных атомов, а ее уменьшение – повышение концентрации вакансий. Поэтому можно сразу сделать качественный вывод, что принципиальное различие характера повреждений в режимах образования разреженного и плотного каскадов проявляется как раз в распределении разных видов дефектов в каскадной области повреждения. В первом случае создаваемые вакансии и межузельные атомы равномерно распределены (перемешаны) по всему объему, а во втором – пространственно разделены: вакансии предпочтительно находятся в центре, а межузельные атомы – на периферии каскадной области повреждения. В подобной ситуации говорят о *сегрегации радиационных дефектов*. С учетом сферической геометрии поврежденной области легко показать, что средний объем, приходящийся в плотном каскаде на одну вакансию, должен быть гораздо меньше, чем на один межузельный атом, и, следовательно, вакансии должны иметь тенденцию к образованию скоплений (*вакансионных кластеров*).

Структура в центральной области каскада, как следует из рис. 12.38, различна в плотных каскадах разных типов. В низкоплотном каскаде понижение плотности незначительно (см. рис. 12.38, в), поэтому обедненная зона должна содержать, в основном, одиночные вакансии и вакансионные кластеры малого размера. Плотный каскад характеризуется достаточно крупными вакансионными кластерами (см. рис. 12.38, б), не имеющими плотного контакта между собой. При этом, в целом, центральную область все же можно считать непрерывным продолжением твердого материала. Наконец, в центре высокоплотного каскада твердая фаза отсутствует совсем. Если рассматривать момент времени, в который температура этой области понижается за счет процессов теплопроводности до температуры окружающей среды, в ней образуется *вакансионная пора*, что приводит к значительному уменьшению плотности вещества (см. рис. 12.38, а).

Вынос вещества на периферию каскадной области повреждения с образованием там слоя повышенной концентрации межузельных атомов является еще одной особенностью образования плотных каскадов. Первоначально, когда сегрегация дефектов была только

обнаружена, перенос атомов пытались объяснить краудионным механизмом (см. п. 12.7.1). Однако, как следует из экспериментальных и расчетных данных, для каскадов с достаточно высокой энергией ПВА наблюдаемые размеры каскадной области повреждения существенно превышают возможные пробеги краудионов. Вместе с тем, предложенная континуальная модель непосредственно предсказывает при постоянной величине  $e$  пропорциональность геометрических размеров каскада в виде  $R_{\text{коп}} \sim E^{1/3}$ . Следовательно, увеличение энергии ПВА в тысячу раз по сравнению с  $E_d$  дает повышение размеров КОП на порядок. Этот результат можно интерпретировать как пример действия нелинейных эффектов – кооперативное движение соседних атомов как бы «помогает» переносу массы отдельной цепочкой замещений.

**Процессы после завершения каскада.** Процессы, происходящие после окончания радиационного дефектообразования можно трактовать как релаксацию каскадной области повреждений. К этим процессам относятся установление равновесия по температуре и давлению, а также частичная релаксация измененного структурного состояния в КОП.

*Температура.* Как уже отмечалось в разделе 12.7.3, заметная доля (более 90 %) энергии ПВА идет на возбуждение колебаний атомов, т.е. выделяется внутри каскадной области повреждения в виде тепла. Для разреженного каскада, в котором «гидродинамический» массоперенос отсутствует, а время электрон-ионной релаксации порядка  $10^{-11}$  с на ранних стадиях охлаждения практически единственным механизмом диссипации избыточной тепловой энергии является атомная теплопроводность. В связи с этим, тепловой пик имеет относительно невысокую (не более  $0,05G/kT_N$ ) начальную температуру. При этом по атомным меркам он будет существовать достаточно долго ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$  с). В высокоплотном каскаде, напротив, начальная температура в КОП может быть очень высока, однако, из-за адиабатического расширения вещества за фронтом ударной волны она быстро (не более, чем за  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с) уменьшается практически до нуля. Хотя внутри образовавшейся поры (каверны) к этому моменту времени еще остается горячий газ, его малая по сравнению с конденсированным веществом масса по-

звolyет повысить температуру всей каскадной области только на величину  $\sim 10$  К. Другие виды создаваемых плотных каскадов представляют собой промежуточные случаи.

*Давление.* Выше уже отмечалось, что к моменту завершения развития плотного каскада давление на фронте ударной волны падает, и его величина не достаточна, чтобы вызвать пластическое течение материала. Однако по обычным меркам металловедения остаточное давление еще достаточно большое, и релаксация локальной области повышенного давления будет происходить путем образования и распространения продольной упругой волны. При этом от упругих волн, возбуждаемых в твердом теле другими способами, например, механическим воздействием, ее отличает большая амплитуда и малая длина волны. С учетом нелинейности межатомного взаимодействия и дискретности атомной структуры оказывается, что распространяющийся головной упругий импульс обладает рядом признаков, характерных для уединенной волны, или солитона.

В начальный момент солитон уносит из каскада практически всю избыточную энергию, оставшуюся после образования радиационных дефектов (именно поэтому, как отмечено выше, нагрев каскадной области повреждения оказывается таким небольшим), и даже при своем распространении генерирует «нормальные» тепловые колебания. Как показывают численные оценки, скорость затухания амплитуды упругой волны достаточно мала, поэтому эффекты, связанные с существованием импульса, могут проявляться достаточно далеко от породившего его каскада. Подобный эффект возможен и для разреженных каскадов, но энергия, уносимая нелинейной волной, оказывается гораздо меньше (порядка нескольких процентов).

*Релаксация структуры.* Как отмечалось в п. 12.7.1 и следует из физики дефектов<sup>1</sup>, вследствие наличия зоны неустойчивости (рекомбинационного объема) оказавшиеся достаточно близко друг к другу вакансии и межузельный атом рекомбинируют, что уменьша-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.1.

ет число создаваемых «выживших» устойчивых пар Френкеля. В разреженном каскаде распределение образующихся дефектов по объему каскадной области повреждения равномерное, поэтому можно получить простую оценку количества оставшихся после спонтанной рекомбинации пар, т.е. поправку к каскадной функции.

Будем считать, что объем каскадной области повреждения равен  $V$ , объем зоны неустойчивости вокруг каждой вакансии  $v_r$ , а полный рекомбинационный объем  $V_r$ . Тогда, если число вакансий  $n_v$  увеличить на величину  $dn_v$ , то объем  $V_r$  возрастет на величину

$$dV_r = v_r \left( 1 - \frac{V_r}{V} \right) dn_v.$$

Выражение в круглых скобках представляет вероятность того, что новые вакансии образуются вне уже существующей зоны неустойчивости. Из последнего выражения получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dV_r}{dn_v} = v_r \left( 1 - \frac{V_r}{V} \right),$$

решением которого является функция

$$V_r = V \left[ 1 - \exp \left( - \frac{v_r}{V} n v_r \right) \right]. \quad (12.233)$$

Отношение  $V_r/V$  дает долю рекомбинировавших межузельных атомов, а следовательно, и вакансий, поэтому, если в отсутствие спонтанной рекомбинации полное число таких атомов в каскаде было равно  $n_i$ , то после рекомбинации оно уменьшится до величины

$$n_i \left( 1 - \frac{V_r}{V} \right) = n_i \exp \left( - \frac{V_r}{V} n_v \right).$$

Так как  $n_i = n_v = v(E)$ , скорректированная с учетом спонтанной рекомбинации каскадная функция  $v'(E)$  равна

$$v'(E) = v(E) \cdot \exp \left[ - \frac{V_r}{V} v(E) \right]. \quad (12.234)$$

Для типичного разреженного каскада данная поправка составляет около 10 %. Для плотных каскадов рассмотренный выше конти-

нуальный подход не позволяет так же просто оценить этот эффект. Однако можно ожидать, что наличие сегрегации дефектов в объеме каскадной области повреждения существенно снижает роль процессов рекомбинации и гораздо существеннее может оказаться взаимодействие вакансий между собой, что скажется на размерах образующихся вакансионных кластеров.

#### **12.7.5. Количественная оценка степени радиационного воздействия на материалы**

Введение каскадной функции (даже в таком упрощенном виде, как это было сделано Кинчином и Пизом, а также другими авторами) позволило сделать важный шаг к решению задачи количественной оценки степени воздействия облучения высокоэнергетическими частицами на твердые тела. Действительно, представим ситуацию, когда, например, необходимо сравнить результаты по степени повреждаемости материалов при облучении в двух различных реакторах, или более того, в реакторе и в ускорителе заряженных частиц. Такие стандартно употребляемые экспериментаторами величины, как плотность потока (флакс) или интегральный поток (флюенс), неоднозначно характеризуют результат воздействия облучения. Это обусловлено тем, что разные реакторы имеют различную спектральную плотность потока нейтронов  $\phi(E)$ , а во втором случае повреждаемость материалов зависит еще и от типа бомбардирующих частиц. По этой причине экспериментальные результаты, полученные в одной лаборатории, часто не могли быть воспроизведены другими исследователями.

Можно было бы предложить при рассмотрении повреждаемости материалов использовать не одну, а целый комплекс характеристик, в частности, тип частиц, которыми производилось облучение, их энергетический спектр, флюенс облучения. Однако это не очень удобно, так как в таком случае для сравнения результатов различных экспериментов требуются достаточно трудоемкие расчёты. Более перспективным представляется такая обработка исходных параметров облучения, которая непосредственно дает количественную характеристику воздействия излучения на материал мишени, в ми-

нимальной степени зависящую от особенностей облучательных устройств. Такая обработка может основываться на формуле

$$\dot{C}_{\text{ПВА}}(E')dE' = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} [\varphi(E)d\sigma(E, E')]dE, \quad (12.235)$$

задающей прирост в единицу времени атомной концентрации ПВА (скорость образования ПВА) с энергиями от  $E'$  до  $E' + dE'$  под действием излучения со спектральной плотностью потока частиц  $\varphi(E)$ . Используемое в выражении (12.235) дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma(E, E')$  содержит в себе всю информацию о характеристиках бомбардирующих частиц и потенциале их взаимодействия с атомами твердого тела;  $E_{\max}$  определяет верхнюю границу энергетического спектра частиц для конкретного экспериментального облучательного устройства;  $E_{\min}$  рассчитывается из условия, что максимальная переданная атомам мишени энергия должна быть не ниже энергии смещения  $E_d$ .

Умножив скорость образования ПВА на каскадную функцию и проинтегрировав по энергии  $E'$  в интервале от  $E_d$  до максимальной энергии  $E'_{\max}(E)$ , передаваемой ПВА, получим выражение для скорости прироста концентрации смещенных атомов (радиационных дефектов)

$$\dot{C}_d = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE \left[ \varphi(E) \int_{E_d}^{E'_{\max}} v(E')d\sigma(E, E')dE' \right]. \quad (12.236)$$

Формула (12.236) непосредственно показывает интенсивность воздействия излучения на вещество, измеряемую в единицах – число смещений на атом в секунду (сна/с) (в англоязычной научной литературе – dpa/s). Для реакторного облучения типичные значения скорости прироста концентрации смещенных атомов составляют  $10^{-6} \div 10^{-4}$  сна/с, а сильноточные ионные ускорители позволяют получить интенсивности на несколько порядков больше. Интегральное воздействие излучения определяется еще и временем воздействия и может варьироваться от  $10^{-6}$  сна (в экспериментах по облучению низкими флюенсами) до нескольких сотен смещений на атом.

Использование величины  $\dot{C}_d$  вместо традиционных параметров облучения ( $\varphi(E)$ ,  $\Phi$  и др.) обладает рядом весьма существенных преимуществ. Однако, к сожалению, эта характеристика не определяет однозначно действительное состояние поврежденного материала. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, простейшие каскадные функции вида (12.207) и ей подобные даже при малых флюенсах облучения и даже при предельно низких температурах мишени (для устранения термической миграции дефектов) в большинстве материалов почти на порядок превышают количество образовавшихся пар Френкеля, причем ни одна из предложенных разными авторами ее модификаций не смогла устранить это расхождение при сохранении простоты физических посылок. Этот результат является, скорее всего, следствием сильного взаимного влияния друг на друга образующихся радиационных дефектов, сосредоточенных в относительно малом объеме каскадной области повреждения. Во всяком случае, наилучшего согласия с экспериментальными результатами удалось добиться лишь при выборе специальных эмпирических зависимостей (типа используемого так называемого TRN стандарта для сплавов на основе железа).

Во-вторых, рассчитываемая с помощью формулы (12.236) величина концентрации дефектов не учитывает последующие диффузионные перестройки дефектной структуры в облучаемом материале. При этом в реальной ситуации облучение, как правило, проводится при температурах, когда и межузельные атомы и вакансии могут мигрировать.

Наконец, в-третьих, не учитываются эффекты насыщения концентрации радиационных дефектов при больших флюенсах облучения. Согласно выражения (12.236), при непрерывном облучении концентрация смещенных атомов должна постоянно возрастать, тогда как из экспериментальных результатов следует, что концентрация радиационных дефектов стремится к постоянной величине. Эксперименты показывают, что даже в случаях, когда  $C_d \gg 1$ , твердое тело сохраняет свое кристаллическое состояние, причем реальная концентрация дефектов составляет менее 1 %.



Вследствие указанных ограничений, вычисляемое число смещений на атом правильно считать лишь характеристикой условий облучения, которая через каскадную функцию приближенно учитывает некоторые свойства облучаемого материала. Выбираемый конкретный вид функции  $\nu(E)$  играет вспомогательную роль, если все расчеты ведутся с одним типом каскадной функции, при этом точность получаемых численных значений невелика (не лучше 20–30 %).

Выше были описаны различия между разреженными и плотными каскадами. Однако, для объективности необходимо отметить и их сходство. В частности, было показано, что каскадная функция для разреженных каскадов практически линейно зависит от отношения  $E/E_d$  (см. выражения (12.204) и (12.212)). Рассмотрение процессов образования плотных каскадов в приближении сплошной среды также позволяет получить линейную зависимость  $\nu(E)$ . С учетом изменения плотности начального энерговыделения при увеличении энергии первично-выбитого атома (для степенных потенциалов типа  $U(r) \sim r^{-1/m} - e \sim E^{(1-6m)}$ ) при высоких энергиях ПВА каскадная эффективность должна несколько снижаться. При этом, говоря о сходстве в изменении каскадной функции от энергии ПВА, нельзя не отметить такого важного факта, что по абсолютной величине каскадная функция (эффективность образования радиационных дефектов) для плотных каскадов оказывается в 1,5–2 раза выше, чем для разреженных. Следовательно, бомбардирующие частицы, создающие в мишени плотные каскады, сильнее повреждают материал, чем те, которые создают разреженные каскады.

### Контрольные вопросы

1. Назовите основные характеристики описания процесса взаимодействия излучение – твердое тело?
2. Какие виды сечений рассеяния используют для описания взаимодействия излучения с веществом?
3. Какие основные процессы происходят при воздействии заряженных частиц на твердое тело?

4. Каковы условия и критерии применимости классического, квантового и релятивистского описания взаимодействия?
5. В чем разница упругих и неупругих процессов взаимодействия?
6. Какие законы сохранения используют для описания “самопроизвольного” распада частиц и упругих столкновений двух тел?
7. Как оценить максимальную передаваемую энергию в классическом случае?
8. В чем принципиальное отличие для максимальной передаваемой энергии в релятивистском случае?
9. Каким уравнением описывается траектория движения частицы в центрально-симметричном поле?
10. Как определяется минимальное расстояние сближения двух взаимодействующих частиц?
11. Какие потенциалы позволяют получать аналитическое решение характеристик взаимодействия двух тел?
12. Чем определяется выбор потенциалов ион-ионного взаимодействия?
13. Какие приближенные потенциалы взаимодействия используют для описания рассеяния?
14. Каковы условия выбора приближенного потенциала взаимодействия?
15. Какие приближенные методы используют для решения классической задачи взаимодействия частиц?
16. Как строится диаграмма рассеяния в релятивистском случае?
17. В чем суть метода парциальных волн при описании рассеяния квантовых частиц?
18. Каковы основные допущения кинематической теории рассеяния квантовых частиц?
19. Назовите основные свойства обратной решетки?
20. Как записывается условие дифракции (закон Вульфа–Брэгга)?
21. Что такое структурный множитель интенсивности?
22. Как влияют тепловые колебания решетки на рассеяние?
23. Что такое эффект каналирования и блокировки?
24. Какие виды каналирования возможны в твердом теле?
25. Каковы необходимые условия образования радиационных дефектов при малых энергиях ПВА?
26. В чем суть эффекта простой фокусировки?
27. Назовите условие реализации дополнительной фокусировки?
28. Что такое пороговая энергия радиационного повреждения?

29. Каковы основные допущения модели Кинчина–Пиза?
30. Как рассчитывается каскадная функция в модели Кинчина–Пиза?
31. Как оценить степень радиационного повреждения материалов?
32. Какие типы каскадов возможны при облучении твердых тел?
33. Каковы критерии определения типа каскада?
34. В чем различие процессов образования дефектов в разреженных и плотных каскадах?
35. Как распределяются дефекты в каскадной области повреждения для различных каскадов?
36. Как релаксируется энергия ПВА в каскаде?

### **Список использованной литературы**

1. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов / Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1979. – 296 с.
2. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. Оцуки Ё.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами / Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
4. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 184 с.
5. Соловьев Г.И., Жуков В.П. Действие облучения на металлы и сплавы (Образование радиационных дефектов). – М.: МИФИ, 1990. – 72 с.
6. Жуков В.П. Каскады атомных столкновений в металлах. – М.: МИФИ, 1990. – 68 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособие. В 10-ти т. Т.1 Механика. – М.: Наука, 1988. – 216 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособие для вузов. – В 10-ти т. Т.3 Квантовая механика (нерелятивистская теория). – М.: Наука, 1989. – 768 с.
9. Электронная микроскопия тонких кристаллов / Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. / Пер. с англ./ Под ред. Л.М. Утевского. – М.: Мир, 1968. – 574 с.
10. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел/Пер. с англ./Под ред. Р. Беринга. – М.: Мир, 1984. – 336 с.

### Введение

Прошло немногим более 50 лет с начала использования ядерной энергии и после конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве (1955 г.), когда стали известны первые основные факты по поведению материалов под действием нейтронного облучения. Несмотря на этот короткий срок, количество выполненных к настоящему времени работ по изучению воздействия ядерных излучений на материалы оказывается весьма большим. Это, в первую очередь, можно объяснить тем, что именно поведение материалов в реакторах оказывается тем главным фактором, который определяет и часто ограничивает применение многих конструкций ядерных реакторов, оптимальных с точки зрения современной энергетики.

Испытание материалов началось с опробования различных материалов, известных, как наиболее стойких в условиях действия температурных полей, напряжений, среды, близких к ожидавшимся в ядерных реакторах. Однако инженерного опыта и экспериментальных данных оказалось недостаточно для надлежащего прогноза поведения этих материалов — не только топливных, основной функцией которых было разрушаться в реакторе, но и конструктивных, испытывающих повреждения под действием бомбардировки нейтронами и продуктами деления. Положение осложнялось тем, что по конструктивным особенностям ядерных установок нельзя допускать больших запасов прочности за счет увеличения размеров узлов, так как количество балластных материалов необходимо максимально сокращать. Поэтому материалы должны работать на пределе своих возможностей. Это требует точно знать все свойства материалов, включая и те их изменения, которые будут иметь место в реакторе при воздействии облучения и среды. Чтобы разработать и выбрать такие материалы во всех странах проводятся многочисленные исследования всевозможных различных материалов. Для этого, в частности, были специально созданы

исследовательские ядерные реакторы, предназначенные для предварительного испытания материалов и конструкций в условиях нейтронного облучения.

Однако накопление сведений с помощью простого опробирования выбранных материалов в исследовательских реакторах часто недостаточно, так как реальные условия их эксплуатации, как правило, не воспроизводятся полностью условиями испытаний, и поэтому результаты подобных испытаний не могут быть однозначными. С другой стороны, трудно представить, что все необходимые материалы и конструкции можно испытать при всех возможных режимах их работы в реакторе. В связи с этим необходимо установить достаточно общие закономерности поведения материалов при облучении. Это, в свою очередь, требует необходимости исследования образцов в различных условиях в зависимости от режимов облучения, спектра нейтронов, окружающей среды, температуры мишени, напряженного состояния и т.д.

В последние десятилетия были открыты и интенсивно исследуются различные физические явления, протекающие в твердых телах под действием высокоинтенсивных потоков корпускулярных частиц и электромагнитных излучений, существенно влияющие на их структуру и свойства. Основными из них являются: *радиационный рост, радиационное распухание, радиационно-стимулированные и радиационно-индуцированные процессы, низкотемпературное и высокотемпературное радиационное охрупчивание, радиационная ползучесть, радиационное легирование, эрозия поверхности* и др. Рассмотрению данных явлений и посвящена настоящая глава. Во всех перечисленных явлениях определяющую роль играют процессы смещения атомов из узлов кристаллической решетки с образованием точечных *радиационных дефектов* и их комплексов (кластеров, дислокационных петель, пор и др.) и продукты ядерных реакций – новые элементы (*трансмутанты*). Радиационные повреждения, возникающие в твердых кристаллических телах под действием облучения, вызывают нарушения кристаллической решетки и разрушают правильную структуру кристалла (см. п. 12.7).

Бомбардировка ядерными частицами является мощным способом воздействия на внутреннюю структуру кристалла. Характер

повреждения решетки и его результат – атомные перегруппировки – существенно зависят от сил атомного взаимодействия, проявляющихся при атомных столкновениях. Таким образом, результаты действия облучения на материалы могут быть использованы для установления особенностей законов, по которым взаимодействуют частицы (атомы) твердого тела.

Управление свойствами твердого тела – механическими (статические и динамические характеристики) и теплофизическими (теплопроводность, температуропроводность и др.) требует установления соответствия между реальной структурой материала и этими свойствами. Облучение является способом одновременного значительного изменения и структуры, и свойств материалов, которое легко поддается дозированию и качественному изменению.

Как известно, материалы, используемые в современной технике, являются сложными как по составу, так и по разнообразию структуры, фазового состояния, текстуры и т.д. Облучение существенно влияет на эти факторы, определяющие эксплуатационные свойства материалов. Например, создание избытка атомных дефектов ускоряет диффузионные процессы, создает центры выделения новых фаз в сплавах, склонных к старению или распаду твердых растворов. В других случаях наблюдается противоположное действие – растворение и переход в твердый раствор мелкодисперсных фаз под влиянием бомбардировки нейтронами или осколками деления. Еще большие изменения во внутреннем строении происходят, если под действием облучения возникают ядерные реакции, приводящие к образованию новых атомов. При значительном накоплении продукты распада могут выделиться в виде отдельной фазы, например, в виде газовых пузырьков. Таким образом, облучение можно использовать как метод воздействия на структурно-фазовое состояние (СФС) материалов для целенаправленного получения нужных свойств.

Многие радиационные явления были обнаружены непосредственно в условиях работы ядерных реакторов, а затем воспроизведены при облучении пучками высокоэнергетических частиц. Учитывая это, в настоящее время многие радиационные эффекты экспериментально исследуются в имитационных экспериментах при

облучении в ускорителях, плазменных установках и нейтронных источниках.

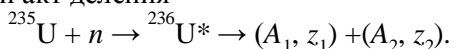
Основными направлениями исследования влияния нейтронного облучения на материалы являются:

- изучение изменения свойств при облучении практически используемых реакторных материалов;
- исследование радиационных повреждений в материалах с целью разработки новых радиационно-стойких композиций;
- использование облучения как инструмента для регулируемого введения в материалы элементов и различного типа дефектов.

### 13.1. Особенности облучения нейтронами делящихся материалов

Так как наличие дефектов определяет многие важные свойства твердого тела, то очевидно, что любой процесс, изменяющий их концентрацию, должен влиять на физические свойства материалов. Облучение различными высокоэнергетичными частицами как раз и является одним из таких процессов. В качестве типичного случая можно рассмотреть облучение делящегося материала нейтронами и осколками деления.

Как известно, в процессе деления урана ( $^{235}\text{U}$ ) освобождается много вторичных нейтронов: в среднем образуется 2–3 новых нейтрона на каждый акт деления



На рис. 13.1 представлено распределение образующихся нейтронов по энергиям. Энергия нейтронов деления лежит в широком интервале – от тепловой энергии ( $\sim 0,025$  эВ) до  $\sim 10$  МэВ. Однако основная масса нейтронов имеет энергию порядка 1–2 МэВ (средняя энергия мгновенных нейтронов близка к 2 МэВ, а энергия максимума распределе-

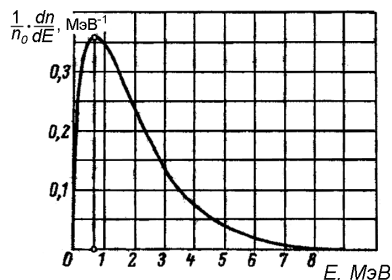


Рис. 13.1. Характерный спектр нейтронов деления

ния составляет около 0,7 МэВ). При каждом делении образуются два осколка, выход которых в зависимости от массового числа показан на рис. 13.2. Сумма массовых чисел парных осколков равна 234 (при фактическом делении нуклида  $^{236}\text{U}^*$ ). Наибольший выход (~ 6 %) имеют продукты деления с массовыми числами 95 и 139. Самое легкое и самое тяжелое ядра-продукты из зарегистрированных осколков при делении  $^{235}\text{U}$  имеют массовые числа 72 и 161 соответственно.

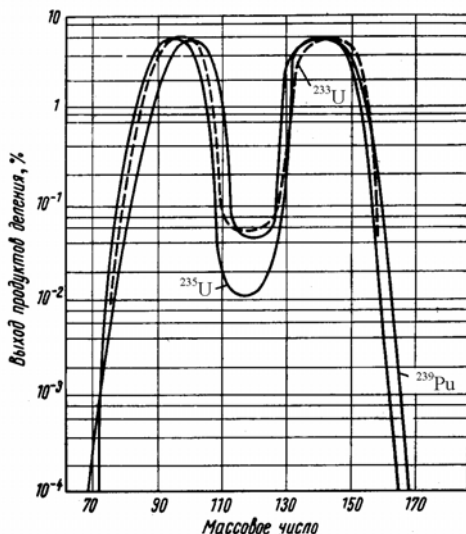


Рис. 13.2. Выход продуктов деления атомов  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  при облучении тепловыми нейтронами в зависимости от массового числа

В среднем можно считать, что в процессе деления урана выделяется энергия порядка 195–200 МэВ. Большая часть этой энергии (порядка 168 МэВ) выделяется в виде кинетической энергии осколков деления. Часть энергии (порядка 24 МэВ) выделяется при дальнейшем радиоактивном распаде в виде  $\beta$ -частиц,  $\gamma$ -излучения и нейтрино. Остальная часть энергии уносится нейтронами деления.

При нейтронном облучении делящихся материалов главную роль играет воздействие на материал *осколков деления*. В начале движения осколки, имеющие высокую (порядка 100 МэВ) кинетическую энергию, ионизируют (возбуждают) окружающие атомы и



оставляют трек, нагретый до температуры порядка 1000 °С. Вместе с тем, столкновения осколков с атомами вызывают появление большого числа радиационных дефектов – смещенных атомов и вакансий. Расчеты показывают, что образуется до 50 000 пар радиационных дефектов на одну пару осколков деления. Когда осколки замедляются, и их энергия снижается до одного или нескольких мегаэлектронвольт, пробеги осколков между последовательными столкновениями становятся настолько малыми, что вся энергия быстро распределяется между атомами ограниченной области, включающей в себе  $10^6$ – $10^7$  атомов. Хаотичное движение атомов, быстро устанавливающееся в этой области, эквивалентно повышению в ней температуры на несколько тысяч градусов. Полезным является макроскопическое приближение, в котором рассматривается передача энергии в очень больших группах атомов с не слишком большими скоростями. Объекты этих исследований называют *термическими (температурными) пиками* (клиньями).

Рассмотрим атом, движущийся в кристаллической решетке, или атом, который получил достаточно сильный импульс, чтобы колебаться с очень большой амплитудой вокруг своего положения равновесия в решетке. Такой атом будет быстро передавать энергию своим соседям, которые при этом становятся нормально возбужденными. Эти возбужденные атомы передают энергию окружающим атомам, создающим местное возбуждение в кристаллической решетке, исчезающее через некоторое время. Это явление очень похоже на быстрый нагрев ограниченной области решетки до высокой температуры. Таким образом, распространение и исчезновение возбуждений рассматривается как одна из форм распространения тепла. Данная модель является очень полезной потому, что дает возможность произвести простой количественный расчет чрезвычайно сложного явления. В действительности возбужденная область никогда не находится в равновесии и поэтому не может быть охарактеризована определенной температурой. Расстояния и интервалы времени, которые здесь рассматриваются, очень малы, так что нельзя строго применять макроскопические законы теплопроводности. Кроме того, среда, в которой происходят эти процессы, фактически не гомогенна, а имеет атомное строение, что приходится игнорировать.

Если движущийся атом или бомбардирующая частица передают атому решетки энергию  $E$ , то согласно этой теории следует считать, что эта энергия мгновенно освобождается в виде тепловой энергии  $Q$  в небольшой области непрерывной среды, а затем распространяется по классическим законам теплопроводности. При этом среде приписывается коэффициент температуропроводности (коэффициент термической диффузии)  $a$  и температура  $T(r,t)$  в каждой точке  $r$  в момент времени  $t$ . Коэффициент  $a$  связан с теплопроводностью  $\lambda$ , теплоемкостью  $C$  и плотностью  $\rho$  материала соотношением

$$a = \frac{\lambda}{C\rho}. \quad (13.1)$$

В металлах обычная теплопроводность складывается из теплопроводности решетки и электронов проводимости. Исследования показывают, что возбуждение, возникающее только в решетке, не передается электронам проводимости в течение существенной части времени жизни пика. Следовательно, в вышеприведенном выражении (13.1) величина  $\lambda$  обозначает только теплопроводность решетки.

После возникновения термического пика температура подчиняется уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (13.2)$$

Решение этого уравнения, соответствующее выделению тепла  $Q$  в момент времени  $t = 0$  в точке, лежащей в начале координат ( $r = 0$ ), при начальной температуре в любой точке мишени  $T(r, 0) = T_0$ , имеет вид

$$T(r,t) = T_0 + \frac{Q}{(4\pi)^{3/2} C\rho} \frac{1}{(at)^{3/2}} e^{-r^2/4at}, \quad (13.3)$$

где  $r$  – расстояние от начала координат.

В любой точке на расстоянии  $r$  от центра температура  $T(r,t)$  сначала повышается, достигает максимальной величины  $T_{\max}$ , а затем спадает. Значение  $r(T_{\max})$  можно найти из условия

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (13.4)$$

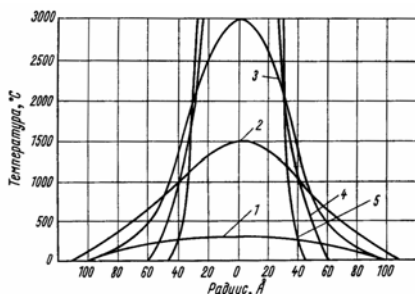
которое дает решение  $-r = \sqrt{6at}$ . Произведя подстановку полученного значения в уравнение (13.3), получим

$$T(r,t) = T_0 + \frac{Q}{C\rho} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-3/2} \frac{1}{r^3}. \quad (13.5)$$

Таким образом, если какой-либо физико-химический процесс (разупорядочение твердого раствора, выравнивание локальной концентрации и т.п.) требует повышения температуры  $T(r,t)$  до величины  $T_{\max}$ , то из формулы (13.5) можно определить размеры той области (сферы) около места торможения частицы, внутри которой такое превращение произойдет.

Образующиеся при нейтронной бомбардировке тяжелых металлов выбитые атомы с большой энергией производят столкновения, которые расположены значительно ближе друг к другу. Эти выбитые атомы лучше рассматривать как источники цилиндрических температурных пиков. При этом осколки деления урана, движущиеся в уране, образуют предельный случай цилиндрического температурного пика. В частности, осколок деления с энергией  $\sim 100$  МэВ имеет пробег около 4 мкм. Если бы такой осколок терял свою энергию на данном пути равномерно и если бы все электронное возбуждение превращалось в тепловые колебания решетки, то цилиндрический объем длиной 4 мкм и радиусом  $\sim 10$  нм нагрелся бы до температуры примерно  $4000^\circ\text{C}$ .

Рис. 13.3. Распределение температуры в  $\alpha$ -уране вокруг термического пика во времени и по радиусу:  
 1 –  $5 \cdot 10^{-10}$  с, 2 –  $1 \cdot 10^{-10}$  с,  
 3 –  $5 \cdot 10^{-11}$  с, 4 –  $2,5 \cdot 10^{-11}$  с,  
 5 –  $1 \cdot 10^{-11}$  с,



На рис. 13.3 представлено распределение температуры в  $\alpha$ -уране вокруг термического пика в зависимости от времени. Видно, что в течение очень коротких интервалов времени (порядка  $10^{-11}$  с) микрообъемы с поперечным размером до 10 нм нагреваются до не-

скольких сотен и тысяч градусов. Очевидно, что в этих зонах атомы обладают огромной энергией и не удерживаются в узлах решетки и, следовательно, возможно их перемещение.

Помимо модели термических пиков, Бринкманом была разработана теория *пиков смещения*, в которой траектория движения бомбардирующей частицы (в частности, нейтрона) делится на два отрезка. На первом высокоэнергетичном участке создаются лишь единичные радиационные дефекты (межузельные атомы и вакансии), относительно мало обменивающиеся энергией с атомами решетки, тогда как на втором этапе такие одиночные дефекты не образуются. Это обусловлено тем, что когда движущаяся частица теряет большую часть своей энергии, длина ее пробега между последовательными атомными столкновениями сильно уменьшается, и создаются условия для быстрой передачи оставшейся кинетической энергии атомам окружающей среды (см. п. 12.7). В этом случае преобладают хаотические движения атомов, вносящие полный беспорядок в упорядоченную структуру вещества. Этот беспорядок нельзя интерпретировать как появление в решетке отдельных дефектов, так как самой решетки уже не существует. При этом о материале в области, окружающей место остановки бомбардирующей частицы, вследствие существования здесь высокой температуры и давления можно говорить скорее как о находящемся в состоянии жидкости или плотного газа. Это состояние вещества условно можно назвать «атомной плазмой». После охлаждения в данной области вновь образуется кристаллическая решетка, однако, при этом все атомы занимают новые позиции, т.е. происходит их новое размещение. Отсюда и происходит название явления – «пик смещения».

Экспериментальные данные достоверно свидетельствуют о том, что после прохождения пика смещения возникновения новых кристаллических ориентаций и измельчения зерен не происходит. Окружающая область пика среда оказывает сильное влияние на ориентацию кристаллизующейся области, которая восстанавливает свою первоначальную кристаллическую структуру почти полностью. Главное отличие пика смещения от теплового пика состоит в том, что в первом случае движения атомов можно считать динами-

ческими, а в тепловом пике – статистическими. Поэтому атомные перемещения в первом случае происходят с большими скоростями и на большие расстояния, чем когда их движение обусловлено лишь случайными блужданиями и взаимодействием с ближайшими соседями, что характерно для теплового статистического процесса. Собственно выделение тепла, т.е. переход атомных движений в хаотическое, является последующей стадией пика смещения. Однако температура пика смещения оказывается при этом существенно выше, чем температура теплового пика.

Были вычислены размеры и энергия пиков смещения. Считая, что взаимодействие атомов происходит посредством потенциала Бора с экспоненциальной функцией экранирования (см. (12.90)), определили длину свободного пробега атома в среде тех же атомов, как функцию его кинетической энергии. Полагая, что пик смещения возникает тогда, когда рассчитанный пробег атома сравнивается с одним межатомным расстоянием, можно найти энергию, которая может быть израсходована в пике смещения. Величина этой энергии определяется атомным номером  $z$  элемента (как правило, возрастает с увеличением  $z$ ) и для металлических материалов изменяется в широком интервале от  $\sim 180$  эВ до 110 кэВ.

В отношении размеров пика смещения исходят из того, что областью собственно плавления и последующей кристаллизации следует считать цилиндрическую область вдоль конечного отрезка пути движения атома диаметром от двух до четырех атомных расстояний. Эта область содержит от 4 до 12 атомов в решетке на каждое межатомное расстояние вдоль пути.

Необходимо отметить, что значительного различия между пиками смещения и тепловыми пиками проводить не следует. Было показано, что в области собственно тепловых пиков, возникающих из-за осколков деления, где энергия передается решетке путем непосредственной передачи импульса атомам или путем рекомбинации электронов с ионами, также вероятны высокие (более 1000 °C) температуры, которые могут вызывать эффекты интенсивного атомного перемещения.

## 13.2. Радиационный рост материалов

### 13.2.1. Закономерности радиационного роста монокристаллов, изотропного и текстурированного поликристаллического урана

*Радиационный рост* наблюдается как на делящихся, так и конструкционных материалах. В настоящее время под радиационным ростом подразумевают изменение размеров кристаллов при облучении без приложения внешней нагрузки, не сопровождающееся заметным изменением объема. Следовательно, применительно к урану и его сплавам радиационный рост проявляется при относительно низком выгорании (флюенсе облучения), когда еще не наблюдается существенного увеличения объема образцов, т.е. *радиационного распухания*.

Способность «расти» под облучением является одним из наиболее своеобразных свойств урана. Впервые рост урана был обнаружен на холоднотянутых проволоках или прокатанных лентах. Как те, так и другие удлиняются в направлении вытяжки или прокатки и в то же время сокращаются в направлении, перпендикулярном к первому. При этом, если в проволоках все направления в поперечном сечении сокращаются одинаково, то в прокатанных фольгах сокращается только толщина фольги, а ее ширина не изменяется. Кристаллы урана под облучением увеличиваются в размере по направлению оси [010] и укорачиваются по оси [100]. В направлении оси [001] их размер не изменяется.

Особенностью холоднотянутых и прокатанных образцов урана является наличие в них *текстуры*, т.е. предпочтительной кристаллографической ориентации зерен<sup>1</sup>. Было установлено, что радиационный рост урана прекращается при нарушении текстуры, созданной предварительным деформированием. Для этого облучаемые образцы можно нагреть до температуры  $T > 660\text{ }^{\circ}\text{C}$  с переводом их в  $\beta$ -фазу, что уничтожает исходную текстуру<sup>2</sup>. В та-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 1.6.2.

<sup>2</sup> Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 2. – М.: МИФИ, 2008.

ком состоянии рост образца в целом прекращается, хотя рост отдельных зерен происходит. Это проявляется в том, что поверхность облученной фольги становится неровной (шероховатой).

Вначале, когда был обнаружен рост под облучением урановых изделий, полученных деформированием, полагали, что это своеобразное явление происходит благодаря взаимодействию отдельных зерен поликристаллического металла, так как подобное явление роста наблюдается в текстурированном поликристаллическом уране при многократном циклическом изменении температуры (термоциклировании). Благодаря значительному различию коэффициентов термического расширения урана по разным кристаллографическим направлениям (табл. 13.1) при термоциклировании возникают большие напряжения между зернами, способные вызвать локальную пластическую деформацию и рост образцов. Были созданы теории, которые объясняли явление роста при термоциклировании за счет смены чередующихся в результате охлаждения и нагрева процессов кристаллографического сдвига и двойникования, с одной стороны, и вязкого межзеренного течения (релаксации) по границам – с другой.

Таблица 13.1

**Влияние кристаллографической ориентации монокристаллического урана на коэффициенты термического расширения и радиационного роста**

Кристаллографическое направление	Коэффициент термического расширения, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		Коэффициент радиационного роста, $G_i$
	$T = 300 \text{ K}$	$T = 800 \text{ K}$	
[100]	26,0	46,6	– 420 (сжатие)
[010]	0,4	– 17,2	+ 420 (рост)
[001]	18,0	41,6	0

Однако вскоре было показано, что явление радиационного роста свойственно также и монокристаллам  $\alpha$ -U, тогда как циклические колебания температуры в свободном (ненагруженном) монокристалле никакого изменения формы не вызывают. Следовательно, первоначальная теория радиационного роста урана оказалась ошибочной.

Явление радиационного роста количественно характеризуется коэффициентом радиационного роста  $G_i$  – безразмерной величиной, представляющей собой относительное удлинение образца за одно деление атома урана

$$G_i = \frac{1}{l} \frac{dl}{dN} \approx \frac{\ln l / l_0}{\Delta N}, \quad (13.6)$$

где  $\Delta N = \frac{\Delta n}{n}$  – отношение числа атомов ( $\Delta n$ ), испытавших деление,

к общему числу ( $n$ ) атомов,  $l$  и  $l_0$  – конечная и исходная длина образца,  $i$  – индекс кристаллографического направления. Если принять за единицу распада одну миллионную долю всех атомов, то  $G_i$  может быть представлен как деформация, выраженная в миллионных долях на единицу распада (1 г или 1 МВт·сут./кг U). В тех случаях, когда изменения длины образца малы, может применяться следующее приближенное выражение

$$G_i = \% \text{ изменения длины} / \% \text{ выгорания}. \quad (13.7)$$

Коэффициенты радиационного роста  $G_i$  для образцов монокристаллического  $\alpha$ -U различной ориентации, облученных при нормальной температуре, имеют примерные значения, приведенные в табл. 13.1. Однако рост монокристаллов урана различной степени совершенства также различен: чем выше степень совершенства монокристалла, тем ниже коэффициент радиационного роста (табл. 13.2).

Таблица 13.2

**Значения коэффициентов радиационного роста образцов монокристаллического  $\alpha$ -U различной степени совершенства**

Тип монокристалла	Коэффициенты радиационного роста	
	$G_i$	Среднее значение $G_i$
Совершенный монокристалл [010]	260	318
	340	
	260	
	290	
	440	
Несовершенный монокристалл [010]	480	625
	850	



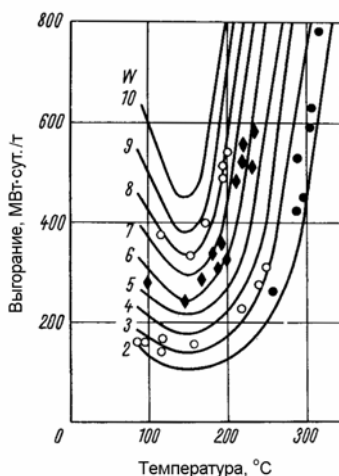
Как видно из данных, приведенных в табл. 13.2, значения  $G_i$  сильно изменяются от образца к образцу, поэтому усреднение величин для малого числа кристаллов не вполне оправдано.

В поликристаллическом уране, имеющем хаотичное расположение зерен, т.е. при отсутствии текстуры, поверхность изделий под действием облучения становится шероховатой, жеванной (так называемый «эффект жеванности» или апельсиновой корки). До настоящего времени нет единой методики количественной оценки степени жеванности. Наиболее часто используется так называемый «параметр жеванности» ( $W$ ), представляющий собой суммарное отклонение от среднего диаметра цилиндрического образца независимо от знака (при измерениях диаметра образца через 1 см).

Величина поверхностных неровностей (жеванности) образцов урана зависит от размеров зерна. Металлографический анализ показал, что чем крупнее исходное зерно, тем больше жеванность поверхности.

Поверхностная жеванность поликристаллического металла является результатом различного роста отдельных зерен под действием облучения и зависит от температуры мишени. Наибольшая жеванность появляется при температурах облучения в интервале 150–200 °С, а при температурах выше 350 °С значение параметра жеванности резко уменьшается (рис. 13.4). Борьба с этим нежелательным явлением на поверхности урана идет главным образом путем уменьшения размеров кристаллических зерен и получения мелкокристаллической разноориентированной структуры.

Рис. 13.4. Изменение параметра жеванности в зависимости от степени выгорания и температуры облучения ( $W = 2$  – гладкая поверхность,  $W = 10$  – грубая поверхность)



Величина коэффициента  $G$ , для образцов поликристаллического текстурированного урана зависит от нескольких технологических факторов и, в первую очередь, от характера и степени совершенства структуры. Поскольку кристаллы  $\alpha$ -урана растут в направлении  $[010]$  и сокращаются в направлении  $[100]$ , рост продольной оси прутка будет зависеть от того, насколько доля зерен, ориентированных в направлении  $[010]$  параллельно этой оси, превышает число зерен, ориентированных в кристаллическом направлении  $[100]$ . На рис. 13.5 показано влияние различных технологических обработок на изменение длины образцов под облучением при разных степенях выгорания.

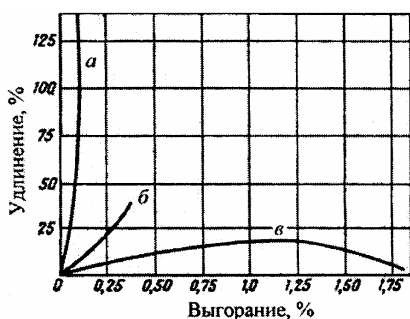


Рис. 13.5. Влияние различных технологических обработок на рост урана под облучением:  
 $a$  – прокатка при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 $b$  – прокатка при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 $v$  – прокатка при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и закалка из р-фазы

В случае обработки образцов урана в области  $\alpha$ -фазы при температуре  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  прокаткой или волочением кристаллы урана располагаются кристаллографическим направлением  $[010]$  в направлении прокатки металла, т.е. уран приобретает определенную текстуру. По мере повышения температуры прокатки выше температуры начала рекристаллизации ( $T_p \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в текстуре появляется компонента  $[110]$ , а при более высоких температурах и компонента  $[100]$ . В то же время компонента  $[010]$  исходной текстуры постепенно ослабевает. Изменение соотношения компонент текстуры в уране, деформированном при различных температурах  $\alpha$ -фазы, приводит к изменению скорости роста под действием облучения и даже к изменению его направления в зависимости от температуры прокатки. Например, при отношении компонент текстуры  $[010]$  к

[110], равно примерно 0,25, длина образца под облучением остается неизменной.

На рис. 13.6 приведена зависимость коэффициента радиационного роста урана от температуры облучения.

Как видно на рисунке, при возрастании температуры облучения от комнатной до 300 °С радиационный рост урана несколько увеличивается, хотя причины этого еще недостаточно изучены. Гораздо более точно установлен факт значительно ускорения роста, происходящего при уменьшении температуры ниже комнатной. Эксперименты показали, что коэффициент радиационного роста, измеренный при температуре равной –196 °С на текстурированных поликри-

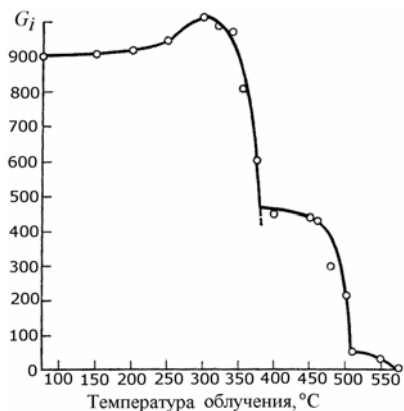


Рис. 13.6. Влияние температуры облучения на коэффициент радиационного роста урана

сталлических образцах как со структурой рекристаллизованного, так и со структурой холоднодеформированного урана, оказался очень высоким – 6800 и 23300 соответственно. В области температур 450–500 °С радиационный рост резко ослабевает как у монокристаллов, так и у поликристаллов (см. рис. 13.6).

Как известно, из экономических соображений желательно, чтобы выгорание ядерного топлива в сердечниках тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ) достигало максимума перед их выгрузкой и происходило бы при возможно более высоких температурах. Степень выгорания или срок жизни топлива в реакторе обычно ограничивается одним из следующих факторов:

- падением реактивности ниже допустимого уровня из-за изменения в изотопном составе (выгорании делящегося изотопа);
- сильным повреждением топлива из-за радиационного воздействия и накопления продуктов деления.

Естественно, что одной из причин снижения работоспособности ТВЭЛОВ в реакторе может являться радиационный рост ядерного то-

плива. Применительно к эксплуатации атомных реакторов отклонение от первоначальных размеров тепловыделяющих элементов может быть столь значительным, что приведет к нарушению подачи охладителя в канал.

### 13.2.2. Представления о причинах радиационного роста

Для объяснения явления роста образцов  $\alpha$ -урана под действием облучения выдвигалось несколько моделей, которые основаны в большей степени на анизотропии его структуры и, как следствие, анизотропии свойств.

Как известно<sup>1</sup>, уран имеет три аллотропические модификации ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы):  $\alpha$ -фаза (устойчива до  $T = 662^\circ\text{C}$ ),  $\beta$ -фаза (устойчива в интервале температур от 662 до  $769^\circ\text{C}$ ) и  $\gamma$ -фаза (устойчива при температурах от 769 до  $1130^\circ\text{C}$  – температуры плавления урана).  $\alpha$ -U имеет орторомбический тип кристаллической решетки (4 атома на ячейку) и параметры –  $a = 0,2852$  нм,  $b = 0,5865$  нм,  $c = 0,4945$  нм;  $\beta$ -фаза имеет тетрагональную решетку (30 атомов на ячейку) с параметрами –  $a = 1,0529$  нм и  $c = 0,5656$  нм,  $\gamma$ -фаза имеет объемноцентрированный кубический тип решетки (2 атома на ячейку) с параметром  $a = 0,3524$  нм.

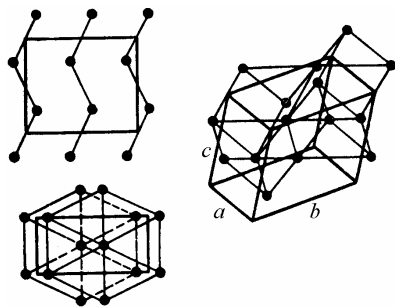


Рис. 13.7. Структура кристаллической решетки  $\alpha$ -урана

ванн плоскостях больше, чем между плоскостями. Поэтому  $\alpha$ -уран обладает сильной анизотропией свойств. В частности, коэф-

Структура  $\alpha$ -U (рис. 13.7) может быть представлена в виде «гофрированных» атомных слоев, параллельных плоскости (010). Расстояние между атомами внутри слоя меньше, чем расстояние между разными слоями. Поскольку прочность связей увеличивается с уменьшением расстояния между атомами, то прочность связей атомов в гофрированных плоскостях больше, чем между плоскостями. Поэтому

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 6. – М.: МИФИ, 2008.

коэффициент температурного расширения при температуре 800 К в направлении  $[010]$  равен  $-17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а вдоль направления  $[100]$  –  $+41,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (см. табл. 13.1).

*Термомеханическая теория (теория Пью)* основана на рассмотрении механизма деформации кристаллографической решетки урана вблизи сильно нагретой области термического пика. Согласно этой теории решетка в зоне термического пика испытывает сжимающие напряжения, так как она окружена холодным металлом, не допускающим ее расширения, а в объеме металла, окружающем пик, создаются растягивающие напряжения. Возникающие сжимающие напряжения вызывают двойникование по направлению  $[010]$ , что дает удлинение в сжатых объемах. Возникающие растягивающие напряжения в окружающей пик зоне превышают сопротивление сдвигу и вызывают пластическую деформацию, которая сначала должна возникать в наиболее слабом направлении. Таким направлением для урана является кристаллографическое направление  $[010]$ , так как деформирование в этом направлении может происходить путем одновременного двойного скольжения по плоскостям  $(110)$  и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  в направлениях  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  соответственно. В результате этого в направлении  $[010]$  происходит необратимое удлинение.

Оцениваемая результирующая деформация согласуется с экспериментальными результатами в том смысле, что кроме растяжения вдоль направления  $[010]$  происходит также сжатие по направлению  $[100]$  при сохранении размеров вдоль направления  $[001]$ . Эта модель позволяет получить на основе ряда допущений количественно подходящую величину коэффициента радиационного роста. Резкое снижение скорости роста при повышении температуры до 500 °С также просто объясняется этой теорией в связи с уменьшением уровня внутренних напряжений и возрастанием изотропии решетки с повышением температуры.

Главные возражения, которое выдвигают против данной теории, заключаются в том, что время существования термического пика слишком мало ( $\sim 10^{-11} - 10^{-13} \text{ с}$ ), чтобы можно было ожидать развития пластической деформации и, кроме того, малые размеры области термического пика ( $V \sim 10^{-18} \text{ см}^3$ ) делают маловероятным суще-

ствование в ней дислокаций и их источников, необходимых для развития пластической деформации путем скольжения.

В *диффузионной теории (теории Сигля и Опинского)* основное отличие заключается в том, что радиационный рост  $\alpha$ -урана объясняют анизотропией скорости перемещения (коэффициентов диффузии) точечных дефектов (смещенных атомов и вакансий) в решетке урана при облучении с учетом того, что диффузия представляет собою термически активируемый процесс. При этом роль облучения сводится только к созданию большого количества радиационных дефектов.

Согласно основному положению этой теории смещенные атомы перемещаются в направлении оси [010], т.е. перпендикулярно к «гофрированным» слоям, а вакансии – по направлению [100]. Энергия связи между гофрированными слоями в решетке урана невелика и, следовательно, здесь имеются места или поры для энергетически выгодного *размещения смещенных атомов*. Движущиеся вдоль оси [010] смещенные атомы размещаются (локализуются) в этих порах между гофрированными слоями атомов и образуют новые атомные слои, что и объясняет рост урана вдоль данной оси.

Вакансии диффундируют между гофрированными слоями в направлениях [100] и [001]. Выходя на границы зерен и субзерен, дислокации, поверхности пор и микротрещин, на поверхность образца, вакансии приводят к сокращению решетки в направлении своей диффузии. Поэтому следовало бы ожидать, что по направлениям [100] и [001] будет наблюдаться сжатие кристалла. Однако в решетке  $\alpha$ -урана затруднено образование дислокаций с вектором Бюргерса вдоль оси [001]. Следовательно, преобладание  *$\alpha$ -дислокаций* приводит к дополнительному поглощению этими дислокациями вакансий, что и вызывает сокращение кристалла вдоль оси [100] при неизменности его размера по направлению [001] (оси *c*).

Расчеты показывают, что для количественного объяснения величины радиационного роста вдоль оси [010] достаточно примерно 1% образующихся смещенных атомов. Смещенные атомы в коли-

честве 98% рекомбинируют при встрече их с вакансиями, а 1% остающихся смещенных атомов поглощаются дислокациями.

Уменьшение величины радиационного роста при увеличении температуры также хорошо объясняется *диффузионной теорией* в связи с происходящим повышением скорости рекомбинации смещенных атомов и вакансий при возрастании температуры. Вследствие этого уменьшается возможность образования новых гофрированных слоев и выхода вакансий на границы зерен и дефекты. Данная теория требует уменьшения скорости радиационного роста с понижением температуры ниже комнатной вследствие уменьшения при этом коэффициентов диффузии. Однако это противоречит экспериментальным данным по значительному увеличению скорости роста при понижении температур ниже комнатных.

Были выдвинуты представления (*теория Гонзера*), также основанные на направленном движении смещенных атомов с выходом их на границы зерен и поверхность кристалла, но не в результате термически активируемой диффузии, а благодаря *коррелятивным процессам движения*, вызываемым атомными столкновениями. Вследствие упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке и образования атомных рядов процессы столкновения, например, под действием нейтронов или осколков деления происходят коррелятивно в определенной зависимости от энергии, передаваемой в столкновениях, и направления импульса относительно кристаллической решетки.

На рис. 13.8 приведена плоскость  $a - b$  урана с изображением столкновения, вызывающего в одном случае *фокусон*, а в другом – *динамический краудион*. Как видно на рисунке, при каждом новом столкновении угол к линии атомного ряда становится меньше, и наступает фокусировка (см. п. 12.7.1).

Согласно модели Гонзера и проведенным расчетам, вдоль наиболее плотноупакованного направления

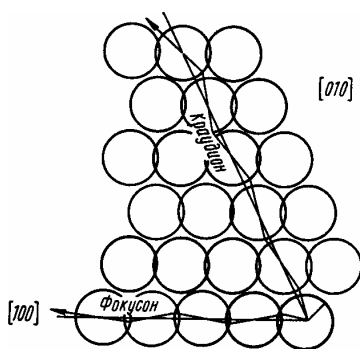


Рис. 13.8. Схема радиационного роста урана вследствие коррелятивных процессов

[100] решетки  $\alpha$ -урана в основном должны распространяться фокусоны, а по направлению [010] в результате столкновений возникает динамический краудион. При этом в процессе развития динамического краудиона замещающие столкновения атомов цепочки, в конце концов, приводят к тому, что краудионный процесс задерживается на границах субзерен или соседних зерен. В этом случае скопившиеся на границе атомы образуют новый гофрированный слой в направлении [010], что и приводит к радиационному росту урана в этом направлении.

В направлении [100] распространения фокусонов в случаях, когда последнему атому рассматриваемой цепочки передается энергия достаточная, чтобы выбить его из узла решетки, смещенный атом попадает либо на границу соседнего зерна или субзерна, либо на дислокацию и т.п., он фактически встраивается в зону того или иного дефекта и покидает рассматриваемую цепочку атомов. В результате этого в ряду атомов становится одним атомом меньше, т.е. происходит сокращение длины.

В направлении [001] вообще отсутствуют плотноупакованные цепочки атомов. При таких условиях частицы большой энергии не могут передать свою энергию путем динамических коррелятивных процессов типа фокусона или краудиона, в силу чего радиационные изменения размеров в этом направлении отсутствуют.

Расчет абсолютной величины радиационного роста по этой теории позволяет получить значение коэффициента радиационного роста порядка нескольких сотен, что соответствует экспериментальным данным. Однако эта теория неприменима к металлам с гексагональной плотноупакованной решеткой (например, к цирконию), у которых в направлении наиболее плотной упаковки наблюдается не сжатие, а расширение.

Существует теория Коттрелла, основанная на анизотропии коэффициента термического расширения  $\alpha$ -урана. В этой теории рассматривается взаимодействие нагретого объема термического пика с окружающим ненагретым металлом. Вследствие того, что физический объем пика не может увеличиться, так как этому препятствует окружающая его холодная часть мишени, из-за анизотропии коэффициента линейного расширения часть атомов в зоне созда-



ваемого термического пика из плоскостей (100) и (001) переместится в плоскость (010). Следовательно, вдоль направления  $[010]$  появится новый слой атомов. При охлаждении процесс должен пройти в обратном направлении, и радиационного роста не будет. Но если термические пики возникли на линии или вблизи краевой дислокации, то обратного процесса не будет, так как краевая дислокация позволяет закрепить произвольное число атомов.

На рис. 13.9 эта теория иллюстрируется в схематической форме: 1 – исходный объем будущего термического пика; 2 – форма этого объема при возникновении пика; 3 – в неизменном объеме атомы перестроились так, что вдоль оси  $b$  появился лишний атомный слой, а вдоль осей  $a$  и  $c$  исчезло по атомному слою; 4 – удлинение по оси  $b$  и сжатие по осям  $a$  и  $c$  после охлаждения пика при условии закрепления атомов на краевой дислокации.

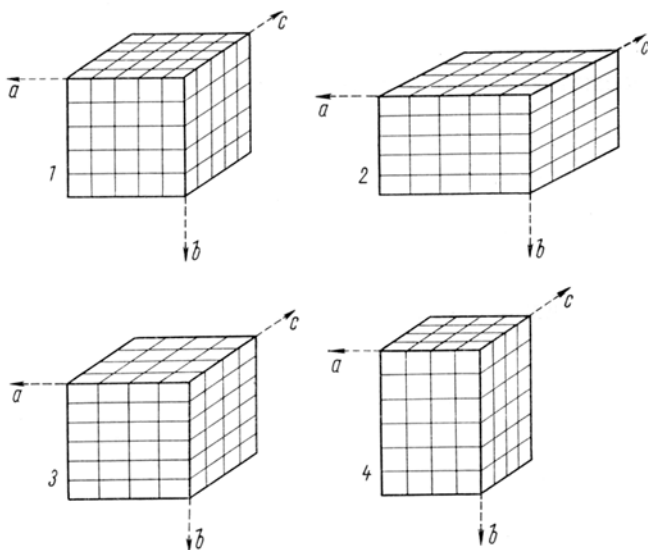


Рис. 13.9. Схема формоизменения урана в области термического пика под облучением

Данная теория позволяет объяснить главные явления радиационного роста урана. Отсутствие роста вдоль оси  $[001]$  объясняется трудностью возникновения в  $\alpha$ -уране  $c$ -дислокаций. Уменьшение

степени роста при нагреве до температуры 450–500 °С можно объяснить резким возрастанием скорости диффузии.

Наиболее поздней по времени является *теория роста, разработанная Бакли*, в которой радиационный рост рассматривается как результат постоянной конденсации (сегрегации) дефектов (межузельных атомов) внутри кристаллической решетки с образованием дополнительных атомных слоев в одних направлениях и слоев сконденсированных вакансий в других.

Большинство экспериментальных фактов удовлетворительно объясняется данной теорией. Особенно надежные подтверждения она получает из результатов электронной микроскопии, с помощью которой экспериментально установлено образование дислокаций и дислокационных петель при облучении и наличие их преимущественной ориентации в зависимости от типа петель (вакансионных или межузельных атомов). Поэтому эта теория в настоящее время пользуется наибольшим признанием.

В основе теории используется представление о сегрегации точечных дефектов, создаваемых облучением. В термическом пике вследствие анизотропии коэффициента термического расширения  $\alpha$ -урана создаются большие напряжения. В направлениях наименьшего термического расширения, каким в кристалле  $\alpha$ -урана является направление [010], возникают растягивающие напряжения, перпендикулярно им возникают сжимающие напряжения. При этом в области термического пика должна создаваться такая ориентировка кольцевых дислокаций, которая способствует ослаблению напряженного состояния. Поэтому конденсация атомов произойдет по тем атомным плоскостям, вдоль нормалей к которым создаются растягивающие напряжения и увеличиваются размеры, т.е. в направлении [010]. Наоборот, в направлениях [100], перпендикулярных к нему, где имеет место сжатие, будет происходить конденсация вакансий.

Если возникающие термические напряжения достаточны, чтобы определить, по каким плоскостям будут конденсироваться промежуточные атомы, а по каким – вакансии, то величина радиационного роста должна зависеть только от количества точечных дефектов, создаваемых на одно деление и от эффективности процесса кон-

денсации. Этим объясняется наблюдаемая зависимость степени радиационного роста от массы атома элемента. В частности, в легких элементах большая часть энергии движущихся частиц тратится на ионизацию, и атомных дефектов образуется существенно меньше ( $\nu(E) \approx E_b/2E_d$ , где  $E_b$  [кэВ]  $\approx A$  [а.е.м.]). Кроме того, и размеры самих пиков смещения в легких металлах должны быть меньше, так как для того, чтобы начались упругие смещения, приводящие к массовому образованию дефектов, требуется значительное снижение энергии частицы.

В настоящее время теория Бакли получила наибольшее признание, поскольку отвечает практически на все вопросы, вытекающие из экспериментальных исследований. Однако следует признать, что другие различные механизмы, описанные выше, также могут играть значительную роль в радиационном росте облучаемых материалов.

### **13.2.3. Радиационный рост конструкционных материалов**

Экспериментальные исследования показали, что анизотропные конструкционные материалы, такие, как, например, цирконий и его сплавы, графит и другие, при определенных условиях облучения также испытывают радиационный рост. Среди конструкционных материалов радиационный рост впервые был обнаружен в облученном цирконии, имеющем ГПУ решетку. Позднее появились экспериментальные доказательства того, что при определенных условиях явление радиационного роста может проявляться в металлах и сплавах с ГЦК и ОЦК решетками. Эти результаты опровергают первоначальное мнение о том, что «расти» под облучением могут только кристаллы с анизотропной решеткой. Таким образом, основные физические механизмы, лежащие в основе явления радиационного роста, должны являться следствием более общих процессов, происходящих в материалах под облучением.

Для конструкционных материалов коэффициент радиационного роста выражается как относительное изменение размера образца на каждое столкновение быстрой частицы (нейтрона) с атомом решетки.

ки. Если обозначить через  $\varepsilon_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) деформацию вдоль главных направлений кристалла, возникающую в результате облучения потоком быстрых нейтронов, то коэффициент  $G_i$  определяется как

$$G_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{1}{\sigma \Phi} [(\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2)^2 + (\dot{\varepsilon}_2 - \dot{\varepsilon}_3)^2]^{1/2}, \quad (13.8)$$

где  $\sigma$  – сечение столкновения нейтронов с атомами решетки,  $\Phi$  – плотность потока нейтронов  $\dot{\varepsilon}_j = \frac{d\varepsilon_j}{dt}$  – скорость деформации вдоль  $j$  кристаллографического направления.

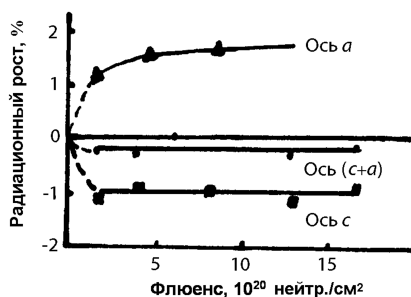


Рис. 13.10. Зависимость степени радиационного роста монокристаллов циркония от флюенса нейтронов

На рис. 13.10 представлены экспериментальные данные по радиационному росту образцов монокристаллов циркония, облученных при температуре 353 К. Как видно на рисунке, облученные монокристаллические образцы увеличивали свои размеры вдоль оси  $a$  и уменьшали их вдоль оси  $c$ . При этом в обоих случаях сначала происходило достаточно быстрое изменение размеров (переходная стадия), а

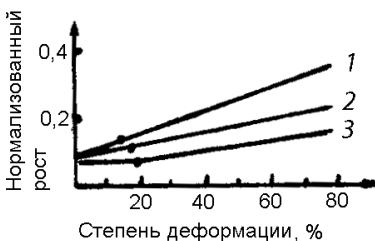
при более высоких флюенсах облучения наблюдалось насыщение эффекта. Подобные зависимости выявлены и при более высоких температурах облучения ( $T = 533$  К).

При послерадиационном отжиге облученных образцов наблюдается частичный возврат деформации радиационного роста: при температурах отжига выше 620 К происходит уменьшение длины образцов, увеличенной в процессе облучения. При этом, например, для облученных образцов рекристаллизованного сплава циркалой возврат может достигать 100 %.

Радиационный рост циркония проявляется различно в моно- и поликристаллическом материалах, а для поликристаллических образцов – в отожженном и деформированном состояниях. Предварительная холодная деформация циркониевых сплавов увеличивает

скорость радиационного роста образцов на установившейся стадии (рис. 13.11).

Рис. 13.11. Радиационный рост сплава циркалой-4, облученного при  $T = 530$  К, в зависимости от степени предварительной холодной деформации:  
 1 –  $\Phi = 3 \cdot 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup>,  
 2 –  $\Phi = 2 \cdot 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup>,  
 3 –  $\Phi = 1,4 \cdot 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup>



На основании анализа результатов большого числа экспериментальных исследований, в которых контролировались условия облучения и параметры микроструктуры образцов, был сделан вывод, что радиационный рост циркониевых сплавов может рассматриваться как сумма двух составляющих: переходной компоненты, связанной с образующимися радиационными повреждениями, и установившейся компоненты, обусловленной величиной предварительной холодной деформации, причем обе компоненты зависят главным образом от кристаллографической текстуры образцов. Деформационная составляющая зависит также от формы исходных зерен и от анизотропии в распределении векторов Бюргерса дислокаций.

Экспериментальные данные по влиянию легирования на радиационный рост циркония при реакторном облучении немногочисленны. Исследования сложнолегированных сплавов циркония позволяют заключить, что наблюдается тенденция к видоизменению дозовой и температурной зависимостей радиационного роста. Однако, даже в тех случаях, когда легирование оказывает заметное влияние на величину радиационного роста, это не приводит к полному исчезновению самого эффекта роста, если только в результате легирования не происходит изменения кристаллографической структуры материала<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 6. – М.: МИФИ, 2008. Гл. 24.

При оценке размерных изменений образцов коррозионно-стойких сталей в условиях реакторного облучения обычно ограничиваются учетом двух физических явлений: вакансионного распухания и радиационной ползучести. Распухание предполагается изотропным и соответствующая компонента деформации для каждого из трех взаимно перпендикулярных направлений равна  $\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$ , где  $\frac{\Delta V}{V}$  – величина распухания (см. п. 13.3). Компоненты деформации вследствие радиационной ползучести определяются величиной и направлением приложенного напряжения.

Основываясь на результатах обработки экспериментальных данных по измерению размеров облученных оболочек твэлов из стали SS316 в двух направлениях одновременно с измерениями плотности образцов, была обнаружена дополнительная компонента деформации, которую можно приписать к их радиационному росту.

Радиационный рост наблюдался как на холоднодеформированных (рис.13.12, а), так и на отожженных (рис.13.12, б) образцах стали. При этом относительная скорость радиационного роста образцов деформированной стали составляла  $10^{-3}/10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> ( $E > 0,1$  МэВ) и зависела от температуры облучения. Следует заметить, что для образцов отожженной стали радиационный рост выражен слабее и характеризуется более сложной зависимостью от флюенса нейтронов.

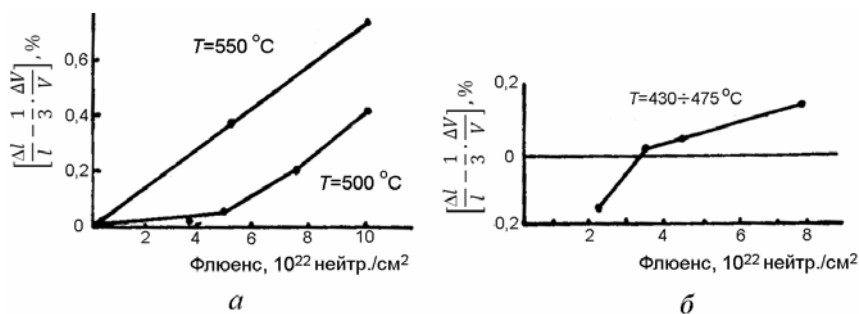


Рис. 13.12. Зависимость степени радиационного роста образцов холоднодеформированной на 20 % (а) и отожженной (б) стали SS316 от флюенса облучения

Удлинение топливных оболочек в осевом направлении связано с преимущественной ориентацией полюсов кристаллографических плоскостей  $\{111\}$  вдоль этого направления. Сохранение радиационного роста при высоких флюенсах (до  $10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup>) указывает на то, что механизм этого явления связан не только с особенностями дислокационной структуры, присущей материалу перед облучением, но и с процессами формирования субструктуры непосредственно при облучении.

В настоящее время можно считать установленным, что анизотропные кристаллы различных материалов (Zr, Ti, Be, Cd, Zn и др.) подвергаются радиационному росту и растут в направлении наименьшего коэффициента термического расширения. Изотропные металлы в условиях облучения растут только при температурах в интервале  $(1/4 - 1/3)T_{пл}$  в случае, если они подвергались предварительной холодной деформации, причем изменения размеров наиболее значительны в направлении, совпадающем с направлением предшествующей холодной деформации.

Касаясь физической интерпретации экспериментальных данных по радиационному росту конструкционных материалов необходимо заметить, что наличие текстуры является обязательным условием проявления данного эффекта. При этом под текстурой здесь понимается макроанизотропия материала в целом, которая связывается не только с анизотропией кристаллической структуры или с преимущественной ориентацией кристаллов в поликристаллическом материале, но и с другими факторами. В частности, с преимущественной ориентацией вектора Бюргерса элементов дислокационной структуры, формирующейся в результате направленной пластической деформации или образования субструктуры в процессе облучения, когда радиационно-индуцируемые дислокационные петли могут обладать вектором Бюргерса преимущественной ориентировки. Отсюда становится понятным, почему радиационный рост металлов с изотропной решеткой (ГЦК и ОЦК структуры) при небольших флюенсах облучения проявляется только на образцах, подвергнутых предварительной пластической деформации, которая вызывает появление анизотропии, связанной с преимущественной ориентацией вектора Бюргерса дислокаций, образовав-

шихся при деформации. При достаточно больших флюенсах радиационный рост изотропных материалов возможен и в отожженном состоянии, поскольку в этом случае могут образовываться радиационно-стимулированные дислокационные петли с преимущественной ориентацией вектора Бюргерса.

Известно, что когда концентрация точечных дефектов, возникающих при облучении, значительно превышает равновесную, могут образовываться различные комплексы. Процесс образования скоплений (комплексов) может быть результатом случайной встречи одинаковых дефектов при их миграции в кристалле. Кроме того, при облучении тяжелыми частицами (ионами) и нейтронами, когда образуются высокоэнергетические атомы отдачи, скопления могут возникать в каскадах смещений (см. п. 12.7.4). Наибольший интерес в данном случае представляет образование скоплений в виде дислокационных петель.

На рис. 13.13 приведена зависимость изменения плотности дислокационных петель от флюенса нейтронов ( $E > 1$  МэВ) для сплава циркалой-2, облученного при температуре 300 °С.

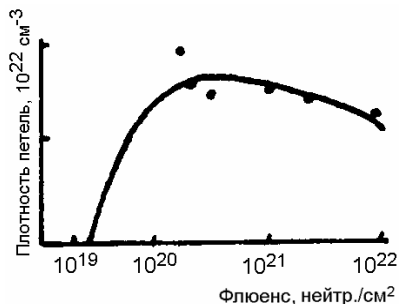


Рис. 13.13. Зависимость плотности дислокационных петель в сплаве циркалой-2 от флюенса нейтронов

Как видно на рисунке, величина плотности дислокационных петель имеет насыщение при флюенсе около  $10^{22}$  нейтр./см². После того как достигается насыщение, в цирконии и его сплавах будет формироваться своеобразная субструктура, что связано с взаимодействием дислокационных петель как друг с другом, так и с элементами исходной дислокационной структуры.

Образование дислокационных петель эквивалентно внедрению или удалению части плотноупакованного слоя в кристалле. Следовательно, дислокационная петля межузельного типа обуславливает рост, а вакансионная – сжатие кристалла в направлении своего вектора Бюргерса. Для кристаллов с изотропной решеткой эффект радиационного роста за счет такого процесса должен отсутствовать



из-за симметричного распределения петель обоих типов по кристаллографическим плоскостям. В случае анизотропных кристаллов распределение петель должно быть несимметричным, в результате чего межузельные петли вызовут удлинение в одних направлениях, а вакансионные – сжатие в других.

Для объяснения кристаллографической зависимости радиационного роста образцов циркония и других металлов с ГПУ решеткой необходимо предположить, что межузельные петли образуются в призматических плоскостях, а вакансионные – в базисных. Однако электронно-микроскопические исследования, проведенные на облученных образцах циркония и его сплавов, показывают, что в большинстве случаев как вакансионные, так и межузельные дислокационные петли обладают вектором Бюргерса  $a/3\langle 1120 \rangle$ , а вакансионные петли с вектором Бюргерса, имеющим компоненту вдоль направления  $\langle 0001 \rangle$ , образуются крайне редко. Необходимо подчеркнуть, что эти выводы основаны на исследованиях «видимых» петель, т.е. петель достаточно крупных, чтобы можно было идентифицировать их природу и определить вектор Бюргерса. Известно, что из-за более высокой подвижности межузельных атомов по сравнению с вакансиями сначала образуются межузельные петли, а затем уже вакансионные. Поэтому для исследованного в настоящее время интервала флюенсов облучения отсутствие вакансионных петель требуемой ориентации в цирконии связано с их более поздним зарождением и, следовательно, меньшими размерами.

Есть достаточно веские основания считать, что при облучении тяжелыми частицами зарождение дислокационных петель и ориентация их вектора Бюргерса происходит непосредственно в каскадах смещений. Структуру каскада, образованного тяжелой частицей, можно представить в виде обедненной центральной зоны, окруженной облаком смещенных атомов (см. п. 12.7.4). Вследствие процессов каналирования и фокусировки (см. пп. 12.6.8 и 12.7.1) пространственное распределение межузельных атомов может быть анизотропным. Эти процессы способствуют эффективному разделению вакансий и смещенных атомов, препятствуя их аннигиляции. Локальные концентрации точечных дефектов, избежавших рекомбинации, достаточны для образования скоплений в виде пе-

тель в каскаде из-за перегрева за время его существования. В кристаллах с анизотропной кристаллической структурой асимметрия в распределении векторов Бюргерса петель вакансионного и межузельного типов может быть следствием анизотропии мощных локальных напряжений, обусловленных анизотропией коэффициента термического расширения и анизотропным выбросом смещенных атомов из центральной зоны каскада смещения. Существует предположение, что вакансионные петли с  $\langle c \rangle$ -компонентным вектором Бюргерса образуются не во всех каскадах, а лишь в тех, в которых возникают мощные внутренние напряжения, т.е. соответствующих большой величине начального энерговыделения.

Таким образом, отмеченное выше определенное несоответствие экспериментальным данным простой модели радиационного роста Бакли есть следствие ограниченности области применимости данной модели высокими флюенсами облучения.

### **13.3. Распухание материалов**

#### **13.3.1. Явление газового распухания топливных материалов**

При облучении образцов урана при низких температурах относительно небольшим флюенсом нейтронов изменение их объема незначительно, а изменение формы образцов связано главным образом с описанным выше явлением радиационного роста. Если же выгорание увеличивается и достигает нескольких тысячных от всего числа атомов урана и, если облучение ведется при температурах верхней области существования  $\alpha$ -урана ( $T = 400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), то происходит явление *радиационного распухания* или *свеллинг*, определяемое как изменением геометрии уранового образца, так и большим уменьшением его плотности (рис. 13.14).

Радиационное распухание, вызывающее увеличение объема топлива, является результатом накопления осколков деления. При делении ядра урана взамен одного атома возникает два атома с большим объемом (см. п. 13.1), причем образуются твердые и газообразные продукты деления (ГПД), общая доля которых составляет

около 30 %, и они состоят в основном из газовых атомов криптона и ксенона. Поэтому распухание топлива, вызванное распадом атомов делящегося материала на атомы продуктов деления, рассматривается как сумма двух составляющих, одна из которых обусловлена образованием атомов газов (*газовое распухание*), а вторая – атомов твердых продуктов деления (ТПД) (*твердое распухание*).

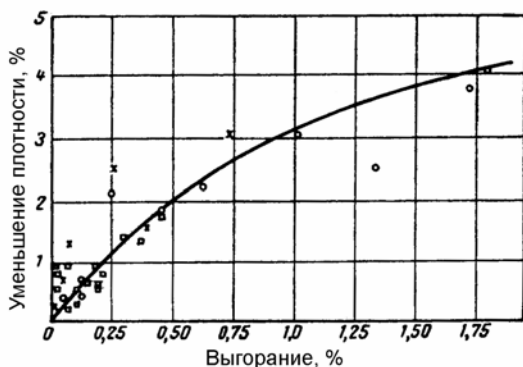


Рис. 13.14. Влияние степени выгорания на изменение плотности урана

Величина радиационного распухания  $S$  определяется как

$$S = \Delta V / V, \quad (13.9)$$

где  $V$  – объем исходного образца,  $\Delta V$  – изменение этого объема в результате выгорания топлива. Радиационное распухание делящихся материалов можно характеризовать также *параметром распухания*  $S_p$ :

$$S_p = \frac{\Delta V / V}{\Delta n / n}, \quad (13.10)$$

где  $\Delta V / V$  – относительное увеличение объема (величина распухания),  $\Delta n / n$  – степень выгорания топлива.

**Основные закономерности газового распухания.** Явление радиационного распухания в настоящее время служит главным препятствием, ограничивающим использование металлического  $\alpha$ -урана в качестве топлива в атомном реакторе, где требуется высокая степень выгорания и работа в условиях повышенных температур.

Проведенные микроскопические исследования показывают, что внутри облученных образцов урана (выгорание 0,3–0,4%) имеется

большое количество мелких пузырьков диаметром  $\sim 0,1$  мкм, распределенных довольно равномерно по объему при среднем расстоянии друг от друга  $\sim 0,5$  мкм. Относительный объем этих пузырьков составляет  $\sim 1\%$  от всего объема металла. При дальнейшем увеличении выгорания распухание возрастает, и в то же время соотношение между увеличением объема и степенью выгорания становится менее регулярным и не подчиняется простой закономерности. Было установлено, что увеличение объема из-за образования газообразных продуктов деления определяется соотношением  $\Delta V_{\text{ГПД}} \sim \beta^{3/2}$ , где  $\beta$  – доля разделившихся атомов урана, в то время, как увеличение объема из-за твердых продуктов деления  $\Delta V_{\text{ТПД}} = 2,4 \beta$ .

На рис. 13.15 приведены температурные зависимости газового распухания урана, легированного алюминием и железом, при различных степенях выгорания. Как видно из приведенных зависимостей, существует довольно узкий интервал температур облучения, в котором распухание  $\alpha$ -урана происходит особенно интенсивно. Эта область находится при температурах несколько ниже  $500^\circ\text{C}$ .

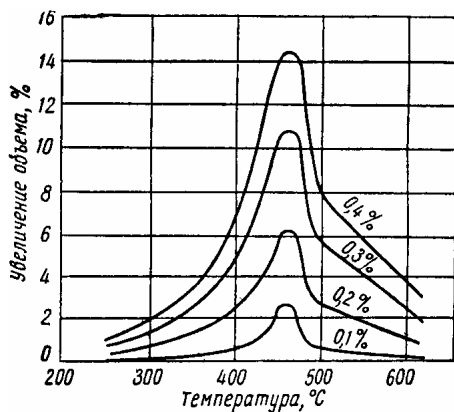


Рис. 13.15. Температурные зависимости газового распухания урана при различных степенях выгорания

Кривая изменения распухания от степени выгорания, построенная по результатам исследования распухания сплава урана с алюминием и железом, приведенным на рис. 13.15, при экстраполировании ее к малым выгораниям не приходит к нулю, а пересекает ось ординат на значении  $S \approx 1,1\%$ . Это обусловлено тем, что под

действием облучения часть легирующих элементов, находящихся в виде интерметаллидных соединений с ураном, переходит в твердый раствор и увеличивает объем образца.

При большом выгорании может происходить внезапное ускорение набухания с увеличением объема сразу на несколько десятков и даже более 100 %. Например, при температурах облучения 625 и 584 °С и выгораниях 0,35 и 0,48 ат. % увеличение объема образцов составляло 146 и 157 % соответственно. Такое катастрофическое набухание, получившее название *«разрушающего свеллинга»*, сопровождается образованием больших газовых карманов или пузырей диаметром до 2 мм. Одновременно в местах, где набухание меньше, наблюдается значительное межзеренное растрескивание.

**Механизм зарождения и роста газовых пузырьков.** Зарождение и рост газовых пузырьков в облученном уране теоретически рассматривали многие авторы. Атомы криптона и ксенона, образующиеся в результате деления атома урана, практически нерастворимы в  $\alpha$ -урани и не взаимодействуют ни с атомами урана, ни с продуктами деления. Обладая достаточно высокой подвижностью в кристаллической решетке урана (коэффициент диффузии этих атомов при температуре около 600 °С достигает величины  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с), газовые атомы могут относительно легко передвигаться и накапливаться в существующих несовершенствах кристаллического строения. Такими несовершенствами могут являться микропоры, отдельные дислокации, границы двойников, зерен и субзерен, границы интерметаллидов, карбидов, нитридов и т.п. Следовало бы ожидать, что зарождение устойчивых пузырьков должно происходить на внутренних границах раздела и дефектах структуры (гетерогенное зарождение). Однако было показано, что несовершенства структуры, имеющиеся в уране, не сильно влияют на распределение пузырьков, содержащих газообразные продукты деления. Большинство экспериментов свидетельствует о том, что образующиеся газовые пузырьки зарождаются гомогенно.

С увеличением концентрации образующихся атомов газа они могут встречаться друг с другом, соединяться и образовывать комплексы – зародыши газовых пузырьков. При отсутствии химической связи между атомами инертных газов такие комплексы могут

быть стабильными лишь при дополнительной адсорбции вакансий. Считается, что первичным стабильным зародышем газового пузырька является комбинация из двух осколочных атомов и одной вакансии. Такие стабильные зародыши начинают далее расти, поглощая вновь образующиеся осколочные газовые атомы и вакансии, создаваемые в большом числе вследствие соударения осколков с атомами среды. Пока концентрация образовавшихся зародышей невелика будут образовываться новые центры, однако затем вероятность адсорбции вновь образующихся газовых осколков уже имеющимися центрами конденсации будет преобладать над вероятностью образования новых центров. Таким образом, возникает почти однородное распределение газовых пузырьков (рис. 13.16).

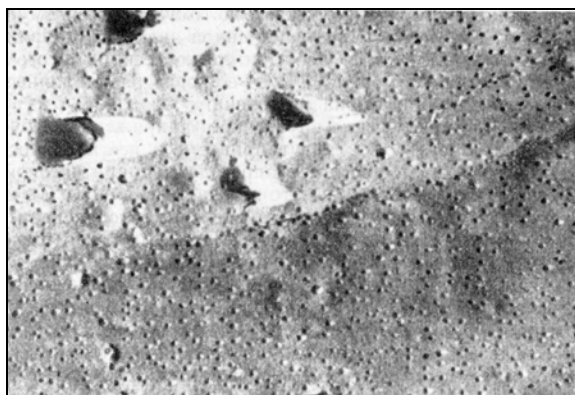


Рис. 13.16. Газовые пузырьки в  $\alpha$ -уране, облученном при температуре 300 °С до выгорания 0,39 %

Среднее расстояние ( $2r_i$ ) между пузырьками в состоянии после насыщения их концентрации в облучаемом уране определяется по формуле

$$r_i^6 = 3Dr_0^2 a^2 / 2G_g z, \quad (13.11)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии газовых атомов ( $D \sim 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с),  $r_0$  – радиус пузырьков,  $a = 3 \cdot 10^{-8}$  см – среднее межатомное расстояние в решетке урана,  $G_g$  – скорость роста атомной концентрации газовых атомов,  $z$  – числовой коэффициент ( $z \sim 4$ ), связанный с геометрией решетки.

Применение этой формулы приводит к тому, что при размерах пузырьков  $r_0 = 0,05$  мкм они должны находиться друг от друга на расстоянии  $2r_i = 0,32$  мкм.

Давление, возникающее в газовом пузырьке, уравнивается за счет сопротивления окружающей среды. Такое сопротивление обычно разделяют на две части: 1) обычное упругое сопротивление среды, которое в случае, если возникающее из-за избыточного давления напряжение превышает некоторое предельное значение, вызывает остаточную деформацию путем ползучести или пластических сдвигов; 2) капиллярное сжатие пузырька, стремящееся уменьшить его объем. Вторая часть носит название внутреннего давления ( $\sigma_i$ ), определяемого как

$$\sigma_i = 2\sigma/r_0, \quad (13.12)$$

где  $\sigma$  – величина силового коэффициента поверхностного натяжения, которую можно рассчитать теоретически, исходя из потенциала межатомной связи (для урана  $\sigma \sim 1$  Н/м). Общее уравнение равновесия для газового пузырька имеет вид

$$p - 2\sigma/r_0 - \sigma_y - \sigma' = 0, \quad (13.13)$$

где  $p$  – давление в газовом пузырьке,  $\sigma_y$  – упругое сопротивление металлической матрицы,  $\sigma'$  – напряжение, определяемое условиями внешнего ограничения, препятствующего набуханию, и может быть создано, например, за счет сдерживающей оболочки.

В результате диффузионного потока вакансий к пузырьку его объем увеличивается и, если бы количество атомов газов в пузырьке оставалось неизменным, то давление в нем падало бы, решетка вокруг пузырька переходила бы в растянутое состояние, и пузырек становился бы центром притяжения растворенных атомов инертного газа. Наоборот, если рассматривать только поток атомов газа к пузырьку, то решетка вокруг него сжималась бы, и это стимулировало бы появления потока вакансий. В реальном случае к пузырьку подходят как вакансии, так и атомы растворенного газа, в результате чего пузырек подрастает, сохраняя в то же время внутреннее давление.

Предполагая, что давление газа  $p$  остается неизменным в процессе облучения, из приведенного выше уравнения (13.13) следует,

что при увеличении среднего радиуса пузырьков напряжение вокруг них растет. При этом, когда сдвиговая компонента возникающих напряжений превысит критическое напряжение, около пузырьков зародятся микротрещины. Развитая система микротрещин позволяет газу перетекать из маленьких пузырьков (пор), в которых внутреннее давление, определяемое капиллярным сжатием, велико, в крупные с последующим их ростом.

Таким образом, поскольку диффузия атомов газа в пузырек сопровождается одновременным увеличением его объема за счет поглощения вакансий, объем пузырька растет, хотя на начальной стадии этот рост происходит медленно. Данная стадия является областью устойчивого набухания, величина которого зависит от общего числа образовавшихся пузырьков. Чем больше это число при фиксированном выгорании, тем меньше размеры каждого пузырька и тем больше внутреннее давление (капиллярное сжатие), допускающее накопление большего количества газа без создания избыточного давления и сдвиговых напряжений. Поэтому однородное гомогенное зарождение пузырьков – одно из условий высокого сопротивления материала набуханию.

Мелкие газовые пузырьки подвержены броуновскому движению и, перемещаясь в металле, могут встречаться друг с другом и коагулировать. Кроме того, пузырьки с большим радиусом в случае наличия градиента температур по сечению образца могут перемещаться в сторону более высоких температур за счет процессов испарения–конденсации на поверхности пор или за счет поверхностной диффузии атомов урана из «горячей» зоны в более «холодную». Вследствие встреч и слияния пузырьков будет происходить их укрупнение (увеличение радиуса вновь образующегося пузырька), приводящее к ослаблению капиллярного сжатия пузырьков, то есть уменьшению величины внутреннего давления  $\sigma_i$ . Создаваемое при этом избыточное по сравнению с равновесным давление, передаваемое в окружающую среду, может вызвать, как отмечалось выше, пластическую деформацию, ускорение ползучести и создать кризис набухания, вызывающий разрушение материала. При отсутствии внешнего ограничения ( $\sigma' = 0$ ) необходимым условием для пластической деформации является следующее:



$$p - 2\sigma/r_0 > Gb/r_0,$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – вектор Бюргерса ( $b \sim 3 \cdot 10^{-8}$  см).

Поскольку укрупнение размера пузырьков по изложенным выше механизмам представляет собой статистически случайный процесс, это может отчасти объяснить нерегулярный характер возникающего разрушающего распухания.

Учитывая возможные особенности газового распухания, методы борьбы с этим явлением должны сводиться к следующим.

1. Общее число центров зарождения первичных пузырьков газа должно быть по возможности большим. Пузырьки могут зарождаться на неоднородностях, различных включениях, дислокациях, субграницах. Поэтому наилучшим способом увеличения центров зарождения многочисленных мелких газовых пузырьков является создание высокой концентрации однородного распределения мелкодисперсных включений, например, интерметаллидов железа и алюминия. В частности, легирование урана 0,15 мас.% Al с последующей термообработкой позволяет сплавам выдерживать выгорание 0,7 % без существенного распухания. При этом карбиды урана, как включения, играют вредную роль.

2. Мнение о роли влияния размера зерна на распределение газовых пузырьков расходятся. Однако, так как одним из основных процессов, связанных с усилением распухания, по-видимому, является миграция пузырьков, то все, что препятствует их перемещению, в том числе, границы зерен должно быть полезными, поэтому образцы мелкозернистого материала должны распухать меньше. Кроме того, можно добавлять легирующие элементы, ослабляющие самодиффузию, препятствующие свободному перемещению дислокаций и увеличивающие жаропрочность материала при повышенных температурах.

3. Фактор, ускоряющий распухание  $\alpha$ -урана, – это неравномерный термический режим (термоциклирование). «Качки» температуры вызывают межзеренную деформацию и создают рост зерен, что ведет к образованию трещин и пористости по границам зерен.

4. Главной причиной малой устойчивости  $\alpha$ -урана и его малолегированных сплавов против распухания является свойство анизотропного роста зерен урана под облучением, так как, когда радиа-

ционный рост становится значительным, возникающие напряжения способствуют созданию межзеренной деформации и крупных пор. Этот процесс ограничивает использование  $\alpha$ -урана при высоких температурах выгорания, не превышающими 0,5–0,7 %.

5. Для уменьшения распухания можно использовать возможность его внешнего ограничения за счет использования прочной оболочки, принимающей на себя часть ( $\sigma'$ ) давления газа, которая не сдерживается внутренним сопротивлением самого урана.

### **13.3.2. Распухание топлива, обусловленное твердыми продуктами деления**

Рассмотрим некоторые особенности распухания топливных материалов, возникающего за счет образующихся атомов твердых продуктов деления. В этом случае полагают, что газовая фаза, содержащая летучие продукты деления (ксенон, криптон и любые другие продукты деления, которые в условиях облучения могут находиться в газообразном виде), не вносит вклада в распухание, и величина распухания определяется как  $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{гпд}}$ .

В реальной ситуации увеличение объема из-за газообразных продуктов деления много больше, чем из-за ТПД  $\left(\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{гпд}} \gg \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{тпд}}\right)$ .

Как отмечалось выше (см. п. 13.3.1), установлены закономерности:  $\Delta V_{\text{гпд}} \sim \beta^{3/2}$  и  $\Delta V_{\text{тпд}} = 2,4\beta$ , где  $\beta$  – доля разделившихся атомов урана (степень выгорания).

Распухание в твердой фазе характеризуется физико-химическим параметром, представляющим собой объем, связанный с каждым атомом продуктов деления в ожидаемых для них состояниях в облученном топливе. Этот объем, в частности, включает также атомы кислорода или углерода, связывающиеся с продуктами деления (если это имеет место), и носит название *парциального объема продукта деления*:  $V_i$  – парциальный объем  $i$ -й компоненты. Например, парциальный объем атома урана в оксидном топливе можно полу-

чить исходя из идеальной кристаллической структуры оксида  $\text{UO}_2$ , элементарная ячейка которого содержит четыре молекулы  $\text{UO}_2$ , а постоянная решетки этой ячейки при комнатной температуре равна 0,5470 нм. Таким образом, парциальный объем атома урана

$$V_U = \frac{(0,5470 \cdot 10^{-7})^3}{4} = 40,93 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \text{ на молекулу } \text{UO}_2.$$

Распухание за счет образования твердых продуктов деления может быть оценено по формуле

$$\left( \frac{\Delta V}{V} \right)_{\text{ТПД}} = \left( \sum_i Y_i \frac{V_i}{V_U} - 1 \right) \beta, \quad (13.14)$$

где  $Y_i$  – сумма выхода всех нуклидов ТПД в группе  $i$ -го элемента.

Выход  $Y_i$  основных элементов продуктов деления можно найти в табулированных расчетных данных. Следовательно, для определения величины твердого распухания остается только оценить парциальные объемы каждого из продуктов деления, образующихся в облученном топливе.

За время облучения, например, оксидного топлива в решетке  $\text{UO}_2$  образуются катионы циркония, ниобия, молибдена, иттрия и восьми других редкоземельных металлов в количествах, пропорциональных выходу этих элементов в процессе деления<sup>1</sup>. Было показано, что для получаемой комбинации ионных радиусов и выходов деления всех растворимых твердых продуктов деления происходит компенсация различных размерных эффектов, то есть постоянная решетки оксида  $\text{UO}_2$  по существу не изменяется в результате облучения. Таким образом, парциальный объем катионов ( $V_i^{\text{кат}}$ ) растворимых ТПД приблизительно равен парциальному объему атома U в исходном диоксиде  $\text{UO}_2$ , т.е.  $V_i^{\text{кат}} = 40,93 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  на молекулу растворимых оксидов продуктов деления.

Можно считать, что объем смеси основных образующихся компонент металлической фазы (Ce, Mo, Nd, Y, Te) равен сумме объе-

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т.6. Ч.2. – М.: МИФИ, 2008.

мов чистых фаз. Парциальный объем металлических включений определяется как

$$V_i^{\text{Me}} = \sum_i y_i^m V_i^m,$$

где  $y_i^m$  – атомная доля  $i$ -й металлической компоненты в сплаве,  $V_i^m$  – атомный объем чистой металлической  $i$ -й компоненты.

Атомная доля  $y_i^m$  пропорциональна выходу этого  $i$ -го элемента при делении атомов урана, а объем  $V_i^m$  может быть рассчитан из кристаллографических данных или по значениям плотности монокристаллов чистых металлов. Атомные объемы основных составляющих металлических включений при комнатной температуре изменяются в интервале от  $15,59 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  для атома молибдена до  $13,37 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  для атома палладия. Средний рассчитанный атомный объем для растворимых металлических продуктов деления равен  $V_i^{\text{Me}} = 14,73 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  на атом.

Объемы, приходящиеся на молекулы цирконатов  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$ , полученные из кристаллографических данных, равны  $72,8 \cdot 10^{-24}$  и  $69,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  соответственно. Для смеси цирконатов с учетом относительной доли их выхода  $V_i^{\text{цпр}} = 71,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  на молекулу цирконата.

Остальные твердые продукты деления имеют низкий выход и присутствуют в облученном материале в виде ионов. Их объемы были рассчитаны на основе ионных радиусов по Поулингу:  $V_i^{\text{дп}} \approx 31,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  на атом продукта.

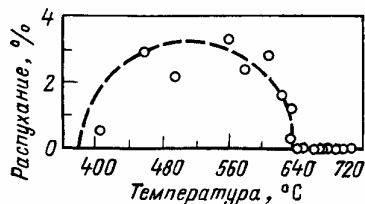
В результате проведенных расчетов было получено, что распухание оксидного топлива из-за твердых продуктов деления составляет около 0,32 % на один атомный процент выгорания топлива. Однако эта величина имеет определенную погрешность, так как, во-первых, не учитывается перераспределение продуктов деления в процессе облучения и, во-вторых, имеется значительная неопределенность в определении физических и химических состояний некоторых образующихся ТПД.

### 13.3.3. Вакансионное распухание металлических сплавов под действием облучения

Одним из эффектов, вызванных тем, что в облучаемых металлах и сплавах происходит пересыщение точечными радиационными дефектами, является зарождение и развитие объемных скоплений вакансий в виде *вакансионных пор*. Очевидно, что образование таких полостей в теле кристалла должно приводить к общему увеличению его объема, т.е. к распуханию.

В начале явление радиационного распухания, обусловленное зарождением и ростом пор в неделящихся материалах под воздействием облучения высокоэнергетическими частицами, было предсказано теоретически. Позднее это предположение было подтверждено экспериментально при исследовании образцов из коррозионно-стойкой стали SS316, облученных при температурах 270–560 °C флюенсом  $(4,0-7,8) \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> (рис. 13.17). Методом просвечивающей электронной микроскопии в облученных образцах было обнаружено значительное количество микропустот, и максимальное увеличение объема при этом составляло около 7 %. Позднее радиационное распухание было выявлено во многих металлах и сплавах с ОЦК, ГЦК и ГПУ решетками.

Рис. 13.17. Температурная зависимость распухания стали SS304 при облучении в реакторе флюенсом  $5 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>



Возникающие при нейтронном облучении микропустоты нельзя рассматривать как газовые пузырьки по следующим причинам. Во-первых, количество растворенного до облучения и выделившегося в результате  $(n, \alpha)$ - или  $(n, p)$ -реакций газа недостаточно для стабилизации столь значительного количества микрополостей, а, во-вторых, данные микрополости полностью отжигаются при температурах отжига выше  $0,6 T_{пл}$ .

**Развитие вакансионной пористости.** При облучении твердых тел, в частности, металлов высокоэнергетичными частицами, пере-

дающими атомам мишени энергию, превышающую энергию смещения атомов (около 20–40 эВ), происходит образование точечных радиационных дефектов – вакансий и межузельных атомов, пар Френкеля – вакансий и межузельных атомов, отстоящих друг от друга на расстоянии, предотвращающем их взаимную атермическую рекомбинацию (см. п. 12.7.1). Дальнейшее поведение этих точечных дефектов двух типов определяет степень и характер радиационного повреждения материалов. При рекомбинации вакансий и межузельных атомов происходит их исчезновение; приток точечных дефектов к прямолинейным дислокациям и границам зерен ведет к движению или изгибу последних; приток точечных дефектов к дислокационным петлям – к изменению их размера; группировка точечных дефектов – к образованию плоских и трехмерных скоплений (пор, тетраэдров дефектов упаковки и вакансионных петель – в случае группировки вакансий, промежуточных петель – при группировке межузельных атомов). Поры являются только одним из типов группировки вакансий. Для их зарождения и роста в облучаемом материале необходимо выполнение следующих условий:

- термодинамическое условие – создание достаточно высокого вакансионного пересыщения;
- кинетическое условие – возможность достаточно высокой подвижности вакансий и атомов мишени, обеспечивающей приход вакансий и уход атомов с позиций роста пор в кристаллической решетке;
- условие стабилизации трехмерного вакансионного зародыша – наличие факторов, стабилизирующих развитие трехмерного вакансионного скопления и препятствующего его разрушению до дислокационной петли.

Степень выполнения вышеперечисленных условий зависит от таких факторов, как структурно-фазовое состояние материала, энергетические параметры дефектов структуры (энергия миграции дефектов, энергия взаимодействия дефектов с различными компонентами структуры вещества, энергия дефектов упаковки, поверхностная энергия и т.д.), условия облучения (температура облучения, тип и энергия бомбардирующих частиц, интенсивность пото-

ка, флюенс). Соотношение между изменением объема (распуханием), обусловленным развитием пористости, температурой, структурным состоянием и флюенсом облучения в общем виде можно записать в виде трех сомножителей:

$$S = f(T)J(T)\psi(\Phi), \quad (13.15)$$

где  $f(T)$  – функциональная зависимость распухания от температуры;  $J(T)$  – от структуры (также зависящая от температуры);  $\psi(\Phi)$  – от флюенса облучения (степени повреждения).

Одной из причин возникновения пор в металлах является асимметрия поглощения точечных дефектов дислокациями – параметр *дислокационного преференса*  $B_d$ , определяемый как

$$B_d = \frac{z_{di} - z_{dv}}{z_{di}}, \quad (13.16)$$

где  $z_{di}$  и  $z_{dv}$  – параметры, характеризующие эффективность взаимодействия межузельных атомов и вакансий с полем напряжения, создаваемого дислокацией, соответственно.

Вследствие более сильного взаимодействия межузельных атомов с дислокациями, наблюдается их преимущественное поглощение дислокациями и скопление оставшихся (нерекombинированных) вакансий в поры. Наличие атомов трансмутационного газа (гелия, водорода), возникающих в процессе ядерных реакций при облучении, также стимулирует процесс образования пор, поскольку атомы газов являются эффективными ловушками вакансий и сильно конкурируют с другими их стоками. Вакансионные кластеры, стабилизированные атомами газа, во многих случаях рассматриваются в качестве зародышей пор.

Относительно механизма зарождения вакансионных пор высказано много различных предположений. При этом гипотеза о важной роли пиков смещения в зарождении пор, не находит подтверждения в экспериментальных исследованиях, проведенных непосредственно в высоковольтных электронных микроскопах (in-situ), так как поры растут при облучении металлических фольг электронами с энергией 1 МэВ, неспособными создавать пики смещения. Учитывая это, зарождение пор может происходить либо путем конденсации вакансий с участием или без участия примесей (атомов газа, металлических и неметаллических примесей), либо гете-

рогенного на различных несовершенствах кристалла (частицах включений, дислокациях, границах зерен и т.д.).

Экспериментально наблюдаемое уменьшение концентрации пор с ростом температуры облучения находит в теории гомогенного зарождения естественное объяснение, так как с ростом температуры увеличиваются подвижность точечных дефектов и их равновесные концентрации. В результате этого уменьшается пересыщение облучаемого материала вакансиями и межузельными атомами. В пользу механизма гомогенного зарождения пор свидетельствует также тот факт, что при пониженной температуре не обнаружено четкой корреляции между положением пор и частиц выделений и не наблюдается образование полостей в слоях, прилегающих к границам зерен.

Умеренная концентрация слаборастворимых газов (гелия, аргона и др.) приводит к росту концентрации пор, что должно свидетельствовать об их прямом влиянии на зарождение пор. Однако поры растут в облучаемых металлических образцах и без предварительной имплантации гелия или других газов.

Таким образом, основные процессы возникновения радиационной пористости в облучаемых металлических материалах, сводятся к следующему. Частицы высоких энергий создают в металле вакансии и межузельные атомы. Из-за конкуренции процессов создания точечных дефектов, их взаимной рекомбинации и уничтожения на различных стоках устанавливается надравновесная стационарная концентрация вакансий и межузельных атомов. В основе всех развитых теорий радиационного вакансионного набухания лежит представление о существующих внутри материала преимущественных стоках для межузельных атомов. Только при наличии таких стоков в стационарных условиях возникают более интенсивные потоки межузельных атомов по сравнению с вакансиями на дислокации и дислокационные петли. Считается, что дислокации и дислокационные петли сильнее взаимодействуют с межузельными атомами, чем с вакансиями. Хотя это различие составляет всего 1–2 %, оно имеет принципиальное значение, так как обеспечивает преимущественный поток смещенных атомов к дислокациям и создает избыточную концентрацию вакансий.



**Зависимость набухания от условий облучения.** Важнейшим параметром, определяющим зарождение, рост и морфологию образующихся пор, является температура облучения. При низких температурах облучения рекомбинация вакансий и межузельных атомов достаточно высока, что уменьшает скорость роста микрополостей, а при высоких температурах равновесная концентрация термических вакансий становится достаточно большой, что предотвращает пересыщение концентрации вакансий. В подтверждение этому на рис. 13.18 приведена зависимость функции  $F(\eta)$ , где  $\eta$  – отношение числа вакансий к числу атомов газа в поре, от температуры для облученных в реакторе образцов молибдена.

Экспериментально установлено, что набухание конструкционных материалов происходит в узком температурном интервале от  $(0,2-0,3)T_{пл}$  до  $(0,5-0,55)T_{пл}$  и при определенной температуре становится максимальным (см. рис. 13.17). Другими словами, существует нижний ( $T_n$ ) и верхний ( $T_b$ ) температурные пределы порообразования. Поры зарождаются и растут в интервале температур, в котором как межузельные атомы, так и вакансии достаточно подвижны и

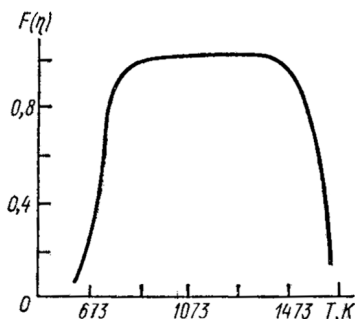


Рис. 13.18. Зависимость функции  $F(\eta)$  от температуры для молибдена, облученного в реакторе

теоретически равновесная концентрация вакансий относительно низка, т.е. выполняются термодинамическое и кинетическое условия образования зародышей пор. Оба параметра  $T_n$  и  $T_b$  входят в функцию  $f(T)$ , характеризующую зависимость набухания от температуры облучения:

$$f(T) = \frac{2}{\xi} \left[ (1 + \xi)^{1/2} - 1 - \frac{1}{2} \xi \exp \left\{ -\frac{Q}{k} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right] \right\} \right], \quad (13.17)$$

где  $\xi = 400 \exp \left[ -\frac{E_v^m}{k} \left( \frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} \right) \right]$ ,  $Q$  – энергия активации самодиффузии,  $E_v^m$  – энергия миграции вакансий,  $k$  – постоянная Больцмана.

Для большинства исследованных металлов и сплавов температурная зависимость распухания аналогична зависимости, приведенной на рис. 13.17. Положения нижнего ( $T_n$ ) и верхнего ( $T_v$ ) температурных пределов порообразования и температура максимального распухания ( $T_{\max}$ ) определяются энергетическими свойствами точечных дефектов и их скоплений. Чем меньше отношение энергии миграции вакансий к температуре плавления и ниже термическая стабильность вакансионных петель в облучаемом металле, тем ниже температура облучения, при которой начинают образовываться поры. Для металлов и сплавов с низкой энергией образования вакансий и малой термической стабильностью дислокационной структуры и пор под облучением температурный максимум распухания и верхний температурный предел порообразования сдвинуты в область более низких температур. Температурная зависимость распухания материалов проходит через максимум и начинается спад распухания с ростом температуры облучения при температуре начала интенсивного отжига дислокаций.

Поскольку дефектная структура материала и ее изменения в процессе облучения зависят от температуры, последняя влияет на распухание конструкционных материалов также через структурный фактор  $J(T)$ , определяющий соотношение в интегральной эффективности действия дислокаций и пор, как стоков для точечных дефектов:

$$J(T) = \frac{vN_{\pi}}{K}, \quad (13.18)$$

где  $v$  – скорость изменения объема пор радиусом  $r_0$ ,  $N_{\pi}$  – концентрация пор;  $K$  – скорость повреждения ( $\text{сна} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Установлено, что во всем температурном интервале порообразования концентрация пор уменьшается, в то время как их средний диаметр увеличивается с ростом температуры облучения. Типичные температурные зависимости характеристик распухания приведены на рис. 13.19.

Скорость зарождения вакансионных комплексов (дислокационных петель и пор) и их стабильность зависят от структуры первичных радиационных повреждений, скорости повреждения и скорости введения или накопления газов. Эти факторы, в частности, оп-

ределяют ширину и положение температурного интервала порообразования. В случае электронного облучения, приводящего к образованию отдельных пар Френкеля, нижний предел порообразования сдвинут в область более низких температур по отношению к температурному интервалу порообразования при ионном и реакторном облучении, вызывающем развитие каскадов смещений. С увеличением скорости повреждения при облучении температурный интервал порообразования сдвигается в область более высоких температур. С введением газов температурный интервал порообразования расширяется и в области высоких температур может появляться второй максимум распухания (рис. 13.20).

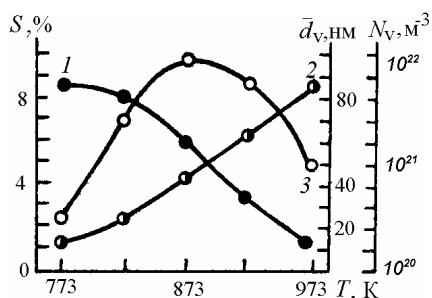


Рис. 13.19. Температурные зависимости концентрации (1), размера пор (2) и распухания (3) для никеля, облученного ионами  $Ni^{+}$  дозой 40 сна

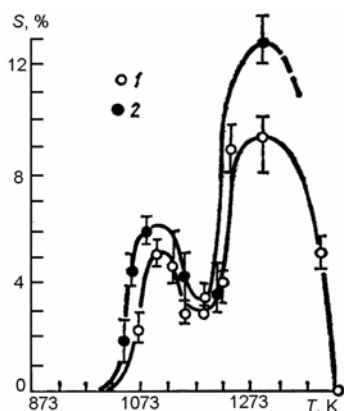


Рис. 13.20. Температурная зависимость распухания ниобия (1) и сплава Nb-1% Zr (2) при облучении ионами  $Ni^{+}$  ( $E = 3,2$  МэВ) дозой 50 сна

Предполагается, что вторичный подъем распухания с ростом температуры облучения может быть обусловлен потерей термодинамической устойчивости исходной структуры, рекристаллизацией, распадом твердого раствора, а также возрастанием влияния окружающей среды и предварительно введенных или генерируемых в процессе облучения газов (в частности, гелия) на зарождение и рост пор.

На зависимости, характеризующей величину распухания от дозы, как правило, можно выделить три периода (рис. 13.21): инкуба-

ционный ( $S \leq 1\%$ ), переходный и установившийся. Инкубационный период предшествует интенсивному зарождению и росту пор в облучаемом материале. В настоящее время нет достаточно четкого представления о процессах, происходящих в течение инкубационного периода, что обусловлено методическими трудностями изучения динамики поведения дефектов малого размера.

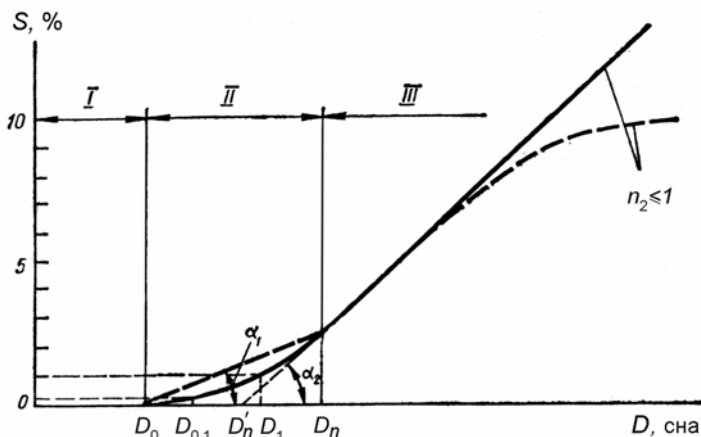


Рис. 13.21. Схематическое представление зависимости распухания от дозы облучения (I – инкубационный период, II – переходный период, III – установившаяся стадия)

На практике используют несколько характеристик инкубационного периода: *порог порообразования* ( $D_0$ ), *порог распухания* ( $D_p$ ) и *условный порог распухания* ( $D_{0,1}$  или  $D_1$ ). Порог порообразования – флюенс, при котором поры достигают размера, достаточного для их обнаружения и идентификации при электронно-микроскопическом, автоионном и рентгеноструктурном исследованиях. Вследствие зависимости минимального размера пор, которые могут быть зафиксированы и идентифицированы, от применяемого аналитического оборудования порог порообразования ( $D_0$ ) является условной величиной.

Согласно теоретическим представлениям за время инкубационного периода обеспечивается избыточный, достаточный для интенсивного роста пор, поток вакансий в поры. Флюенс, при котором такое состояние достигается и резко ускоряется процесс роста пор,

принимают за порог распухания ( $D_p$ ). Флюенс, при котором величина распухания составляет 0,1 или 1 %, называют условным порогом распухания ( $D_{0,1}$  или  $D_1$ ).

Ввиду методических (технических) трудностей не всегда начальный участок дозовой зависимости распухания удастся определить на основании результатов прямых экспериментов. В этих случаях, исходя из имеющихся экспериментальных данных, для оценки дозовой зависимости величины распухания используется уравнение

$$\frac{\Delta V}{V} \approx (D - D_0)^n, \quad (13.19)$$

где  $D_0$  – пороговая доза, при которой распухание равно нулю;  $n$  – коэффициент ( $n \geq 1$ ).

Длительность инкубационного периода зависит от свойств материала, его исходного структурно-фазового и напряженного состояния, типа и энергии бомбардирующих частиц, скорости введения газов. В зависимости от перечисленных факторов значения  $D_0$  могут изменяться от  $10^{-4}$  до 10 сна. Наиболее низкие величины порога порообразования установлены для никеля. В частности, в образцах никеля, облученных в реакторе ( $E > 1$  МэВ) при температуре 400 °С флюенсом  $4 \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>, обнаружены поры. Ни в одном другом металле не наблюдалось пор после реакторного облучения до такого низкого флюенса. При этом не установлено закономерной связи между типом кристаллической решетки металла и дозой порообразования в нем.

Представляет значительный интерес спектр экспериментальных данных по влиянию температуры облучения на длительность инкубационного периода в сталях. Например, для стали SS304 значения  $D_0$  равны  $1 \cdot 10^{20}$ ,  $1,5 \cdot 10^{21}$  и  $1 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> при температурах 370, 460 и 590 °С соответственно. В холоднодеформированной стали SS316, облученной при температуре 500 °С, поры не образуются до флюенса  $(7-8) \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>, а при уменьшении или увеличении температуры облучения длительность инкубационного периода сокращается до величины  $(4-5) \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Температурную зависимость длительности инкубационного периода можно объяс-

нить изменением критического размера пор с изменением температуры облучения.

Экспериментально установлено, что увеличение распухания с ростом флюенса облучения на установившейся стадии подчиняется линейной зависимости

$$\Delta V/V \sim (\varphi t - \varphi t_0)^n, \quad (13.20)$$

где коэффициент  $n$  может быть равен и меньше единицы (см. рис. 13.21). Для сталей значение показателя степени  $n$  зависит от состава и исходного состояния материала, сорта и энергии бомбардирующих частиц, температуры облучения и дозы.

Экспериментально показано, что относительное изменение плотности конструкционных материалов при облучении сильно зависит от их химического состава. Несмотря на несопоставимость отдельных экспериментальных данных (облучение в разных реакторах, различными ионами с разной энергией, различие флюенсов и температуры облучения и т.д.), установлены некоторые закономерности влияния химического состава (по элементам замещения и внедрения) на вакансионное порообразование. Выявлено, что примеси внедрения, в частности, углерод уменьшают степень распухания, а повышение чистоты стали SS316 по таким элементам как C, N, S, P привело к увеличению степени распухания на порядок после облучения флюенсом  $3,3 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> ( $E > 0,1$  МэВ).

Легирование карбидообразующими элементами (Ti, Nb) оказывает положительно влияние на повышение стойкости коррозионно-стойких сталей к распуханию, причем легирование ниобием является более эффективным по сравнению с титаном.

Отмечается положительное влияние на сопротивляемость конструкционных материалов радиационному распуханию при их легировании кремнием, молибденом и никелем. В частности, влияние кремния на снижение распухания было обнаружено при легировании им никеля и сталей. Это связывается со значительной дилатацией кристаллической решетки при введении кремния, имеющего меньший атомный размер по сравнению, например, с никелем. Благоприятным является также легирование никеля элементами, вызывающими ее расширение (Al, Mo, Ti). Размерное несоответствие атомов, вызывая дилатацию кристаллической решетки твердого

раствора матрицы, способствует созданию растянутых и сжатых областей в зонах замещения. Атомы Si и Be захватывают смещенные атомы, образуя гантельные конфигурации с большой энергией связи, и тем самым препятствуют образованию петель. Атомы Al, Ti и Mo либо образуют комплексы со смещенными атомами с малой энергией, либо захватывают вакансии, что оказывает меньшее влияние на распухание.

В последнее время привлекли к себе внимание дисперсионно-твердеющие хромоникелевые сплавы и стали, обладающие наиболее высокой устойчивостью к радиационному распуханию. В частности, при флюенсе облучения  $\sim 10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup> распухание дисперсионно-твердеющего сплава PE-16 почти на два порядка меньше, чем распухание сталей SS304 и SS316. Малую склонность к распуханию этих материалов обычно связывают с высокой концентрацией в них мелкодисперсных выделений интерметаллидов  $\gamma'$ -фазы типа Ni<sub>3</sub> (Ti, Al), у которых когерентная поверхность раздела с матрицей играет роль эффективных стоков точечных радиационных дефектов (вакансий и межузельных атомов), что ускоряет их рекомбинацию.

### **13.4. Радиационно-индуцированные превращения и ускоренные процессы**

Облучение сплавов, первоначально находящихся в нестабильном состоянии, может приближать их к более устойчивому, равновесному состоянию. И наоборот, если исходный сплав находится в устойчивом структурном состоянии, то облучение может перевести его в условно устойчивое, метастабильное состояние. Нарушая структурную стабильность сплава, облучение в одних случаях вызывает выделение частиц новой фазы (например, интерметаллидов, карбидов, карбонитридов и т.д.), а в других – их распад и растворение. Переход из устойчивого состояния сплава в метастабильное может осуществляться, например, в результате «насильственного» перемещения атомов в кристаллической решетке и изменения элементного состава сплава в процессе облучения. Приближение сплава к более равновесному состоянию происходит благодаря ин-

тенсификации при облучении процессов диффузии, так как появление легкоподвижных дефектов, таких, как межузельные атомы, вакансии, дивакансии и других, снижает энергию активации диффузии, облегчает перемещение атомов сплава и ускоряет процесс установления истинно равновесного состояния.

Фазовые превращения, которые ускоряются или даже возникают в процессе облучения, условно можно разделить на *радиационно-ускоренные* и *радиационно-индуцированные*. К первой группе следует отнести такие превращения, как ускоренный распад пересыщенных твердых растворов, упорядочение сплавов, рост зародышей второй фазы и др. Ко второй группе относятся такие явления, как сегрегация элементов и образование новой фазы, растворение и формоизменение вторичных фаз, разупорядочение сплавов и др.

В аустенитных сталях типа 1X18H9T, 0X16H15M3Б и близких к ним американских сталях SS304 и SS316 в результате облучения как нейтронами, так и высокоэнергетичными электронами и ионами даже при относительно небольшой степени повреждаемости ( $\Phi \sim 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>) и сравнительно невысоких (ниже 400 °С) температурах наблюдаются выделения ферромагнитной  $\alpha$ -фазы. Кроме того, происходит образование карбидов сложного состава и карбонитридов. Выделение той или иной фазы и ее количество зависят от исходного структурно-фазового состояния сталей и условий облучения. Так, в результате облучения стали 0X16H15M3Б быстрыми нейтронами флюенсом  $6,6 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> в интервале температур 420–585 °С происходит образование мелкодисперсных выделений карбонитридов ниобия Nb(C,N) в теле зерна и относительно крупных выделений карбидов типа  $M_{23}C_6$  по границам зерен. При этом с повышением температуры облучения размер карбонитридов увеличивается от 3 нм при 420 °С до 55 нм при температуре 585 °С, что сопровождается значительным уменьшением их количества в объеме зерен. Зависимость изменения плотности выделений карбонитридов от температуры облучения имеет колоколообразную форму с максимумом при температуре примерно равной 500 °С. Повышение температуры облучения приводит также к увеличению размеров и плотности выделяющихся карбидов  $M_{23}C_6$ .



Экспериментально установлено, что при облучении уменьшается предел растворимости примесных элементов в матрице, например, бериллия и кремния в никеле, алюминия в меди и т.п.

Следует отметить, что радиационно-индуцированный распад имеет место не только в сплавах – твердых растворах, но и в некоторых карбидах и интерметаллидных соединениях ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_8$  и др.). В частности, облучение цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) приводит к его распаду с образованием кластеров  $\alpha$ -железа. При этом количество образовавшегося  $\alpha$ -Fe зависит от типа, энергии и флюенса частиц.

#### **13.4.1. Явление радиационной гомогенизации сплавов урана**

Вследствие некоторых особенностей урана, затрудняющих его использование в реакторах, было предпринято много попыток улучшить его свойства путем легирования. В частности, улучшение свойств урана может быть достигнуто за счет добавки небольших количеств таких элементов, как Al, Fe, Nb, Mo, Zr и др., которые, не изменяя  $\alpha$ -основы урана, приводят к созданию выделений интерметаллидов дисперсного типа и способствуют уменьшению величины зерна. Однако более радикальное изменение свойств металлического урана можно достигнуть с помощью добавок таких легирующих компонентов, которые переводят  $\alpha$ -уран в другое фазовое состояние. Так, если к урану добавить 9–10 мас. % Mo или 10 мас.% Nb, то эти элементы при температурах выше 600 °C образуют твердые растворы на основе кубической  $\gamma$ -модификации урана и после закалки или нормального, не слишком медленного охлаждения такие сплавы устойчиво сохраняются при низких температурах<sup>1</sup>.

Сплавы на основе  $\gamma$ -урана являются радиационно-стойкими при облучении в реакторах при низких и средних температурах. В них отсутствуют явления радиационного роста (см. п. 13.2.1), образцы после облучения сохраняют свою форму и гладкую поверхность.

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т.6. Ч.2. – М.: МИФИ, 2008.

Кроме того, сплавы урана с Mo и Nb лучше сопротивляются коррозии, чем  $\alpha$ -уран, и обладают повышенными механическими свойствами. Однако сплавы урана с 9 мас.% Mo или 10 мас.% Nb не вполне устойчивы при температурах ниже 570–650 °С. Так, после длительной выдержки в области температур 400–550 °С твердый раствор молибдена в  $\gamma$ -уране распадается на две фазы –  $\alpha$  и  $\delta(\gamma')$  ( $\alpha$ -фаза содержит ~ 0,5% Mo, а  $\delta(\gamma')$ -фаза представляет собой соединение  $U_2Mo$ , содержащее ~ 15% Mo;  $\delta$ -фаза имеет тетрагональную решетку, ячейка которой составляется из трех объемноцентрированных ячеек, подобных ячейкам  $\gamma$ -урана, но тетрагонально деформированных ( $c/a = 0,93$ )). При этом образуется эвтектоидная структура, представляющая собой при электронно-микроскопическом наблюдении смесь чередующихся пластинок  $\alpha$ - и  $\delta(\gamma')$ -фаз (рис. 13.22). Степень дисперсности получающейся эвтектоидной структуры (значение периода эвтектоида  $\lambda$  – суммарной толщины двух пластинок  $\alpha$ - и  $\delta(\gamma')$ -фаз) зависит от температуры отжига (рис. 13.23).

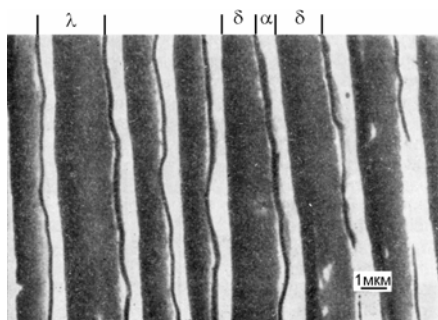


Рис. 13.22. Электронномикроскопический снимок эвтектоидной структуры  $\alpha$ -уран +  $\delta$ - $U_2Mo$  сплава U–9 мас.% Mo после отжига при температуре 550 °С в течение 1000 ч

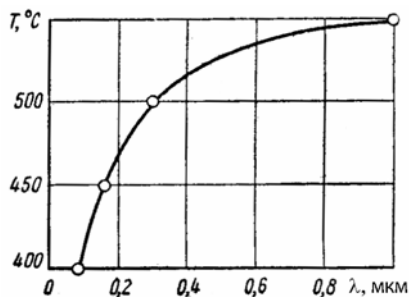


Рис. 13.23. Зависимость периода  $\lambda$  эвтектоида  $\alpha$ -уран +  $\delta$ - $U_2Mo$  от температуры отжига

В сплаве урана с 10 мас. % Nb при закалке с температуры 700–800 °С образуется однородный твердый раствор на основе решетки  $\gamma$ -урана. Отжиг в области температур 400–450 °С также вызывает распад твердого раствора с образованием структуры пластинчатого эвтектоида. Период чередования пластинок, как и в случае сплава системы U–Mo, зависит от температуры отжига.

Исследования поведения сплавов U–9 мас.% Mo в различном исходном состоянии под действием облучения показали, что в то время, как гомогенный сплав сохраняет свою структуру, отожженный сплав, находящийся в состоянии распада, в процессе облучения постепенно переходит в гомогенное состояние:  $\alpha$ -фаза исчезает и возникает однородный твердый раствор молибдена на основе  $\gamma$ -урана (рис. 13.24).

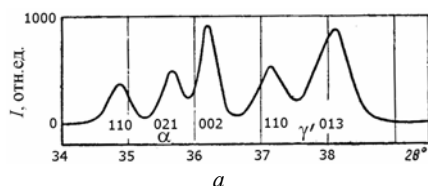
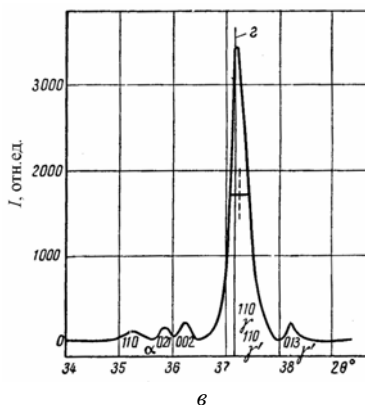
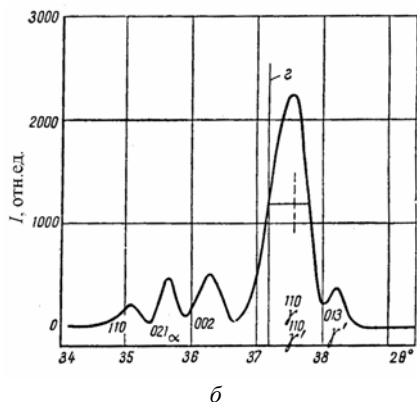


Рис. 13.24. Изменение рентгенограмм сплава U–9 мас.% Mo после облучения флюенсом равным  $0,7 \cdot 10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup>:

а – исходное гетерогенное состояние;  
б – разупорядочение  $\delta$ -фазы;  
в – гомогенизация; з – положение линии 110 для гомогенного образца



Первым результатом облучения отожженных сплавов урана является *разупорядочение упорядоченной структуры*  $\delta(\gamma')$ -фазы, наступающее после облучения флюенсом  $(0,7\text{--}1,0) \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>

(рис. 13.24, б). Далее идет более медленный процесс *радиационной гомогенизации*, который проявляется в постепенном ослаблении линий  $\alpha$ -фазы и усилении линий  $\gamma$ -фазы, смещающихся к положению, которое соответствует периоду решетки  $\gamma$ -урана со средней концентрацией Мо, равной 9 мас.% (рис. 13.24, в). Процесс гомогенизации можно наблюдать с помощью измерений изменения электрического сопротивления образцов (рис. 13.25).

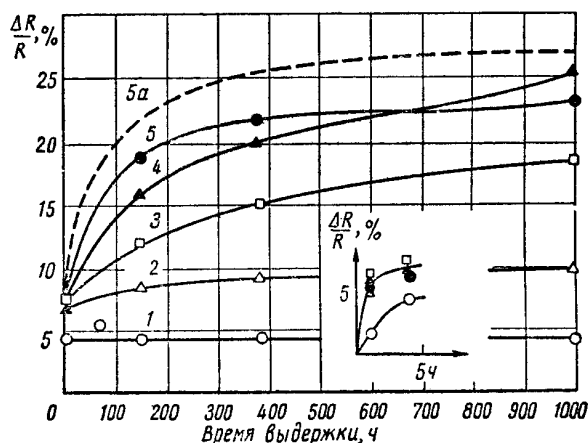


Рис. 13.25. Зависимость электросопротивления образцов сплавов U – 9 мас.% Мо от времени выдержки при облучении нейтронами ( $\phi = 2 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ): 1 – закаленный (гомогенный) образец; 2–5 – образцы, отожженные до облучения при температурах 550, 500, 450 и 400 °C соответственно; 5а – полная гомогенизация

Переход структуры сплавов от эвтектоида ( $\alpha + \delta$ -фазы) к твердому раствору молибдена в  $\gamma$ -уране сопровождается изменением свойств сплава: значительным (на 15–25 %) повышением электрического сопротивления, уменьшением температурного коэффициента электросопротивления (в интервале температур от 0 до 100 °C гомогенный сплав имеет температурный коэффициент сопротивления равный нулю и даже может иметь отрицательные значения, исходя из чего можно установить эффект гомогенизации сплава), уменьшением на 1 % плотности сплава.

Наблюдаемое явление структурных превращений в сплаве U–Мо под действием облучения было объяснено как следствие

происходящего радиационного отжига. При этом сплав U–9 мас.% Мо переходит из гетерогенного состояния, термодинамически устойчивого при окружающей температуре, в гомогенное состояние твердого раствора на основе  $\gamma$ -урана, которое должно быть устойчиво лишь при температурах выше 570 °С. Такой переход можно понять, если предположить, что в локальных малых областях облучаемого сплава происходит мгновенный нагрев до высоких температур (образование термического пика, см. п. 13.1), производящий к полному разупорядочению и перемешиванию атомов. После быстрого охлаждения этой области в ней восстанавливается кристаллическая структура, однако вследствие высокой скорости охлаждения нормальные процессы диффузии не успевают пройти, и поэтому концентрация компонентов сплава оказывается усредненной. В результате насыщения молибденом вновь закристаллизовавшийся объем приобретает структуру  $\gamma$ -фазы. Процесс радиационной гомогенизации схематически показан на рис.

13.26.

Если имеется два соседних участка сплава с различной концентрацией некоторого легирующего элемента, то в случае, если область термического пика захватывает часть межфазной границы, то на этой границе также происходит выравнивание концентрации. Ряд последовательных ступеней такого выравнивания будет равнозначен существованию в сплаве некоторого диффузионного процесса, вызванного облучением, и можно определить коэффициент этой диффузии.

Допустим, что имеется слоистое распределение концентрации (рис. 13.27), соответствующее в одномерном измерении простой косинусоидальной зависимости

$$C(z) = C_0 (1 + \alpha \cos 2\pi z / \lambda), \quad (13.21)$$

где  $\lambda$  – период эвтектоида в направлении  $z$ .

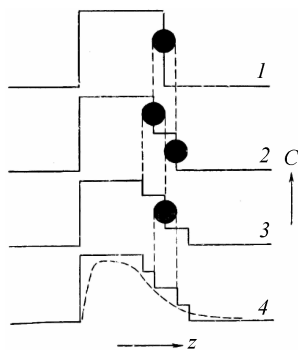


Рис. 13.26. Схематическое изображение процесса гомогенизации вследствие радиационной диффузии (1–4 – последовательные ступени выравнивания концентрации)

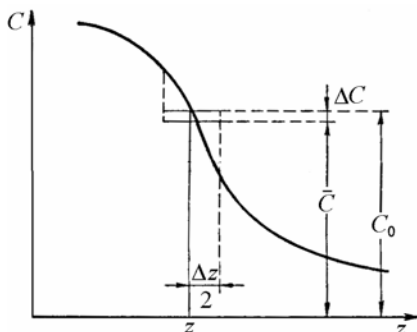


Рис. 13.27. Распределение концентрации легирующего элемента (к вычислению коэффициента радиационной диффузии)

После того, как тепловой импульс с пространственной протяженностью  $\Delta z$  попадет на участок с координатой  $z$ , произойдет выравнивание концентрации в области  $\Delta z$ . Если величина  $\Delta z$  мала по сравнению с периодом эвтектоида  $\lambda$ , то концентрацию в образовавшейся площадке можно считать равной концентрации в точке  $z$  после нагрева. Новое значение концентрации  $\bar{C}$  можно оценить как

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta z} \int_{z-\Delta z/2}^{z+\Delta z/2} C(z) dz. \quad (13.22)$$

После интегрирования уравнения (13.22) по интервалу  $\Delta z$  получаем

$$\bar{C} = C_0 \left( 1 + \frac{\alpha \lambda}{\pi \Delta z} \cos \frac{2\pi z}{\lambda} \sin \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\Delta z}{2} \right). \quad (13.23)$$

Разлагая синус в ряд и ограничиваясь вторым членом разложения, имеем

$$\bar{C} = C_0 \left( 1 + \alpha \cos \frac{2\pi z}{\lambda} - \alpha \frac{\pi^2}{6} \frac{(\Delta z)^2}{\lambda^2} \cos \frac{2\pi z}{\lambda} \right). \quad (13.24)$$

Сравнение полученного выражения с формулой (13.21) показывает, что в результате действия одного термического пика должно произойти местное изменение концентрации на величину

$$\Delta C = C_0 \alpha \frac{\pi^2 (\Delta z)^2}{6 \lambda^2} \cos \frac{2\pi z}{\lambda}. \quad (13.25)$$

Можно считать, что весь объем металла пройдет через состояние термического пика за время  $\Delta t$ , которое оценивается как

$$\Delta t = \frac{\beta}{NV}, \quad (13.26)$$

где  $N$  – число пиков, создаваемых в единицу времени в единичном объеме,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $V$  – объем термического пика;  $\beta$  – коэффициент, больший единицы, учитывающий частичное наложение областей термических пиков (в дальнейшем будем считать  $\beta = 1,6$ ).

Запишем уравнение

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{N}{\beta} \frac{\pi^2 V (\Delta z)^2}{6\lambda^2} C_0 \alpha \cos \frac{2\pi z}{\lambda}, \quad (13.27)$$

которое ввиду малости  $\Delta z/\lambda$  можно приравнять к обычному диффузионному уравнению

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dz^2}. \quad (13.28)$$

Продифференцировав дважды уравнение (13.21), получим

$$\frac{d^2 C}{dz^2} = C_0 \alpha \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \cos \frac{2\pi z}{\lambda}. \quad (13.29)$$

Подставив последнее выражение в уравнение (13.28) и сравнив его с уравнением (13.27), получим формулу для оценки коэффициента диффузии:

$$D = \frac{NV(\Delta z)^2}{24\beta}. \quad (13.30)$$

Величину коэффициента диффузии  $D$  можно найти непосредственно из экспериментальных данных, если следить за процессом гомогенизации образцов по изменению их электрического сопротивления.

Для периодического распределения концентрации, зависящего от одной координаты  $z$ , концентрацию  $C(z, t)$  в любой момент времени  $t$  можно определить, как

$$C(z, t) = C_0 + \sum_n C_n \cos \frac{2\pi n z}{\lambda} \cdot e^{-\frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^2} D t}, \quad (13.31)$$

где  $C_n$  – коэффициенты разложения в ряд Фурье начального распределения концентрации.

Вследствие затухания высших гармоник через некоторое время после начала процесса, для установления времени его окончания необходимо определить только первую гармонику. Следовательно, время гомогенизации  $t_{\Gamma}$  можно найти, приравняв экспоненту

$$e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2}Dt}$$

к некоторому условному, минимальному значению, например, 0,1, т.е. предположив, что

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2}Dt_{\Gamma} = \ln 10. \quad (13.32)$$

Уравнение (13.32) дает второе выражение для определения коэффициента диффузии. Используя уравнения (13.32) и (13.30), можно получить формулу для определения эффективного объема термического пика:

$$V = 1,82 \frac{\lambda^2 \beta}{Nt_{\Gamma}}. \quad (13.33)$$

Экспериментальные данные показывают, что образцы сплава U-9 мас.% Мо, предварительно отожженные при температуре 400 °С в течение 700 ч, имеют структуру пластинчатого эвтектоида с периодом  $\lambda = 0,08$  мкм. Под действием облучения нейтронами с плотностью потока  $\phi = 2 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  они переходят на 90 % в гомогенное состояние за время 300 ч. Подставив эти значения в формулу (13.33), получим, что  $V = 5,94 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  на один распад атома  $\text{U}^{235}$ . Этот объем содержит в себе около  $6 \cdot 10^5$  атомов урана.

Из формулы (13.32) следует, что время гомогенизации должно быть прямо пропорционально квадрату периода пластинчатого эвтектоида. Была сделана попытка проверить этот вывод экспериментально. Изменяя температуру отжига закаленного сплава U-9 мас.% Мо, были изготовлены образцы с разным периодом эвтектоида ( $\alpha + \delta$ ). Затем получили экспериментальные зависимости электросопротивления образцов от времени их выдержки в реакторе (см. рис.13.25; кривая 1 построена для закаленного (гомогенного) образца, кривые 2-5 для образцов, отжигавшихся до облучения при температурах 550, 500, 450 и 400 °С соответственно).



Как видно на рис. 13.25, изменение электрического сопротивления всех образцов происходит в две стадии. В начале облучения ( $t \sim 2$  ч) происходит резкое увеличение электросопротивления всех образцов. При дальнейшем облучении повышение электрического сопротивления гомогенного образца быстро затухает с выходом на насыщение при  $t \approx 4$  ч. Электросопротивление облученных гетерогенных образцов возрастет и далее, причем скорость роста существенно зависит от степени дисперсности исходного эвтектоида. Из кривых 2–5 следует, что чем выше температура отжига образцов и, следовательно, больше размер пластинок эвтектоида (см. рис. 13.23), тем медленнее происходит увеличение электрического сопротивления. Следовательно, чем тоньше пластины эвтектоида, тем больше вероятность попадания зоны термического пика на границу фаз, и тем быстрее идет процесс гомогенизации под облучением.

Следует отметить, что прирост электросопротивления образца №4 ( $T_{\text{отж}} = 450$  °С) после облучения в течение 1000 ч оказался больше, чем для образца №5 ( $T_{\text{отж}} = 400$  °С). Это может быть объяснено тем, что образец №5 во время отжига при температуре 400 °С не достиг полностью гетерогенного состояния. Пунктирной линией (кривая 5а) показан предполагаемый ход зависимости для образца №5, если бы до облучения этот образец был полностью в гетерогенном состоянии.

Таким образом, можно утверждать, что установленное изменение электрического сопротивления обусловлено переходом в процессе облучения гетерогенной структуры сплава урана в гомогенную. Этот вывод подтверждается кривыми изменения температурного коэффициента электрического сопротивления гетерогенных образцов под действием облучения, приведенными на рис. 13.28.

Как видно на рисунке, с увеличением дозы облучения температурный коэффициент электросопротивления всех исходных гетерогенных образцов сплава U–9 мас.% Мо уменьшается, приближаясь к нулю. При этом температурный коэффициент электросопротивления образца, отжженного при  $T_{\text{отж}} = 400$  °С и имеющего структуру мелкодисперсного эвтектоида, после облучения в течение 400 часов также уменьшился до нуля, что практически полностью соответствует гомогенному состоянию.

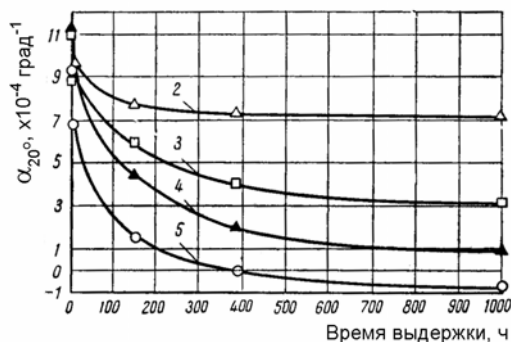


Рис. 13.28. Изменение температурного коэффициента электрического сопротивления образцов в зависимости от времени выдержки при облучении нейтронами ( $\phi = 2 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ) (2–5 соответствуют рис. 13.25)

При облучении сплава U–9 мас.% Мо происходит, с одной стороны, изменение концентрации Мо в  $\alpha$ - и  $\delta$ -пластинках, а, с другой, – изменение соотношения количества  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз. Учесть отдельно влияние этих факторов на электросопротивление сплава трудно. Однако, образцы, будучи подобными друг другу в исходном состоянии, остаются такими же и во все время процесса гомогенизации при облучении, отличаясь только периодом структуры и, следовательно, временем достижения одинаковых структурных состояний (см. рис. 13.28).

Более быстрое увеличение при облучении электросопротивления отожженных (гетерогенных) образцов по сравнению с закаленными (см. рис. 13.25) в свое время было объяснено, как результат проявления процесса разупорядочения  $\delta(\gamma')$ -фазы, протекающего быстрее, чем более медленный (продолжительный) процесс радиационной диффузии, приводящий к гомогенизации сплава. Последующие рентгенографические исследования подтвердили существование разупорядочения  $\delta$ -фазы, которое предшествует диффузии.

Быстрый процесс разупорядочения  $\delta$ -фазы в гетерогенном сплаве естественно считать первым результатом действия термических пиков. Он заканчивается полностью за время, достаточное, чтобы весь материал однажды прошел через состояние термического пика. Согласно диаграмме состояния системы U–Мо,  $\delta$ -фаза существует устойчиво лишь до температуры  $\sim 600^\circ\text{C}$ , выше которой она переходит в неупорядоченный твердый раствор. Для разрушения

порядка в упорядоченной решетке этой фазы достаточно создания атомных смещений в пределах всего одной – двух ячеек, иначе говоря, протяженность пути диффузии и длительность времени, требующиеся для этого, очень малы. Следовательно, даже небольшой нагрев (до температур, незначительно превышающих 1000 °С) уже должен быть достаточным, чтобы вызвать нарушение порядка за то короткое время, пока существует термический пик, и вместе с тем восстановить правильную структуру твердого раствора.

Возможность прохождения при облучении двух противоположных процессов в одном и том же сплаве – распада твердого раствора на две фазы и обратного перехода гетерогенной структуры в гомогенную хорошо демонстрируется на примере сплава U–3% Мо. Облучение этого сплава в отожженном состоянии (состоянии распада твердого раствора) приводит к увеличению его относительно электросопротивления на величину от 0,9 до 11 % при изменении длительности облучения от 1 до 840 ч. При облучении этого же сплава в закаленном состоянии электросопротивление уменьшается на 0,9 и 15 %, соответственно за те же времена. Очевидно, что уменьшение электросопротивления обусловлено явлением старения и распадом закаленного твердого раствора, которое ускоряется под действием облучения.

Экспериментальные исследования процессов гомогенизации сплавов урана с молибденом и ниобием были проведены также при облучении в «холодном канале» реактора при температурах, начиная от –90 °С. На основании полученных результатов был сделан вывод, что скорость гомогенизации или коэффициент «радиационной диффузии» не зависит от температуры в интервале  $T_{\text{обл}}$  от –90 до 200 °С, а определяется дозой облучения и числом делений атомов урана в единице объема в одну секунду.

Следует отметить, что явление гомогенизации, вызываемое нейтронным облучением, можно наблюдать и в обычных (неделящихся) материалах, что подтверждено экспериментально.

#### **13.4.2. Аморфизация сплавов под облучением**

Разрушение правильного строения кристаллов с временным переводом вещества в аморфное, нерегулярное состояние уже отмечалось выше на примере быстрого разупорядочения  $\delta$ -фазы  $\text{U}_2\text{Mo}$  и

растворения эвтектоида. В этих случаях после разрушения кристаллическая решетка вновь воссоздавалась, но в виде другой фазы. Однако вторичная кристаллизация, как показали исследования, иногда может и не происходить, и вещество в таком случае может сохранить аморфную (нерегулярную) структуру.

Существование аморфизации урановых сплавов под влиянием нейтронного облучения было показано на интерметаллидном соединении  $U_6Fe$  и на соединении  $U_3Si$ . Было установлено, что после облучения дозой  $1,06 \cdot 10^{19}$  дел/см<sup>3</sup> рентгеновские дифракционные линии соединения  $U_3Si$  исчезают, а плотность вещества при этом уменьшается на 3,8 %.

Исследовали также аморфизацию сплавов U–Fe на образцах, содержащих 1, 2 и 3,77 мас. % Fe. Последний сплав соответствует чистому интерметаллидному соединению  $U_6Fe$ . Первые два образца имели 10 % обогащение и облучались при температурах ниже 300 и 400 °C, а общее выгорание составляло 0,11 и 0,14 ат. % соответственно. Образец  $U_6Fe$  облучался при температуре, не превышающей 65 °C при степени выгорания равной  $5 \cdot 10^{-4}$  ат. %.

После облучения образцов  $U_6Fe$  флюенсом до  $1,3 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> проводили рентгеновские исследования (рис. 13.29).

Как видно на рис. 13.29, *а*, до облучения на дифрактограммах присутствовали линии интерметаллида  $U_6Fe$  и более слабые линии  $\alpha$ -урана. Последние появились потому, что сплав не был приведен полностью в состояние равновесия, так как  $U_6Fe$  образуется по перитектической реакции при температуре 815 °C. После облучения линии урана остались той же интенсивности, что и раньше, а линии интерметаллида ослабли настолько, что обнаруживались лишь в виде небольших размытых следов (рис. 13.29, *б*). Показано, что с увеличением флюенса от  $4 \cdot 10^{16}$  до  $1,5 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> линии урана постепенно ослабевают, но изменения их углового положения не замечено. При этом общая плотность образцов понижается на 3,2 %, искажается форма образцов, создается грубая шероховатость и трещины на поверхности.

Металлографические исследования показали (рис. 13.30), что микроструктура зерен, соответствующих интерметаллидной фазе,

после облучения оказывается деформированной, имеет вид сильно извилистых волокон.

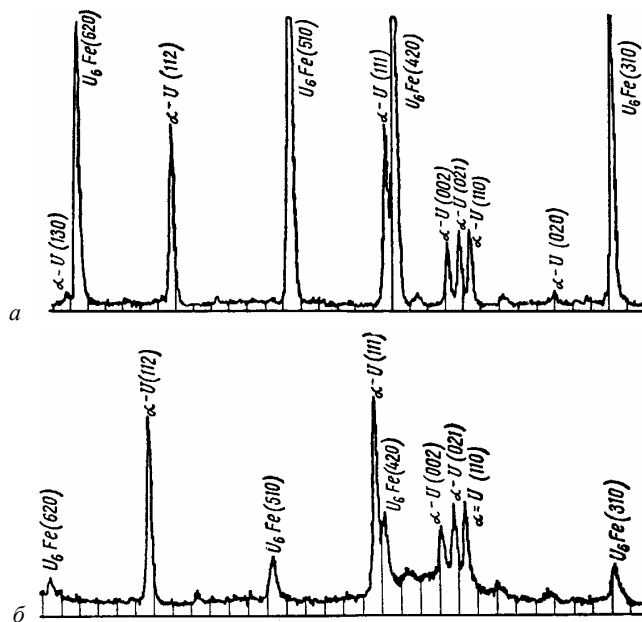


Рис. 13.29. Рентгенограммы сплава U–3,77 мас.% Fe до облучения (а) и после облучения нейтронами (б)

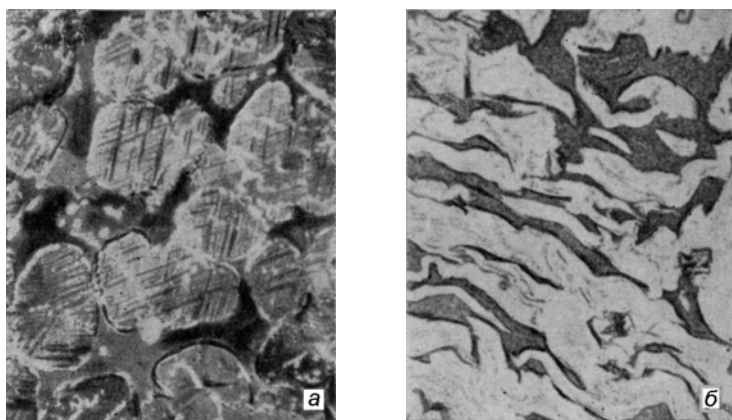


Рис. 13.30. Микроструктура сплава U–3,77 мас.% Fe до облучения (а) и после облучения нейтронами (б)

В неметаллических соединениях урана также наблюдали случаи исчезновения кристаллической структуры, т.е. явления аморфизации под действием облучения. В частности, аморфное превращение при облучении претерпевает оксид  $U_3O_8$ . Рентгенограммы образцов из этого оксида, облученных при температуре ниже 75 °С, показывают сначала ослабление и размытие, а затем при увеличении флюенса и полное исчезновение дифракционных линий.

Было обнаружено, что неделящиеся вещества  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$  в присутствии делящегося материала (оксида  $UO_2$ ) также подвергаются аморфизации, хотя прямое влияние нейтронного облучения на аморфизацию этих веществ отсутствует. Очевидно, что причиной аморфизации соединений неделящихся материалов при наличии оксида  $UO_2$  служат осколки деления, образующиеся при делении  $UO_2$ . Однако было установлено, что все «аморфизирующие» под действием осколков деления вещества являются анизотропными, имеющими более сложную кристаллическую решетку. Считается, что это явление аморфизации есть результат перемешивания атомов в термическом пике и последующим быстрым охлаждением. При этом атомы не успевают расположиться там, где необходимо. Можно считать, что такие материалы представляют собой переохлажденную структуру в области термического пика.

### **13.4.3. Сегрегация элементов в сплавах при облучении**

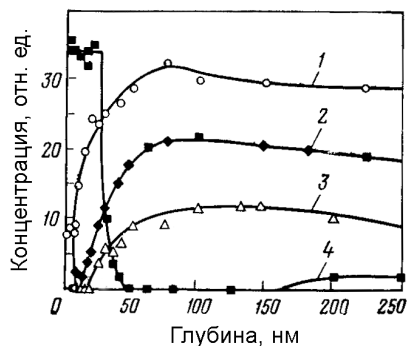
Первоначально эффект *радиационно-индуцированной сегрегации* был обнаружен в образцах облученной стали Fe-18Cr-8Ni-1Si. Затем и в ряде других сплавов в результате облучения вблизи различных дефектов-стоков (дислокационных петель, пор, границ зерен и др.) наблюдалась сегрегация растворенных атомов, которая часто сопровождалась выделением новой фазы в равновесном твердом растворе.

Наибольшее число исследований эффекта сегрегации проведено в модельных бинарных сплавах. Например, в бинарных сплавах на основе никеля наблюдалась сегрегация «надразмерных» растворенных атомов Al, Ti, Mo, Cr, Mn, Au и «подразмерных» атомов Be,

Si (рис. 13.31). Эффект был отмечен как в насыщенных, так и в низколегированных твердых растворах.

Рис. 13.31. Профили распределения растворимых атомов в бинарных сплавах никеля, облученных ионами  $\text{Ni}^+$  с энергией 3,5 МэВ:

- 1 – 1 мас.% Mo,  $T = 617^\circ\text{C}$ ,  $D = 11,2$  сна;
- 2 – 1 мас.% Ti,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $D = 8,5$  сна;
- 3 – 1 мас.% Al,  $T = 620^\circ\text{C}$ ,  $D = 10,7$  сна;
- 4 – 1 мас.% Si,  $T = 560^\circ\text{C}$ ,  $D = 8,5$  сна



Как видно на рис. 13.31, для «надразмерных» атомов (Mo, Ti, Al) наблюдается обедненная зона в области, непосредственно прилегающей к поверхности, которая предшествует области обогащения легирующими элементами. В случае атомов Si наблюдается обогащение приповерхностной зоны, за которой следует обедненная зона шириной около 100 нм. Проведенный оже-анализ показал, что обогащение приповерхностного слоя достигает по атомному содержанию Si до ~35 % и сопровождается образованием приповерхностной пленки новой  $\text{Ni}_3\text{Si}$ -фазы.

Наблюдаемые сегрегационные явления объясняются образованием подвижных комплексов дефект – примесный атом и *обратным эффектом Киркендалла*<sup>1</sup>.

Эффект Киркендалла имеет место при наличии градиента концентрации в твердом растворе и различии коэффициентов диффузии компонентов. Как известно, отжиг биметаллической диффузионной пары при повышенной температуре вызывает перемещение границы раздела относительно концов образца. Это движение границы известно как эффект Киркендалла и обусловлено различной скоростью диффузии компонентов сплава. При этом разность потоков атомов, составляющих компонентов сплава, уравнивается соответствующим потоком дефектов. Эффект Киркендалла

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.4.3.

свидетельствует о том, что градиент концентрации компонентов сплава может быть обусловлен потоком дефектов относительно плоскости раздела.

При облучении мощные потоки дефектов возникают только тогда, когда оба типа дефектов (вакансии и межузельные атомы) подвижны. В противном случае преобладает рекомбинация, и массоперенос на большие расстояния, приводящий к перераспределению концентрации атомов, невелик. Температурный интервал, в котором в результате сегрегации, управляемой потоками дефектов, может происходить перераспределение компонентов сплава на значительные расстояния такой же, как и в случае вакансионного распухания (от 0,25 до 0,55  $T_{пл}$ ). Генерируемые в процессе облучения потоки дефектов на стоки и возникающий градиент концентрации дефектов индуцирует поток компонентов сплава. Следовательно, потоки точечных дефектов могут создавать градиенты концентраций растворенных атомов в первоначально однородных сплавах. Это явление и называется *обратным эффектом Киркендалла*.

Обратный эффект Киркендалла может обеспечиваться как вакансиями, так и межузельными атомами радиационного происхождения. Это проиллюстрировано на рис. 13.32, *а* для двойного сплава из компонент  $A-B$  при наличии градиента вакансий вблизи стока. Градиент вакансий генерирует вакансионный поток  $J_v$ , направленный в сторону стока, что в свою очередь индуцирует равный по величине поток атомов ( $J_A^v + J_B^v$ ) в противоположном направлении (здесь  $J_A^v$  и  $J_B^v$  – потоки по вакансиям атомов  $A$  и  $B$  соответственно). Поскольку потоки  $J_A^v$  и  $J_B^v$  переносят атомы  $A$  и  $B$  в количестве, пропорциональном их локальным атомным концентрациям  $C_A$  и  $C_B$  и *парциальным коэффициентам диффузии*  $D_A^v$  и  $D_B^v$ , то очевидно, что состав сплава вблизи стока не изменяется при условии, что  $D_A^v = D_B^v$ . Однако, если  $D_A^v \neq D_B^v$ , то концентрация, создаваемая потоком быстродиффундирующего компонента в направлении от стока, будет больше его концентрации в необлученном сплаве. Поэтому обратный эффект Киркендалла, обусловленный вакансион-



ным потоком, всегда вызывает обеднение окрестности стока компонентом, имеющим большую скорость диффузии, и обогащение компонентом с меньшим парциальным коэффициентом диффузии.

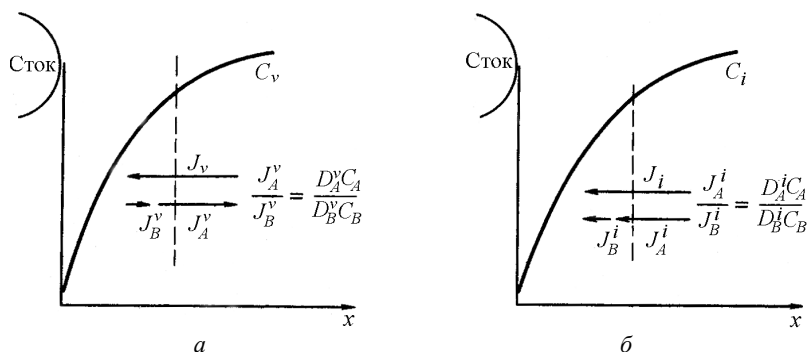


Рис. 13.32. Схематическое изображение обратного эффекта Киркендалла, вызванного потоком вакансий (а) и межузельных атомов (б)

Обратный эффект Киркендалла также может вызываться и потоком межузельных атомов. Однако из-за того, что поток межузельных атомов и связанные с ним потоки атомов и имеют одно направление (рис. 13.32, б), любая разность парциальных коэффициентов диффузии по межузельному механизму будет вызывать преимущественный перенос более подвижных атомов в сторону стока и приводить к его обогащению данным элементом. Кроме того, оба варианта эффекта Киркендалла, зависящие от соотношения параметров  $D_A^v / D_B^v$  и  $D_A^i / D_B^i$ , могут способствовать или противодействовать один другому при сегрегации компонент вблизи стока.

Для случая концентрированных сплавов получено следующее соотношение между установившемся градиентом концентрации компонента  $A$  и градиентом концентрации вакансий:

$$\nabla C_A = D_i^B D_i^A (D_A^v / D_B^v - D_A^i / D_B^i) \nabla C_v / \alpha (D_i^B D_A^r + D_i^A D_B^r), \quad (13.34)$$

где  $D_i^A$  и  $D_i^B$  – парциальные коэффициенты диффузии межузельного атома путем обмена местами с атомами  $A$  и  $B$  соответственно; и  $D_A^r$  и  $D_B^r$  – общие коэффициенты радиационно-ускоренной диффу-

зии (см. п. 13.4.6) атомов  $A$  и  $B$ ;  $\alpha$  – термодинамический фактор, отличающийся от единицы для неидеальных растворов. Две возможные ситуации, вытекающие из соотношения (13.34), схематично показаны на рис. 13.33.

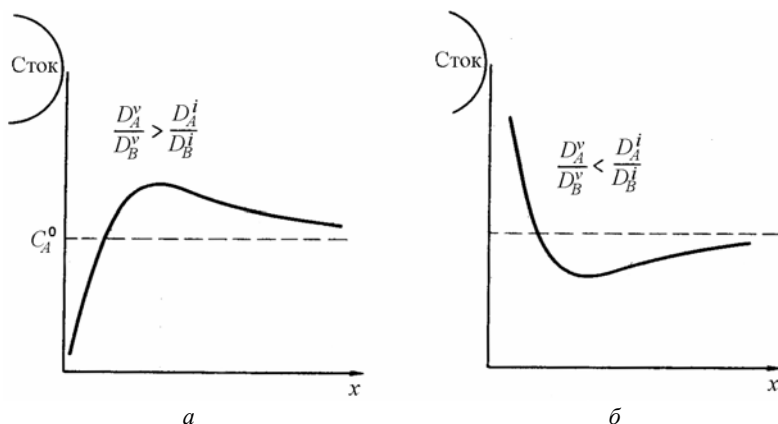


Рис. 13.33. Влияние соотношений парциальных коэффициентов диффузии на распределение по глубине от стока растворенных атомов  $A$

Обеднение области, прилегающей к стоку, компонентом  $A$  происходит тогда, когда  $D_A^v/D_B^v > D_A^i/D_B^i$  (рис. 13.33, а), т.е. когда перенос атомов  $A$  по вакансионному механизму преобладает над межузельным, и, наоборот, обогащение окрестности стока атомами  $A$  происходит в случае, когда  $D_A^v/D_B^v < D_A^i/D_B^i$  (рис. 13.33, б). В общем, максимальное обогащение области вблизи стока компонентом  $A$  реализуется в случае, когда атомы  $A$  диффундируют только по междоузлиям, а атомы  $B$  – только по вакансиям.

Кроме обратного эффекта Киркендалла, сегрегация может быть обусловлена возникновением подвижных смешанных комплексов типа «вакансия – растворенный атом» или «растворенный атом – собственный межузельный атом». При этом считается, что такие комплексы до момента своей термической диссоциации, совершая случайные блуждания по кристаллической решетке, могут проходить значительные расстояния. Поэтому их можно рассматривать как самостоятельные компоненты, диффундирующие по градиенту

собственной концентрации. В первоначально однородном сплаве потоки таких смешанных комплексов направлены к стокам, в результате чего область стока обогащается каким-либо одним из компонентов сплава. Вклад в сегрегацию различных смешанных комплексов зависит от их энергии связи и энергии миграции.

Рассмотренные механизмы вносят определенную ясность в температурную зависимость эффекта сегрегации. В частности, при сравнительно невысоких температурах, когда вакансии неподвижны, сегрегация может быть обусловлена миграцией комплексов «растворенный атом – собственное внедрение», например, в виде смешанной гантели. Однако с повышением температуры эти комплексы становятся менее стабильными и менее эффективными, и поэтому возрастает роль обратного эффекта Киркендалла.

#### **13.4.4. Радиационно-индуцированная сегрегация атомов в сплавах**

Выделение новой фазы в сплавах при облучении преимущественно происходит на поверхности и протяженных дефектах кристаллической решетки (дислокациях, порах, границах блоков и зерен), что обусловлено радиационно-индуцированной сегрегацией одного из компонентов сплава на данных стоках. В принципе образование стабильных зародышей новой фазы может происходить и в областях кристалла, не содержащих протяженных дефектов (гомогенное зарождение) вследствие *радиационно-индуцированной сегрегации* атомов сплава. Однако в большинстве случаев новая фаза образуется гетерогенно на границах зерен, дислокациях и других дефектах, где работа образования зародыша меньше.

При облучении высокоэнергетическими частицами образование зародышей вдали от протяженных стоков становится более вероятным. Это обусловлено тем, что область повреждения, оставшаяся на месте прохождения каскада атом-атомных соударений, имеет характерную структуру распределения точечных дефектов: в центре формируется *обедненная* атомами зона, по периферии которой располагаются межузельные атомы (см. п. 12.7.4). При этом в сплавах возможна такая ситуация, когда обедненная зона будет «зале-

чиваться» преимущественно атомами одного вида. В результате этого может образоваться область, обогащенная одним из компонентов сплава, которая в дальнейшем будет служить зародышем новой фазы.

Процесс образования в сплаве локальных областей с отличным от исходного химическим составом может происходить следующим образом (рис.13.34).

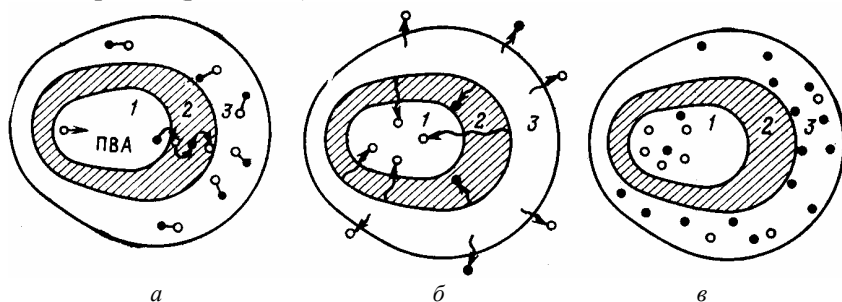


Рис. 13.34. Механизм радиационно-индуцированной сепарации разноименных атомов в сплаве  $A-B$  (● – атомы  $A$ , ○ – атомы  $B$ ):

$a$  – стадия сепарации, протекающая за счет каскада атомных соударений;  
 $б$  – отжиг зоны повреждения – преимущественный возврат атомов  $B$  из области 3 в область 1;  $в$  – заключительная стадия сепарации – образование области с повышенным содержанием атомов  $B$  в области 1 и зоны с пониженным содержанием атомов  $B$  в области 2 (1 – обедненная зона, 2 – область замещающих соударений, 3 – зона внедренных атомов)

При прохождении каскадов атомных соударений в кристалле первоначально формируется обедненная зона, насыщенная вакансиями (область 1 на рис. 13.34,  $a$ ), по периферии которой расположена область обогащения межузельными атомами компонентов  $A$  и  $B$  сплава, вынесенными из области 1 в область 3 в процессе образования каскадной области повреждения. При этом на стадии образования КОП атомы  $A$  и  $B$  выносятся из области 1 пропорционально их концентрации в сплаве. В упорядоченных сплавах можно выделить в области повреждения еще и зону разупорядочения (область 2 на рис. 13.34), формирующуюся в результате цепочек замещающих соударений. Время существования указанных областей составляет около  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  с, а затем сразу же следует отжиг дефектов, т.е. процесс залечивания обедненной зоны.

Отжиг осуществляется рекомбинацией близко расположенных межузельных атомов и вакансий, а также путем термоактивируемой диффузии межузельных атомов, на скорость которой влияют поля напряжений, создаваемых из-за послекаскадного распределения дефектов. Так, область *I* будет областью растяжения вследствие присутствия в ней вакансий, а область *3* – областью сжатия, обусловленного присутствием межузельных атомов. На мигрирующий межузельный атом будет действовать сила, выталкивающая его из этой области для снятия напряжений. Данная выталкивающая сила пропорциональна градиенту энергии взаимодействия  $U(r)$  межузельного атома с полем напряжений, определяемой как

$$U(r) = -\frac{4}{3} \pi r^3 \varepsilon \sigma_{yy}, \quad (13.35)$$

где  $r(1+\varepsilon)$  – радиус межузельного атома;  $r$  – радиус той поры, которая имеется для него в кристалле;  $\varepsilon$  – параметр размерного несоответствия межузельного атома и поры;  $\sigma_{yy}$  – сумма диагональных составляющих тензора напряжений, действующих на дефект со стороны других межузельных атомов в области *3*.

Так как в области *3* находятся атомы *A* и *B*, то если радиус атомов *B* больше радиуса атомов *A*, энергия взаимодействия и соответственно выталкивающая сила для атомов *B* будут больше, чем для атомов *A*. Это приведет к тому, что атомы *B* будут предпочтительнее покидать область *3*, чем атомы *A* (см. рис. 13.34, б), причем выталкиваться из области *3* будут не только атомы *B*, выбитые из области *I* на стадии образования зон радиационного повреждения, но и атомы *B*, находящиеся в узлах решетки и перешедшие в междоузлия вследствие действия выталкивающей силы. В результате этого произойдет сепарация компонентов сплава: область *I* обогатится элементом *B*, а область *3* – элементом *A* (см. рис. 13.34, в).

Кроме того, известно, что межузельные атомы в металлах с кубической кристаллической решеткой образуют гантельные конфигурации<sup>1</sup>. При этом возможны три типа гантельных образований: гантели из атомов одного типа (*A–A*, *B–B*) и смешанные гантели

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.1

( $A-B$ ). Оказалось, что при наличии градиента напряжений атомы большего радиуса (например, атомы  $B$ ) предпочтительнее покидают смешанные гантели и мигрируют в направлении уменьшения напряжений. В результате этого число атомов  $B$ , покинувших область  $3$ , больше числа атомов  $A$  и в область  $1$  будут диффундировать преимущественно атомы  $B$ .

Таким образом, после отжига зоны радиационного повреждения получается, что в области  $1$  будет повышена концентрация компонента  $B$  (элемента с большим атомным радиусом), а в области  $3$ , наоборот, компонента  $A$ . Следует отметить, что описанный механизм сепарации может реализоваться только при температурах, при которых вакансии неподвижны. С повышением температуры встречный поток вакансий будет захватывать мигрирующие атомы  $B$  и уменьшать их приток к обедненной зоне  $1$ .

Дальнейшая судьба обогащенной области, которая может быть зародышем новой фазы, будет зависеть, в первую очередь, от соотношения его размера и размера критического зародыша при данных термодинамических условиях. При этом с увеличением энергии бомбардирующих частиц размер обогащенной области и вероятность образования стабильного зародыша новой фазы должны расти.

#### **13.4.5. Упорядочение и разупорядочение сплавов под облучением**

Как следует из представленных выше данных, воздействие облучения может быть двояким: оно может привести к нарушению устойчивого состояния сплава и переводить его в другое условно устойчивое метастабильное состояние, но может действовать и наоборот: сплавы, находящиеся в нестабильном состоянии, приближать к более стабильному равновесию.

Причиной первого вида воздействия являются дальние атомные смещения, заставляющие атомы покидать свои структурные позиции и занимать новые места, что может вести к нарушению устойчивости кристаллических структур. Сосредоточенные повреждения (тепловые пики или пики смещения) могут создавать центры зарождения новых фаз.

Второй вид воздействия связан с тем, что накапливающиеся радиационные дефекты, в первую очередь вакансии, облегчают перемещения атомов и тем самым ускоряют диффузионные процессы, ведущие к установлению равновесия. Оба процесса, приводящие к противоположным результатам, могут проходить одновременно, чередуясь в зависимости от интенсивности и общего количества создаваемых повреждений, а также в зависимости от температурного интервала, в котором проводится облучение.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о сложном характере и степени структурных изменений в упорядочивающихся сплавах при облучении высокоэнергетическими частицами. Эти изменения зависят, как и в других твердых телах, во-первых, от типа кристаллической структуры, состава, степени упорядоченности сплава и, во-вторых, от вида и энергии повреждающих частиц, интенсивности облучения, флюенса и температуры облучения.

Установлено, что при одних условиях облучения упорядочивающихся сплавов протекает процесс *упорядочения*, а при других, наоборот, *разупорядочения*. При определенных температурах облучения, но не выше критической температуры разупорядочения, эти процессы могут протекать одновременно, и может наступать баланс между скоростями упорядочения и разупорядочения при облучении.

Радиационно-ускоренное упорядочение сплавов обусловлено диффузионным процессом перемещения атомов, контролируемым термически активированной миграцией точечных дефектов радиационного происхождения. Облучение, ускоряя этот процесс, приводит разупорядоченный сплав к более равновесному, упорядоченному состоянию. Степень ускорения процесса упорядочения определяется, прежде всего, скоростью повреждения (интенсивностью облучения) и температурой облучения. Эффект радиационного упорядочения при низких температурах практически не наблюдается и имеет место лишь в определенной области температур, причем с увеличением скорости повреждения эта область смещается в сторону низких температур. Обычно радиационно-ускоренное упорядочение сплавов происходит и при температурах, когда скорость

процесса упорядочения при отсутствии облучения практически неощутима, т.е. влияние облучения на упорядочение сплавов как бы равносильно повышению температуры протекания процесса.

В настоящее время накоплено значительное количество результатов по влиянию облучения на процесс упорядочения сплавов ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и др.), которые в основном укладываются в рамки рассмотренных положений. Большинство экспериментальных данных находятся в хорошем согласии с вакансионным механизмом упорядочения сплавов под облучением. В то же время не исключено, что определенный вклад в процесс радиационного упорядочения вносит миграция межузельных атомов.

Разупорядочение сплавов обычно наблюдается при средних и высоких флюенсах и сравнительно небольших температурах облучения. Было предложено функциональное соотношение между степенью дальнего порядка  $\eta$  и флюенсом нейтронов ( $\Phi$ ):

$$\eta = \eta_0 \exp(-A\Phi), \quad (13.36)$$

где  $\eta_0$  – степень дальнего порядка исходного сплава,  $A$  – постоянный коэффициент.

Эффект разупорядочения структуры наблюдается не только в результате облучения быстрыми нейтронами или высокоэнергетическими ионами, но и при облучении частицами, не создающими каскады атом-атомных соударений. Например, процесс разупорядочения первоначально упорядоченного сплава  $\text{Zr}_3\text{Al}$  в результате облучения электронами ( $E = 1$  МэВ) при температуре 320 К протекает также в соответствии с экспоненциальной зависимостью вида (13.36).

При оценках числа смещенных атомов, необходимых, чтобы обеспечить наблюдаемую степень разупорядочения, было установлено, что число разупорядоченных атомов примерно в четыре раза превышает число стабильных смещений, возникающих при облучении. Привлечение концепции термического пика для объяснения этого расхождения дало неудовлетворительные результаты. Более удачным оказалось представление о замещающих столкновениях. Известно (см. п. 12.7.1), что при формировании одного стабильного атомного смещения происходит несколько замещающих соударений. Это в принципе может объяснить наблюдаемое расхождение в числе смещенных и разупорядоченных атомов.



### 13.4.6. Радиационно-ускоренная диффузия

Известно, что диффузия, протекающая наиболее медленно в плотноупакованных металлах, проходит по вакансионному механизму. Облучение приводит к образованию большого количества радиационных вакансий и межузельных атомов в кристаллической решетке, что повышает скорость диффузии. Таким образом, *радиационно-ускоренная диффузия* оказалась еще одним процессом, способным привести к нестабильности реакторных материалов.

Наиболее ранний теоретический анализ радиационно-ускоренной диффузии сделан Ломером, который рассмотрел влияние облучения быстрыми нейтронами на образцы из меди. *Модель Ломера* очень проста. Он предположил, что в результате облучения в кристаллическую решетку вводятся пространственно некоррелированные вакансии и межузельные атомы, которые затем мигрируют в произвольном направлении и отжигаются путем рекомбинации или на фиксированных ненасыщающихся стоках.

Рассмотрим такую простую модель: чистый металл облучается для введения в него равных количеств одиночных вакансии и межузельных атомов, пространственно не коррелированных между собой. Межузельные атомы и вакансии мигрируют по механизму случайных блужданий и аннигилируют путем взаимной рекомбинации или на ненасыщающихся фиксированных стоках. Стоки и дефекты распределены гомогенно в материале, так что взаимодействия могут быть описаны химическими реакциями. Коэффициент диффузии атомов представляется в виде суммы членов, описывающих диффузию по вакансиям и межузельным атомам. Данная модель приводит к следующим кинетическим уравнениям:

$$D_r = D_v C_v + D_i C_i, \quad (13.37)$$

$$dC_v / dt = K_0 - K_{iv} C_i C_v - K_{vs} C_v C_s, \quad (13.38)$$

$$dC_i / dt = K_0 - K_{iv} C_i C_v - K_{is} C_i C_s, \quad (13.39)$$

где  $D_r$  – коэффициент радиационно-ускоренной диффузии;  $v, i, s$  – индексы, относящиеся соответственно к вакансиям, межузельным атомам и стокам;  $C_v, C_i, C_s$  – концентрации соответствующих компонент;  $K_0$  – эффективная скорость введения точечных дефектов;

$K_{iv}$  – скорость их взаимной рекомбинации;  $K_{vs}$ ,  $K_{is}$  – скорости процессов аннигиляции, соответственно, вакансий и межузельных атомов на стоках.

При условии, что  $D_i \gg D_v$ , имеем

$$K_{iv} = 4\pi r_{iv} (D_i + D_v) / \Omega \approx 4\pi r_{iv} D_i / \Omega, \quad (13.40)$$

$$K_{vs} = 4\pi r_{vs} D_v / \Omega, \quad (13.41)$$

$$K_{is} = 4\pi r_{is} D_i / \Omega, \quad (13.42)$$

где  $r_{iv}$  – радиус рекомбинационного объема;  $\Omega$  – атомный объем;  $r_{vs}$ ,  $r_{is}$  – радиусы аннигиляционной сферы.

Относительный объем рекомбинации дефектов принимается равным

$$4\pi r_{iv} / \Omega \approx 6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}.$$

Если основными стоками являются дислокации, а фактор предпочтения (преференс) незначителен, то

$$4\pi r_{vs} C / \Omega = 4\pi r_{is} C_s / \Omega \approx \rho_d,$$

где  $\rho_d$  – плотность дислокаций.

Величина  $K_0$  в уравнениях (13.38) и (13.39) является эффективной скоростью введения точечных дефектов, ответственных за радиационно-ускоренную диффузию. Здесь учитываются только те подвижные точечные дефекты, миграция которых способствует заметной диффузии. Таким образом, эффективная скорость отличается от общей скорости введения точечных дефектов, которая может быть измерена, например, методом электросопротивления.

Прежде чем рассматривать кинетические уравнения (13.38) и (13.39), необходимо подчеркнуть различия между предлагаемой моделью и представляющими интерес реальными системами.

1. Модель разработана для чистых металлов (или однокомпонентных сплавов). Не учитываются возможная связь дефектов с атомами и ограничения на движение дефектов, обусловленные их связью с примесью, т.е. не рассматривается миграция межузельных атомов по кольцу и внутри элементарной ячейки. В уравнение (13.37) не включены корреляционные множители.

2. Принято, что концентрация стоков не изменяется во времени. Введение стоков при облучении или при коалесценции дефектов

считается незначительным. Имеющиеся стоки предполагаются ненасыщенными.

3. Все взаимодействия дефектов, за исключением описанных в уравнениях (13.40)–(13.42), игнорируются.

4. Факторы предпочтения при диффузии дефектов к стокам приняты равными единице. Дальнодействующие взаимодействия дефектов не учитываются.

5. Не рассматриваются в явном виде диффузионные члены, описывающие движение дефектов к протяженным стокам, таким как поверхность.

6. Концентрация термически равновесных вакансий принимается незначительной.

Несмотря на перечисленные выше ограничения, модель достаточно хорошо описывает радиационно-ускоренную диффузию в простых системах.

Приведем расчет концентрации дефектов  $C_i$  и  $C_v$ . Знание этих величин позволяет легко получить значение  $D_r$  из уравнения (13.37). Отметим, во-первых, что кинетические уравнения симметричны относительно рассмотрения поведения вакансий и межузельных атомов (в уравнениях (13.38) и (13.39) нет ничего, что отличало бы  $v$  от  $i$ ). Если даже скорости диффузии дефектов различаются существенно, индексы  $i$  и  $v$  в уравнениях (13.38) и (13.39) взаимозаменяемы, т.е. эти уравнения только указывают, что имеются один более подвижный и один менее подвижный дефекты. Феноменологические кинетические уравнения не дают информации об атомной природе дефектов. При дальнейшем обсуждении везде делается допущение, что межузельные атомы более подвижны, чем вакансии.

Отметим, кроме того, что уравнения (13.38) и (13.39) нелинейны и в общем виде аналитически не решаются. Для нестационарного переходного процесса возможен численный расчет, но при этом необходимо использовать сложные методики расчета, разработанные для случаев, учитывающих диффузионные члены.

Характер изменения концентрации дефектов зависит от принятых величин плотности стоков  $C_s$ , скорости введения дефектов  $K_0$  и температуры, которая проявляется через термически активируемую

диффузию дефектов. При температурах вблизи абсолютного нуля все дефекты неподвижны и  $D_r = 0$ . При более высоких температурах, когда становятся подвижными только межузельные атомы, диффузия в начале процесса осуществляется за счет их движения, но затем из-за непрерывного возрастания  $C_v$  усиливается аннигиляция межузельных атомов на стоках и значения  $C_{is}$  и  $D_r$  постепенно снижаются. При еще более высоких температурах, когда подвижны дефекты обоих типов, достигается стационарное состояние с постоянной времени  $t_3 = (K_{vs} C_{is})^{-1}$ , определяемой самым медленным процессом аннигиляции – аннигиляцией вакансий у фиксированных стоков.

Схематическое описание изменения концентраций дефектов для всех этих случаев с соответствующими ограничивающими условиями представлено на рис. 13.35. Как видно на рисунке, на первом этапе создания дефектов их концентрация возрастает линейно со временем:  $C_v = C_i = K_0 t$ . Дальнейший ход изменения концентрации зависит от температуры и плотности стоков. Рассмотрим несколько возможных ситуаций.

1. В случае низких температур и низкой плотности стоков (рис. 13.35, а) накопление дефектов заканчивается в момент времени  $\tau_1 = (K_0 K_{iv})^{-1/2}$ , что связано с протеканием процесса взаимной рекомбинации. Наступившее квазистационарное состояние с концентрациями  $C_i = C_v = (K_0 / K_{iv})^{1/2}$  продолжается до тех пор, пока межузельные атомы не начнут отжигаться на стоках в момент времени  $\tau_2 = (K_{is} C_s)^{-1}$ . Вследствие этого в дальнейшем  $C_v$  растет, а  $C_i$  убывает пропорционально  $t^{1/2}$  до наступления стационарного состояния в момент времени  $\tau_3$ .

2. При низких температурах и высокой плотности стоков (рис. 13.35, б) в результате отжига межузельных атомов на стоках по прошествии времени  $\tau_2$  концентрация  $C_i = K_0 / K_{is} C_s$ , и этот уровень не изменяется. Концентрация практически неподвижных вакансий  $C_v$  продолжает линейно расти со временем вплоть до момента времени  $\tau_4 = K_{is} C_s / K_0 K_{iv}$ , затем до времени  $\tau_3$  изменение концентрации  $C_v$  пропорционально  $t^{1/2}$ .

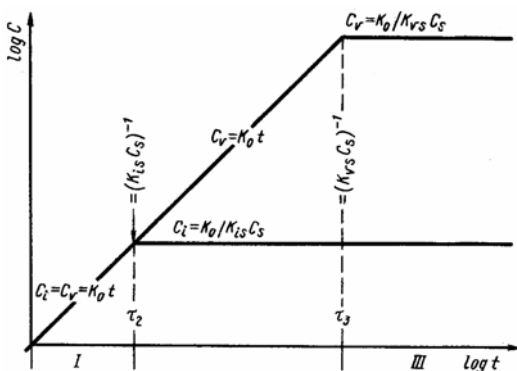
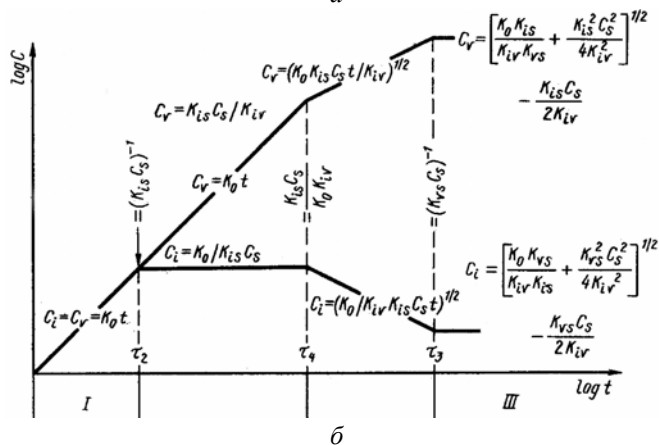
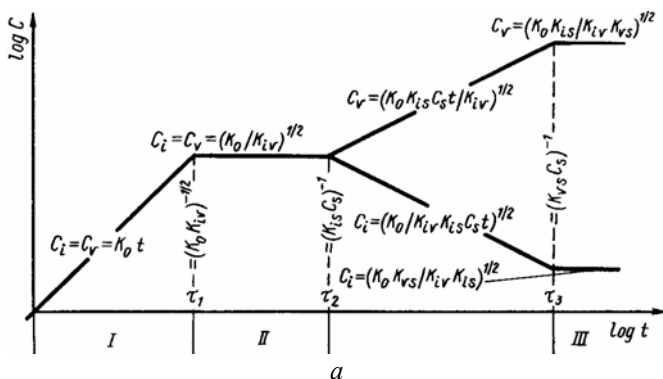


Рис. 13.35. Логарифмическая зависимость концентрации дефектов от времени облучения при разных условиях:  
 а – низкая температура и низкая плотность стоков;  
 б – низкая температура и высокая плотность стоков;  
 в – высокая температура;

I – область линейного возрастания, II – область квазиустановившегося состояния, III – область установившегося состояния

3. В случае высоких температур (рис. 13.35, в) к моменту времени  $\tau_2$  концентрация межузельных атомов достигает установившегося состояния  $C_i$ , а концентрация вакансий  $C_v$  продолжает возрастать линейно со временем вплоть до достижения установившегося значения при времени  $\tau_3$ .

4. При еще более высоких температурах коэффициент радиационно-ускоренной диффузии  $D_r$  становится малой величиной по сравнению с коэффициентом диффузии, обусловленным термически равновесными вакансиями ( $D = C_v^p \cdot D_v$ ). Это обусловлено тем, что подвижность дефектов при данных температурах так высока, что время жизни неравновесных дефектов становится очень малым.

Изменение коэффициента  $D_r$  во времени определяется кинетическими зависимостями концентрации дефектов, т.е. уравнение (13.37) может быть записано в виде

$$D_r(t) = D_i C_i(t) + D_v C_v(t).$$

Установившиеся концентрации дефектов получаются при подстановке значений  $dC_v/dt = dC_i/dt = 0$  в уравнения (13.38) и (13.39), что дает выражения

$$C_v = -\frac{K_{is} C_s}{2K} + \left[ \frac{K_0 K_{is}}{K_{iv} K_{sv}} + \frac{K_{is}^2 C_s^2}{4K^2} \right]^{1/2}, \quad (13.43)$$

$$C_i = -\frac{K_{vs} C_s}{2K_{iv}} + \left[ \frac{K_0 K_{vs}}{K_{iv} K_{is}} + \frac{K_{vs}^2 C_s^2}{4K_{iv}^2} \right]^{1/2}, \quad (13.44)$$

$$K_{vs} C_v = K_{is} C_i. \quad (13.45)$$

Таким образом, в предположении, что  $r_{vs} = r_{is}$ , т.е. когда отсутствует предпочтение стоков к одному из видов точечных дефектов, вклады вакансий и межузельных атомов в коэффициент радиационно-ускоренной диффузии  $D_r$  равны.

Установившиеся концентрации дефектов, описываемые уравнениями (13.43) и (13.44), могут быть аппроксимированы простыми выражениями. При низкой плотности стоков и низкой температуре, когда основным механизмом удаления вакансий является взаимная рекомбинация,

$$C_v = (K_0 K_{is} / K_{iv} K_{vs})^{1/2}, \quad (13.46)$$

$$C_i = (K_0 K_{vs} / K_{iv} K_{is})^{1/2}, \quad (13.47)$$

т.е.

$$D_r \propto K_0^{1/2} D_v^{1/2}.$$

При высокой плотности стоков и высокой температуре преобладает отжиг дефектов на фиксированных стоках и в таких случаях

$$C_v = (C_s K_0 / K_{vs}), \quad (13.48)$$

$$C_i = (C_s K_0 / K_{is}), \quad (13.49)$$

т.е.

$$D_r \propto K_0.$$

В последнем случае коэффициент радиационно-ускоренной диффузии не зависит от коэффициента диффузии вакансий. В полученные упрощенные выражения (13.48) и (13.49) для установившегося состояния не входит коэффициент диффузии наиболее подвижных частиц.

Анализ результатов исследований показал, что модель Ломера не в состоянии удовлетворительно описать реальные сложные системы. Для их адекватного описания необходимо учитывать еще ряд процессов, связанных с изменениями концентрации стоков, взаимодействием дефектов между собой и с примесями и других явлений.

Радиационно-ускоренная диффузия играет значительную роль также в разработке новых технологий, таких как ионная имплантация и профилирование состава материала по глубине методом катодного распыления. Для подобных процессов при описании движения точечных радиационных дефектов наряду с моделью Ломера необходимо учитывать также механизм каскадного перемешивания, вклад которого в миграцию дефектов значителен.

### 13.5. Радиационное упрочнение и охрупчивание

Образующиеся в процессе облучения радиационные нарушения вызывают существенное изменение характеристик прочности материалов (пределов текучести и прочности, твердости и др.). При этом, как правило, наблюдается *радиационное упрочнение*, которое

почти всегда сопровождается значительным уменьшением пластичности облучаемых материалов – явление *радиационного охрупчивания*. Поэтому нетрудно предположить, что между радиационными упрочнением и охрупчиванием существует определенная связь.

Относительно природы явления радиационного упрочнения к настоящему времени утвердилось два объяснения (механизма). В одном упрочнение связывают с тем, что создаваемые при облучении радиационные дефекты являются дополнительными центрами закрепления дислокаций и снижают эффективность действия источников дислокаций, а в другом – связывают с образованием в кристаллической решетке дефектов-барьеров, препятствующих движению дислокаций в своих плоскостях скольжения.

В пользу первого механизма свидетельствуют такие факты, как появление ярко выраженного зуба текучести на диаграмме растяжения (напряжение-деформация) при испытании моно- и поликристаллических образцов облученных материалов, изменение внутреннего трения, результаты электронно-микроскопических и рентгеновских исследований облученных образцов.

В барьерном механизме увеличение критического напряжения сдвига или предела текучести в результате облучения связывают с «трением» дислокаций о различные скопления точечных дефектов (кластеры, дислокационные петли и вакансионные поры), которые возникают из-за упругого и контактного взаимодействия данных скоплений с дислокациями.

### **13.5.1. Влияние условий облучения на упрочнение**

**Влияние флюенса облучения и типа бомбардирующих частиц.** Изменение прочностных характеристик, например, ГЦК металлов при низких и умеренных температурах облучения (до  $T \sim 0,2T_{пл}$ ) в зависимости от флюенса облучения схематично можно представить в виде кривой, приведенной на рис. 13.36.

Условно кривую можно разделить на три области: 1 – инкубационный период, когда прочностные характеристики практически не изменяются; 2 – область интенсивного возрастания прочностных



свойств; 3 – область незначительного изменения свойств с увеличением флюенса. Например, в случае облучения нейтронами меди область 1 охватывает интервал флюенсов до  $5 \cdot 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup>, область 2 – от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>, а область 3 – флюенсы выше  $5 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что продолжительность каждого периода упрочнения зависит от исходных свойств облучаемого материала и условий облучения (энергии, типа частиц, температуры). Именно этим, вероятно, объясняется отсутствие инкубационного периода в некоторых экспериментах при облучении образцов, предварительно обработанных на создание в них минимального количества дефектов-несовершенств.

К настоящему времени наибольшее количество экспериментальных данных, полученных на облученных нейтронами образцах, описываются несколько отличающимися друг от друга эмпирическими зависимостями прироста предела текучести от флюенса облучения. Некоторые данные хорошо описываются выражением

$$\Delta\sigma_t = A_t(\varphi t)^{1/3}, \quad (13.50)$$

где  $A_t$  – коэффициент, зависящий, в основном, от температуры облучения,  $\varphi t$  – флюенс нейтронов. Другие результаты влияния облучения на прочностные свойства лучше удовлетворяют соотношению

$$\Delta\sigma_t = B_t(\varphi t)^{1/2}, \quad (13.51)$$

где коэффициент  $B_t$  представляет собой неявную функцию, зависящую от флюенса и учитывающую эффекты радиационного отжига и насыщения.

Обе приведенные формулы не предсказывают наличие инкубационного периода. Однако выражение (13.51) более корректно описывает экспериментальные результаты, полученные при облучении небольшими флюенсами, а формула (13.50) – при облучении



Рис. 13.36. Обобщенный вид зависимости изменения прочностных свойств ГЦК металлов от флюенса нейтронов

более высокими флюенсами. Кроме того, следует отметить, что в выражении (13.51) необходимо подбирать коэффициент  $B_\tau$  для каждой температуры испытания. Более сложной, но наиболее корректной и отчасти лишенной указанных недостатков является формула

$$\Delta\sigma_\tau = B_1(B_2 + \alpha\Phi_n)^{\frac{1}{2}} \left[ \lg \frac{(B_2 + \alpha\Phi_n)^{\frac{1}{2}}}{b} + B_3 \right]^{-\tau_0}, \quad (13.52)$$

где  $B_1$  и  $\alpha$  – постоянные коэффициенты,  $B_2$  – число «эффективных» барьеров на плоскости скольжения дислокаций в необлученном материале,  $B_3$  – подгоночный параметр,  $\tau_0$  – критическое напряжение сдвига для исходного (необлученного) металла.

Облучение, проводимое другими типами бомбардирующих частиц (электронами, протонами,  $\alpha$ -частицами и др.), приводит к тому, что эффект насыщения достигается при значительно меньшей степени радиационного повреждения образцов, чем в случае облучения нейтронами. Оказалось, что значение коэффициента  $A_\tau$  в формуле (13.50) определяется типом бомбардирующих частиц. Например, для меди и никеля наибольшее значение  $A_\tau$  получается при их облучении  $\alpha$ -частицами, а наименьшее – при облучении нейтронами. Таким образом, одинаковая степень радиационного упрочнения достигается при значительно отличающихся величинах флюенсов для  $\alpha$ -частиц, протонов и нейтронов, в частности, увеличение предела текучести меди при облучении на 110 % достигается при соотношении флюенсов для данных частиц 1:7:28. Соответственно, при одинаковом флюенсе для разных частиц наибольшее упрочнение металла наблюдается в случае облучения  $\alpha$ -частицами, наименьшее – нейтронами, а протоны занимают промежуточное значение.

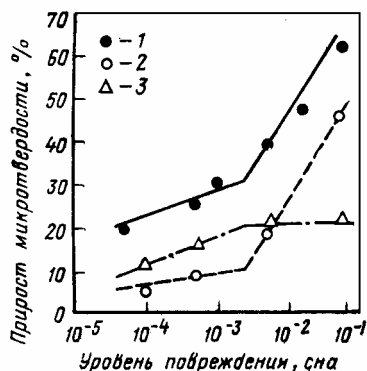
Приведенные результаты трудно объяснимы в предположении, что степень радиационного повреждения, а следовательно, число и мощность упрочняющих дефектов определяется количеством первично выбитых атомов. Например, прирост предела текучести никеля, облученного до степени повреждения  $10^{-3}$  сна, составляет при

облучении высокоэнергетическими протонами 54,9 МПа, а при облучении  $\alpha$ -частицами – 31,3 МПа. Значит степень радиационного упрочнения металлов зависит, в первую очередь, не от числа атомных смещений, а от реальной конечной дефектной структуры облучаемого металла, т.е. от концентрации, размеров и типов скоплений точечных дефектов, являющихся барьерами на пути движения дислокаций.

В ряде работ показано, что в зависимости от флюенса облучения и, следовательно, от степени повреждаемости металлов процесс образования упрочняющих радиационных дефектов происходит в два этапа с характерной для каждого из них скоростью упрочнения.

Как видно на рис. 13.37, на первом этапе (флюенс облучения до  $10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>  $\cong 3 \cdot 10^{-3}$  сна) радиационное упрочнение обусловлено в основном кластерами межузельного типа, зарождающимися гомогенно, а на втором этапе (при флюенсах, превышающих  $10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>) – кластерами вакансионного типа, образующимися гетерогенно в каскадах.

Рис. 13.37. Изменение прироста микротвердости для меди в зависимости от степени повреждения при облучении нейтронами:  
1 – суммарный прирост; 2 – вклад малых ( $d < 5$  нм) кластеров вакансионного типа;  
3 – вклад малых ( $d < 5$  нм) кластеров межузельного типа



**Влияние энергии бомбардирующих частиц.** Повышение энергии бомбардирующих частиц, а, следовательно, жесткости спектра образующихся ПВА чаще всего приводит к возрастанию степени упрочнения металлов. В частности, после облучения образцов меди нейтронами с энергией 14 МэВ прирост критического скалывающего напряжения в 6 раз выше, чем в результате облучения при таком же флюенсе нейтронами меньшей ( $\sim 1$  МэВ) энергии. В тоже время имеются экспериментальные данные, что после облучения

легкими частицами с достаточно широким интервалом энергий степень упрочнения металлических образцов практически не зависит от энергии. Так, в результате облучения электронами прирост пределов текучести образцов никеля и алюминия не изменялся в интервале энергий от 8 до 25 МэВ, однако, при дальнейшем повышении энергии возрастает почти линейно с увеличением энергии вплоть до 225 МэВ.

Прирост предела текучести и твердости образцов никеля и меди, облученных при температуре около 60 °С, остается неизменным при увеличении энергии  $\alpha$ -частиц от 10 до 50 МэВ, а протонов от 10 до 30 МэВ, хотя число выбитых атомов при этом значительно уменьшается. В частности, при облучении меди  $\alpha$ -частицами с энергией 10 МэВ создается в 4 раза больше радиационных дефектов, чем при ее облучении  $\alpha$ -частицами с энергией 50 МэВ. Отсюда следует, во-первых, что количество ПВА не определяет степень радиационного упрочнения металлов и, во-вторых, значительную роль в создании упрочняющих дефектов, вероятно, играют высокоэнергетические первично выбитые атомы.

Следует отметить, что при увеличении в материалах содержания примесей, таких как углерод, азот, кислород (особенно для ОЦК металлов) степень радиационного упрочнения обычно возрастает.

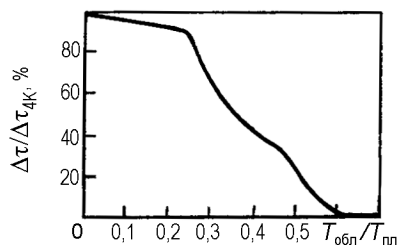


Рис. 13.38. Обобщенный вид зависимости степени упрочнения ГЦК металлов от температуры облучения

**Влияние температуры облучения.** Обобщенные результаты по влиянию температуры облучения на радиационное упрочнение ГЦК металлов приведены на рис. 13.38.

Как видно на рисунке, в широком интервале температур облучения (от гелиевой ( $T = 4,2$  К) до примерно  $0,25T_{пл}$ ) степень радиационного упрочнения слабо зависит от температуры. Однако в области температур от  $0,25T_{пл}$  до  $0,6T_{пл}$  наблюдается сильная зависимость, а при более высоких температурах облучения радиационного упрочнения практически не происходит. Так, критическое напряжение сдвига для образцов из

меди, облученных нейтронами при температуре 4,2 К, лишь на 10 % отличается от значения напряжения сдвига образцов, облученных при  $T = 300$  К, а облучение нейтронами при температуре  $0,35T_{пл}$  вызывает на 50–60 % меньшее упрочнение по сравнению с облучением при температуре ниже  $0,25T_{пл}$ .

Представленная на рис. 13.38 зависимость хорошо согласуется с механизмом барьерного упрочнения. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям концентрация и размер барьеров-кластеров также существенно зависит от температуры облучения. С повышением температуры число кластеров уменьшается, а их размер увеличивается и, поэтому заметно уменьшается степень радиационного упрочнения металла. При температурах выше  $0,6T_{пл}$  диффузионная подвижность межузельных атомов и вакансий слишком высока и кластеры практически не образуются.

Иная картина наблюдается при изучении влияния температуры облучения на радиационное упрочнение ОЦК металлов. Установлено, что при облучении образцов железа нейтронами при температуре ниже 90 К предел текучести не возрастает, а наоборот, уменьшается. Так, облучение образцов монокристаллов железа при температуре 5 К флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup> привело к снижению их критического напряжения сдвига на 50 %. Это явление связывают с тем, что в ОЦК материалах высокая концентрация межузельных атомов, создаваемых при облучении, способствует увеличению подвижности винтовых дислокаций. При более высоких температурах облучения ОЦК металлы ведут себя так же, как и металлы с ГЦК решеткой.

### **13.5.2. Низкотемпературное радиационное охрупчивание**

Упрочнение металлов и сплавов, облученных при относительно низких температурах ( $T < (0,3-0,4)T_{пл}$ ), сопровождается значительным охрупчиванием (низкотемпературное радиационное охрупчивание), т.е. уменьшением характеристик пластичности, ударной вязкости и повышением температуры перехода материала из пластичного в хрупкое состояние –  $T_x$  (см. п. 11.5.1), причем металлы с ОЦК решеткой и стали с ферритной структурой оказались более

чувствительными к облучению, чем ГЦК металлы и коррозионно-стойкие аустенитные стали. Как видно на рис. 13.39, в результате облучения ниобия флюенсом  $4 \cdot 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup> предел текучести возрастает от 130 до 290 МПа, а относительное равномерное удлинение уменьшается почти в 6,5 раз.

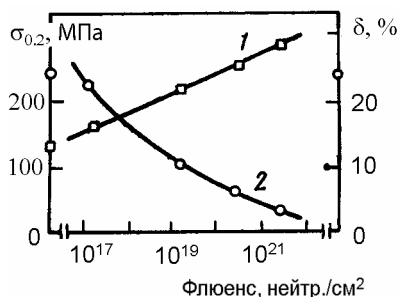


Рис. 13.39. Зависимости предела текучести (1) и равномерного удлинения (2) образцов ниобия от флюенса облучения нейтронами ( $T_{\text{обл}} \leq 60^\circ\text{C}$ )

Изменение характеристик пластичности металлов и сталей, особенно с ОЦК структурой, в зависимости от условий облучения (флюенса, температуры, энергии частиц) происходит по закономерностям, близким к полученным при изучении радиационного упрочнения. Критическая температура хрупкости, например, так же, как и предел текучести для ряда низкоуглеродистых сталей, возрастает пропорционально корню квадратному из

флюенса нейтронов, а для некоторых других марок стали – корню кубическому (см. формулы (13.50) и (13.51)).

Влияние температуры облучения на степень охрупчивания сталей, как и на степень их упрочнения, начинается примерно с  $230^\circ\text{C}$  и чем выше температура мишени, тем меньше относительное изменение характеристик пластичности и ударной вязкости. При температурах выше  $500^\circ\text{C}$  облучение даже высокими флюенсами практически не приводит к изменению прочностных характеристик.

### 13.5.3. Особенности влияния облучения на механические свойства

**Влияние облучения на стали.** Наиболее важным требованием к конструкционным материалам в процессе длительного облучения является стабильность их физических и механических свойств. Поэтому пригодность той или иной стали для изготовления узлов и деталей активной зоны атомного реактора может быть обоснована только после определения ее свойств в нейтронном поле.

**Углеродистые низколегированные стали.** Углеродистые низколегированные стали широко применяются для изготовления трубопроводов, петлевых каналов и корпусов реакторов, работающих под высоким давлением при температурах до 300–350 °С. Кроме того, ферритные и феррито-перлитные стали с высоким содержанием легирующих добавок могут быть использованы для изготовления отдельных деталей активной зоны реакторов и в качестве материала оболочек твэлов. Поэтому изучение поведения, особенно охрупчивания, этих сталей при длительном облучении нейтронами относится к наиболее важным проблемам реакторного материаловедения.

**Влияние флюенса нейтронов.** Облучение относительно небольшими флюенсами быстрых нейтронов (до  $10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>) практически не влияет на механические характеристики углеродистых низколегированных *перлитных сталей*. Увеличение флюенса быстрых нейтронов ухудшает свойства перлитных сталей при понижении температуры до 20–250 °С.

Наиболее отрицательный эффект нейтронного облучения для сталей этого класса – повышение *температуры хрупко-вязкого перехода* ( $T_x$ ) и уменьшение ударной вязкости (*работы разрушения*,  $a_k$ ), что создает опасность внезапного разрушения корпуса реактора<sup>1</sup>.

На рис 13.40 показаны зависимости работы разрушения низкоуглеродистой стали от температуры в исходном состоянии и после облучения разными флюенсами нейтронов. Как видно на рисунке, с увеличением флюенса нейтронов температура  $T_x$  существенно сдвигается в сторону более высоких значений, а работа разрушения снижается.

Заметное изменение  $T_x$  у большинства ферритных сталей с мелкозернистой структурой начинается при флюенсах около  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>, а уменьшение работы разрушения – при еще более высоких флюенсах (уменьшение величины ударной вязкости данных сталей замечается лишь после облучения флюенсами  $\sim 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> и выше).

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.5.1

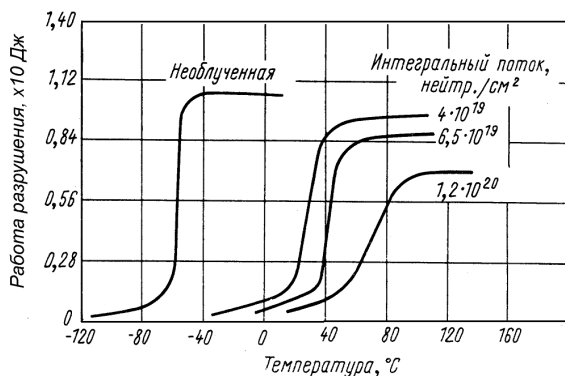


Рис. 13.40. Зависимость работы разрушения стали, содержащей 0,17 % С, от температуры облучения и флюенса нейтронов

Повышение  $T_x$  при флюенсах выше  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> находится в прямой зависимости от длительности облучения. Экспериментальные данные показывают, что после облучения низкоуглеродистых сталей флюенсом  $10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup> критическая температура хрупко-вязкого перехода возрастает на 120–165 °С, а величина работы разрушения уменьшается на 30–50 %. У некоторых более чувствительных к облучению сталей прирост температуры  $T_x$  может достигать значений 220–250 °С.

Используя экспериментальные данные по изменению предела текучести низкоуглеродистой стали при облучении, было получено полуэмпирическое соотношение между величиной сдвига критической температуры хрупко-вязкого перехода ( $\Delta T_x$ ) и флюенсом тепловых нейтронов:

$$\Delta T_x = A(\phi t)^{1/3}, \quad (13.53)$$

где  $A$  – постоянная величина, зависящая от типа стали и условий облучения;  $\phi t$  – флюенс тепловых нейтронов в единицах  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Данное уравнение удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, полученными при испытаниях образцов, облученных в относительно мягком спектре нейтронов (отношение тепловых нейтронов к быстрым – 10:1).

Другие результаты показывают, что сдвиг  $T_x$  возрастает пропорционально кубическому корню из флюенса быстрых нейтронов. Эти изменения в общем виде при флюенсах, изменяющихся в интервале от  $10^{18}$  до  $10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup> описываются уравнением



$$\Delta T_x = B[(\varphi t)^{1/3} - (\varphi t_0)^{1/3}], \quad (13.54)$$

где  $B$  – коэффициент, зависящий от условий облучения и состава материала,  $\varphi t$  – флюенс в единицах  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>, а  $\varphi t_0$  – величина, примерно равная отношению  $10^{16}/10^{18}$ .

Экспериментальные данные показывают, что заметное изменение механических свойств при растяжении *ферритных сталей*, облученных нейтронами, также начинается при флюенсах  $\sim 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>. При облучении малыми флюенсами свойства этих сталей практически не изменяются, т.е. наблюдается инкубационный период. Так, у железа после облучения флюенсом  $10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup> наблюдается лишь незначительное увеличение предела текучести, а остальные свойства при растяжении не изменяются. Однако после превышения флюенсов, соответствующих инкубационному периоду, скорость радиационного упрочнения и охрупчивания велика, а при больших флюенсах она снижается, и наблюдается эффект «насыщения» (рис. 13.41).

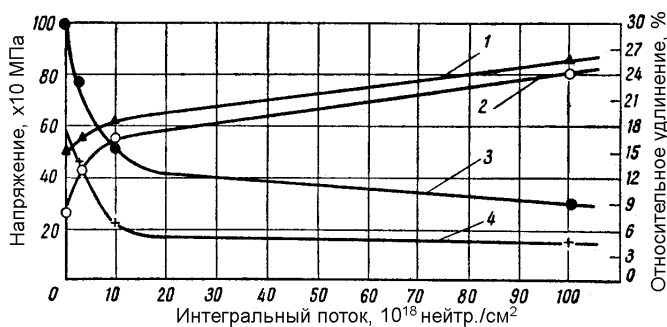


Рис. 13.41. Изменение механических свойств низкоуглеродистой (0,2 мас.% С) стали при растяжении в зависимости от флюенса нейтронов:  
1 – предел прочности; 2 – предел текучести; 3 – равномерное удлинение;  
4 – общее удлинение

Как видно на рисунке, предел текучести стали изменяется намного сильнее, чем предел прочности. При этом с увеличением флюенса облучения значение предела текучести приближается к величине предела прочности, т.е. наблюдается значительное уменьшение способности материала к деформационному упрочнению.

Согласно результатам ряда исследований при облучении нейтронами низкоуглеродистой стали флюенсами от  $10^{17}$  до  $10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> ее предел текучести, как и сдвиг критической температуры  $\Delta T_x$ , увеличивается в соответствии с уравнением

$$\Delta \sigma_T = A(\varphi t)^{1/3}, \quad (13.55)$$

где  $A$  – постоянная величина, зависящая от типа стали и условий облучения;  $\varphi t$  – флюенс тепловых нейтронов в единицах  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> (отношение тепловых нейтронов к быстрым – 10:1).

Аналогичная зависимость изменения предела текучести от флюенса нейтронов для ряда отечественных ферритных и ферритно-мартенситных сталей при облучении флюенсами выше  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> получена в виде

$$\Delta \sigma_T = A \left[ (\varphi t)^{\frac{1}{3}} - (\varphi t_0)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (13.56)$$

где  $A$  – постоянная величина;  $\varphi t_0$  – флюенс нейтронов, соответствующий инкубационному периоду облучения ( $\varphi t_0 \sim 4 \cdot 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup>).

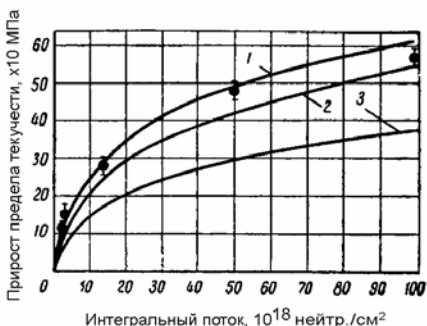
Влияние энергетического спектра нейтронов. Степень упрочнения и охрупчивания сталей в значительной степени зависит от энергетического спектра нейтронов. Поэтому правильная оценка радиационной стойкости стали по данным изменения свойств образцов после облучения тем или иным флюенсом быстрых нейтронов может быть сделана лишь с учетом реального спектра нейтронов.

На рис. 13.42 показана зависимость прироста предела текучести низкоуглеродистой стали от флюенса быстрых нейтронов при различных энергетических спектрах.

Как видно на рисунке, для одинаковых флюенсов быстрых нейтронов предел текучести изменяется на различную величину при разных энергетических спектрах потока нейтронов. Это свидетельствует о заметной роли нейтронов с энергией менее 1 МэВ в создании упрочняющих дефектов в стали. Следует отметить, что интенсивность нейтронного потока (флакс), а следовательно, скорость набора заданного флюенса не оказывает заметного влияния на величину изменения механических свойств.

Рис. 13.42. Изменение предела текучести низкоуглеродистой стали в зависимости от флюенса быстрых нейтронов ( $E > 1$  МэВ,  $T_{\text{обл}} \sim 150$  °С):

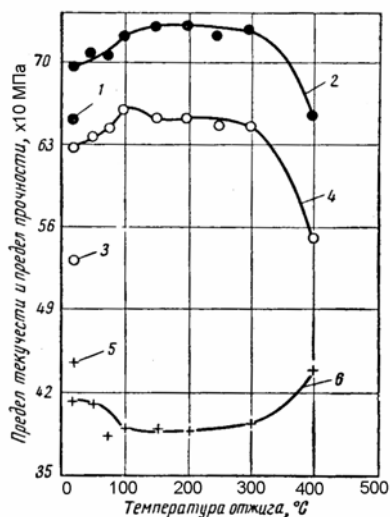
- 1 – реактор РФТ;
- 2 – водо-водяной реактор;
- 3 – спектр деления



Влияние температуры облучения на степень изменения механических свойств ферритных сталей наблюдается начиная с температур 120–140 °С, а при температурах выше 220–240 °С особенно чувствительны к температуре облучения динамические свойства. В частности, облучение нейтронами при  $T = 130$ –140 °С образцов из низколегированных сталей приводит к более сильному охрупчиванию, чем облучение при температуре 50–60 °С. Кроме того, показано, что отжиг облученных при  $T = 30$  °С образцов таких сталей приводит к их дополнительному упрочнению и охрупчиванию, которое наблюдается в области температур 100–300 °С (рис. 13.43). Это обусловлено, вероятно, движением и коагуляцией созданных радиационно-стимулированным выделением дисперсных карбидов и нитридов.

Рис. 13.43. Изменение свойств при растяжении облученной низколегированной стали в зависимости от температуры отжига (температура облучения – 30 °С, доза –  $1,7 \cdot 10^{18}$  дел/см<sup>3</sup>):

- 1, 2 – предел прочности до и после облучения;
- 3, 4 – нижний предел текучести до и после облучения;
- 5, 6 – удлинение образца до и после облучения



Начиная с температур 230–260 °С эффект влияния облучения уменьшается, что связывают с возрастанием подвижности и отжигом образовавшихся дефектов. При более высоких температурах величина изменения механических свойств сталей тем меньше, чем выше температура облучения. В частности, облучение сталей при температуре 415 °С ведет лишь к небольшому изменению свойств, а после облучения при температурах 450–500 °С и выше даже довольно большими флюенсами свойства ферритных сталей практически не изменяются. Однако в некоторых сталях, имеющих превращения в твердом состоянии, под действием облучения в относительно жестком спектре нейтронов наблюдается аномальное изменение механических свойств. Так, было показано, что механические свойства при растяжении образцов из сталей 30ХМА, 2Х13, 1Х17Н2, облученных при  $T = 500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , значительно изменяются, в то время как свойства стали 1Х17 с ниобием, не чувствительной к термической обработке, остаются практически неизменными. Металлографическими исследованиями исходных (необлученных) и облученных образцов было показано, что наблюдаемое поведение свойств феррито-перлитных сталей обусловлено изменением микроструктуры (перераспределением, а также изменением формы и размеров карбидной фазы) материала в процессе облучения.

Экспериментальные данные показывают, что величина изменения механических свойств при фиксированных условиях облучения (спектр, флюенс нейтронов, температура) в значительной степени определяется исходной структурой и составом стали, причем стали с мелкозернистой структурой менее чувствительны к облучению, чем средне- и крупнозернистые. Влияние размера зерен феррита на радиационную стойкость сталей особенно сильно проявляется при изучении пластичности и ударной вязкости. Так, после облучения образцов из стали En2 (0,15% С, 0,6% Мн, 0,12% Si) флюенсом  $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> при температуре 80–100 °С для образцов с крупным зерном (500 зерен/мм<sup>2</sup>)  $T_x$  увеличилась на 20–25 °С, а значение ударной вязкости ( $a_k$ ) уменьшилось почти в 2 раза, в то время как для образцов с мелким зерном феррита (2000 зерен/мм<sup>2</sup>) эти характеристики не изменились.

При одинаковом размере зерен и определенном номинальном составе стали степень изменения механических свойств под действием облучения нейтронами зависит от формы карбидной фазы и микроструктуры стали до облучения. Результаты исследований также показывают, что поведение отожженных низколегированных сталей в процессе облучения нейтронами зависит от формы и расположения перлитных участков. В частности, при одинаковом размере зерен феррита образцы стали с более или менее равномерно распределенными перлитными участками оказались менее чувствительными к облучению, чем образцы с неравномерным распределением перлита относительно крупными участками. Чувствительность стали к облучению усиливается с увеличением количества перлитных участков в структуре стали. Следует отметить, что наличие *стабильных карбидов* (например, карбидов ниобия или титана) в структуре практически не влияет на поведение сталей при облучении.

Усложнение состава сталей путем легирования различными элементами обычно несколько уменьшает их чувствительность к облучению. При этом существенное влияние оказывают лишь те элементы, которые по своим свойствам сильно отличаются от основного металла – железа (например, кремний и молибден). Влияние легирующих добавок на поведение материала под действием облучения, в основном, сводится к тому, что присутствие некоторых элементов как бы смещает инкубационный период и дозу насыщения в сторону более высоких флюенсов. При этом такие элементы как Cr и Ni, несмотря на то, что они значительно упрочняют железо в исходном состоянии, не оказывают заметного влияния на чувствительность ферритных сталей к облучению.

Наблюдаемые изменения свойств низколегированных и ферритных сталей в процессе облучения нейтронами, в основном, обусловлено образованием комплексов дефектов, которые не являются стабильными и при повышенных температурах отжигаются. Эксперименты показывают, что температура отжига упрочняющих дефектов практически не зависит от их количества и степени легирования стали. В случаях облучения при температурах ниже 200–220 °C отжиг этих дефектов и, следовательно, возврат механиче-

ских свойств облученных образцов ферритных сталей начинается при температуре отжига около 250 °С и завершается полностью при  $T_{\text{отж}} = 450\text{--}470$  °С. Для образцов сталей, облученных при температурах в интервале от 200 до 400 °С температура отжига смещается в сторону более высоких температур. Это обусловлено тем, что дефекты упрочнения, которые образуются в процессе облучения при температурах 200–400 °С, являются более стабильными, чем дефекты, образованные при более низких температурах, и поэтому отжигаются полностью только при повышенных температурах.

Выявлено, что температура полного отжига или возврата свойств, независимо от флюенса и температуры облучения, составляет  $(0,40\text{--}0,45)T_{\text{пл}}$ . Поэтому, как отмечалось выше, облучение при  $T = 450$  °С и выше даже большими флюенсами не приводит к заметному изменению механических свойств сталей.

Действие облучения быстрыми нейтронами на свойства *мартенситных сталей*, у которых металлическая матрица так же, как и у перлитных сталей, имеет ОЦК решетку, аналогично перлитным сталям: облучение вызывает значительное повышение пределов текучести и прочности и понижение пластичности сталей, причем тем большее, чем ниже температура облучения и больше значение флюенса.

**Коррозионно-стойкие аустенитные стали.** Коррозионно-стойкие аустенитные стали, несмотря на большое сечение захвата нейтронов, находят широкое применение в реакторостроении из-за хорошей коррозионной стойкости в различных средах и жаропрочности при повышенных температурах. Они используются главным образом для изготовления оболочек твэлов, внутрикорпусных устройств (ВКУ) и некоторых ответственных деталей и узлов активной зоны реакторов, работающих при повышенных температурах. В процессе работы эти конструктивные элементы подвергаются интенсивному облучению в достаточно жестком спектре нейтронов и за срок эксплуатации могут быть облучены довольно большими флюенсами (до  $10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup>).

Поведение аустенитных сталей под действием облучения нейтронами несколько отличается от поведения ферритных сталей, что обусловлено другой кристаллической структурой и наличием в них

процесса старения. В аустенитных сталях вследствие облучения нейтронами кроме обычного радиационного упрочнения наблюдается *высокотемпературное радиационное охрупчивание* (ВТРО). Этот эффект обнаружен сравнительно недавно и должен учитываться при проектировании высокотемпературных реакторов. Поэтому в настоящее время, изучая радиационную стойкость аустенитных сталей, следует рассматривать обычное радиационное упрочнение, которое происходит при облучении при комнатных и относительно невысоких (ниже 600 °С) температурах, а также высокотемпературное радиационное охрупчивание, наблюдаемое при облучении нейтронами при температурах выше 600–650 °С.

Облучение нейтронами аустенитных сталей при температурах ниже 600 °С, как и ферритных, приводит к повышению предела текучести, предела прочности, твердости и сопровождается уменьшением пластичности и величины ударной вязкости материала. Однако аустенитные стали в отличие от ферритных после облучения даже большими флюенсами нейтронов полностью не охрупчиваются и сохраняют определенный запас пластичности. В частности, облучение аустенитных сталей нейтронами ( $E > 1$  МэВ) флюенсами  $\sim 10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup> при температурах ниже 600 °С приводит к возрастанию предела текучести на 110–130 %, а предела прочности – на 15–20 %. При этом, несмотря на значительное снижение относительное удлинения на 40–50 %, их пластичность, в отличие от низколегированных сталей ферритного и ферритно-перлитного классов остается достаточно высокой. При повышении флюенса от  $2 \cdot 10^{20}$  до  $4 \cdot 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup> происходит лишь небольшое увеличение пределов текучести и прочности отожженной аустенитной стали, и при этом наблюдается дальнейшее уменьшение пластичности материала. Однако даже после облучения флюенсом  $1,1 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> аустенитная сталь является еще достаточно пластичной при комнатной температуре: удлинение образцов стали SS347 (18% Cr, 10% Ni, 0,5% Nb) составляет 23 %.

Интересным следствием облучения аустенитных сталей является появление на диаграмме растяжения облученных образцов, как видно на рис. 13.44 (кривые 1 и 2), площадки текучести.

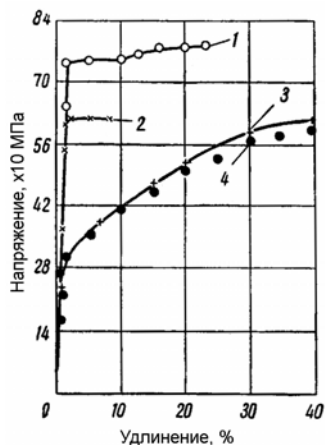


Рис. 13.44. Диаграммы растяжения образцов аустенитной стали SS347 до и после облучения при комнатной температуре флюенсом  $1,1 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>:  
1, 2 – облученные образцы; 3 – необлученный образец; 4 – облученный и отожженный образец (1, 3, 4 – испытание при  $T=25^\circ\text{C}$ ; 2 – испытание при  $T=316^\circ\text{C}$ )

Изучение свойств при растяжении образцов аустенитных сталей до и после облучения различными флюенсами показывает, что небольшие изменения механических свойств аустенитных сталей происходят уже после облучения флюенсом  $10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>, однако интенсивные изменения механических свойств сталей наблюдаются при флюенсах в интервале от  $10^{17}$  до  $7 \cdot 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>. При этом, как и для ферритных сталей (см. рис. 13.41), изменение предела текучести закаленной и отожженной аустенитной стали в зависимости от флюенса происходит намного сильнее, чем изменение предела прочности. Следует отметить, что поведение предварительно деформированной стали при облучении нейтронами несколько отличается от поведения отожженной стали. Это отличие проявляется, в основном, в изменении величины предела текучести, которая после облучения образцов деформированной стали флюенсом  $10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup> увеличивается всего лишь на 20–30 %.

Повышение температуры облучения нейтронами аустенитной стали от 100 до 220–250 °C практически не влияет на величину изменения механических свойств. Влияние температуры облучения в интервале 250–350 °C зависит от состава стали, что, по-видимому, обусловлено, наряду с возникновением радиационных дефектов и их комплексов, частично происходящим распадом твердого раствора.

Дальнейшее повышение температуры облучения (выше 350 °C) приводит к уменьшению эффекта влияния облучения в аустенит-



ных сталях, что обусловлено частичным отжигом дефектов, образовавшихся в процессе облучения. Как отмечалось выше, низкотемпературное упрочнение сталей под действием облучения нейтронами обусловлено образованием радиационных дефектов. Эти дефекты нестабильны и в процессе тепловой обработки при соответствующих температурах отжигаются. В аустенитных сталях радиационные дефекты упрочнения отжигаются при более высоких температурах, чем в ферритных. При температуре облучения 350 °С и выше, независимо от состава и флюенса нейтронов, отжиг дефектов и, следовательно, восстановление механических свойств облученных образцов аустенитных сталей происходит в интервале температур 420–650 °С. Именно поэтому в результате облучения, например, стали 1X18H9T при  $T = 450\text{--}500$  °С ее механические свойства изменяются несколько меньше, чем в случае облучения при температурах 220–255 °С, а облучение аустенитных сталей при температуре 600 °С практически не приводит к заметному изменению их свойств.

Установлено, что температура полного отжига прироста свойств аустенитных сталей составляет 0,50–0,55 абсолютной температуры плавления стали, что несколько выше, чем для ферритных ( $(0,40\text{--}0,45)T_{\text{пл}}$ ).

На рис. 13.45 представлено изменение прочностных свойств образцов из стали 1X18H9T при растяжении в зависимости от температуры испытания.

Анализ экспериментальных результатов показал, что относительное изменение механических свойств облученной стали аустенитного класса зависит от температуры испытаний. В частности, для образцов облученной стали при температурах ниже 650 °С величины пределов текучести и прочности больше, а относительного удлинения меньше, чем в исходном состоянии. При этом, начиная с температур испытаний  $\sim 400$  °С влияние облучения уменьшается и в интервале температур 625–650 °С свойства облученной и необлученной стали становятся практически одинаковыми, что обусловлено отжигом радиационных дефектов упрочнения. Однако при дальнейшем повышении температуры испытания ( $T > 650$  °С) пластичность облученной стали снова становится значительно меньше

пластичности необлученной стали. Кроме того, при этом для облученных образцов снижается напряжение разрушения материала при кратковременных испытаниях на растяжение.

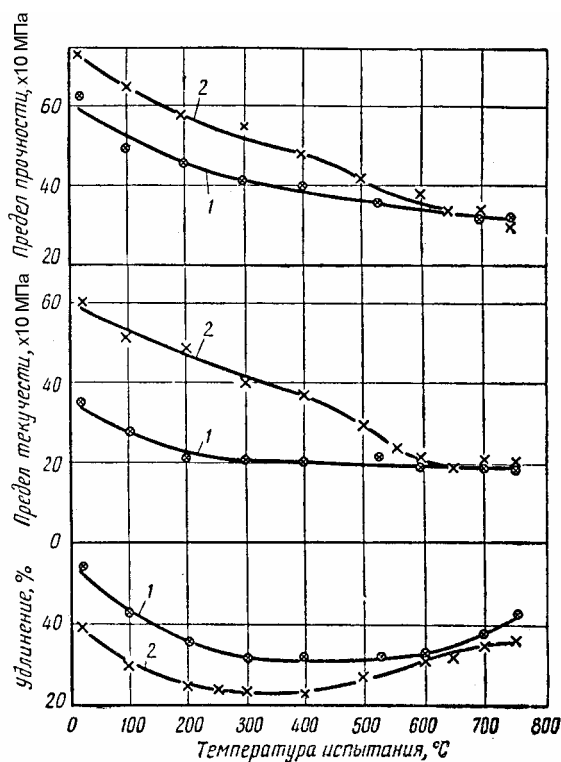


Рис. 13.45. Изменение механических свойств при растяжении аустенитной стали 1X18N9T в зависимости от температуры испытания:

1 – необлученные образцы; 2 – облученные при  $T = 100\text{--}250^\circ\text{C}$  флюенсом  $1,3 \cdot 10^{21}$  нейтр./ $\text{см}^2$

Экспериментально показано, что наблюдаются некоторые закономерности по влиянию легирующих элементов на чувствительность аустенитных сталей к нейтронному облучению. Так, усложнение состава сталей, как и в случае ферритных, сдвигает флюенс насыщения изменения механических свойств в сторону более высоких значений. При этом наличие в сталях стойких карбидов, а

также изменение концентрации атомов никеля и хрома практически не влияет на их механические свойства после облучения, а наиболее заметное влияние оказывают такие элементы, как кремний и молибден. Это влияние проявляется в том, что введение в сталь до 1% Si и 2% Mo снижает прирост пределов текучести и прочности облученных образцов в 2–3 раза.

**Влияние облучения на механические свойства урана.** Как и в случае конструкционных сталей, прочностные и пластические свойства урана в процессе облучения также испытывают значительные изменения. Нелегированный или малолегируемый  $\alpha$ -уран при облучении резко охрупчивается, причем этот эффект сопровождается снижением сопротивления разрыву. Изменения в поликристаллическом уране носят сложный характер, так как частично зависят от накопления радиационных дефектов внутри кристалла, а также связаны с взаимодействием разноориентированных зерен, создающих внутренние напряжения в зернах. Чтобы исключить последний фактор, изучение изменений механических свойств  $\alpha$ -урана проводили на монокристаллических образцах. Было показано, что в большинстве случаев существенного различия в поведении при пластической деформации «несовершенных» и «совершенных» монокристаллов урана нет, за исключением несколько более высокого значения предела текучести у несовершенных кристаллов.

На рис. 13.46 показаны начальные участки кривых растяжения нескольких монокристаллических образцов урана близкой ориентировки, облученных различными флюенсами (номера кривых соответствуют номерам на стереографической проекции выхода оси растяжения).

Как видно на рисунке, с увеличением дозы облучения (степени выгорания) происходит возрастание критического скалывающего напряжения, причем насыщение кривой достигается примерно за тот же период времени, которым характеризуется насыщение и других свойств облученного урана, например, электрического сопротивления. Наступление такого предельного состояния может означать образование наибольшего числа устойчивых упрочняющих дефектов. В качестве таких дефектов следует рассматривать

точечные радиационные дефекты, закрепляющие свободные дислокации или их источники.

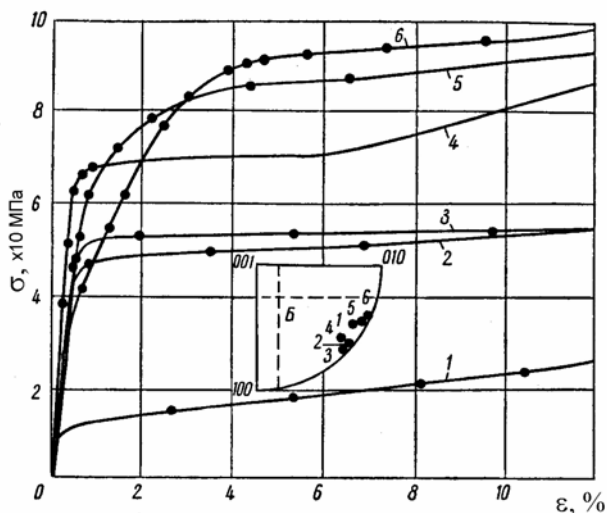


Рис. 13.46. Начальные участки кривых растяжения монокристаллических образцов урана:

1 – необлученного; 2–6 – облученных различными флюенсами  
(2 –  $2,9 \cdot 10^{15}$ ; 3 –  $5,8 \cdot 10^{15}$ ; 4 –  $1,2 \cdot 10^{16}$ ; 5 –  $5,6 \cdot 10^{16}$ ; 6 –  $3,5 \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>)

Отжиг облученных образцов монокристаллов приводит к постепенному восстановлению их свойств. В частности, отжиг при температуре 400 °С в течение двух часов приводит к почти полному восстановлению свойств монокристаллов, облученных флюенсом  $\sim 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>.

Учитывая приведенные выше результаты изменений механических свойств монокристаллов урана, можно было бы ожидать, что в поликристаллическом металле после облучения даже значительным флюенсом нейтронов должна сохраняться некоторая остаточная пластичность. Даже, если некоторые менее благоприятно ориентированные зерна и не могут выдерживать больших деформаций, то наличие других зерен, возможная степень растяжения которых сохраняется почти на уровне необлученного материала, должно бы обеспечивать достаточную пластичность облученного поликристаллического урана. Однако экспериментальные исследования

показывают, что облучение весьма сильно изменяет пластичность и механические свойства поликристаллического урана. После облучения небольшой дозой предел текучести возрастает, а пластичность незначительно снижается, а при больших выгораниях происходит более резкое уменьшение пластичности и снижение прочности поликристаллического урана (рис. 13.47).

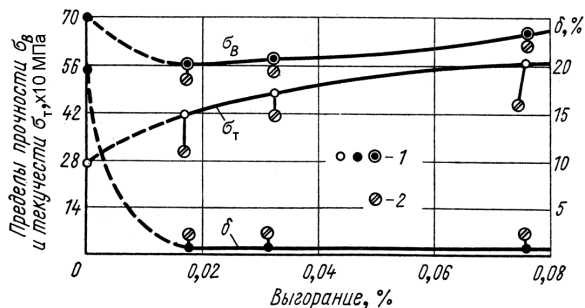


Рис. 13.47. Изменение механических свойств облученного поликристаллического урана в зависимости от степени выгорания:

1 – облученные образцы; 2 – облученные и отожженные при  $T = 600^\circ\text{C}$

Экспериментальные данные по измерению микротвердости облученных образцов урана показывают некоторое упрочнение материала (в среднем на 20 %), тогда как кратковременный предел прочности резко (в некоторых случаях более чем в два раза) уменьшается. Также снижается (почти до нуля) работа разрушения. После облучения образцы, независимо от технологии их изготовления, оказываются весьма хрупкими, причем хрупкость сопровождается появлением в материале значительного количества внутренних трещин.

Сопоставляя относительно большую пластичность монокристаллов с резким охрупчиванием поликристаллического урана, можно сделать вывод, что дополнительной причиной хрупкости поликристаллических образцов является накопление межзеренных напряжений, возникающих вследствие анизотропного роста урана (см. п. 13.2.1). Для подтверждения этого использовали образцы, которые представляли собой бикристалл, и испытывали их на разрыв до и после облучения. Было показано, что в облученных бикристаллах самым слабым местом является граница кристаллов.

Предполагается, что при небольших флюенсах облучения деформация, создаваемая неодинаковым ростом соседних зерен, находится в упругой области. Однако в дальнейшем нарастающие внутренние напряжения могут превысить предел прочности и вызвать появление межзеренных разрывов и трещин. Именно это ослабляет металл так, что снижается его пластичность (величина удлинения или ударная вязкость) и значительно падает величина напряжений, приводящих к разрушению образцов при статическом растяжении. Кроме того, длительное напряженное состояние, особенно при повышенных температурах, может вызвать локальное хрупкое разрушение, приводящее к возникновению микротрещин, ослабляющих металл.

С другой стороны, межзеренная ползучесть, протекающая в условиях большой концентрации дефектов, создаваемых облучением, способствует образованию пор, концентрирующихся по границам зерен. В облученном уране, где концентрация создаваемых под действием осколков деления вакансий весьма велика, образование зародышевых пор возможно даже при относительно невысоких температурах. Распределяясь по границам зерен и ослабляя их, поры служат дополнительной причиной уменьшения пластичности.

При исследовании структуры облученного урана, было отмечено два вида микроскопически наблюдаемых дефектов: цепочки пор по границам зерен, часто сливающиеся вместе и образующие в этом случае тонкие щели, разделяющие зерна, и настоящие трещины по границам зерен, образующиеся в результате хрупкого разрыва. Микропоры с округлыми контурами встречаются преимущественно при температурах облучения ниже 450 °С, но наблюдаются только в случаях больших выгораний (0,5–0,7 %). Хрупкие трещины наблюдаются в материале, облученном при температуре выше 450 °С и могут появляться при малых выгораниях (~ 0,05 %).

Объяснение, которое дается наблюдаемым эффектам, следует из выводов, представленных ранее. Образование пор по границам зерен есть следствие конденсации вакансий на границах. Если флюенсы облучения не слишком большие, такие скопления вакансий на границах между разноориентированными зернами не приводят к полному разрыву, а только ослабляют металл, вызывая его охруп-

чивание. На этой стадии эффект пористости практически не обнаруживается вследствие малых размеров пор. Лишь в случае, когда при большом выгорании в уране в образовавшихся порах накопится значительное количество газообразных продуктов деления, они вырастают настолько, что их можно обнаружить электронно-микроскопическим методом. Цепочки пор, являясь слабыми местами, могут служить началом зарождения настоящих трещин, если в силу случайных обстоятельств (например, из-за температурных колебаний) произойдет локальная концентрация напряжений.

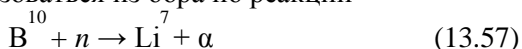
Хрупкие межзеренные трещины, наблюдаемые в уране, облучавшемся при повышенных температурах, могут быть также следствием разрушения под влиянием длительно действующих напряжений, возникающих из-за анизотропного роста  $\alpha$ -урана.

#### **13.5.4. Высокотемпературное радиационное охрупчивание материалов**

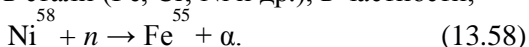
*Высокотемпературное радиационное охрупчивание* (ВТРО) является одним из факторов, ограничивающих работоспособность конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов. Это явление заключается в значительном и необратимом снижении пластичности материала, облученного (или испытанного на растяжение) при температурах выше  $0,5T_{пл}$ , причем с повышением температуры эффект ВТРО усиливается. С обнаружением этого явления было отвергнуто существовавшее ранее мнение о полной обратимости последствий радиационного повреждения металлов и сплавов при их отжиге при температурах выше  $0,5T_{пл}$ . ВТРО наблюдали на никеле и его сплавах, алюминии, ванадии, меди, аустенитных и ферритных сталях и других конструкционных материалах, однако проявляется оно только на поликристаллических материалах. Явление ВТРО не наблюдается на монокристаллах, что свидетельствует о преимущественной роли в высокотемпературном радиационном охрупчивании процессов, происходящих на границах зерен. В отличие от обычного низкотемпературного радиационного охрупчивания ВТРО не устраняется при длительных высокотемпературных отжигах вплоть до  $T_{отж} = 1200^\circ\text{C}$ .

**Механизмы ВТРО.** Большинство гипотез о механизме ВТРО основывается на результатах, полученных в экспериментальных исследованиях образцов после реакторного облучения. В материалах, облученных в реакторах, в результате нейтронного и  $\gamma$ -облучения образуются различные дефекты, их скопления и комплексы, а также продукты ядерных реакций. Многообразие происходящих изменений в значительной степени затрудняет выделение основных причин, ответственных за ВТРО.

Наиболее широкое распространение получила так называемая гелиевая теория ВТРО. Гелий генерируется в конструкционных материалах в процессе облучения за счет  $(n,\alpha)$ - или  $(\gamma,\alpha)$ -реакций. Например, в аустенитных сталях при облучении тепловыми нейтронами гелий может образоваться из бора по реакции



или из основных элементов стали (Fe, Cr, Ni и др.), в частности,



Гелий практически нерастворим в металлах и при повышенных температурах мигрирует к границам зерен и другим дефектам, где происходит образование газовых пузырьков.

При температурах, при которых в материалах наблюдается минимальная пластичность, одним из вероятных механизмов деформации считают скольжение по границам зерен, что может вызвать появление микропор или микротрещин на границах зерен. Миграция границ зерен, возрастающая с повышением температуры, способствует залечиванию микропор, чем собственно и объясняют возрастание удлинения с увеличением температуры. Однако, как показывают эксперименты, в облученных образцах плотность гелиевых пузырьков на границах зерен значительно выше, чем внутри зерна, поэтому эти пузырьки закрепляют (заклинивают) границы зерен и предотвращают их миграцию. В этом случае образование и распространение межзеренных микротрещин в процессе деформации облученных материалов будет соответствовать более низким значениям, как прочности, так и пластичности.

Другой взгляд на роль гелия в высокотемпературном радиационном охрупчивании заключается в том, что основной причиной ВТРО считают нарушение в облученных материалах баланса проч-



ности тела зерна и границ зерен, вследствие чего в них происходит преимущественное разрушение по границам зерен. Такое нарушение баланса может происходить за счет того, что внутри зерна сохраняются мелкие гелиевые пузырьки, которые обуславливают его упрочнение. Закрепление дислокаций гелиевыми пузырьками было подтверждено экспериментально с помощью электронной микроскопии, что указывает на возможность матричного упрочнения. С другой стороны, упрочнение зерна может произойти в результате подавления в теле зерна в присутствии гелия процессов полигонизации и рекристаллизации.

Вместе с тем имеется гипотеза, авторы которой полностью отрицают роль гелия в понижении высокотемпературной пластичности металла, основываясь на том, что ВТРО проявляется наиболее ярко в материалах, склонных к потере высокотемпературной пластичности в результате структурно-фазовых превращений (например, распада твердого раствора с образованием зернограницных сегрегаций) при различной обработке даже без облучения. При этом они полагают, что эффект ВТРО обусловлен процессами, которые протекают и в необлученных материалах, и считают, что при рассмотрении механизмов ВТРО необходимо связывать их с вопросом о природе зернограницного хрупкого разрушения необлученных металлических материалов.

Реакторное облучение способствует ускоренному и более глубокому протеканию процессов старения материалов. Облучение может также стимулировать процессы перераспределения примесных элементов и образование зернограницных сегрегаций и выделений (см. п. 13.4.3). В результате этого изменяется соотношение прочности матрицы и границ зерен, и склонность к хрупкому разрушению по границам зерен в интервале температур 500–800 °C возрастает. К недостаткам данного механизма можно отнести тот факт, что послерадиационный высокотемпературный отжиг не приводит к полному или существенному восстановлению пластичности облученных материалов, хотя образующиеся в процессе облучения карбиды и интерметаллиды после отжига должны полностью растворяться.

Таким образом, следует подчеркнуть, что одной из основных черт ВТРО является интеркристаллитное разрушение материала, и

основную роль при этом должна играть деформация по границам зерен. Такая деформация не будет протекать в случае, когда прочность зерна заметно выше прочности материала приграничных зон и поэтому процессы, разупрочняющие зерна или упрочняющие их границы, будут способствовать снижению эффекта ВТРО. Поэтому в высокотемпературном радиационном охрупчивании значительную роль играют процессы, которые путем изменения структуры, свойств и химического состава границ зерен могут вызвать снижение способности материала зернограницному деформированию.

**Зависимость ВТРО от условий облучения.** Анализ экспериментальных данных не позволяет выявить существенного влияния температуры облучения на высокотемпературное радиационное охрупчивание. Склонность конструкционных материалов к ВТРО слабо зависит от температуры облучения, по крайней мере, до температур ниже 500 °С. При более высоких температурах облучения и эквивалентных флюенсах отмечали несколько большее охрупчивание, что, вероятно, обусловлено совместным влиянием выделения вторичных фаз, усиленного облучением, и образования большого количества гелиевых пузырьков на границах зерен вследствие большой подвижности атомов гелия при таких температурах.

Эффект высокотемпературного радиационного охрупчивания проявляется после облучения материалов до, так называемой, *пороговой дозы* (флюенса), которая зависит от химического состава материала, типа его кристаллической решетки, размера зерен, исходной механико-термической обработки и свойств облучаемого материала, энергии нейтронов. Пороговый флюенс, например, для никеля равен  $10^{17}$ – $10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>, а для аустенитных коррозионно-стойких сталей –  $10^{20}$ – $10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup>. С увеличением флюенса нейтронов пластичность материалов уменьшается, а дозовая зависимость потери пластичности для многих материалов в широком интервале температур описывается формулой

$$\Delta \delta = K \ln(\Phi - \Phi_0 - C), \quad (13.59)$$

где  $\Delta \delta$  – относительное изменение общего удлинения исходного и облученного образцов, в %;  $\Phi$  и  $\Phi_0$  – общий и пороговый флюенсы облучения соответственно;  $K$  и  $C$  – константы, зависящие от материала, температуры и других условий испытания.

Зависимость (13.59) экспериментально установлена для ряда сплавов и сталей, облученных нейтронами флюенсами, изменяющимися в интервале  $10^{18}$ – $10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Усиление степени охрупчивания с увеличением дозы облучения, как правило, связывают с возрастанием содержания гелия, а также проявлением процессов радиационно-усиленной диффузии и радиационно-индуцированной сегрегации при больших дозах (см. п. 13.4). В частности, для образцов из стали, содержащей 20% Cr, 20% Ni и стабилизированной титаном, установлена корреляция между потерей пластичности и концентрацией гелия, образующегося под облучением в результате  $(n, \alpha)$ -реакций.

Увеличение дозы облучения смещает также температуру начала проявления явления ВТРО в сторону более низких температур. Так, в образцах из стали X16H15M3Б, облученных флюенсом  $1 \cdot 10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup>, ВТРО проявляется при температуре 850 °С, а до флюенса  $2,5 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> – при  $T = 600$  °С.

На ВТРО существенное влияние оказывает энергетический спектр нейтронов. В частности, экспериментально установлено, что экранирование потока тепловых нейтронов в реакторе с помощью кадмиевого экрана позволяет избежать высокотемпературного охрупчивания сталей типа X20H15 и SS316, тогда как в контрольных образцах, облученных в этом же эксперименте без экрана, обнаружили ВТРО, начиная с температуры 650 °С при флюенсе нейтронов  $2 \cdot 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Данный эффект объясняется тем, что при облучении материалов, содержащих никель, в реакторе с тепловым спектром нейтронов накапливается гораздо больше гелия, чем в реакторе на быстрых нейтронах. Хотя реакция на быстрых нейтронах также рассматривается как источник гелия, но гораздо больше гелия образуется за счет двухстадийных реакций на тепловых нейтронах –  $\text{Ni}^{58} + n \rightarrow \text{Ni}^{59} + \gamma$  и  $\text{Ni}^{59} + n \rightarrow \text{Fe}^{56} + \alpha$ , поэтому спектр нейтронов оказывает существенное влияние на охрупчивание материалов, содержащих никель.

Результаты многочисленных исследований показали, что ферритные стали (ОЦК решетка) менее склонны к ВТРО, чем аустенитные стали и никелевые сплавы (ГЦК решетка). Это указывает на тот факт, что наличие гелия в материалах еще не является доста-

точным условием его склонности к высокотемпературному охрупчиванию. Важную роль играет еще тип кристаллической решетки. Например, в двухфазных ферритно-мартенситных сталях ВТРО наблюдается лишь при температурах выше температуры  $\alpha$ - $\gamma$  превращения, а в однофазной ферритной области те же стали не проявляют склонности к ВТРО.

Все эксперименты по изучению влияния размера зерен на ВТРО свидетельствуют о том, что охрупчивание усиливается с ростом размера зерен. Такой эффект можно было ожидать из простых геометрических соображений. При измельчении зерен общая протяженность их границ значительно возрастает, что уменьшает относительную концентрацию гелиевых пузырьков на границах и должно способствовать уменьшению склонности материала к ВТРО. Однако следует учитывать факт, что при сильном измельчении зерен расстояние, необходимое для выхода пузырьков гелия на границы, резко сокращается, и большее число пузырьков будет достигать границ зерен за более короткое время. По-видимому, положительное влияние на снижение охрупчивания при измельчении зерен оказывает совокупность факторов, одним из которых является высокая скорость миграции границ зерен в материале с очень мелким зерном. Так, было показано, что если исходные образцы из стали 0X26H6T с очень мелким зерном деформировались при высоких температурах сверхпластично, то и образцы, облученные  $\alpha$ -частицами, оказались несклонными к ВТРО. В этом случае граница зерна способна «убегать» от пузырька гелия, оставляя его позади в теле зерна.

В ряде работ исследовалось влияние предварительной холодной деформации на ВТРО. Образцы из стали типа X16H13 были подвергнуты холодной деформации на 25, 50 и 75 % и облучены тепловыми нейтронами до флюенса  $3 \cdot 10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup> при температуре 50 °С. Механические испытания, проведенные в интервале температур от 600 до 800 °С, показали, что при предварительной деформации на 25 % охрупчивание стали минимально. Однако продолжительный отжиг облученных образцов при высоких температурах приводил к появлению высокотемпературного охрупчивания. Исследования микроструктуры образцов показали, что подавление

охрупчивания путем предварительной холодной деформации связано с преимущественным созданием гелиевой пористости на дислокациях, а не на границах зерен. Восстановление склонности стали к ВТРО после длительного отжига обусловлено накоплением гелия в пузырьках на границах зерен. Таким образом, предварительная холодная деформация, хотя и приводит к временному снижению охрупчивания, но не делает материал стойким к охрупчиванию после длительных выдержек при высоких температурах.

Роль исходной термообработки в проявлении явления ВТРО не может быть определена однозначно. Однако, считается, что выделение мелкодисперсных карбидов на границах зерен снижает степень высокотемпературного охрупчивания вследствие упрочнения границ зерен и затруднения зернограничного растрескивания. Кроме того, некогерентные выделения внутри зерна могут служить внутризеренными стоками для гелия и уменьшать вероятность его выхода на границы зерен.

Прослеживается определенное влияние легирующих элементов на ВТРО. Как отмечалось ранее, увеличение содержания никеля, а также марганца в хромоникелевых и хромоникелемарганцевых сталях аустенитного класса усиливает ВТРО при эквивалентных условиях облучения. Учитывая, что в ядерных реакциях на атомах марганца образуется значительно меньше гелия, чем в реакциях на никеле, то влияние марганца на ВТРО нельзя связать только с образованием гелия в облученных материалах: следует учитывать и структурный фактор, так как с увеличением содержания марганца в сплаве повышается склонность к межкристаллитному разрушению сталей и без облучения. Не исключено также, что особенности, обусловленные введением никеля, связаны с более высокой энергией дефектов упаковки. Из-за отрицательного влияния никеля и марганца целесообразно ограничивать их содержание в сплавах, предназначенных для работы при высоких температурах.

Легирующие аустенитных коррозионно-стойких сталей молибденом, вольфрамом, ниобием и титаном способствуют уменьшению склонности стали к ВТРО и сдвигают температурный интервал проявления хрупкости к более высоким температурам.

Добавки в аустенитную сталь бора могут оказывать двойственное влияние. С одной стороны, бор способствует усилению ВТРО из-за образования гелия по  $(n,\alpha)$ -реакции, а с другой – улучшает межзеренную прочность при высоких температурах и, следовательно, уменьшает склонность к ВТРО. Экспериментально установлено, что при концентрациях бора в стали, изменяющейся в интервале от 0,001 до 0,01 мас.%, проявляется его положительная роль в уменьшении склонности к ВТРО.

В большинстве исследований показано, что повышение чистоты материалов путем вакуумной выплавки или электронно-лучевого переплава способствует уменьшению их склонности к ВТРО.

**Способы уменьшения высокотемпературного радиационного охрупчивания.** Несмотря на то, что склонность к ВТРО наблюдалась практически у всех материалов, экспериментальные исследования позволяют сделать заключение, что путем соответствующего легирования и термообработки можно добиться снижения (если не полного подавления) охрупчивания.

Возможны несколько металлургических способов уменьшения высокотемпературного охрупчивания.

1. Использование легирующих компонентов, обладающих малым сечением  $(n,\alpha)$ -реакций (в частности, уменьшение в сплавах содержания никеля, бора и т.п.).

2. Уменьшение размера зерен облучаемого материала.

3. Увеличение сопротивления разрушению по границам зерен путем легирования добавками, упрочняющими границы зерен.

4. Создание на границах зерен выделений, препятствующих проскальзыванию по границам зерен и образованию на них трещин.

5. Образование в матрице выделений, захватывающих атомы гелия, чтобы уменьшить выход гелия на границы зерен. Роль таких центров могут играть вторичные карбидные или интерметаллидные фазы. Равномерность распада и развитая поверхность межфазных границ способствуют закреплению гелия в местах предвыделений и обособления вторичных карбидных и интерметаллидных фаз. Вследствие этого замедляются как процессы миграции гелия к границам зерен, так и его коагуляция внутри них.

6. Введение в матрицу дислокаций с концентрацией, которая обеспечивала бы эффективный захват атомов гелия.

### 13.6. Радиационная ползучесть материалов

Поскольку в большинстве случаев облучаемые материалы находятся в напряженном состоянии, то одной из основных причин изменения их размеров является ползучесть, которая значительно усиливается под облучением. Ползучесть – это деформация металлов и сплавов при длительно действующем постоянном напряжении, которое может быть ниже предела текучести. В общем случае процесс ползучести характеризуется тремя стадиями (рис. 13.48): I – неустановившаяся ползучесть (скорость ползучести изменяется со временем, II – установившаяся ползучесть (скорость ползучести постоянна), III – разрушающая (ускоренная, третичная) ползучесть (скорость ползучести резко возрастает, и происходит разрушение материала). Более подробно явление ползучести описано в п. 11.4.

При облучении появляется компонента *радиационной ползучести*, и для большинства материалов скорость радиационной ползучести значительно выше, чем скорость термической ползучести. Однако при высокотемпературном (выше  $0,5T_{пл}$ ) облучении деформация материала главным образом определяется процессом термической ползучести. В случае облучения поликристаллического урана изменения носят более сложный характер, так как частично зависят от накопления радиационных дефектов внутри кристалла, а также связаны с взаимодействием разнориентированных зерен, создающим в зернах внутренние напряжения.

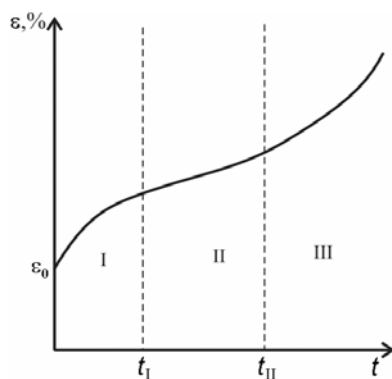


Рис. 13.48. Общий вид кривой ползучести ( $\varepsilon_0$  – мгновенная деформация)

### 13.6.1 Закономерности радиационной ползучести

Скорость радиационной ползучести и ее вклад в общую деформацию зависят от многих факторов и, прежде всего, от условий облучения (плотности потока, продолжительности облучения, приложенного напряжения, температуры и т.п.).

На рис. 13.49 и 13.50 приведены типичные кривые ползучести для алюминия и циркониевого сплава циркалой-2.

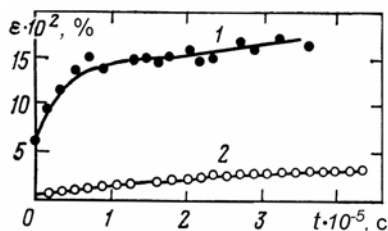


Рис. 13.49. Кривые ползучести алюминия при напряжении равном 17 МПа и температуре 160 °С:

1 – в процессе реакторного облучения ( $\Phi_n = 1,38 \cdot 10^{14}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ );  
2 – необлученные образцы

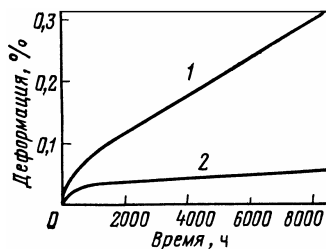


Рис. 13.50. Кривые внутриреакторной (1) и вне реакторной (2) ползучести сплава циркалой-2 (температура испытания – 300 °С, напряжение – 110,3 МПа, плотность потока –  $2,4 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ )

Как видно на рисунках, при указанных условиях испытания вклад чисто термической ползучести (для необлученных образцов, кривые 2) незначителен. На кривых, полученных в процессе облучения, имеется ярко выраженная переходная стадия, на которой скорость деформации монотонно уменьшается со временем. За переходной стадией наблюдается установившаяся стадия, где скорость деформации постоянна.

Сравнение результатов, полученных на образцах различных материалов, испытанных при различных условиях, показывает, что продолжительность переходного периода зависит от химического состава и свойств облучаемого материала. В частности, для чистых металлов она значительно короче, чем для их сплавов. Продолжительность переходного периода обратно пропорциональна скорости создания повреждений и для данного материала заканчивается при



одинаковых уровнях повреждения или флюенсах нейтронов вне зависимости от флюкса бомбардирующих частиц. Естественно предположить, что на этой стадии происходит эволюция и формирование дефектной структуры, определяющей характер поведения материала на установившейся стадии ползучести.

На установившейся стадии накопление деформации в зависимости от флюенса (или повреждающей дозы) происходит сначала по линейному закону. Однако при более высоких степенях повреждений (флюенсах выше  $10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup>) радиационная ползучесть сталей отклоняется от линейной зависимости и может быть описана степенной функцией с показателем степени, превышающим единицу (рис. 13.51).

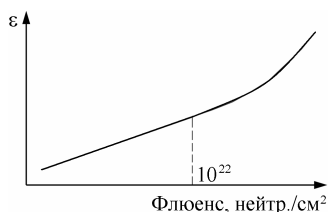


Рис. 13.51. Зависимость скорости радиационной ползучести стали на установившейся стадии от флюенса нейтронов

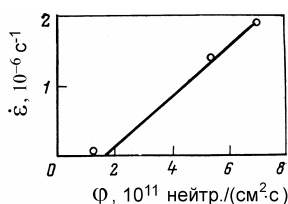


Рис. 13.52. Зависимость скорости радиационной ползучести алюминия на установившейся стадии от плотности нейтронного потока ( $\sigma = 14,7$  МПа)

Наиболее сильное влияние на скорость радиационной ползучести на установившейся стадии оказывает флюкс нейтронов, причем для большинства металлов и сплавов оказалось, что скорость ползучести с увеличением флюкса частиц возрастает линейно (рис. 13.52). В частности, для стали 09Х16Н15МЗБ, испытанной в реакторе БР-10 при напряжении равном 300 МПа и различных уровнях мощности реактора, эта зависимость может быть аппроксимирована функцией

$$d\varepsilon/dt = A_n \varphi_n, \quad (13.60)$$

где полуэмпирический коэффициент  $A_n = (1,25 \pm 0,14) \cdot 10^{-27}$ , если скорость ползучести измеряется в единицах  $\text{с}^{-1}$ , а  $\varphi_n$  — нейтр./(м<sup>2</sup>·с).

Зависимость радиационной ползучести от приложенного напряжения при температурах  $(0,3-0,4)T_{пл}$  и умеренных напряжениях

в большинстве случаев также близка к линейной (рис. 13.53). Данные, представленные на рисунке, показывают, что скорость радиационной ползучести образцов алюминия линейно возрастает с увеличением напряжения до величины  $\sigma = 19,6$  МПа, однако при дальнейшем повышении напряжения намечается некоторая тенденция к отклонению от линейности в сторону более сильной зависимости.

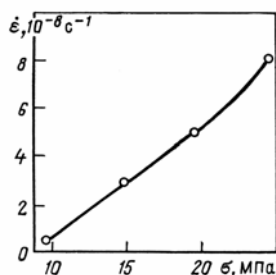


Рис. 13.53. Зависимость скорости радиационной ползучести для алюминия от приложенного напряжения ( $\phi_n = 2,5 \cdot 10^{11}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ,  $E > 0,1$  МэВ)

Испытания при повышенных температурах и относительно высоких напряжениях также показали, что наблюдаются отклонения от линейной зависимости скорости ползучести облучаемых образцов от величины напряжения. При этом в одних случаях это можно объяснить усилением вклада термической компоненты в полную ползучесть, в других — чисто радиационным эффектом, в том числе, например, распуханием материалов.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет заключить, что для многих металлических материалов скорость радиационной ползучести в зависимости от напряжения изменяется линейно, однако, эта зависимость сохраняется лишь до определенного значения напряжения, например, для циркониевых сплавов до величины  $\sigma = \sigma_{0,2}/3$ . При дальнейшем росте напряжения наблюдается отклонение от линейной зависимости. Часто делаются попытки описать зависимость скорости ползучести от приложенного напряжения в области повышенных значений напряжений степенной функцией вида  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$ . Однако в таком случае необходимо учитывать, что показатель степени  $n$  не является постоянной величиной и увеличивается с ростом напряжения.

Деформация и скорость ползучести материалов под облучением в значительной степени зависят от температуры испытания. Это

может быть обусловлено изменением подвижности радиационных дефектов и их эволюцией, а также изменением вклада термической ползучести в общую деформацию. На рис. 13.54 представлены зависимости термической и внутриреакторной ползучести образцов стали SS316 от обратной температуры.

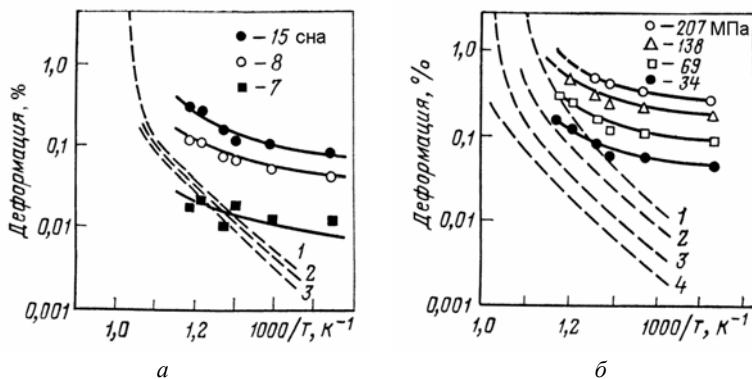


Рис. 13.54. Температурные зависимости внутриреакторной (сплошные линии) и термической (пунктирные) ползучести стали SS316 при напряжении 70 МПа и различных уровнях повреждения (а) и при уровне повреждения равном 15 сна и разных напряжениях (б)

Как следует из анализа представленных результатов, при температуре ниже  $0,46T_{пл}$  внутриреакторная деформация стали в основном обусловлена радиационной ползучестью. При этом для всех изученных условий испытаний (значений степени повреждаемости и приложенных напряжений) прослеживается тенденция к возрастанию радиационной ползучести с повышением температуры, однако, она изменяется в существенно меньшей степени, чем термическая ползучесть. Увеличение степени повреждаемости (флюенса нейтронов) и величины напряжения, повышая уровень деформации, практически не оказывает влияния на ход кривых зависимости ползучести от температуры. Судя по характеру кривых изменения радиационной и термической ползучести, можно сказать, что в области температур около  $0,5T_{пл}$  и выше преобладающей является термическая компонента ползучести.

Интересным является наблюдаемый эффект, что при температурах  $\sim 0,5T_{пл}$  на кривых внутриреакторной деформации аустенитной

стали появляется характерный максимум и при дальнейшем повышении температуры степень деформации не возрастает, а уменьшается (рис. 13.55).

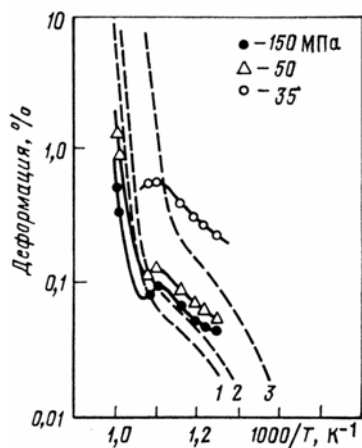


Рис. 13.55. Температурные зависимости внутриреакторной (сплошные линии) и термической (пунктирные) ползучести образцов холодно-деформированной на 20 % стали SS316 при степени повреждения 3 сна и различных напряжениях

Этот факт указывает на наличие в стали другого, отличающегося от ползучести процесса. Если учесть, что вблизи температур облучения равных  $0,5T_{пл}$  наблюдается максимальное радиационное распухание (см. п. 13.3.3), величина которого затем с повышением температуры резко уменьшается, то можно предположить, что наблюдаемый максимум связан с процессом распухания.

### 13.6.2. Механизмы радиационной ползучести

Исследования ползучести урана, помещенного под нагрузкой в канал работающего реактора, показали, что уран обладает исключительно высокой радиационной ползучестью. Было выявлено, что под действием облучения скорость ползучести на установившейся стадии в 50–100 раз больше, а время неустановившейся ползучести, составляющее без облучения 200–400 ч, под облучением уменьшается до 10–30 ч. Такое ускорение ползучести урана в работающем реакторе было тем более удивительным, что механические свойства образцов урана, испытываемых после облучения, не только не снижались, а наоборот несколько повышались (см. п. 13.5.3).

Первоначально явлению радиационной ползучести было дано объяснение, в основу которого было положено представление о радиационном росте  $\alpha$ -урана и взаимодействии вследствие этого разноориентированных зерен поликристаллического  $\alpha$ -урана. Предложенная модель учитывает сложение прикладываемого внешнего напряжения с внутренними напряжениями, возникающими в  $\alpha$ -уране вследствие радиационного роста зерен. Следовательно, в некоторых зернах напряжения будут увеличиваться по сравнению с напряжениями, создаваемыми под действием приложенной внешней нагрузки. Эти суммарные напряжения могут превысить предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) урана, и образец будет подвергаться пластической деформации в направлении внешней нагрузки и дополнительно удлиняться.

Согласно данной модели, если  $\dot{\epsilon}_g$  – скорость радиационного роста, а  $\dot{\epsilon}_e$  – скорость ползучести, то

$$\dot{\epsilon}_e = \left( \frac{\sigma}{\sigma_{0,2}} \right) \dot{\epsilon}_g, \quad (13.61)$$

где  $\sigma$  – внешнее приложенное напряжение.

Приведенная формула дает хорошее совпадение расчетов с экспериментальными результатами по скорости ползучести урана под действием облучения.

В данной модели существенным является тот факт, что радиационная ползучесть – явление вторичное, а первичным является рост урана. Поэтому для проявления радиационной ползучести должен быть инкубационный период, так как зерна должны вырасти до размеров, вызывающих необходимый прирост напряжения. Однако экспериментальных данных, подтверждающих наличие инкубационного периода для радиационной ползучести, нет.

Предложенное объяснение, очевидно, не является единственным, поскольку радиационная ползучесть была обнаружена во многих конструкционных материалах и в том числе в материалах, которые не подвержены радиационному росту. Поэтому ускорение ползучести вследствие облучения обусловлено более общими процессами, не связанным со специфическими условиями, существ-

вующими в поликристаллическом  $\alpha$ -уране вследствие анизотропного роста. Можно только предполагать, что эффект ползучести  $\alpha$ -урана значительно усилен в результате дополнительного возрастания внутренних напряжений при его радиационном росте.

Кроме того, при низких температурах облучения (температуре жидкого азота), когда релаксационные явления заторможены, механизм достижения предела текучести, изложенный выше, вероятно, остается единственным механизмом, определяющим значительную ползучесть образцов поликристаллического урана по сравнению с монокристаллическими. (Проведенные эксперименты показали, что монокристаллы не проявляют практически никакого эффекта радиационной ползучести.) Уменьшение радиационной ползучести  $\alpha$ -урана при температурах 450 °С и выше, возможно, также связано со снижением явления радиационного роста, хотя и может быть прямым результатом отжига радиационных дефектов при таких температурах.

Известно, что облучение приводит к заметным изменениям структурного, а иногда и фазового состава металлов и сплавов. Эти изменения сами по себе способны существенно влиять на параметры ползучести материала. Однако наличие внешнего напряжения, действующего одновременно с облучением, приводит к появлению специфических особенностей радиационного воздействия. Одно из главных отличий облученного материала от необлученного состоит в образовании под действием облучения равного количества вакансий и межузельных атомов, тогда как в термических условиях роль межузельных атомов пренебрежимо мала из-за их низкой концентрации. В первом приближении можно считать, что избыточные радиационные дефекты будут отжигаться на дислокациях. Это должно привести к существенному изменению кинетики движения дислокаций, а значит и скорости ползучести.

В настоящее время механизмы радиационной ползучести можно объединить в три группы:

- 1) модели, основанные на учете анизотропии взаимодействия радиационных точечных дефектов с дислокациями в поле приложенного напряжения;

- 2) модели, учитывающие появление в процессе облучения дислокационных петель, распределение которых по различным плос-

костям также неравномерно из-за влияния приложенного напряжения;

3) модели «переползания – скольжения», предполагающие, что облучение способствует ускорению процессов диффузионного преодоления дислокациями препятствий, контролирующих скорость ползучести, в то время как деформация ползучести накапливается в основном за счет скольжения.

Наибольшее распространение получила модель радиационной ползучести за счет *преимущественного взаимодействия дислокаций с одним типом точечных дефектов* в присутствии внешнего приложенного напряжения, получившая в зарубежной литературе название SIPA (stress induced preferential absorption), а в отечественной ИНПА (индуцированная напряжением преимущественная абсорбция).

Межузельные атомы и вакансии, образующиеся при облучении в равном количестве, по-разному отжигаются на одних и тех же стоках. Существует асимметрия взаимодействия дислокаций с точечными дефектами разного сорта, а также дефектов одного сорта с различно ориентированными краевыми дислокациями. Первый эффект является следствием «размерного» взаимодействия за счет разного размера точечного дефекта и соответствующего замещенного объема матрицы и выражается в преимущественном взаимодействии дислокаций с межузельными атомами по сравнению с вакансиями. Зависимость диффузионных потоков точечных дефектов к краевым дислокациям от их ориентации относительно внешнего напряжения связана с «модульным» взаимодействием, обусловленным различием упругих модулей матрицы и точечных дефектов, и выражается в разделении потоков точечных дефектов одного сорта к различно ориентированным дислокациям. В частности, дислокации с вектором Бюргерса, параллельным приложенному растягивающему напряжению, будут преимущественно поглощать межузельные атомы, а с вектором Бюргерса, перпендикулярным приложенному напряжению, – вакансии. Именно это явление и ответственно за преимущественную абсорбцию точечных дефектов одного сорта на определенно ориентированных дислокациях в поле приложенного напряжения. Следствием этого будет преиму-

шественное движение дислокаций, благоприятно ориентированных относительно приложенного напряжения, то есть преимущественная деформация в одном направлении, что и характеризует ползучесть.

Важным параметром этой модели является параметр дислокационного предпочтения  $B_d$  (см. (13.16)), характеризующий степень асимметрии взаимодействия дислокаций с точечными дефектами разного типа. Сейчас не существует достаточно надежных теоретических оценок для определения значений эффективности взаимодействия межузельных атомов ( $z_{di}$ ) и вакансий ( $z_{dv}$ ) с полем напряжения дислокаций, а следовательно, и количественных оценок возможного вклада механизма ИНПА в деформацию ползучести. Во многом это обусловлено применением для расчетов потоков дефектов к дислокациям теории скоростей реакций с принимаемыми при этом упрощающими предположениями.

Наиболее серьезным упрощением является использование среднего коэффициента диффузии, что предполагает однородное распределение дефектов и соответственно исключает наличие градиентов их концентрации. Очевидно, что когда имеет место неэквивалентность потоков разных дефектов к стокам, такое предположение несправедливо. Весьма существенную коррекцию для величин  $z_{di}$  и  $z_{dv}$  следует провести, если учесть, что дефект, захваченный стоком, имеет некоторую конечную вероятность испариться из него. Учет реальной структуры дислокационного ядра приводит к заключению, что дефект поглощается дислокацией лишь в том случае, если он успевает за время своей жизни в ядре дислокации достичь ступеньки.

Проведенные оценки показали, что для вакансий существует возможность рассматривать дислокацию как абсолютно поглощающий (т.е. непрерывный сток) однако для межузельных атомов дислокацию во всех случаях следует считать дискретным стоком, т.е. не только поглощающим, но и испускающим. Для таких стоков, как поры, показано, что в зависимости от близости других стоков, например, ловушек типа «примесь – точечный дефект», вероятность удержания дефекта порой заметно изменяется, т.е. изменяется мощность поры как стока.



На величину предпочтения дислокаций также влияет окружающая их дислокационная структура. Расчеты показывают, что дислокации в скоплениях имеют меньший предпочтительный коэффициент к межузельным атомам, чем свободные дислокации, что может привести к различной скорости переползания свободных дислокаций и дислокаций в скоплениях.

Учитывая вышеизложенное, в разных теоретических работах, использующих механизм ИНПА для описания скорости радиационной ползучести, получены различные выражения. В одной из работ принималось, что возникающая при облучении разность потоков вакансий и межузельных атомов приводит к переползанию дислокаций  $v$ -типа (поглощающих вакансии) со скоростью  $v_v$ , вследствие чего идет процесс ползучести со скоростью  $\dot{\epsilon} = \rho_v b v_v$  ( $\rho_v$  – плотность дислокаций  $v$ -типа,  $b$  – вектор Бюргерса). Подставив в это выражение вычисленные значения для  $\rho_v$  и  $v_v$ , получили уравнение для скорости ползучести, качественно эквивалентное экспериментально установленной зависимости:

$$\dot{\epsilon} = B \epsilon_e \phi, \quad (13.62)$$

где  $B$  – константа, несущественно зависящая от температуры;  $\epsilon_e$  – упругая деформация, создаваемая приложенным напряжением  $\sigma$  ( $\epsilon_e = \sigma/E$ ), в материале с модулем Юнга  $E$ ;  $\phi$  – флукс нейтронов.

Полученная зависимость характерна для случая низких приложенных напряжений (меньше предела текучести необлученного материала), когда термическая ползучесть полностью подавлена. Константа  $B$  в приведенном выражении (13.62) оказывается характеристикой и «размерного», и «модульного» эффектов, а ее температурная зависимость связана с температурной зависимостью упругих констант.

Отмечается, что механизм ползучести ИНПА возможен до температур около  $0,3T_{пл}$ , так как в нем не учитывается потеря дефектов на порах, возникающих при более высоких температурах. Главным достижением этой модели можно считать линейную зависимость скорости радиационной ползучести от приложенного напряжения, а также ее слабую зависимость от температуры.

Разделение потоков точечных дефектов разного типа к различным ориентированным относительно внешнего приложенного напряже-

ния дислокациям лежит в основе механизмов радиационной ползучести и радиационного распухания (см. п. 13.3.3). Попытки более корректно учесть все факторы, влияющие на разделение потоков, приводят к успешному описанию явления распухания металлов, однако получить количественное согласие между экспериментальными данными по радиационной ползучести и теоретическими оценками в рамках этой модели не удается до сих пор.

**Модели радиационной ползучести, учитывающие образование дислокационных петель.** Облучение может изменять как скорость движения дислокаций, так и их плотность. С этой точки зрения рассмотренный механизм ИНПА явно ограничен, так как не учитывает возможность изменения плотности дислокаций в процессе облучения. Образование в металлах при облучении новых дислокационных петель является экспериментальным фактом и его можно считать одной из важнейших особенностей структурного состояния кристаллических материалов, подвергнутых воздействию облучения.

Появление новых дислокационных петель в процессе облучения в ненапряженном материале приводит лишь к росту плотности дислокаций. Однако в условиях ползучести ситуация усложняется за счет влияния внешнего приложенного напряжения. Естественно считать, что появление зародышей дислокационных петель в виде небольших скоплений точечных дефектов, в частности, межузельных атомов, равновероятно на любых кристаллографических плоскостях. Однако дальнейший рост данных зародышей, т.е. образование петель, уже зависит от ориентации плоскости относительно приложенного напряжения.

Качественно можно проследить два основных пути, по которому межузельные петли могут оказывать влияние на скорость радиационной ползучести. Во-первых, под воздействием внешней одноосной растягивающей нагрузки условия зарождения петель в плоскостях, ориентированных перпендикулярно оси приложенной нагрузки и параллельно ей, становятся различными. При этом зарождается больше петель с вектором Бюргерса вдоль оси приложенного напряжения, чем петель с другими направлениями вектора Бюргерса. Очевидно, что уже одно это обстоятельство должно приводить к увеличению ползучести, поскольку вследствие преференса все

дислокации, ограничивающие межузельные петли, переползают в среднем с одинаковой скоростью, но так как петель с вектором Бюргерса, параллельном приложенному напряжению, больше то и образец будет удлиняться в этом направлении.

Во-вторых, если даже плотности и средние размеры образующихся петель в разных плоскостях одинаковы, то может иметь место ползучесть, подобная механизму ИНПА, так как петли, у которых вектор Бюргерса параллелен приложенному напряжению, должны поглощать больше межузельных атомов, чем петли, ориентированные в других направлениях, и, следовательно, должны расти с большей скоростью. Так как межузельные петли представляют собой части встроенных атомных плоскостей, то материал будет деформироваться вдоль направления приложенного напряжения.

Безусловно, что в каждом конкретном случае эволюция микроструктуры в условиях облучения зависит от сложного соотношения между существующими и вновь образованными стоками для радиационных точечных дефектов, их мощности, плотности и распределения в объеме материала.

Следует отметить, что развитие представлений о механизме элементарных процессов, ответственных за радиационную ползучесть, привело к тому, что механизмы ползучести типа ИНПА и механизмы, связанные с рассмотрением образования и роста дислокационных петель, в настоящее время часто рассматриваются совместно.

**Механизмы переползания–скольжения.** Рассмотренные выше механизмы способны объяснить радиационную ползучесть в области относительно низких напряжений, когда термическая ползучесть практически подавлена. Однако если напряжения достаточно велики и при используемой температуре наблюдается термическая ползучесть с заметной скоростью, то эти механизмы не способны адекватно описать ситуацию.

Поскольку скорость деформации, рассчитанная в рамках механизмов ползучести, основанных на одном только переползании дислокаций, оказалась значительно ниже экспериментальных величин, были сделаны попытки по созданию теоретических моделей радиационной ползучести, в которых наряду с переползанием дислокаций рассматривалось их скольжение. В частности, одна из тео-

рий основана на том, что в кристалле имеются источники дислокаций Франка–Рида<sup>1</sup>, плотность которых на установившейся стадии ползучести постоянна, и внешнее напряжение достаточно для активации этих источников. В таких условиях источники Франка–Рида срабатывают, образуя дислокационные петли, расширяющиеся до некоторого предельного радиуса. При этом дислокации «зависают» на имеющихся препятствиях.

Если облучение отсутствует, то при температурах ниже  $0,5T_{пл}$  дислокации практически не могут преодолеть препятствия путем переползания, так как концентрация термических вакансий низка. Вероятность термофлуктуационного преодоления препятствий при относительно низких температурах тоже незначительна. Следовательно, в такой ситуации пластическая деформация затруднена и проходит с очень малой скоростью. Ползучесть имеет место лишь при повышенных температурах, когда переползание дислокаций реализуется в результате испускания и поглощения ими термических вакансий, концентрация которых становится достаточно высокой.

Облучение существенным образом изменяет условия деформирования при температурах  $T < 0,5T_{пл}$ , создавая избыточную концентрацию точечных дефектов и давая тем самым возможность дислокации переползать через препятствия, поглощая преимущественно межузельные атомы по сравнению с вакансиями. Избыток вакансий идет на нейтральные стоки. Выйдя на новую плоскость скольжения, дислокация может аннигилировать с дислокацией противоположного знака. Установившаяся ползучесть при этом реализуется благодаря тому, что каждая исчезнувшая пара дислокаций восстанавливается в результате действия источников Франка–Рида.

Создаваемые в процессе облучения потоки точечных дефектов к дислокациям оказывают также заметное влияние на процесс термической ползучести, контролируемой диффузионными процессами. При этом радиационно-усиленная диффузия способствует лишь диффузионному преодолению препятствий дислокациями, в то время как деформация обеспечивается в основном скольжением дислокаций между препятствиями.

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.2.4.

В некоторых работах, как отмечалось выше, рассматривается связь между радиационной ползучестью и набуханием. Как известно (см. п. 13.3.3), при облучении материалы подвергаются набуханию в температурном интервале  $(0,2-0,55)T_{пл}$  и, следовательно, в них имеется значительная концентрация вакансионных пор, которые служат нейтральными стоками, поглощающими излишек вакансий. В итоге можно найти связь между скоростью переползания дислокаций и скоростью набухания материала.

Рассмотренный подход носит скорее качественный, чем количественный характер. В нем фактически продемонстрирована возможность описания радиационной ползучести с привлечением комбинированного движения дислокаций. Однако к его достоинствам следует отнести следующие. Во-первых, предсказана связь скорости ползучести с набуханием, которая подтверждается экспериментально. Во-вторых, используемая схема преодоления дислокациями препятствий в определенной степени отражает реальную ситуацию, имеющую место в облучаемых материалах, так как позволяет рассматривать в качестве препятствий скопления точечных дефектов радиационного происхождения (кластеры, дислокационные петли, поры), которые эффективнее, чем дислокации леса, тормозят скольжение дислокаций.

В реальных кристаллах дислокации, скользящие под действием сдвигового напряжения, должны преодолевать набор случайным образом расположенных в плоскости скольжения барьеров. Точный расчет движения дислокаций в такой ситуации сопряжен с большими вычислительными сложностями, так как на возможность преодоления каждого отдельного барьера влияет расположение и мощность других барьеров и конфигурация дислокаций в данный момент времени.

### **13.7. Релаксация напряжений в материалах при облучении**

Явление ускоренной *релаксации упругих напряжений* под действием облучения по существу представляет собой ползучесть в области малых деформаций и напряжений, не превосходящих предела упругости.

Релаксация остаточных микронапряжений, создаваемых, например, действием холодной пластической деформации, впервые наблюдалась в облученном уране по уменьшению ширины рентгеновских линий. Это уменьшение ширины, указывающее на релаксацию внутренних напряжений, наблюдалось как в образцах  $\alpha$ -урана, так и в легированном молибденом  $\gamma$ -уране (U-9 мас.% Mo), имеющем объемноцентрированную кубическую решетку. Результаты действия облучения на  $\alpha$ - и  $\gamma$ -уран, приводящего к изменению профиля рентгеновской линии 135  $\alpha$ -урана и линии 222  $\gamma$ -урана, представлены на рис. 13.56.

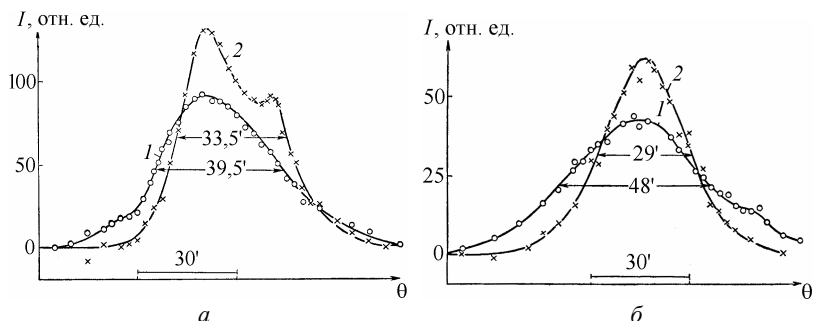


Рис. 13.56. Ширина рентгеновских линий 135  $\alpha$ -урана (а) и 222  $\gamma$ -урана (б) в исходном состоянии (1) и после облучения (2)

Как известно, причиной уширения рентгеновских линий может являться, как наличие распределенных микронапряжений, так и измельчение областей кристалла, когерентно рассеивающих рентгеновские лучи. То, что облучение уменьшает внутренние микронапряжения и не затрагивает той части эффекта, которая связана с диспергированием кристаллитов холоднодеформированного металла, вытекает из результатов фурье-анализа расширенных рентгеновских линий<sup>1</sup>.

На рис. 13.57 приведены две кривые, представляющие зависимость относительной величины первых фурье-коэффициентов (номера гармоник отложены на оси абсцисс) линий 114 рентгенограмм двух различно обработанных образцов урана. Кривая 1 относится к образцу, холоднодеформированному и облученному флюенсом

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 8.2.

около  $10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> при температуре, не превышающей 100 °С, а кривая 2 – к образцу, испытывавшему после холодной деформации отжиг при температуре 320 °С в течение 10 ч. Предварительными исследованиями установлено, что отжиг при температуре 320 °С холоднодеформированного урана снимает только микронапряжения и не изменяет степени дисперсности кристаллитов. Следовательно, практически одинаковый ход кривых 1 и 2 на рис. 13.57 указывает на то, что роль облучения сводится к снятию микронапряжений.

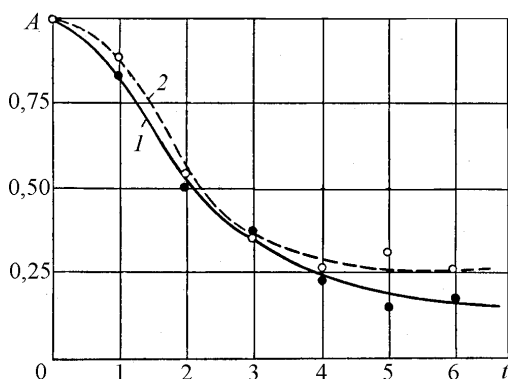


Рис. 13.57. Зависимость от индекса величины коэффициентов разложения в ряд Фурье функции, представляющей разность ширины линии 114 образцов холоднодеформированного урана в двух состояниях:  
1 – облученном; 2 – отожженном

Релаксацию упругих напряжений экспериментально наблюдали на плоских пружинах из урана. Прокатанные полосы урана размером  $30 \times 1,5 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>, изогнутые по дуге радиусом 28,5 мм, подвергали вначале рекристаллизационному отжигу, снимавшему полностью напряжения, после чего пружины приобретали остаточную кривизну. Далее эти полосы помещали в зажим между двумя плоскими поверхностями и в таком виде облучали. Степень релаксации после облучения определяли по изменению стрелы прогиба дугообразной полосы.

Изменения напряженного состояния для образцов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -урана в зависимости от времени облучения (плотность потока  $1,5 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>·с) показаны на рис. 13.58.

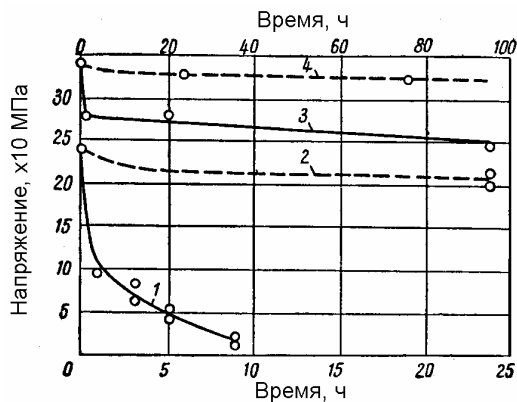


Рис. 13.58. Изменение напряжения в плоских пружинах из сплавов урана в зависимости от времени облучения (нижняя шкала – сплавы 1 и 2, верхняя шкала – сплавы 3 и 4) при  $\Phi_n = 1,5 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ :  
1, 2 – α-уран (U–0,9 мас.% Mo); 3, 4 – γ-уран (U–9 мас.% Mo)  
(2 и 4 – контрольные, необлученные образцы)

Контрольные эксперименты, в которых образцы 2 и 4 в плоских зажимах выдерживали без облучения при несколько более высокой температуре (200 °C), показали, что ускоренная релаксация связана именно с действием нейтронного облучения.

На рис. 13.59 и 13.60 приведены зависимости остаточных напряжений и ширины рентгеновских линий для α- и γ-урана, соответственно, от флюенса нейтронов.

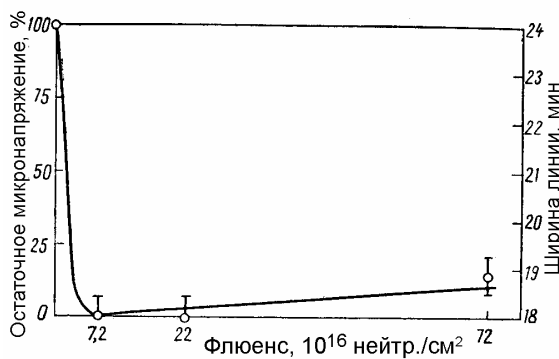


Рис. 13.59. Зависимости величины остаточных напряжений и ширины линии 114 α-урана от флюенса нейтронов



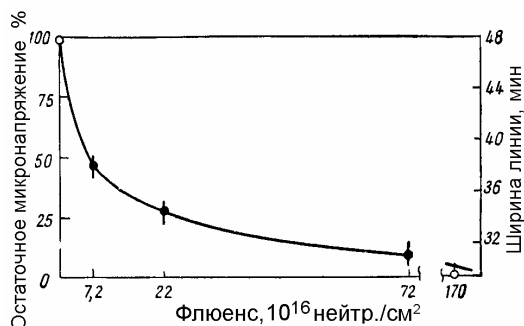


Рис. 13.60. Зависимости величины остаточных напряжений и ширины линии  $112$   $\gamma$ -урана от флюенса нейтронов

Как видно на рис. 13.59, при флюенсе облучения  $\sim 7 \cdot 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup> микронапряжения в  $\alpha$ -уране почти полностью исчезают. Релаксация напряжений в  $\gamma$ -уране также проходит довольно полно, хотя и с меньшей скоростью, чем в  $\alpha$ -уране (см. рис. 13.60).

Рассмотрение зависимости изменения микронапряжений от флюенса нейтронов для  $\alpha$ -урана показывает (см. рис. 13.59), что после первоначального резкого спада напряжений начинается новое, более медленное их возрастание. Это вторичное увеличение микронапряжений, несомненно, связано с радиационным ростом разноориентированных зерен поликристаллического урана. Можно утверждать, что в этом случае в образцах  $\alpha$ -урана одновременно идут два процесса: релаксация и накопление в кристаллической решетке напряжений. Как видно на рис. 13.59, на начальных стадиях облучения второй процесс является более медленным и напряжения, возникающие вследствие анизотропии роста  $\alpha$ -урана, ликвидируются из-за релаксации. Однако релаксация не может полностью воспрепятствовать росту таких напряжений, и при высоких флюенсах напряжения, обусловленные радиационным ростом, могут достигать определенной величины, хотя и ограниченной наличием процесса релаксации.

Необходимо отметить, что релаксация под действием облучения обладает свойством частичной обратимости. Если облучение было не слишком продолжительным, образец, показавший уменьшение ширины рентгеновских линий или уменьшение остаточной стрелы

прогиба, после длительной выдержки при комнатной температуре или легкого (низкотемпературного) отжига стремится вернуться к начальному состоянию. При этом линии рентгенограммы, испытывавшие некоторое сужение, вновь расширяются. Это явление называется возвратом релаксации. Степень возврата зависит от дозы облучения.

На рис. 13.61 показаны относительные изменения (увеличение) ширины рентгеновских линий при возврате образцов облученного деформированного  $\alpha$ - и  $\gamma$ -урана, испытывавших предварительную релаксацию под действием облучения флюенсами различной величины.

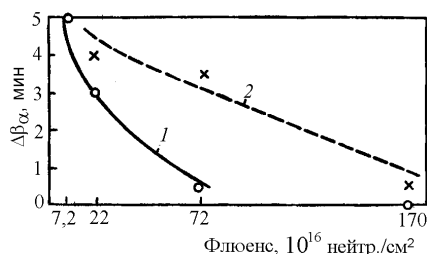


Рис. 13.61. Зависимость величины возврата расширения рентгеновских линий в сплавах урана от флюенса облучения:  
1 —  $\alpha$ -уран; 2 —  $\gamma$ -уран

Как видно на рисунке, при относительно низких флюенсах облучения  $(1-2) \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup> возврат значителен. На образцах, облученных более высокими флюенсами степень возврата уменьшается, особенно быстро для образцов  $\alpha$ -урана (кривая 1). Из приведенных результатов видно, что в  $\gamma$ -уране способность к возврату релаксации больше, чем в  $\alpha$ -уране.

Релаксация упругих напряжений в уране при облучении представляет собой термически активированный процесс (скорость релаксации зависит от температуры облучения). Так, при уменьшении температуры облучения от +30 до -80 °С скорость снижения уровня микронапряжений, определяемых по ширине рентгеновских линий, уменьшается. При повышении температуры от 30 до 150 °С скорость снижения внутренних микронапряжений в  $\alpha$ -уране изменяется незначительно, а в образцах  $\gamma$ -урана она становится даже меньше, чем при комнатной температуре. Хотя в настоящее время экспериментальных данных по влиянию температуры на релаксацию напряжений недостаточно, можно утверждать, что существует

температура облучения, при которой скорость релаксации имеет максимум. Эта температура для  $\alpha$ -урана лежит вблизи  $T = 150^\circ\text{C}$ , а для  $\gamma$ -урана она находится ниже – между  $30$  и  $150^\circ\text{C}$ .

Сравнивая начальные скорости спада напряжений при двух температурах облучения ( $-80$  и  $+30^\circ\text{C}$ ), были определены следующие значения энергий активации процесса релаксации:  $0,036$  и  $0,047$  эВ для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -урана соответственно. Эти весьма низкие энергии активации заставляют предположить, что в основе явления радиационной релаксации напряжений лежит перемещение легко-подвижных дефектов, создаваемых облучением. Следовательно, подобные явления релаксации напряжений под действием облучения должны наблюдаться и у конструкционных материалов, что и подтверждается экспериментально.

Как правило, эффективность радиационной релаксации у недеформирующихся металлов меньше, чем у сплавов урана. Однако явление возврата, протекающее при легком нагревании облученных образцов, и в этом случае хорошо наблюдается. Оно обнаруживается по дополнительному расширению линий, суженных действием облучения. На примере графита показано, что явление релаксации определяется величиной флюенса облучения. Так, нагрев при температуре  $400^\circ\text{C}$  восстанавливает первоначальную форму пружины (пластинки графита), облученной флюенсом  $10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>, почти полностью (на  $80\%$ ), тогда как при этой же температуре образец, облученный флюенсом более  $2 \cdot 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>, восстанавливает форму только на  $25\%$ . Таким образом, продолжительное облучение как бы закрепляет те изменения формы пружины, которые были приданы ей изгибом, или, говоря иначе, почти целиком переводит упругую деформацию в пластическую. К такому перераспределению дефектов, которое закрепляет деформацию, например, особенно склонен никель. Возможно, что именно поэтому возврат в никеле протекает лишь при значительном повышении температуры и достигает максимального значения ( $\sim 70\%$ ) только после отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

Нужно различать две стадии релаксации: начальную, на которой закрепление деформации еще недостаточно прочно, и при освобо-

ждении пружины из зажимов она стремится вновь вернуться к прежней форме, и вторую, необратимую стадию, когда структурные изменения, созданные облучением, полностью снимают напряжения, сохраняя форму пружины, которую ей придала упругая деформация.

Совокупность экспериментальных фактов согласуется с представлением о диффузионном механизме явления релаксации. Это вытекает из температурной зависимости релаксации, эффекта возврата при малых дозах облучения и экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что релаксация протекает аналогичным образом как в делящихся, так и в конструкционных (неделящихся) материалах и сравнительно мало зависит от типа кристаллической решетки.

Ряд исследователей полагают, что релаксация является частным случаем диффузии радиационных дефектов под влиянием существующего поля напряжений. Облучение создает большое число парных дефектов (вакансий и межузельных атомов). При этом образование одной пары дефектов означает появление дополнительного объема —  $\Delta V = V_i + V_v$ , где  $V_i$  и  $V_v$  — дополнительные объемы, создаваемые из-за возникновения межузельного атома и вакансии соответственно.

Часть возникших дефектов образуют близкие пары, которые даже при относительно низкой температуре могут легко рекомбинировать друг с другом и исчезать. Другая часть дефектов «расходится» по кристаллической решетке, и некоторое время они существуют в виде одиночных промежуточных атомов и вакансий. Очевидно, что напряженное состояние, созданное, например, путем закрепления изогнутой пластины в зажимах, должно сильно тормозить рекомбинацию в областях растяжения и облегчать ее в областях сжатия. При этом сохранение пары дефектов в области растяжения и рекомбинация ее в области сжатия и представляет собой частичную релаксацию напряжений. Поскольку сохранение близких пар обусловлено лишь временно существующей деформацией, то ее изменение (извлечение образца из зажимов) должно создавать условия для дальнейшей рекомбинации оставшихся пар. Таким об-

разом, происходит восстановление формы пружины, т.е. возврат после релаксации.

Вследствие различия в концентрации ближних пар, которое возникает в результате их удержания в области растяжения и аннигиляции в области сжатия, происходит изменение плотности материала. Внедрение смещенного атома в междоузлие решетки означает увеличение средней плотности, а замена одного атома вакансией означает уменьшение плотности.

Раздельный отжиг межузельных атомов и вакансий может происходить при их адсорбции дислокациями или при образовании ими комплексов дефектов одного типа. Отжиг дефектов путем адсорбции дислокациями или образование комплексов представляет собой более устойчивое изменение, чем простое перемещение дефектов внутри кристаллической решетки, так как энергия активации, требующаяся для разрушения комплексов, много больше энергии активации для движения одиночных дефектов или для воссоединения близких пар. Поэтому следует считать, что если первая фаза релаксации соответствует удержанию полями напряжений отдельных дефектов, то вторая фаза означает постепенное закрепление деформации путем образования более стабильных атомных группировок.

Так как вероятность образования комплексов растет с концентрацией дефектов, то этим можно объяснить снижение способности к возврату релаксации по мере увеличения дозы. Различие в склонности к возврату образцов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -урана объясняется их различной способностью образовывать комплексы. Меньшая обратимость релаксации (возврат) для  $\alpha$ -урана должна быть связана с его способностью образовывать более прочные комплексы. Возникающие при облучении в  $\alpha$ -уране дефекты быстро соединяются в комплексы, которые по современным представлениям лежат в основе явлений радиационного роста  $\alpha$ -урана. Если  $\alpha$ -уран подвергается облучению в упругонапряженном состоянии, то комплексы распределяются так, чтобы произошло максимально возможное снижение упругой энергии. При облучении ненапряженных образцов урана последующая их выдержка в упругодеформированном

состоянии не вызывает ускоренной релаксации, так как большая часть образовавшихся под действием облучения дефектов уже связана в прочные комплексы. С этой точки зрения следует считать, что в  $\gamma$ -уране способность к образованию комплексов меньше, чем в  $\alpha$ -уране, поэтому тенденция к возврату релаксации в  $\gamma$ -уране сильнее.

Перемещение одиночных дефектов вследствие градиента упругих объемных напряжений также может служить причиной радиационной релаксации. Однако эффект такой миграции может быть значительным лишь при относительно больших градиентах объемной деформации.

Приведенные механизмы не могут рассматриваться в качестве единственных. Было показано, что релаксация может происходить не только в результате местного изменения атомного объема вследствие аннигиляции дефектов или их диффузионного перемещения, но также и в результате местного изменения формы отдельных ячеек кристаллической решетки. Возможно, что основой остаточной деформации решетки при облучении в случае изгиба или кручения является поворот дефектов гантельного типа, которые в кубических решетках могут ориентироваться в пространстве в одном из трех взаимно перпендикулярных направлений под влиянием упругих напряжений.

Явление релаксации в делящихся и конструкционных материалах имеет, несомненно, важное практическое значение и должно учитываться в реакторостроении. Например, если узлы конструкций соединены за счет сил трения (резьбовые соединения), то облучение может вызывать ослабление этих соединений. Определенное значение может также иметь снижение исходного уровня микронапряжений под действием облучения. Например, в тепловыделяющих сборках ядерных реакторов типа ВВЭР и РБМК твэлы с помощью дистанционирующих решеток удерживаются в определенных позициях, в частности, с помощью упругих элементов ячеек решетки. В процессе эксплуатации и релаксации упругих напряжений увеличивается вибрация твэлов, и может возникнуть их фреттинг-износ.

### 13.8. Радиационная эрозия поверхности

В зависимости от типа, энергии и плотности потока бомбардирующих частиц, температуры и вида материала мишени возможны различные механизмы *радиационной эрозии* поверхности: физическое и химическое *распыление*, *радиационный блистеринг* (шелушение), выброс материала *униполярными дугами*. Кроме того, при воздействии концентрированных потоков энергии возможно плавление приповерхностных слоев и испарение материала. Основным показателем, характеризующим склонность твердого тела к радиационному разрушению, является *коэффициент эрозии*, определяемый как среднее число атомов, удаляемых из поверхностного слоя твердого тела одной падающей высокоэнергетичной частицей. Такими частицами могут быть ионы, атомы, нейтроны, электроны и фотоны с большой энергией.

#### 13.8.1. Распыление материалов

Распыление, т.е. удаление атомов приповерхностных слоев мишени при бомбардировке ускоренными частицами, происходит в результате столкновений налетающих частиц с атомами твердого тела. Интенсивность процесса распыления характеризуют *коэффициентом распыления* ( $Y$ ).

Распыление происходит при соударении направленного пучка быстрых частиц с поверхностью и при воздействии на твердое тело потоков плазмы. В электрическом газовом разряде распыление вызывается на катоде потоком быстрых ионов, образующихся в области катодного падения потенциала. Распыление наблюдается также в ускорителях в источнике ионов, на диафрагмах и мишенях. Исследование закономерностей процесса распыления имеет важное значение с точки зрения определения эрозионной стойкости материалов, в частности, выбираемых для использования в качестве первой стенки термоядерных установок и реакторов (ТЯР) типа токамак, а также применения его для поверхностного ионного травления, анализа поверхности и получения тонких пленок.

При определении коэффициента распыления и расчете числа удаленных из мишени атомов необходимо учитывать только атомы твердого тела, а бомбардирующие частицы, которые претерпели отражение или повторную эмиссию, не принимают во внимание. Подобное разделение невозможно осуществить при рассмотрении явления *самораспыления*, т.е. распыления при бомбардировке мишени ионами тех же атомов, из которых она состоит. При этом, если коэффициент самораспыления равен единице, то это означает, что в среднем в пересчете на одну первичную частицу излучения из поверхностного слоя удаляется один атом.

Коэффициент распыления зависит от условий облучения (энергии, массы и флюенса бомбардирующих частиц, угла их падения относительно нормали к поверхности мишени), а также типа распыляемого материала, его структурно-фазового состояния и в особенности структуры и состава поверхности. Число атомов, распыляемых одной налетающей частицей, является статистической величиной. Экспериментально определенные значения коэффициентов распыления обычно лежат в интервале от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  ат/част. Однако для тяжелых ионов величина коэффициента  $Y$  может достигать нескольких атомов на одну падающую частицу.

Эффект распыления традиционно разделяется на *физическое* и *химическое*. Первое является результатом передачи кинетической энергии от падающей частицы атомам мишени и последующего выхода через поверхность тех атомов, которые получают энергию, достаточную для преодоления поверхностных сил со стороны мишени. Второе обусловлено химическими реакциями, происходящими между бомбардирующими частицами и атомами твердого тела, в результате которых на поверхности мишени образуется нестабильное (легколетучее) соединение. Физическое распыление происходит при энергиях падающих частиц, изменяемых в широком интервале – от десятков электронвольт до мегаэлектронвольтной области. Однако физическое распыление не наблюдается в области низких энергий частиц (порядка нескольких электронвольт), т.е. существует некоторая минимальная (*пороговая*) энергия для распыления. В противоположность этому, химическое распыление может иметь место вплоть до очень низких энергий бомбардирующих частиц.



**Физическое распыление.** Физика явления распыления тесно связана с прохождением частиц в веществе и процессами атомных столкновений, описанными более подробно в п. 12.7. Наиболее изученной областью физического распыления является распыление металлов и сплавов под действием ионной бомбардировки. Считается, что в этом случае доминирует так называемое распыление за счет прямого выбивания атомов из равновесных положений в твердом теле. Элементарным процессом здесь является каскад атомных столкновений, когда падающий ион в результате упругих столкновений выбивает атомы мишени из положения равновесия в решетке и приводит их в движение. Движущиеся в веществе атомы сталкиваются с другими атомами и при определенных условиях могут выбить их из мишени. Такой механизм взаимодействия атомов с образованием каскада атомных столкновений считается наиболее универсальным и при соответствующих энергиях применим к рассмотрению бомбардировки всех твердых тел ионами и некоторыми другими частицами. Однако распыление за счет прямого выбивания атомов не всегда является доминирующим механизмом. В частности, ионизирующее излучение, например, рентгеновское, электронное и т.д., не приводящее к образованию каскадов, также может вызывать вполне заметное разрушение поверхности.

Из энергетических спектров распыленных атомов следует, что большинство выбитых из мишени атомов имеют энергию порядка нескольких электронвольт. Следовательно, в большинстве случаев только небольшая часть начальной энергии частиц излучения идет на распыление, а остальная превращается в тепло и расходуется на образование объемных радиационных нарушений. Это особенно важно знать при изучении распыления при длительной бомбардировке.

При рассмотрении упругих столкновений в металлах можно выделить три качественно различных случая (рис. 13.62).

В режиме первичного выбивания (рис. 13.62, *a*) бомбардирующий ион передает свою энергию атомам мишени, которые могут после небольшого числа дальнейших столкновений выйти через поверхность, если их скорость достаточна для преодоления поверхностных сил связи.

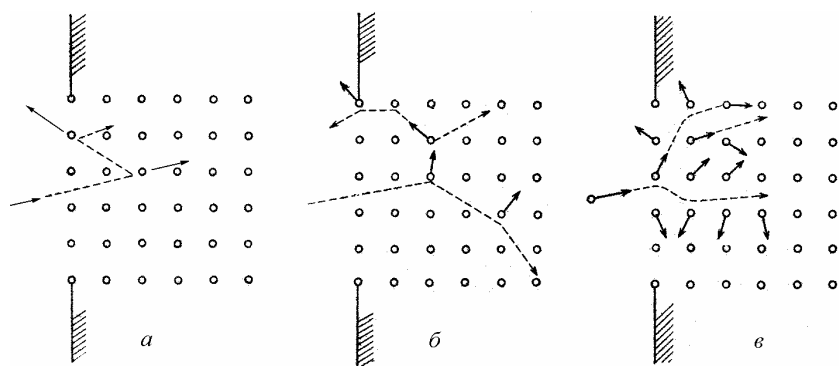


Рис. 13.62. Три режима распыления материалов в модели упругих столкновений:  
 а – режим первичного выбивания атомов, б – режим линейных каскадов,  
 в – режим тепловых пиков

В двух других случаях (рис. 13.62, б и в) выбиваемые атомы получают энергию, достаточную для выбивания вторичных, третичных и т.д. атомов, часть которых может достичь поверхности мишени и преодолеть поверхностный барьер. При этом в режиме линейных каскадов пространственная плотность движущихся атомов мала, а в режиме тепловых пиков велика.

Если считать, что атомы вылетают из определенного слоя толщиной  $\Delta x$ , то коэффициент распыления должен быть пропорционален числу атомов, выбитых в этом слое. В режиме первичного выбивания атомов это число определяется в основном соответствующим эффективным сечением рассеяния; в режиме линейных каскадов оно пропорционально энергии, выделяющейся в слое единичной толщины; в режиме тепловых пиков можно говорить о некой температуре, соответствующей энергии, поглощенной в единице объема, и определять коэффициент распыления по давлению паров облучаемого вещества при этой температуре.

Приближенно можно считать, что распыление в режиме первичного выбивания происходит при энергиях бомбардирующих частиц порядка единиц и десятков электронвольт для всех ионов, кроме очень легких (например,  $H^+$ ), для которых из-за малой эффективности передачи энергии распыление происходит при более высоких энергиях. Область линейных каскадов соответствует энергиям от сотен электронвольт до мегаэлектронвольтового диапазона для всех

ионов, кроме самых тяжелых, которые быстро тормозятся и обычно создают тепловые пики.

Возможно также распыление за счет электронного возбуждения, например, на диэлектриках, в которых время жизни возбуждаемого электронного состояния может быть достаточно большим для того, чтобы энергия возбуждения перешла в кинетическую энергию атома.

Тщательные экспериментальные исследования углового распределения и скорости распыленных частиц, а также эксперименты по распылению монокристаллических образцов позволили установить, что физическое распыление преимущественно обусловлено процессами передачи импульса энергии налетающими ионами атомам мишени и образованием каскадов атомных столкновений. Были развиты теории распыления аморфных и поликристаллических мишеней, основанные на модели каскадов атомных столкновений, которые для простых веществ довольно хорошо описывают зависимости коэффициента распыления, от условий бомбардировки (энергия, угол падения и вид ионов) и материала мишени. Из существующих в настоящее время теорий распыления наиболее признанной и удовлетворительно описывающей (для простых веществ) экспериментальные результаты является *теория П. Зигмунда*, поэтому рассмотрим ее основные положения подробнее.

Согласно теории П. Зигмунда в первом приближении коэффициент распыления определяется выражением:

$$Y(E, \theta) = \Lambda F(x=0, E, \cos \theta), \quad (13.63)$$

где  $\Lambda = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{NC_0 U_0}$  – константа, определяемая свойствами материала мишени;  $F$  – функция распределения энергии, выделяющейся на глубине  $x$  проникновения ионов в слое толщиной  $dx$ ;  $E$  – энергия налетающих частиц;  $\theta$  – угол падения ионов (угол между нормалью к поверхности мишени и ионным пучком);  $U_0$  – высота поверхностного потенциального барьера (обычно приравнивают к энергии сублимации);  $C_0$  – константа, равная

$$C_0 = \frac{\pi}{2} \lambda_0 a_{\text{БМ}}^2, \quad (13.64)$$

где  $\lambda_0 = 24$ ;  $a_{\text{БМ}} = 2,19 \cdot 10^{-2}$  нм – константа для межатомного потенциала взаимодействия Борна–Майера (см. п. 12.2).

Функция распределения энергии, выделяющейся в слое толщиной  $(x, x + dx)$ , зависит от атомного номера и энергии бомбардирующих ионов как

$$F(x = 0, E, \cos\theta) = \alpha N S_n(E), \quad (13.65)$$

где  $S_n(E)$  – поперечное сечение торможения;  $N$  – плотность атомов в единице объема;  $\alpha$  – безразмерный коэффициент.

Таким образом, исходя из выражений (13.63) и (13.65) коэффициент распыления по теории П. Зигмунда определяется по формуле

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{\alpha S_n}{C_0 U_0} \cong 0,042 \frac{\alpha S_n}{U_0}. \quad (13.66)$$

Параметр  $\alpha$  зависит от угла падения ионов, отношения масс  $M_2/M_1$  (индекс 1 соответствует бомбардирующей частице, 2 – мишени) и безразмерной энергии  $\varepsilon$ , равной

$$\varepsilon = \frac{M_2 E_1}{M_1 + M_2} / \frac{z_1 z_2 e^2}{a_n}, \quad (13.67)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $a_n = 0,0529$  нм – боровский радиус (радиус первой электронной орбиты для водорода).

Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов (вплоть до  $\theta \sim 70^\circ$ ), в общем случае имеет вид

$$Y(\theta) = Y(0)(\cos\theta)^{-n}.$$

Обычно показатель степени  $n$  составляет около  $5/3$ , однако для легких ионов при выполнении условия  $M_2/M_1 \gg 1$  наиболее хорошее соответствие с экспериментальными результатами дает зависимость вида –  $Y(\theta) = Y(0)/\cos\theta$ .

Таким образом, основные выводы теории П. Зигмунда применительно к условиям распыления материалов легкими ионами следующие:

- 1) коэффициент распыления зависит от энергии бомбардирующих ионов и имеет пологий максимум в интервале безразмерной энергий  $\varepsilon = 1 \div 10$  в зависимости от вида иона и материала мишени;
- 2) зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов определяется функцией  $Y(\theta) = Y(0)/\cos\theta$  (закон косинуса);

3) коэффициент распыления является функцией массы и атомного номера атомов мишени и бомбардирующих ионов.

Следует отметить, что хотя теория П. Зигмунда достаточно хорошо описывает характер изменения коэффициентов распыления материалов в зависимости от условий облучения, численные значения  $Y$  могут отличаться в 2–3 раза по сравнению с экспериментальными величинами. Кроме этого, теория применима в основном для простых веществ. Поэтому на основе теории П. Зигмунда были разработаны другие методы определения коэффициентов  $Y$  материалов с использованием некоторых экспериментальных значений коэффициентов распыления.

Так, М.И. Гусева и Ю.В. Мартыненко предложили вычисление коэффициентов распыления путем использования теоретической зависимости  $Y$  от энергии и массы иона, получаемой из теории П. Зигмунда, и экспериментального значения коэффициента распыления данного материала, полученного при какой-либо энергии. Ими предложено выражение для вычисления коэффициента распыления при бомбардировке легкими ионами в виде

$$Y = \Lambda E = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1} f(\epsilon), \quad (13.68)$$

где  $f(\epsilon)$  – функция, зависящая от безразмерной энергии и типа ионов.

Используя выражение (13.68) и экспериментальное значение коэффициента распыления  $Y$  для одного из легких ионов (например,  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $T^+$ ,  $He^+$ ), можно определить коэффициент  $\Lambda$  данного материала. Затем, зная  $\Lambda$  и  $f(\epsilon_x)$ , для любой представляющей интерес энергии ионов  $\epsilon_x$  по формуле (13.68) можно определить коэффициент распыления при данной энергии  $\epsilon_x$  для любого легкого иона.

Рядом исследователей получены полуэмпирические зависимости коэффициентов распыления от энергии и угла падения ионов.

В частности, предложен метод, в котором коэффициент распыления в общем виде определяется выражением

$$Y = \frac{C}{U_0} f(z, m) q(E, z), \quad (13.69)$$

где  $C$  – константа;  $f(z, m)$  – функция, описывающая зависимость коэффициента  $Y$  от атомных номеров и масс налетающей частицы

и материала мишени;  $q(z, E)$  – функция, определяющая энергетическую зависимость коэффициента распыления.

Для определения функции  $f(z, m)$  использовано упрощенное выражение зависимости коэффициента распыления от массы и атомного номера бомбардирующей частицы и матрицы из теории П. Зигмунда:

$$f(z, m) = z_1 z_2 M_1 / M_2. \quad (13.70)$$

Калибровочная константа  $C$  и значения функции  $q(z, E)$  получены полуэмпирически на основе экспериментальных данных:

$$q(z, E) = \frac{z_1 z_2 E}{(E + 50 z_1 z_2)^2}, \quad (13.71)$$

где  $E$  – энергия бомбардирующей частицы в эВ.

Таким образом, результирующее выражение для определения коэффициента распыления представляется в виде

$$Y = \frac{20}{U_0} (z_1 z_2)^2 \frac{M_1}{M_2} \frac{E}{(E + 50 z_1 z_2)^2}. \quad (13.72)$$

Полученное выражение (13.72) позволяет определить значения коэффициентов распыления в зависимости от материала мишени, вида и энергии ионов. Сравнение расчетных кривых  $Y = f(E)$  для железа, ниобия, молибдена, вольфрама и углерода с экспериментальными значениями коэффициентов распыления показывает хорошее соответствие значений для простых веществ (с учетом разброса экспериментальных результатов) и достоверность формулы (13.72).

Следует отметить, что в некоторых случаях предложенные методы расчета дают хорошее совпадение с экспериментальными значениями. Однако в общем случае такие выражения не учитывают влияния ряда факторов, важных применительно к реальным условиям облучения материалов. Поэтому использование расчетных значений коэффициентов распыления, по-видимому, целесообразно на начальном этапе исследования эрозии материалов.

Большинство экспериментальных исследований по распылению материалов посвящено изучению зависимостей коэффициентов распыления от энергии, угла падения, массы и атомного номера бомбардирующих ионов, состава материала и температуры мише-

ни. Основные методы определения коэффициентов распыления следующие: по потери массы мишени; определение толщины распыленного слоя, например, с помощью электронной микроскопии или профилометрии; метод активации приповерхностного слоя мишени; спектроскопия обратнорассеянных ионов или распыленных атомов с помощью специальных детекторов.

При выборе конструкционных материалов для термоядерных установок и реакторов значительный интерес представляют результаты по изучению распыления перспективных материалов ионами изотопов водорода и гелия, быстрыми нейтронами, примесями и элементами, входящими в состав конструкционного материала (так называемое самораспыление). Изучение распыления различных материалов в большинстве случаев проводится с помощью облучения моноэнергетическими пучками ионов и в плазме тлеющего разряда. Такие исследования позволяют получать количественные значения коэффициентов распыления при различных энергиях, температурах и дозах, изучать механизмы радиационной эрозии и, на основании полученных данных, проводить сравнительную оценку стойкости материалов к разрушению поверхности.

На рис. 13.63 представлены энергетические зависимости коэффициентов распыления коррозионно-стойких сталей от энергии бомбардирующих частиц. Как видно на рисунке, зависимости коэффициентов распыления от энергии при облучении легкими ионами имеют пологий максимум в интервале энергий от 1 до 10 кэВ. Значение энергии, при которой наблюдается максимальное распыление, зависит от вида материала и иона и увеличивается с ростом массы бомбардирующей частицы. Подобные зависимости были получены и для других металлов, а также сплавов и сложных соединений (карбидов, боридов, оксидов).

Необходимо подчеркнуть, что экспериментальные значения коэффициентов распыления существенно зависят от состава распыляемых материалов и условий облучения. В частности, наличие в окружающей мишень среде или пучке ионов атомов таких газов, как  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , обычно проявляется в уменьшении величины коэффициента распыления. Снижение коэффициента распыления материалов при бомбардировке ионами кислорода связывают с образо-

ванием на поверхности оксидов, что приводит к изменению энергии связи поверхностных атомов мишени и уменьшению эмиссии атомов.

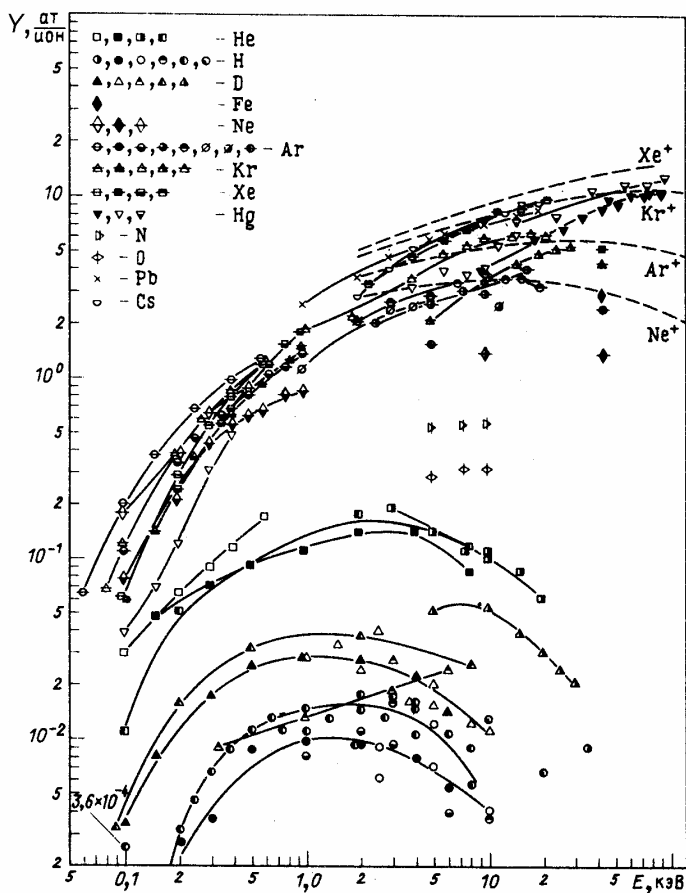


Рис. 13.63. Энергетические зависимости коэффициентов распыления коррозионно-стойких сталей (железа) для различных ионов

Изучение углового распределения распыленных частиц показало, что, как правило, наблюдается преимущественное распыление в направлении, перпендикулярном к поверхности мишени. При нормальном падении легких ионов угловое распределение распыленных частиц близко к закону косинуса, отклонение от которого на-



блюдается при наклонном падении ионов. Степень этого отклонения зависит от энергии ионов, наличия примесей на поверхности и топографии поверхности, образующейся в процессе распыления.

В термоядерных установках бомбардирующие частицы падают на поверхность стенки под различными углами, поэтому важно знать зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов. Экспериментальная зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов имеет экстремальный характер с максимумом (для легких ионов) при угле  $\theta \sim 80^\circ$  (рис. 13.64).

Степень изменения коэффициента распыления от угла падения ионов зависит от энергии, вида ионов и материала мишени. В частности, при увеличении энергии бомбардирующих ионов угол, при котором распыление максимально, возрастает, а при уменьшении массы иона – снижается.

Экспериментальные исследования показывают, что коэффициент распыления практически не зависит от температуры мишени вплоть до температур  $\sim 0,7T_{пл}$ . При более высоких температурах облучения ( $T > 0,7T_{пл}$ ) коэффициент распыления возрастает с температурой почти экспоненциально, причем эта зависимость усиливается с уменьшением энергии ионов. Увеличение коэффициента распыления при высоких температурах обычно связывают с возрастающим вкладом испарения облучаемого материала.

При распылении многокомпонентных систем может происходить изменение состава приповерхностного слоя по сравнению с объемом вследствие предпочтительного (*селективного*) распыления или сегрегации какой-либо компоненты. Изменение концентрации элементов в поверхностных слоях может вызвать изменение фазового состава или стимулировать химические реакции, особенно при высоких температурах. Следует отметить, что стали и

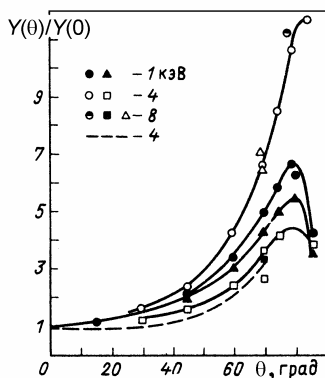


Рис. 13.64. Зависимость относительного коэффициента распыления Ni от угла падения ионов  $H^+$  ( $\bullet, \circ$ ),  $D^+$  ( $\blacktriangle$ ) и  $He^+$  ( $\square, \blacksquare$ ) для различных энергий

сплавы, предполагаемые для использования в качестве конструкционных материалов в ТЯР, не склонны к такому поведению (по крайней мере, при относительно низких температурах), и их коэффициенты распыления можно сравнить с коэффициентами соответствующих компонент. Однако при распылении карбидов и боридов, исключая карбид бора, различия масс основных компонентов достаточно велики, и наблюдается уменьшение содержания на поверхности компоненты с малой массой, а величина коэффициента распыления определяется компонентой с более тяжелой массой.

Коэффициенты распыления легкими ионами практически не зависят от структуры и предшествующей термообработки материала. Однако установлено, что структура и термообработка весьма заметно влияют на величину коэффициента распыления при бомбардировке металлических материалов быстрыми нейтронами с энергией 14 МэВ. Согласно теории каскадного распыления значения  $Y$  при облучении нейтронами с энергией 14 МэВ должны находиться в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  ат./нейтр., но при изучении нейтронного распыления образцов холоднокатаного ниобия была обнаружена *эмиссия чанков* (микроскопических кусочков материала) размерами 0,1–5,0 мкм (количество атомов в чанке составляет  $10^{10}$ – $10^{12}$ ), что приводило к увеличению коэффициента распыления до величины  $\sim 0,25$  ат./нейтр. Последующие исследования показали, что эмиссия чанков связана с исходной структурой материала и обусловлена наличием в образцах высоких внутренних напряжений. Предварительный отжиг образцов для снятия внутренних напряжений приводит к уменьшению эмиссии чанков в 25 раз, а их размеров – на порядок величины. Тщательный анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что в общем случае чанковая эмиссия является локальным механизмом эрозии и в пересчете на всю поверхность первой стенки ТЯР коэффициент распыления быстрыми нейтронами, по-видимому, не будет превосходить величины  $\sim 10^{-4}$  ат./нейтр.

Большинство экспериментальных исследований, в которых получены абсолютные значения коэффициентов распыления, выполнены при использовании моноэнергетических пучков ионов, хотя в реальных условиях работы термоядерного реактора ионы будут

иметь широкий спектр энергий, описываемый, как правило, максвелловским распределением. Поэтому интерес представляют данные по распылению материалов полиэнергетическими ионами, а также при одновременной бомбардировке мишени различными ионами. Немногочисленные результаты изучения распыления коррозионно-стойких аустенитных сталей типа SS304 и SS316 и сплава инконель, облученных пучком полиэнергетических ионов  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $He^+$  с энергиями, линейно изменяющимися в интервале от 0,3 до 4,7 кэВ, показали, что коэффициент распыления в этом случае может быть определен путем линейного суммирования значений  $Y$  для моноэнергетических ионов. Полученные экспериментальные данные по распылению различных материалов позволяют оценить скорости утонения облучаемого материала вследствие распыления в предположении максвелловского распределения бомбардирующих ионов по энергиям. В частности, скорость утонения коррозионно-стойких сталей в ожидаемых условиях работы ТЯР может составить 0,26 мм/год.

Таким образом, экспериментальные исследования и расчетные оценки распыления материалов показывают, что коэффициент распыления зависит от условий бомбардировки, вида материала и его предварительной обработки, причем наибольшее влияние на величину  $Y$  оказывают энергия, угол падения и тип бомбардирующих ионов.

**Химическое распыление.** Как было отмечено выше, химическое распыление наблюдается при бомбардировке материалов ионами, образующими с атомами мишени легколетучие соединения, например, при облучении графита ионами изотопов водорода. Это приводит к аномально высоким значениям коэффициентов распыления в определенном интервале температур (рис. 13.65).

Интенсивные исследования химического распыления углеграфитовых материалов проводятся в связи с рассмотрением возможности их применения в качестве защитных (экранных) материалов для первой стенки и ограничительных диафрагм термоядерных реакторов. Как видно на рис. 13.65, на температурной зависимости коэффициентов распыления различных видов графита, облученных ионами изотопов водорода в широком интервале энергий, обнару-

жено экстремальное изменение величины  $Y$  с максимумом, наблюдаемым в интервале температур 470–1070 К, зависящим от вида материала и условий бомбардировки. Дальнейшее повышение температуры до 1200–1400 К приводит к уменьшению значения коэффициента распыления.

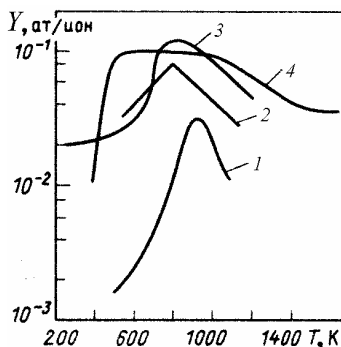


Рис. 13.65. Температурная зависимость коэффициентов химического распыления различных видов графита при разных условиях облучения:  
 1 –  $H_2^+$ ,  $E = 6$  кэВ; 2 –  $H^0$  и  $H^+$ ,  $E = 0,58$  и  $0,88$  кэВ соответственно;  
 3 –  $H_2^+$ ,  $E = 5$  кэВ; 4 –  $H^+$ ,  $E = 10$  кэВ

Наблюдаемые изменения величин коэффициентов распыления с ростом температуры обусловлены химическим распылением и связаны с образованием в процессе ионной бомбардировки легколетучих углеводородных соединений типа метана. Проведенные масс-спектрометрические исследования продуктов химического распыления обнаружили образование молекул  $CH_4$  и  $CH_3$  или  $CD_4$  и  $CD_3$  при бомбардировке образцов графитов ионами водорода и дейтерия соответственно.

При разработке механизма химического распыления полагают, что образование углеводородных молекул происходит в основном на поверхности мишени, так как проникновение внедряемых ионов водорода и образование молекул типа  $C_nH_n$  в глубине мишени затруднено в связи с тем, что все валентные связи атома углерода заняты связями с другими атомами углерода. Поступление атомов водорода на поверхность происходит либо путем их диффузии из глубины мишени, либо вследствие «движения» поверхности из-за распыления.

Число молекул углеводородов, десорбируемых с единицы поверхности в единицу времени, определяется произведением их концентрации на скорость десорбции. Концентрация молекул на

поверхности пропорциональна скорости их образования, которая может быть представлена в виде

$$v = f(n)F(T), \quad (13.73)$$

где  $f(n)$  – функция, определяющая концентрацию водорода или дейтерия на поверхности;  $F(T) = F_0 \exp(-E_f/RT)$  – скорость химической реакции образования метана ( $F_0$  – константа,  $E_f$  – энергия активации).

Изменение концентрации водорода на поверхности со временем определяется уравнением

$$dn/dt = \varphi - \varphi_0 \sigma n - K_0 n^m \exp(-E_t/RT), \quad (13.74)$$

где  $\varphi_0$  – плотность потока бомбардирующих ионов;  $\varphi$  – плотность потока ионов, достигающих поверхности из объема мишени;  $\sigma$  – поперечное сечение десорбции вследствие ионного облучения;  $E_t$  – энергия активации термодесорбции;  $K_0$  – константа;  $m = 1$  или  $m = 2$  для термодесорбции атомарного или молекулярного водорода соответственно.

Второй член в правой части уравнения (13.74) определяет количество газа, выбитого с поверхности ионным пучком, а третий – десорбируемого термически.

Для получения температурной зависимости количества водорода на поверхности полагают, что в стационарном состоянии справедливы условия:  $dn/dt = 0$  и  $\varphi = \varphi_0$ . Тогда из уравнения (13.74) следует:

при  $m = 1$

$$n = \frac{\varphi_0}{\varphi_0 \sigma + K}; \quad (13.75)$$

при  $m = 2$

$$n = \frac{-\varphi_0 \sigma \pm \sqrt{(\varphi_0 \sigma)^2 + 4\varphi_0 K}}{2K}, \quad (13.76)$$

где  $K = K_0 \exp(-E_t/RT)$ .

Полагая, что скорость образования углеводородов пропорциональна концентрации водорода на поверхности, с учетом выражений (13.73), (13.75) и (13.76) получаем:

при  $m = 1$

$$v = \frac{\Phi_0 F_0 \exp(-E_f / RT)}{\Phi_0 \sigma + K}; \quad (13.77)$$

при  $m = 2$

$$v = F_0 \exp(-E_f / RT) [-\Phi_0 \sigma \pm \sqrt{(\Phi_0 \sigma)^2 + 4\Phi_0 K}] / 2K. \quad (13.78)$$

Как следует из уравнений (13.77) и (13.78), скорость образования углеводородов зависит от температуры мишени и имеет максимум при температурах

$$T_m = \frac{E_t}{R} \left[ \ln \frac{K_0(E_t - E_f)}{\Phi_0 \sigma E_f} \right]^{-1}, \quad (13.79)$$

$$T_m = \frac{E_t}{R} \left[ \ln \frac{K_0(E_t - 2E_f)^2}{\Phi_0 \sigma^2 E_f (E_t - E_f)} \right]^{-1} \quad (13.80)$$

при  $m = 1$  и  $2$  соответственно.

Предложенная модель хорошо объясняет полученные экспериментальные результаты. В частности, из выражений (13.77)–(13.80) следует, что скорость образования метана и, следовательно, коэффициент химического распыления, имеют экстремальную зависимость от температуры мишени с максимумом в определенном интервале температур. Модель объясняет сдвиги температуры максимального химического распыления в зависимости от энергии ионов вследствие изменения поперечного сечения десорбции и вида бомбардирующих ионов из-за различия в энергии активации десорбции, являющейся одним из основных параметров определения температуры  $T_m$  максимальной скорости образования углеводородов.

Исследования влияния энергии ионов на химическое распыление показали, что, как и для физического распыления, коэффициент химического распыления имеет экстремальную зависимость от энергии ионов с максимумом при  $E \sim 1$  кэВ (рис. 13.66).

Величина коэффициента химического распыления и значение температуры максимальной эрозии зависят от плотности ионного потока: увеличение интенсивности облучения приводит к уменьшению максимального значения  $Y$  и возрастанию величины  $T_m$ .

Скорость образования углеводородов и коэффициент химического распыления практически не зависят от давления остаточных газов, наличия атмосферы водорода в процессе облучения и предварительной выдержки образцов в водороде.

Таким образом, коэффициент химического распыления материалов, склонных к образованию легколетучих соединений с бомбардирующими частицами, в определенном интервале температур может более чем на порядок величины превышать значения коэффициентов физического распыления. Данный эффект необходимо учитывать при выборе материалов ограничительных диафрагм, защитных экранов или покрытий для ТЯР и условий их эксплуатации.

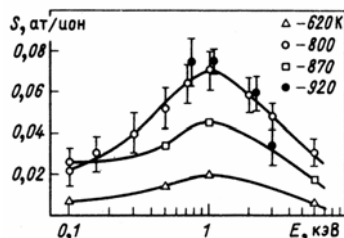


Рис. 13.66. Зависимость коэффициента химического распыления углерода от энергии ионов  $H^+$  при различных температурах

### 13.8.2. Радиационный блистеринг

Явление локальной деформации поверхности с образованием вздутий (*блистеров*) или отшелушивание поверхностного слоя кусочками неопределенной формы без заметной деформации (*флекинг*) при облучении материалов ионами нерастворимых газов впервые было обнаружено на диэлектриках и на металлах в начале 60-х годов прошлого столетия. Этот эффект получил название *радиационного блистеринга* (рис. 13.67). Разрушение поверхности, обусловленное блистерингом и (или) флекингом в результате внедрения в материал малорастворимых газов (гелия, дейтерия, трития), является одним из наиболее серьезных механизмов эрозии поверхности при ионном облучении.

Интенсивное исследование блистеринга проводилось в связи с проблемой выбора конструкционных материалов для термоядерного реактора. Выяснилось, что блистерообразование зависит от условий облучения и приводит к эрозии поверхности, которая происходит либо в результате отщепления куполов (крышек) блистеров,

либо отшелушиванием поверхностного слоя кусочками неопределенной формы, размеры которых превосходят размер блистеров.

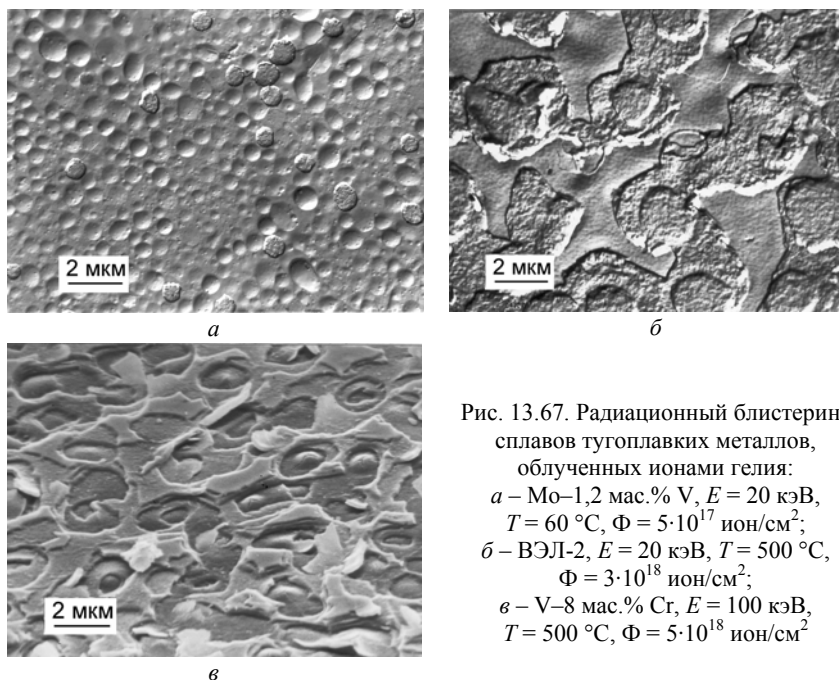


Рис. 13.67. Радиационный блистеринг сплавов тугоплавких металлов, облученных ионами гелия:

*а* – Mo–1,2 мас.% V,  $E = 20$  кэВ,

$T = 60$  °C,  $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>;

*б* – ВЭЛ-2,  $E = 20$  кэВ,  $T = 500$  °C,  
 $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>;

*в* – V–8 мас.% Cr,  $E = 100$  кэВ,

$T = 500$  °C,  $\Phi = 5 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>

Однако следует отметить, что один и тот же эффект шелушения поверхности большими кусочками может проходить по двум механизмам: либо путем совместного отщепления нескольких близко расположенных друг к другу крышек блистеров, либо отрывом сразу большого кусочка без предварительного заметного деформирования (вспучивания) поверхности. Последнее явление часто называют флекингом. Хотя конечная картина эрозии поверхности одинакова (особенно для относительно хрупких материалов), механизмы шелушения путем отрыва куполов блистеров и отщепления поверхностного слоя без вспучивания различны. Образование блистеров, в частности, является более инерционным процессом и по времени занимает порядка одной секунды, начиная с момента их появления на поверхности до приобретения ими окончательного



размера, причем при дальнейшем облучении форма блистеров остается практически неизменной до начала разрушения куполов. Флекинг протекает гораздо быстрее – отшелушивание одного слоя происходит менее чем за 0,02 с, а при последующем облучении каждый раз при накоплении определенной *критической дозы* отшелушивается новый слой.

Учитывая вышеизложенное, следует различать «чистый» флекинг, т.е. быстрый отрыв больших площадей поверхности без ее заметной деформации, и флекинг (шелушение), обусловленный совместным отщеплением крышек соприкасающихся блистеров. Установившаяся в литературе терминология подразумевает под радиационным блистерингом общее явление деформации и разрушения поверхности, включая как флекинг, так и собственно блистеринг (образование куполообразных вздутий). В дальнейшем будем придерживаться этого понятия радиационного блистеринга, но различать механизмы эрозии: шелушение путем образования и отщепления куполов отдельных блистеров будем называть *эрозией по механизму блистеринга*; шелушение большими кусочками, включая и эрозию, происходящую путем совместного отщепления нескольких блистеров – *эрозией по механизму флекинга*.

*Основными параметрами радиационного блистеринга являются:*

- критическая доза (флюенс) образования блистеров ( $D_{кр}$ , ион/см<sup>2</sup>);
- средний диаметр ( $\bar{d}$ , мкм), и распределение блистеров по размерам;
- плотность блистеров ( $\rho_{бл}$ , см<sup>-2</sup>) – число блистеров на единицу площади;
- степень блистеринга (флекинга), т.е. отношение площади, занятой блистерами, или отшелушенной площади к общей площади облученной поверхности ( $\Delta F/F$ , %);
- критическая доза шелушения, т.е. флюенс, при котором появляются первые отщепленные блистеры или флекинг ( $D_{кр}^{III}$ , ион/см<sup>2</sup>);
- коэффициент эрозии вследствие шелушения поверхности ( $S$ , ат/ион);
- толщина крышек блистеров ( $t$  мкм);

- критическая доза обрыва блистеринга – флюенс, при котором прекращается образование блистеров ( $D'_{кр}$ , ион/см<sup>2</sup>).

Блистеринг наблюдается практически на всех материалах, применяемых в технике (металлы и сплавы, углеграфитовые материалы, диэлектрики и т.д.) при облучении их газовыми ионами ( $He^+$ ,  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  и др.) или потоками плазмы после достижения критического флюенса  $D_{кр}$  при температурах облучения ниже  $\sim 0,5T_{пл}$  и при условии, что глубина проникновения внедряемых ионов ( $R_p$ ) больше толщины слоя, распыляемого при данном флюенсе, т.е. если  $R_p > YD_{кр}/N$ .

Учитывая, что с ростом энергии падающих ионов коэффициент распыления  $Y$  уменьшается (см. рис. 13.63), а глубина проникновения ионов увеличивается, последнее условие относительно легко выполняется для ионов с энергией выше нескольких килоэлектрон-вольт. Кроме этого,  $D_{кр}$  зависит от диффузионной подвижности и растворимости внедренного газа, природы материала, температуры мишени и ряда других факторов. Например, если внедренные ионы имеют широкий профиль распределения или при бомбардировке под изменяющимися углами, радиационный блистеринг уменьшается или полностью подавляется.

В реальных условиях при работе реактора синтеза может существовать довольно узкая компонента в энергетическом спектре ионов, бомбардирующих поверхность элементов конструкции первой стенки, так что будет иметь место блистеринг или флекинг. Коэффициенты эрозии при флекинге обычно больше коэффициентов эрозии при блистеринге и распылении и могут достигать нескольких атомов на один падающий ион. Особенность эрозии вследствие радиационного блистеринга заключается в том, что разрушение поверхности материала идет не выбиванием отдельных атомов, как при распылении, а микрокусочками, содержащими до  $10^{15}$  (а при флекинге и более) атомов. Такой характер эрозии весьма нежелателен для устройств, поверхности узлов которых взаимодействует с ионным излучением. При скоростях эрозии, обусловленных радиационным блистерингом, может произойти быстрое утонение облучаемых элементов конструкции, вследствие чего они могут поте-

рять свою конструктивную прочность и выйти из строя. Другая особенность эффекта заключается в том, что шелушение идет при значительном энерговыделении в поверхностном слое. При этом нарушение сплошности между отщепляемыми кусочками и основной материала первой стенки реактора будет приводить к локальному перегреву этих участков и усилению испарения материалов.

**Образование газовых пузырьков – зародышей блистеров.** Основной причиной блистерообразования и шелушения поверхности при внедрении ионов является накопление большой концентрации малорастворимых газов в тонком поверхностном слое материалов, к числу которых относятся все инертные газы, включая гелий, а в некоторых материалах и водород. Степень образования блистеров и шелушения поверхностного слоя определяется захватом и растворимостью газов, которые зависят от энергии и флюенса ионов, вида и температуры мишени и ряда других факторов. По мере роста дозы ионного облучения происходит накопление газа, образование радиационных дефектов и изменение структуры облучаемого слоя материала, а затем появление газовых пузырьков – зародышей блистеров и разрушение поверхности.

На начальном этапе облучения (флюенсы менее  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>) внедренные атомы газа (гелия) мигрируют по кристаллической решетке материала по механизму межузельной диффузии и захватываются ловушками, в качестве которых могут быть различные точечные и линейные дефекты, примесные атомы, границы зерен и другие несовершенства структуры. Из-за малой концентрации внедренного газа наиболее вероятно образование элементарных комплексов типа HeV (гелий – вакансия) и He-II (гелий – примесь). С увеличением дозы облучения (концентрации введенного гелия) образуются более сложные комплексы типа He<sub>n</sub>V (*n* – число атомов гелия, связанных с одной вакансией).

Как видно из обобщенных данных, приведенных в табл.13.3, полученных разными авторами, подвижность атомов He в таких металлах, как Ta, V, Fe, Mo и W, весьма высока – энергия активации равна нескольким десятым долям электронвольт. В этих же металлах энергия связи комплекса HeV высока и составляет порядка 3–4 эВ.

Таблица 13.3

**Энергия связи комплексов  $\text{HeV}$  ( $E_{\text{HeV}}^b$ ) и энергия активации миграции  
He по межузлиям ( $E_{\text{He}}^m$ ) в некоторых металлах**

Энергия, эВ	Ta	Ni	V	Fe	Mo	W	Cu	Ag	Pd
${}^mE_{\text{He}}$	0,01	0,19– 0,67	0,13	0,1– 0,3	0,3	0,28– 0,4	0,08– 0,63	0,23– 0,86	0,94– 1,74
${}^bE_{\text{HeV}}$	3,30	1,23– 2,34	2,96	3,75	3,0– 3,8	4,4– 4,42	2,13– 3,37	1,32– 4,19	2,1– 3,16

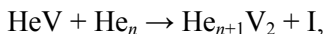
Единичная вакансия может присоединять лишь ограниченное количество атомов He и удерживать его с достаточно высокой энергией связи ( $E^b \geq 2$  эВ). Связь каждого нового атома He с комплексом меньше, чем предыдущего (табл. 13.4).

Таблица 13.4

**Энергия связи ( $E^b$ ) и энергия активации распада ( $E^d$ ) (эВ) при нагреве  
в W, Mo и Ni различных комплексов  $\text{He}_n\text{V}$**

Реакция диссоциации	W			Mo		Ni
	$E_{\text{расч}}^b$	$E_{\text{расч}}^d$	$E_{\text{эксп}}^d$	$E_{\text{расч}}^b$	$E_{\text{расч}}^d$	$E_{\text{эксп}}^d$
$\text{HeV} \rightarrow \text{He} + \text{V}$	4,39	5,07	4,05	4,2	3,05	2,10
$\text{He}_2\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{HeV}$	2,89	3,43	3,14	2,82	2,5	1,70
$\text{He}_3\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_2\text{V}$	2,52	3,02	2,88	2,50	2,3	-
$\text{He}_4\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_3\text{V}$	2,50	2,94	2,41	2,37		-
$\text{He}_5\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_4\text{V}$	2,31	-	-	2,37	2,05	-
$\text{He}_6\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_5\text{V}$	2,52	-	-	2,37		
$\text{He}_7\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_6\text{V}$	1,03	-	-	-	-	-

При количестве атомов He в комплексе, большем некоторого критического числа  $n$ , образуются новые комплексы, которые связывают He сильнее, чем одна вакансия. Такие комплексы можно представить как  $\text{He}_n\text{V}_m$ , и они содержат несколько вакансий. Присоединение гелия к комплексу может проходить по реакции типа



где I – атом облучаемого металла, вытесненный в межузельное положение. Например, в Mo эта реакция протекает при  $5 \leq n \leq 8$ , в Ni – при  $n \geq 6$ , в W – при  $n \geq 4$ .

Энергия связи атома He в комплексе возрастает при увеличении количества вакансий. С ростом дозы облучения возрастает вероятность образования сложных комплексов типа  $\text{He}_n\text{V}_m$ . Наблюдали комплексы, содержащие до 100 и более атомов He. Такие комплексы представляют собой кластеры или центры зарождения газовых пузырьков в металлах, нанопузырьки. Момент образования зародышей кластеров и их концентрация существенно зависят от энергии миграции гелия ( $E_{\text{He}}^m$ ). При малых величинах  $E_{\text{He}}^m$  образуются преимущественно смешанные кластеры с  $n \approx m$ ; при больших  $E_{\text{He}}^m$  доминируют кластеры, обогащенные гелием, т.е.  $n > m$ .

В отличие от гелия водород взаимодействует слабее с местами захвата (ловушками). Например, энергия связи атома H с вакансией в ГЦК металлах низка и составляет всего лишь сотые доли электронвольт ( $E_{\text{HV}}^b \sim 0,03$  эВ) а в ОЦК металлах  $E_{\text{HV}}^b \sim 0,3$  эВ. Данные значения  $E^b$  – меньше или равны энергии активации миграции атомов водорода по междоузлиям. Вследствие этого маловероятны процессы захвата атомов H вакансиями в кристаллической решетке и образование ими сколько-нибудь крупных комплексов и зародышей пузырьков в металлах, для которых  $E_{\text{H}}^m$  низка. Поэтому внедряемый водород может эффективно захватываться и накапливаться лишь в крупных несовершенствах материала (порах, пустотах), на фазовых границах или других структурных дефектах, а также взаимодействовать химически с образованием гидридов металла.

С увеличением дозы облучения количество захваченного в материалах газа возрастает, причем при умеренных температурах облучения (вблизи комнатной или ниже) и флюенсах до  $\sim 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> захватывается весь внедряемый гелий, а при некоторой определенной дозе захват гелия выходит на насыщение (рис. 13.68).

Флюенс, при котором наблюдается отклонение от 100 %-ного захвата гелия, зависит от энергии внедряемых ионов и соответству-

ет примерно критической дозе образования блистеров. Максимальная концентрация гелия в пике распределения при насыщении изменяется от  $\sim 0,3$  ат.Не/ат.Ме в ГЦК металлах до  $\sim 0,6$  ат.Не/ат.Ме в ОЦК металлах.

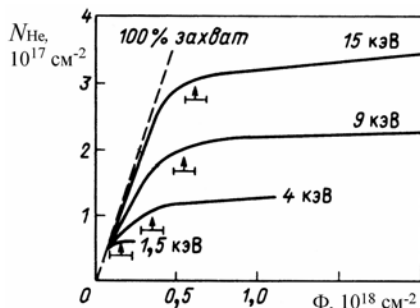


Рис. 13.68. Зависимость количества захваченных атомов гелия в Nb от флюенса облучения при комнатной температуре

Когда концентрация Не в кристалле превысит несколько атомных процентов, в структуре металлов появляются разрешаемые в просвечивающем электронном микроскопе гелиевые пузырьки размером 0,5–1,0 нм. При относительно невысоких температурах облучения ( $T \leq 0,3T_{пл}$ ) подобные пузырьки образуются при флюенсах около  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Распределение первых пузырьков, как правило,

хаотическое, и при низких температурах их размеры не превышают 1–5 нм. Высокотемпературное облучение или послерадиационный отжиг вызывают появление пузырьков с размерами до нескольких сотен нанометров в диаметре.

С увеличением дозы облучения при  $T \leq 0,3T_{пл}$  объемная плотность пузырьков непрерывно возрастает и при флюенсах порядка  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> выходит на насыщение, притом размеры пузырьков практически не изменяются. Интересным является явление образования пузырьками объемной решетки (сверхрешетки), подобной кристаллической решетке облучаемого металла, только в узлах этой сверхрешетки расположены газовые нанопузырьки, которые имеют примерно одинаковые размеры ( $\bar{d} \approx 2$  нм) во всей области ее существования. По микродифракционным картинам можно определить параметры *сверхрешеток* пузырьков.

Развитие газовой пористости при увеличении дозы характеризуется увеличением давления газа в пузырьках и возникновением в облученном слое внутренних сжимающих напряжений вследствие набухания поверхностного слоя. В результате эволюции газовых пузырьков и изменения механических свойств облучаемого мате-

риала в зоне максимальной концентрации пузырьков зарождаются микротрещины (полости), вызывающие расслаивание и, возможно, вспучивание (блистеринг) отслоившегося материала. В зависимости от условий облучения и вида материала характер разрушения поверхностного слоя отличается и либо наблюдаются блистеры, либо происходит отшелушивание материала без видимого деформирования поверхностного слоя материала, т.е. флекинг.

**Механизмы радиационного блистеринга.** Анализ известных механизмов блистеринга и флекинга показывает, что образование микротрещины-полости возможно за счет объединения (коалесценции) пузырьков и развития межпузырьковой трещины. Последующее разрушение поверхностного слоя осуществляется под действием давления газа внутри полости при наличии внутренних сжимающих напряжений, возникающих в имплантированном слое, и стабилизирующих движение трещины. Эволюция этого подхода прошла путем разработки и объединения ряда моделей, представляющих самостоятельный интерес. В этой связи целесообразно кратко рассмотреть некоторые модели.

*Модель газового давления.* Эта модель была разработана в предположении, что микротрещина-полость образуется в результате коалесценции газовых пузырьков. По этой модели схема развития процесса образования блистеров следующая. Увеличение дозы ионной бомбардировки вызывает некоторое возрастание размеров образующихся пузырьков и значительное повышение их плотности. При достижении определенной критической дозы вследствие уменьшения расстояния между пузырьками происходит их объединение (коалесценция) в области максимальной концентрации пузырьков. Соприкосновение газовых пузырьков, например, для ОЦК металлов, будет происходить при их относительном объеме равном ~68 %. Коалесценция пузырьков приводит к увеличению размера (радиуса)  $r$  образующейся газовой полости и, следовательно, снижению равновесного давления  $p$ , определяемого как  $p = 2\sigma/r$  (см. п. 13.3.1).

Образующееся при слиянии пузырьков избыточное давление суммируется и при достижении предела текучести материала приводит к пластической деформации приповерхностного слоя и обра-

зованию блистеров. Для круглого блистера из условия пластической деформации материала получаем уравнение баланса сил:

$$\pi r^2 p = 2\pi r R_p \sigma_T,$$

из которого определяется радиус образующего блистера:

$$r = 2R_p \sigma_T / p. \quad (13.81)$$

При условии, что весь внедренный газ участвует в коалесценции, давление газа в блистере можно оценить как

$$p = \Phi / 2,7 \cdot 10^{19} \Delta R, \quad (13.82)$$

где  $\Delta R$  – разброс распределения внедренного газа (страгглинг).

Следовательно, с учетом выражений (13.81) и (13.82) по модели коалесценции размер образующегося блистера определяется по формуле

$$r = \frac{5,4 \cdot 10^{19} R_p \sigma_T}{C}, \quad (13.83)$$

где  $C = D_{кр} / \Delta R$  – критическая концентрация гелия, необходимая для образования блистеров.

Таким образом, согласно модели коалесценции газовых пузырьков толщина крышек блистеров соответствует наиболее вероятной глубине проникновения внедряемых ионов ( $t = R_p$ ), а диаметр образующихся блистеров  $d \sim R_p$ . Первый вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами для энергий ионов He выше 40–60 кэВ. Однако исследования соотношения между толщиной крышек и средней глубиной проникновения ионов для низких энергии (меньше 40 кэВ) показали, что измеренная величина  $t$  значительно (в 1,5–2 раза) выше  $R_p$ . Для объяснения данного факта, а также малой величины газовой реэмиссии при образовании блистеров и отсутствия прямо пропорциональной зависимости между диаметром и толщиной купола блистеров, предсказываемой теорией коалесценции, была разработана модель, согласно которой движущей силой образования блистеров являются боковые напряжения.

*Модель боковых напряжений.* Появление высоких внутренних напряжений в тонком поверхностном слое при ионном облучении установлено экспериментально и вычислено теоретически. Согласно имеющимся данным интегральные боковые напряжения по ве-



личине могут быть значительными и в максимуме достигать значений предела текучести материала. Из рассмотрения модели деформации поверхности, основанной на использовании известного факта потери устойчивости пластины, подверженной действию нормального давления и поперечных сил в плоскости пластины, следует, что величина отклонения круглой пластины

$$W = W_0 / (1 - \alpha), \quad (13.84)$$

где  $W_0$  – отклонение пластины при нулевом боковом напряжении, а параметр  $\alpha$  равен

$$\alpha = \sigma_\Sigma d^2 (1 - \nu^2) / K t^3 E, \quad (13.85)$$

где  $\sigma_\Sigma$  – интегральное боковое напряжение;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $E$  – модуль нормальной упругости;  $d$  и  $t$  – диаметр и толщина пластины соответственно;  $K$  – коэффициент, зависящий от краевых условий.

Как видно из выражений (13.84) и (13.85), даже при небольшом значении  $W_0$ , обеспечиваемом давлением газа, при  $\alpha = 1$  пластина неустойчива, т.е. существует критическое значение интегрального напряжения  $(\sigma_\Sigma)_{кр}$ , при котором происходит деформация поверхности. На основе экспериментально определенного изменения профиля возникающих боковых напряжений и топографии поверхности показано, что  $(\sigma_\Sigma)_{кр}$  соответствует максимальным интегральным напряжениям в облученном ионами материале, т.е. толщина крышек блистеров по данной модели равна максимальной глубине проникновения ионов. В соответствии с выражением (13.85) и условием образования блистеров ( $\alpha = 1$ ) диаметр и толщина крышек блистеров связаны соотношением  $d = \text{const} \cdot t^{3/2}$ .

Из решения задачи о потере устойчивости пластины под действием изгибающих моментов получено следующее соотношение между диаметром  $d$  и толщиной пластины  $t$ :

$$d = [58E / 12\Sigma(1 - \nu^2)]^{1/2} t^{3/2} = \text{const} \cdot t^{3/2}, \quad (13.86)$$

где  $\Sigma = \int_0^t \sigma(z) dz$  – интегральное по толщине распухшего слоя  $t$  сжимающее напряжение, параллельное поверхности пластины.

Таким образом, согласно модели боковых напряжений между диаметром образующегося блистера и толщиной его крышки должно выполняться соотношение  $d \sim t^{3/2}$ . Однако тщательные экспериментальные исследования соотношения между диаметром (наиболее вероятным или средним) и толщиной крышек блистеров позволили установить, что в противоположность предсказываемой моделью боковых напряжений соотношению (13.86), оно зависит от вида материала, температуры облучения и других факторов и часто не согласуется с предсказаниями теории боковых напряжений. В общем случае с учетом градиентов напряжений, влияния матрицы, связи отслоившегося облученного слоя с подложкой и т.д. это соотношение будет иметь вид  $d \sim t^m$ , а показатель степени  $m$  изменяется в интервале от 0,75 до 1,5. Значение  $m$  зависит от прочности сцепления отрываемой пластины с матрицей:  $m = 0,75$  при очень прочной связи и  $m = 1,5$  – при слабой.

Модель боковых напряжений не может объяснить отсутствие блистеров при бомбардировке металлов собственными ионами, хотя при этом также возникают существенные внутренние сжимающие напряжения; усиление степени блистерообразования и эрозии при нагреве облученной мишени; экспериментальные результаты по исследованию блистеринга в зависимости от характера распределения гелия в имплантированном материале.

Кроме того, количественные оценки роли давления газа и возникающих боковых напряжений в образовании блистеров показывают, что решающее значение на радиационный блистеринг оказывает давление газа, хотя определенную роль могут играть и возникающие вследствие распухания напряжения.

Для объяснения несоответствия предсказаний модели газового давления и коалесценции с экспериментальными результатами в качестве наиболее вероятного механизма радиационного блистеринга в последнее время рассматривается модель газового давления с учетом механизма разрушения при образовании микротрещины между пузырьками повышенного давления в области их максимальной концентрации – модель межпузырькового разрушения.

*Модель межпузырькового разрушения.* Основой данной модели блистерообразования, как и в случае механизма коалесценции, яв-

ляется наличие в облученном материале газовых пузырьков с повышенным давлением. Схема развития межпузырьковой трещины в сверхрешетке газовых пузырьков представлена на рис.13.69.

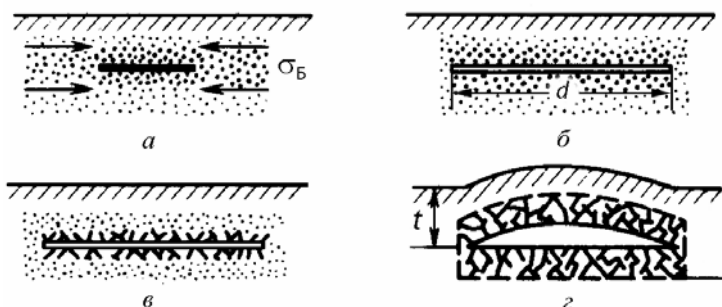


Рис. 13.69. Схема модели межпузырькового разрушения:

*а* – образования трещины между пузырьками с избыточным давлением; *б* – расширение трещины до размера блистера; *в* – локальное снятие боковых напряжений; *г* – распространение микротрещин по обе стороны дискообразной полости, образование блистера

Согласно этому механизму с увеличением концентрации и размеров пузырьков, т.е. с уменьшением расстояний между ними, повышенное давление газа в пузырьках будет приводить к росту локальных напряжений, достаточных для образования межпузырьковых трещин. Следует отметить, что в общем случае газовое распухание вызывает микронапряжения ( $\sigma_n$ ) между пузырьками и боковые сжимающие напряжения ( $\sigma_b$ ). Напряжения  $\sigma_b$  всегда действуют в плоскости, параллельной поверхности, в то время как микронапряжения могут иметь направление, перпендикулярное к облучаемой поверхности.

Существует критический радиус  $r$  пузырьков и соответствующее ему давление  $p$  для начала развития процесса межпузырькового разрушения. Это давление определяется выражением

$$p - 2\sigma/r \geq \sigma_b [(\pi r^2 C^{2/3})^{-1} - 1], \quad (13.87)$$

где  $\sigma_b = 0,1G$  – теоретический предел прочности материала,  $C$  и  $r$  – концентрация и радиус пузырьков соответственно.

Необходимо отметить, что использование в качестве критерия разрушения теоретического предела прочности твердого тела при-

водит к завышенным значениям давления, необходимого для прохождения межпузырьковой трещины.

Первоначально трещина развивается в плоскости, параллельной облучаемой поверхности, в зоне максимальных микронапряжений, т.е. на глубине, соответствующей максимальному давлению газа в пузырьках (рис.13.69, *а*). Развитие трещины параллельно поверхности обуславливается двумя факторами: во-первых, возникающие вследствие газового распухания сжимающие боковые напряжения  $\sigma_b$  препятствуют любому распространению трещины в направлениях, отличных от действия этих напряжений и, следовательно, по направлению к поверхности; во-вторых, направление распространения трещины соответствует направлению контура газовой концентрации. Последующая ионная бомбардировка приводит к увеличению размеров и уширению трещины (рис. 13.69, *б*) и возрастанию в ней давления газа. Размер образующейся трещины  $d$  зависит от механических свойств материалов, давления, глубины залегания трещины и вычисляется как

$$d = 1,55[G(1 - \nu)p]^{1/2} t^m, \quad (13.86)$$

где показатель степени  $m$  определяется для каждого материала и изменяется в интервале от 0,75 до 1,5.

Когда избыточное давление газа в трещине достигнет предела текучести облученного материала, происходит деформация поверхности и образование блистеров.

Модель межпузырькового разрушения удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами по блистерингу при ионной бомбардировке в широком интервале энергий и температур. По оценкам, для того чтобы давление газа могло привести к пластической деформации крышки блистера, необходимо выделение в полость 10–30 % газа, внедренного при критической дозе на площадь блистеринга, для чего требуется выход газа минимум из 12 слоев пузырьков.

Одним из основных положений модели является то, что после релаксации боковых напряжений при прохождении первоначальной трещины, параллельной поверхности, устраняется полностью или частично основное ограничение на развитие межпузырьковых трещин перпендикулярно к поверхности (рис. 13.69, *в*). Это может

привести к образованию системы перпендикулярных каналов по обе стороны от первичной микротрещины, что обеспечит выход в нее достаточного количества газа для трансформации трещины в блистерную полость (рис. 13.69, *з*).

Вычисления значений интегральных боковых напряжений в облученном слое и количества газа, выделяющегося в трещину, в зависимости от энергии ионов и температуры облучения показывают, что первичная трещина развивается на глубине, на которой напряжения вокруг образующихся газовых пузырьков максимальны и превосходят предел текучести материала, а образование самих блистеров, в принципе, возможно как за счет напряжений, так и давления газа в пузырьках. Вследствие смещения профиля концентрации вакансий ближе к поверхности по сравнению с профилем внедренного гелия уровень локальных внутренних напряжений достигает максимума на большей глубине, чем средний проективный пробег ионов  $R_p$ . Этот эффект выражен в большей степени при относительно низких энергиях ионов ( $E < 10$  кэВ), чем при высоких, когда  $t \approx R_p$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. При прочих равных условиях облучения при больших энергиях ионов, а также повышенных температурах вследствие увеличения количества газа, попадающего в трещину, преобладает механизм газового давления. При низких энергиях ионов и температурах мишени наиболее вероятным является деформация поверхности из-за действия внутренних боковых напряжений. Следует отметить, что ранее такой же вывод был сделан на основе рассмотрения уравнения равновесия круглой пластины, подверженной действию внешних сил.

Таким образом, анализ предложенных механизмов радиационного блистеринга, совместно с имеющимися экспериментальными результатами показывает, что блистеринг является результатом совместного действия микронапряжений, обусловленных избыточным давлением газа в пузырьках, и боковых сжимающих макронапряжений из-за распухания облученного слоя, причем определяющую роль играет давление газа. Зародышами блистеров являются наноразмерные (диаметром 1–4 нм) газовые пузырьки с повышенным давлением, объединяющиеся в газовые полости. Механизм

объединения пузырьков (коалесценция или образование межпузырьковой трещины) зависит от температуры облучения и механических свойств материала.

### **Основные закономерности радиационного блистеринга.**

Наиболее полно изучены энергетическая, дозовая и температурная зависимости блистеринга при облучении ионами  $\text{He}^+$  и изотопов водорода ( $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ). Анализ полученных результатов показал, что основной вклад в радиационную эрозию вносит гелиевый блистеринг (или флекинг), для которого при больших флюенсах наблюдается интенсивное шелушение поверхности. При облучении ионами изотопов водорода блистеры также образуются, но при температурах облучения, превышающих комнатную ( $T > T_k$ ) они практически не разрушаются и, следовательно, эрозия отсутствует.

Вследствие растворимости и высокой диффузионной подвижности водорода в металлах и сплавах критические дозы блистерообразования, зависящие от природы материала и энергии ионов, как правило, выше, чем при гелиевом блистеринге. В интервале энергий 10–500 кэВ для металлов с высокой растворимостью водорода  $D_{кр} = (1-3) \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>, а с низкой –  $D_{кр} = (6-40) \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В целом, явление водородного блистеринга менее опасно по сравнению с гелиевым и по сравнению с другими механизмами эрозии, в частности, распылением. Поэтому ниже будут рассмотрены результаты в основном по гелиевому блистерингу.

*Зависимость блистеринга от энергии ионов.* Энергия внедряемых ионов определяет глубину их проникновения, количество радиационных дефектов, создаваемых в структуре материала, и влияет на параметры блистерообразования, характер и степень разрушения поверхности.

Существует пороговая энергия, ниже которой блистеры не образуются и эрозия идет в основном за счет распыления поверхности. Блистеры начинают образовываться при энергиях ионов  $\text{He}^+ \sim 1$  кэВ и выше. Увеличение энергии сопровождается возрастанием величины пробега ионов в материалах и, как следствие, происходит увеличение критической дозы блистерообразования, толщины крышек и размеров блистеров, уменьшение их плотности. Основные закономерности изменения параметров блистеринга в зависи-

мости от энергии ионов практически одинаковы для всех исследованных в настоящее время материалов.

При фиксированной дозе, незначительно превышающей критическую, с ростом энергии ионов выше 100 кэВ наблюдается уменьшение эрозии стали, обусловленное увеличением глубины проникновения ионов, вследствие чего возрастает  $D_{кр}$  и, следовательно, при относительно низких флюенсах не успевает произойти шелушение. Однако, при высоких дозах облучения, когда должно быть заведомо большое шелушение поверхности, эрозия с увеличением энергии ионов возрастает за счет увеличения толщины и диаметра крышек блистеров, увеличения количества отшелушенных слоев и их суммарной площади. Например, при возрастании энергии ионов гелия от 20 до 95 кэВ эрозия образцов из стали увеличивается в 30 раз, а ванадия – в 15 раз. При одинаковом флюенсе  $2 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдали увеличение числа поколений шелушения поверхности от 1 при  $E = 20$  кэВ до 2 и 3 при 40 и 80 кэВ, соответственно, на образцах из никеля и коррозионно-стойкой стали. На образцах из сплава инконель, облученных ионами  $He^+$  с энергией  $E = 50$  кэВ при комнатной температуре, наблюдалось многослойное шелушение с отщеплением до 39 слоев (рис. 13.70, а.) Схема процесса многократного шелушения приведена на рис. 13.70, б.

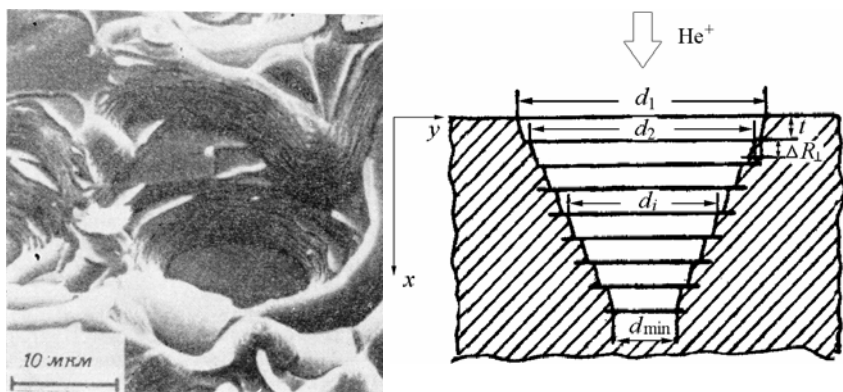


Рис. 13.70. Многослойное шелушение сплава инконель, облученного ионами  $He^+$  ( $E = 50$  кэВ,  $T = T_k$ ) (а) и схема эрозии облучаемого материала (б)

В соответствии с теоретическими оценками разность диаметров двух последующих поколений блистеров приблизительно равна удвоенному боковому разбросу пробега ионов  $\sqrt{\Delta R_p^2}$ , т.е.

$d_n - d_{n-1} = 2 \sqrt{\Delta R_p^2}$ . Из данного соотношения следует, что для каждой энергии ионов существует определенное, конечное число  $n_{\max}$  поколений блистеров, определяемое как

$$n_{\max} = (d_1 - d_{\min}) / 2\sqrt{\Delta R_p^2}. \quad (13.86)$$

где  $d_1$  – диаметр блистера первого поколения;  $d_{\min}$  – минимально возможный (для данной энергии) диаметр блистеров.

В зависимости от условий облучения эрозия осуществляется либо по механизму блистеринга, либо флекинга. При этом в случае флекинга количество отшелушенных слоев в несколько раз превышает число поколений блистеров, характерное для данных условий облучения, поскольку  $d_1$  при флекинге значительно больше, чем при блистеринге, следовательно, в соответствии с выражением (13.86) больше и  $n_{\max}$ . Кроме того, экспериментально определено, что флекинг протекает значительно быстрее, чем процесс шелушения вследствие образования куполообразных блистеров, а значит, при флекинге коэффициент эрозии существенно больше, чем при блистеринге, и может достигать величины  $\sim 10$  ат./ион.

В целом, следует отметить, что характер разрушения материалов существенно изменяется при повышении энергии ионов в интервале до 40–100 кэВ и практически не изменяется с ростом энергии выше 100–300 кэВ, где в большей степени определяется температурой и флюенсом облучения.

При относительно низких энергиях ионов наблюдается прекращение блистерообразования и шелушения с ростом дозы, т.е. наступает дозовый обрыв радиационного блистеринга, причем установлено, что критическая доза обрыва  $D'_{\text{кр}}$  увеличивается с ростом энергии. Например, при облучении образцов из Nb ионами  $\text{He}^+$  с энергией 5 кэВ  $D'_{\text{кр}} = 6,25 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, а с энергией 15 кэВ –  $D'_{\text{кр}} = 18,75 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.



С ростом энергии изменяется соотношение между толщиной крышки блистера и величиной расчетного проективного пробега ионов в материале: при энергиях ионов  $\text{He}^+$ , равных 40 кэВ и выше, для большинства материалов наблюдается совпадение в пределах 10–20 % между толщиной крышек блистеров  $t$  и расчетной длиной проективного пробега ионов  $R_p$ , а для энергий ниже 40 кэВ экспериментально измеренная толщина  $t$ , как правило, выше рассчитанной глубины проникновения ионов, причем разница увеличивается с уменьшением энергии ионов. Уменьшение толщин крышек блистеров по сравнению с проективным пробегом ионов объясняется, например, перераспределением внедренного гелия вследствие диффузии в сторону пика радиационных повреждений, расположенного ближе к поверхности мишени, а также смещения профилей распределения внедренного газа и радиационных дефектов. Факт перераспределения гелия в процессе облучения установлен экспериментально как по измерениям толщин крышек блистеров, так и изучением его распределения по глубине образцов.

Особенностью энергетической зависимости блистеринга является также увеличение влияния природы (вида) материалов на характер разрушения поверхности и величину коэффициентов эрозии с ростом энергии.

Таким образом, выявлено, что энергия ионов оказывает заметное влияние на параметры радиационного блистеринга и коэффициенты эрозии материалов:

- изменяется соотношение между величинами толщин крышек блистеров и проективным пробегом ионов;

- с ростом энергии ионов увеличивается размер и количество поколений блистеров, изменяется характер разрушения поверхности;

- в большей степени проявляется природа (структура) облучаемых материалов;

- изменяется влияние состояния поверхности на процесс блистерообразования.

*Дозовая зависимость радиационного блистеринга.* Флюенс ионов является одним из основных факторов, определяющих величину и характер эрозии поверхности. Деформация поверхности и образование блистеров при ионной имплантации наступает после

достижения критической дозы блистерообразования  $D_{кр}$ , которая зависит от ряда параметров, таких, как энергия и угол падения бомбардирующих частиц, температура облучения, растворимость и диффузионная подвижность внедренного газа в материале мишени, структура и прочностные свойства материала, кристаллографическая ориентация поверхности и др. Критическая доза блистерообразования примерно соответствует флюенсу насыщения захвата внедряемых ионов (см. рис. 13.68), при том, начало образования блистеров сопровождается интенсивным газовыделением. Определение критической дозы блистерообразования показало, что ее величина возрастает при увеличении энергии ионов, выходит на насыщение при больших энергиях и практически не зависит от нее в интервале энергий 200–2000 кэВ. При этом  $D_{кр}$  уменьшается с ростом температуры мишени и в определенной степени зависит от предварительной обработки материалов и их состава. Существенное влияние на  $D_{кр}$  оказывает кристаллографическая ориентация мишени, поэтому при облучении монокристаллов она заметно изменяется для разных кристаллографических ориентаций плоскости вследствие изменения условий каналирования ионов (см. п. 12.6.8).

Разрушение блистеров происходит после достижения определенного флюенса – критической дозы  $D_{кр}^{III}$ , которая также является функцией температуры, энергии и факторов, связанных с природой материалов и подготовкой поверхности мишени. Вследствие разрушения блистеров с ростом флюенса облучения эрозия материалов вначале увеличивается, достигает максимума при определенной дозе, а затем уменьшается и прекращается совсем при достижении некоторого флюенса  $D_{кр}'$  – критической дозы обрыва блистеринга. При высоких флюенсах облучения ( $\Phi > D_{кр}'$ ) эрозия определяется в основном распылением поверхностного слоя. При этом после достижения  $D_{кр}'$  на облучаемой поверхности формируется равновесная структура (как правило, это губчатая (pine-hole) структура), характер которой не изменяется вплоть до максимально достигнутых доз.

Стадии эрозии перед формированием равновесной структуры существенно зависят от энергии ионов и температуры мишени. В частности, в интервале энергий до  $\sim 20$  кэВ при комнатной температуре облучения с увеличением дозы наблюдается разрушение блистеров, отшелушивание их крышек и распыление, приводящее к образованию на поверхности вначале пор, а затем с ростом флюенса ( $\Phi > 5 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) – гребней и канавок с глубиной около микрометра и направлением, зависящим от кристаллографической ориентации зерен. При исследовании радиационной эрозии на поверхности образцов из стали, молибдена и ниобиевого сплава (Nb – 1% Zr – 0,1% C) при флюенсах выше  $2 \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> и энергии ионов менее 20 кэВ обнаружено большое количество цилиндрических кратеров-пор размерами до 0,5 мкм. Это свидетельствует о том, что послеблистерное распыление материала идет путем физического распыления с заметным вкладом локальной эрозии, подобной чанковой эмиссии.

В ряде случаев при облучении материалов тяжелыми (Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup> и др.), а также легкими газовыми ионами образуются конусообразные неровности, плотность и высота которых возрастает с ростом дозы в определенном интервале. При энергиях ионов выше 40 кэВ и флюенсе  $3 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> образуются блистеры, которые разрушаются с повышением дозы. При дальнейшем увеличении флюенса возникают блистеры второго и третьего поколений ( $\Phi \sim 6 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>), затем распыляются участки между кратерами блистеров ( $\Phi \sim 3 \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>) и образуется пористая губкообразная структура с размерами пор 100–200 нм и плотностью  $\sim 10^9$  см<sup>-2</sup>.

В настоящее время обрыв блистеринга экспериментально установлен при энергиях ионов гелия до  $\sim 40$  кэВ. При энергиях ионов выше 40 кэВ прекращение шелушения поверхности послойным отщеплением не обнаружено вплоть до максимально достигнутого в экспериментах флюенса  $1,25 \cdot 10^{20}$  ион/см<sup>2</sup>, причем на образцах из Nb при комнатной температуре облучения и  $E = 100$  кэВ наблюдали шелушение 17 слоев, а на сплаве инконель, облученном ионами He<sup>+</sup> с энергией 50 кэВ при той же температуре, – 39 отшелушенных слоев (см. рис. 13.70. а), и дозовый обрыв блистеринга не был достигнут.

Экспериментальные результаты показывают, что критическая доза обрыва блистеринга уменьшается с ростом температуры облучения и повышается при увеличении энергии ионов. При этом, как правило, чем выше коэффициент распыления данного материала, тем меньше величина  $D'_{кр}$ .

Следует подчеркнуть, что дозовая зависимость блистерообразования и степени эрозии зависят от вида материала, их термообработки и способа подготовки поверхности. Например, механическая полировка способствует более медленному развитию процессов образования блистеров и их разрушения по сравнению с электрополированными образцами; сложнолегированные стали и сплавы, как правило, имеют более высокие коэффициенты эрозии по сравнению с менее легированными материалами и аналогичными чистыми металлами.

Рассмотрим подробнее явление обрыва блистеринга при больших дозах. Прекращение блистерообразования и шелушения поверхности с ростом флюенса обусловлено рядом факторов: уширением профилей распределения внедренного гелия и радиационных дефектов; нарушением компланарности залегания внедряемого газа и пузырьков в одной плоскости из-за образующихся в результате шелушения поверхности микронеровностей; изменением соотношения между количеством захваченного гелия и концентрацией радиационных дефектов. Вследствие высокой концентрации дефектов в приповерхностном слое облученного материала первый фактор вызывает увеличение диффузии и выхода внедренного гелия через поры и микротрещины, что приводит к снижению внутренних напряжений и так же, как и нарушение компланарности залегания газа, уменьшает вероятность образования и скорость роста микротрещин (зародышей блистеров).

Формирование на поверхности образцов, облученных до высоких флюенсов, характерного микрорельефа (пор, губчатой структуры или конусов) является предметом многочисленных исследований. Образующаяся на поверхности микроструктура – результат комплексного влияния различных факторов, включая зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов, присутствие на

поверхности примесей и включений второй фазы, изменение состава поверхности при высоких дозах облучения, возможность химического взаимодействия (реакций) между бомбардирующими частицами и атомами на поверхности, присутствие дефектов структуры и т.п.

Наблюдаемая после обрыва блистеринга пористая структура, как правило, образуется при пересечении газовых пузырьков с поверхностью мишени или их миграции вдоль нее. Относительно механизма зарождения и роста конусов большинство исследователей полагают, что центрами их зарождения являются расположенные на поверхности примеси, имеющие меньший коэффициент распыления, или структурные дефекты, приводящие к локальному изменению коэффициентов распыления.

Концентрация примесных атомов и дефектов определяют плотность конусов. При наличии на поверхности каких-либо неоднородностей с меньшим, чем у матрицы, коэффициентом распыления может происходить вытравливание материала вокруг этих включений и образование выступов на поверхности. При последующем облучении возможно постепенное выравнивание профиля трудно-распыляемых частиц до состояния, когда угол между нормалью к их поверхности и ионным пучком будет равен углу, при котором коэффициент распыления включения максимален. Рост конусов в этом случае обусловлен угловой зависимостью коэффициента распыления.

*Температурная зависимость блистеринга.* Температура является одним из важнейших факторов, определяющих развитие радиационного блистеринга. Температурная зависимость коэффициентов эрозии носит универсальный экстремальный характер. Зависимость коэффициентов эрозии от температуры облучения некоторых материалов приведены на рис.13.71.

Температура максимума эрозии возрастает с увеличением температуры плавления материалов, что особенно заметно при сравнении коэффициентов эрозии между двумя группами материалов – сплавов тугоплавких металлов и аустенитных сталей. Если у первых эрозия максимальна при  $T = 800\text{--}1000\text{ K}$ , то у вторых – при  $T = 470\text{--}670\text{ K}$ .

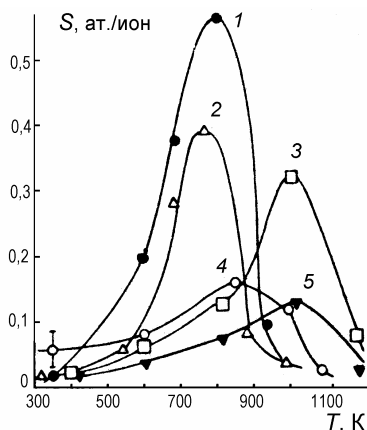


Рис. 13.71. Температурная зависимость коэффициентов эрозии различных сплавов, облученных ионами  $\text{He}^+$  с энергией 20 кэВ до флюенса  $\sim 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>:

- 1 – ванадий электронно-лучевой плавки (ВЭЛ-2),
- 2 – V-2,5Zr-0,4C-0,06Y (ВЦУ),
- 3 – Nb-4,1Mo-0,8Zr-0,02C (ВН-2АЭ),
- 4 – Mo-0,05Al-0,003B-0,008C (ЦМ-10ВД);
- 5 – Nb-1,0Zr-0,1C (ЭЛН-1) (мас. %)

Анализ полученных результатов температурной зависимости эрозии металлов и сплавов по шкале гомологических температур показывает, что в целом характер разрушения поверхности с ростом температуры изменяется в следующей последовательности: блистеринг –  $T = (0,1-0,25)T_{\text{пл}}$ ; шелушение –  $T = (0,1-0,4)T_{\text{пл}}$ ; высокотемпературный блистеринг –  $T = (0,4-0,8)T_{\text{пл}}$ ; пористая структура – при температурах выше  $(0,45-0,8)T_{\text{пл}}$ . Как видно, указанные интервалы температур достаточно широкие, так как зависят от условий облучения и природы материалов.

В частности, с ростом температуры плавления материала гомологическая температура перехода к пористой структуре имеет тенденцию к уменьшению, а с увеличением энергии бомбардирующих ионов гомологические температуры переходов от шелушения к высокотемпературному блистерингу и от блистеринга к порам возрастают. В общем случае с увеличением температуры наблюдается экстремальная зависимость изменения размеров блистеров с максимумом в определенном интервале температур: в области существования низкотемпературных блистеров их размеры возрастают с ростом температуры, а в области высокотемпературного блистеринга – уменьшаются. Характерной особенностью высокотемпературных блистеров являются их выпуклая форма, часто ограниченная, и высокая устойчивость против шелушения вплоть до больших флюенсов облучения. С изменением температуры изменяется соот-

ношение между диаметрами и толщинами крышек блистеров, причем толщина крышек блистеров или отшелушенного слоя уменьшается при увеличении температуры, как и критические дозы образования, шелушения и обрыва блистеринга.

Химический состав материалов также оказывает существенное влияние на характер температурной зависимости и величину коэффициентов эрозии. Зависимость температурных интервалов изменения характера разрушения поверхности от состава сплавов, по-видимому, обусловлена различной степенью изменения физико-механических свойств разных материалов с температурой: предела прочности и текучести, пластичности, релаксационной способности, деформационно-радиационного упрочнения, а также изменением кинетики взаимодействия гелия с радиационными дефектами.

Смена низкотемпературного блистеринга шелушением при увеличении температуры мишени объясняется снижением прочностных свойств материалов, изменением условий зарождения и роста газовых пузырьков и увеличением давления гелия в пузырьках (полостях). Шелушение наступает при температуре ( $T = (0,1-0,4)T_{пл}$ ), когда происходит значительное снижение пределов прочности и текучести материалов, возрастает давление газа, но подвижность гелия в решетке остается еще низкой. При последующем росте температуры облучения увеличивается подвижность атомов гелия, приводящая к его газовой выделению за счет атомарной диффузии и миграции газовых пузырьков, усиливается отжиг радиационных дефектов. Это вызывает сдвиг максимума распределения гелия в сторону пика радиационных повреждений, т.е. ближе к поверхности, и, следовательно, уменьшение толщины крышек блистеров и в соответствии с соотношением (13.84), а также вследствие снижения предела текучести материала, что приводит к более ранней потере устойчивости пластины при меньшем диаметре  $d$ , образующиеся высокотемпературные блистеры имеют меньшие размеры по сравнению с низкотемпературными, а давления газа недостаточно для отщепления их крышек. Дальнейшее повышение температуры в интервале  $(0,4-0,5)T_{пл}$  стимулирует приток термических вакансий, который достаточен для компенсации избыточного давления в пузырьках и обеспечения их ускоренного роста. Это приводит к обра-

зованию развитой структуры на поверхности в результате пересечения ее пузырьками при их росте. Причем если пузырек при росте пересекает поверхность, то образуется игольчатая структура, если мигрирует вдоль поверхности – губчатая (пористая) структура (рис. 13.72).

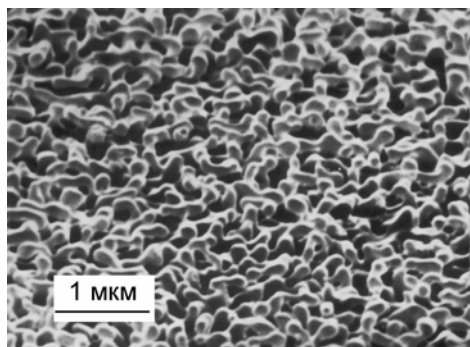


Рис. 13.72. Топография поверхности молибденового сплава ЦМ-6, облученного ионами  $\text{He}^+$  с энергией 20 кэВ до флюенса  $2 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре равной 1000 °С

Пористая структура, образующаяся при высоких температурах облучения, имеет много общего с высокодозовой пористой структурой, однако вследствие активации диффузионных процессов она более сглажена. Образование высокотемпературной пористой структуры означает прекращение блистеринга и шелушения материалов, т.е. наблюдается температурный обрыв радиационного блистеринга. Кроме того, высокотемпературная губчатая структура вследствие развитого рельефа имеет и меньший коэффициент распыления.

Анализ влияния температуры и дозы облучения ионами гелия на характер изменения и величину радиационной эрозии конструкционных материалов показывает, что наблюдается подобие зависимостей коэффициентов эрозии от флюенса и температуры. В частности, обе зависимости имеют экстремальный характер с максимумами в определенных интервалах параметров облучения; наблюдается дозовый и температурный обрывы шелушения; имеется общая тенденция взаимного усиления эрозии при повышении температуры и флюенса облучения.



### 13.8.3. Эрозия вследствие униполярных дуг

Определенное время *униполярные дуги* не рассматривали в качестве серьезного механизма эрозии в термоядерных установках с магнитным удержанием плазмы (токамаках). Однако, начиная с середины 70-х годов, вследствие развития высокоразрешающих методов диагностики поверхности, подвергаемой воздействию плазмы, стало очевидным, что образование дуг происходит в большинстве термоядерных установок, в том числе и токамаках. В результате образования униполярных дуг на поверхности остаются «следы», часто в виде извилистых или прямых линий, подобных царапинам. Исследование образующихся «следов» при высоком разрешении, например, в растровом электронном микроскопе, показало, что они состоят из большого количества маленьких кратеров, обычно  $\sim 10$  мкм в диаметре. Более того, неоднородности поверхности, возникающие в результате дугообразования, впоследствии сами могут служить местами инициирования новых дуг. Многократное образование дуг в таких областях приводит к увеличению размеров кратеров дуг до 1000–1500 мкм и повреждению материала на глубину до 100–150 мкм.

Образование униполярных дуг обусловлено тем, что из-за более высокой скорости электронов по сравнению с ионами плазмы поток электронов в начальный момент разряда много больше, чем ионов. Это приводит к тому, что образец (стенка) заряжается отрицательно относительно плазменного шнура. Возникающий при этом потенциал, который называется *плавающим*, равен

$$U = \frac{\lambda T_e}{2e} \ln \left( \frac{M_i}{2\pi m_e} \frac{T_e}{T_e + T_i} \right), \quad (13.87)$$

где  $T_e$ ,  $m_e$  и  $T_i$ ,  $M_i$  – температура и масса электронов и ионов плазмы соответственно.

Если создаваемый плавающий потенциал будет больше разности потенциалов, необходимой для зажигания дуги, на поверхности появляется катодное пятно, из которого происходит сильная локальная эмиссия ионов и электронов, т.е. возникает *униполярная дуга* – дуга между плазмой, являющейся анодом, и твердым телом (стенкой), являющимся катодом. Образование дуги приводит к

уменьшению плавающего потенциала на величину  $\Delta U \approx 10\text{--}20$  В. Схема образования униполярной дуги приведена на рис. 13.73.

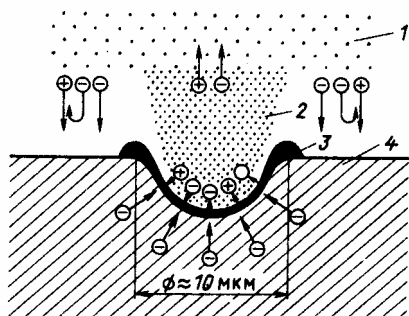


Рис. 13.73. Схема образования униполярной дуги:

- 1 — газовая (водородная) плазма,
- 2 — металлическая плазма,
- 3 — расплавленный металл,
- 4 — твердый металл (стенка)

Катодное пятно униполярной дуги представляет собой небольшую область плотной металлической плазмы с радиусом несколько микрометров. Ток дуги изменяется в интервале от 10 до 100 А, а плотность тока составляет  $10^6\text{--}10^8$  А/см<sup>2</sup>. Обычно полагают, что процессы в катодном пятне униполярной дуги подобны аналогичным явлениям в вакуумных дугах, которые хорошо изучены. Для вакуумных дуг известно, что катодное пятно образуется лишь в случае выполнения следующих условий: 1) ток  $J$ , переносимый дугой, больше некоторого минимального (критического) тока, приблизительно равного 1–10 А; 2) образующийся плавающий потенциал  $U$  должен быть больше величины падения потенциала  $\Delta U$ .

Первое условие накладывает ограничение на минимальную площадь, на которой возможно образование дуг. Согласно проведенных исследований минимальная площадь поверхности для образования дуг должна составлять  $(1\text{--}2) \cdot 10^{-5}$  мм<sup>2</sup>.

При определении потоков примесей из-за образования униполярных дуг возникают значительные трудности, обусловленные, в частности, необходимостью экстраполяции эрозии с малых локальных площадей на всю поверхность, взаимодействующую с плазмой. Поэтому приводимые в литературе значения эрозии от униполярных дуг дают, как правило, лишь порядок величины. Оценки коэффициентов эрозии вследствие образования униполярных дуг дают величину  $10^{17}\text{--}10^{19}$  ат./дугу. Для сравнения эрозия, обусловленная распылением, оценивается величиной  $\sim 10^{17}$  ат./разряд.

Следовательно, эрозия из-за образования одной дуги примерно равна распылению за время всего разряда.

Для короткого времени разряда ( $\Delta t$ ) и небольшой величины перенесенного заряда ( $q$ ), что характерно для униполярных дуг, скорость эрозии стремится к предельной величине  $S_{\pi}$ , определяемой как

$$S_{\pi} = 0,1M_2 / \bar{q}, \quad (13.88)$$

где  $M_2$  – масса атома мишени;  $\bar{q}$  – средний заряд ионов дуги.

Вероятность образования униполярных дуг зависит от ряда факторов и может быть уменьшена путем соответствующего выбора материала, причем следует отметить, что введение легирующих добавок не оказывает значительного влияния на склонность материала к образованию униполярных дуг; использованием эффективных методов очистки и тщательной полировки поверхности; применением материалов, не имеющих неметаллических включений, являющихся центрами зарождения дуг.

Таким образом, краткое рассмотрение эрозии материалов вследствие образования униполярных дуг показывает, что они могут вызывать значительные разрушения поверхности, и поэтому возможность их образования необходимо учитывать при оценках суммарной радиационной эрозии материалов и загрязнения плазмы примесями в термоядерных установках и реакторах.

В порядке заключения следует еще раз отметить два отрицательных последствия радиационной эрозии. Во-первых, это утонение материала конструктивных элементов, что опасно с точки зрения снижения работоспособности изделия, и, во-вторых, в условиях эксплуатации термоядерных установок и реакторов – это загрязнение плазмы примесями материалов, контактирующих с плазмой, и снижение ее температуры.

### Контрольные вопросы

1. Каковы основные радиационные эффекты при облучении материалов?
2. В чем особенности облучения нейтронами делящихся материалов?
3. Чем отличаются термические пики от пиков смещения при облучении?

4. Каковы основные закономерности радиационного роста делящихся материалов?
5. Каковы современные представления о механизмах радиационного роста урана?
6. От каких факторов зависит радиационный рост конструкционных материалов?
7. Какие виды распухания проявляются при облучении делящихся материалов?
8. Как влияет на газовое распухание урана степень выгорания и температура облучения?
9. Каков механизм газового распухания материалов?
10. Какими способами можно уменьшить газовое распухание делящихся материалов?
11. Каковы условия образования и факторы, влияющие на вакансионное распухание конструкционных материалов?
12. Как зависит вакансионное распухания от температуры и флюенса облучения?
13. Как зависит радиационное упрочнение металлов и сплавов от условий облучения?
14. Какие виды радиационного охрупчивания наблюдаются при облучении металлов и сплавов?
15. Как зависит радиационное охрупчивание от условий облучения?
16. Как влияют структура и легирующие добавки на упрочнение сталей?
17. Каковы механизмы высокотемпературного радиационного охрупчивания (ВТРО)?
18. Как влияют температура, флюенс и спектр нейтронов на ВТРО?
19. Каковы способы уменьшения ВТРО?
20. От каких факторов зависит радиационная ползучесть материалов?
21. Каковы основные механизмы радиационной ползучести конструкционных материалов?
22. В чем проявляется и от чего зависит релаксация напряжений в материалах под облучением?
23. Что такое радиационно-ускоренные и радиационно-индуцированные процессы под облучением?
24. Каковы механизмы радиационно-индуцированной сегрегации под облучением?
25. В чем проявляется радиационно-индуцированная сепарация атомов в сплавах?
26. Каковы основные механизмы радиационной эрозии металлов и сплавов под облучением?

27. Как зависит коэффициент физического распыления от условий облучения?
28. Что такое химическое распыление? Когда оно наблюдается?
29. Какие основные параметры и механизмы радиационного блистеринга?
30. В чем отличие блистеринга от флекинга?
31. Как зависит коэффициент эрозии из-за радиационного блистеринга от условий облучения?
32. Что такое униполярные дуги?

### **Список использованной литературы**

1. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. – М.: Атомиздат, 1967. – 402 с.
2. Займовский А.С., Калашников В.В., Головин И.С. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. – М.: Атомиздат, 1966. – 520 с.
3. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. – М.: Атомиздат, 1971.
4. Ибрагимов Ш.Ш., Кирсанов В.В., Пятилетов Ю.С. Радиационные повреждения металлов и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 240 с.
5. Фазовые превращения при облучении / Пер. под ред. Л.Н. Быстрова. – Челябинск: Metallurgia, 1989. – 312 с.
6. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 296 с.
7. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Metallurgia ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.
8. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Metallurgia, 1988. – 656 с.
9. Дегальцев Ю.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.Ф. Поведение высокотемпературного ядерного топлива при облучении. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
10. Калинин Б.А., Скоров Д.М., Якушин В.Л. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов. Радиационная эрозия. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
11. Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н. Гелий в реакторных материалах. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 244 с.

## ГЛАВА 14. ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Современная наука о материалах невозможна без широкого применения *математического (компьютерного) моделирования*. Сущность этой методологии состоит в замене исходного объекта его «образом» – математической моделью – и в дальнейшем изучении модели с помощью реализуемых на компьютерах вычислительно-логических алгоритмов. Этот «третий метод» познания (наряду с теоретическим и натурным экспериментом), конструирования новых материалов и проектирования современных высоких технологий обработки материалов сочетает в себе многие достоинства как теории, так и эксперимента. Работа не с самим объектом (явлением, процессом), а с его моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его свойства и поведение в любых мыслимых ситуациях (преимущества теории). В то же время *вычислительные (компьютерные, имитационные) эксперименты* с моделями объектов позволяют подробно и глубоко изучать поведение и свойства материалов и современных технологий их обработки в достаточной полноте, недоступной чисто теоретическим подходам (преимущества эксперимента). В настоящее время методология компьютерного моделирования бурно развивается, охватывая все сферы – от разработки новых высоких технологий обработки материалов и управления технологическими процессами до изучения свойств материалов исходя из их структуры на основе микроскопического описания.

### 14.1. Задачи компьютерного моделирования

Возникновение современной методологии компьютерного моделирования связано с выполнением беспрецедентного социального заказа – национальных программ СССР и США по созданию ракетно-ядерного щита, которые не могли быть реализованы традиционными методами. Компьютерное моделирование справилось с этой

задачей: ядерные взрывы и полеты ракет и спутников были предварительно рассчитаны на компьютерах с помощью математических моделей и только потом реализованы на практике. Этот успех определил дальнейшие достижения методологии компьютерного моделирования, без применения которой в развитых странах ни один крупномасштабный технологический, экологический или экономический проект теперь всерьез не рассматривается.

Современные задачи, которые решает наука о материалах, больше не поддаются исследованию (в нужной полноте и точности) обычными теоретическими методами. Прямые натурные эксперименты слишком длительны (например, в реакторном материаловедении), дороги, часто опасны или попросту невозможны (поведение материалов в аварийных ситуациях). Цена ошибок и просчетов (пример – Чернобыльская катастрофа) при этом недопустимо высока. Поэтому компьютерное моделирование является современной неотъемлемой составляющей научно-технического прогресса в современном материаловедении.

Постановка задачи о компьютерном моделировании какого-либо объекта или явления порождает четкий план действий, который условно состоит из трех основных этапов (формулировка академика А.А. Самарского): «модель – алгоритм – программа» (рис. 14.1).

На первом этапе формулируется «эквивалент» изучаемого объекта или явления, отражающий в математической форме важнейшие его свойства – законы, которым он подчиняется, связи, присущие составляющим его частям, и т. д. Математическая модель (или ее фрагменты) сначала исследуются теоретическими методами, что позволяет получить важные предварительные сведения об изучаемом объекте. Второй этап заключается в выборе (или разработке) алгоритма для реализации модели на компьютере. Модель представляется в форме, которая удобна для применения численных методов, определяется последовательность вычислительных и логических операций,

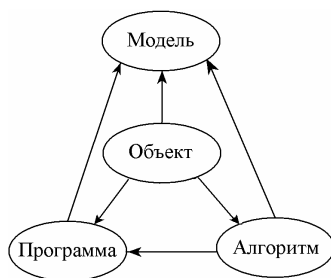


Рис. 14.1. «Триада» метода математического моделирования

которые нужно произвести, чтобы найти искомые величины с заданной точностью. Вычислительные алгоритмы должны не искажать основные свойства модели, следовательно, исходного объекта, быть экономичными и адаптирующимися к особенностям решаемых задач и используемых компьютеров. На третьем этапе создаются программы, «переводящие» алгоритм на доступный компьютеру язык. К создаваемым программам также предъявляются требования экономичности и адаптивности. Их можно назвать электронным эквивалентом изучаемого объекта, уже готовым для испытания на «экспериментальной установке» – компьютере (проведение «компьютерного эксперимента»).

Создав триаду «модель–алгоритм–программа», исследователь получает универсальный, гибкий и сравнительно недорогой инструмент, который вначале отлаживается в пробных компьютерных экспериментах. После того как достаточное соответствие модели исходному объекту установлено, с моделью можно проводить разнообразные и подробные *компьютерные эксперименты*, определяющие все требуемые качественные и количественные свойства и характеристики объекта. Процесс компьютерного моделирования сопровождается улучшением и уточнением, по мере необходимости, всех элементов триады.

Компьютерное (математическое) моделирование как новое направление исследований представляется в виде следующего технологического процесса (на основе триады): «исследуемое явление – математические модели – численные алгоритмы – программирование – вычисления на компьютере – анализ результатов». Для различных задач отдельные элементы этой цепочки могут быть объединены или пропущены.

Широкое использование результатов компьютерного моделирования обусловлено многими факторами, основными из которых являются:

- усложнение исследуемых задач, для решения которых необходимо создание новых дорогостоящих экспериментальных установок;
- невозможность проведения в ряде случаев натурного моделирования;



сокращение сроков и снижения затрат на проведение исследований и получение результатов.

Являясь методологией, компьютерное моделирование не подменяет собой математику, физику и другие научные дисциплины, не конкурирует с ними. Наоборот, оно играет синтезирующую роль, опираясь на самые разные методы и подходы – от качественного анализа нелинейных моделей до современных систем проектирования программ, и дает дополнительные стимулы самым разным направлениям науки. Использование компьютерного моделирования в решении задач современной науки о материалах дает возможность получать высокотехнологичные, конкурентоспособные современные материалы и технологии их получения.

#### **14.1.1. Различные типы вычислительного эксперимента**

При исследовании нового процесса или явления обычный подход связан с построением той или иной математической модели и проведением расчетов при изменении тех или иных параметров задачи. В этом случае мы имеем поисковый вычислительный эксперимент. Если основу математической модели составляют уравнения с частными производными, то в цикле вычислительного эксперимента исследуется и решается численными методами прямая задача математической физики.

В результате проведения поискового *вычислительного эксперимента* дается описание наблюдаемым явлениям, прогнозируется поведение исследуемого объекта в тех или иных условиях, возможно и не достижимых в реальных условиях. Такой тип вычислительного эксперимента характерен при проведении теоретических исследований в фундаментальных науках.

С другой стороны, при математическом моделировании технологических процессов в качестве основного может быть выбран оптимизационный вычислительный эксперимент. Для него характерно решение задачи оптимизации по уменьшению затрат, облегчению конструкции и т.д. Для сформулированной математической модели ставится соответствующая задача оптимального управления – задача *оптимизации*.

Характерным примером могут служить задачи *оптимального управления* для уравнений математической физики, например, граничного управления, когда граничные условия подбираются так, чтобы минимизировать соответствующий функционал (функционал качества). В этом случае многовариантные расчеты проводятся с целью подобрать управляющие параметры, а результатом является решение в том или ином смысле оптимальное.

При обработке данных натурных экспериментов используется *диагностический* вычислительный эксперимент. По дополнительным косвенным измерениям делается вывод о внутренних связях явления или процесса. В условиях, когда структура математической модели исследуемого процесса известна, ставится задача идентификации модели, например, определяются коэффициенты уравнений. Диагностическому вычислительному эксперименту обычно ставится в соответствие обратная задача математической физики.

Часто приходится сталкиваться с положением, когда математической модели исследуемого процесса или явления нет и создать ее не представляется возможным. Такая ситуация характерна, в частности, при обработке данных натурального эксперимента. Тогда обработка проводится в режиме "черного ящика" и мы имеем дело с *аппроксимационными* моделями. При отсутствии математических моделей на основе широкого использования компьютеров проводится *имитационное* моделирование.

#### **14.1.2. Моделирование микроскопических процессов в конденсированной среде**

Компьютерное моделирование процессов и явлений в материалах основывается на двух различных подходах к описанию свойств конденсированных сред: микроскопическом и макроскопическом.

В микроскопическом подходе моделируется поведение отдельных атомов в конденсированной среде. Пространственные и временные масштабы моделируемых процессов очень малы по сравнению с реальными макроскопическими процессами. При этом рассматривается движение определенного количества взаимодей-

ствующих между собой атомов. Такой способ позволяет моделировать и изучать реальные классические системы многих частиц из первых принципов: из уравнений Ньютона или гиббсовской вероятности. Данный метод вычислительного эксперимента необходим при исследовании материалов, когда существенные черты решения проблемы зависят от элементарных событий (таких, как движение атомов либо в молекуле, либо в макроскопической совокупности атомов). В этом случае характерные пространственные масштабы решаемой задачи порядка или меньше среднего расстояния между атомами, и теоретические модели физики сплошных сред не могут быть использованы. Способность компьютерной модели описывать реальные явления в конденсированных средах на основе микроскопического подхода определяется рядом условий:

- заданием реалистичного потенциала взаимодействия между атомами в конденсированной среде;
- общим количеством атомов, входящих в моделируемую систему (выбор числа частиц определяет набор явлений и свойств, которые можно исследовать с помощью модели);
- размерностью системы: от самой простой – одномерной цепочки атомов – до двумерной решетки или наиболее реалистичной и сложной – трехмерной;
- заданием адекватных условий на границах моделируемой системы (как правило, при моделировании макроскопических свойств конденсированной среды фиксированным числом атомов задаются периодические условия на границах).

Наиболее точное описание потенциала межчастичного взаимодействия можно получить из решения соответствующей квантовомеханической задачи, которая предъявляет очень высокие требования к вычислительным ресурсам компьютера. Поэтому часто ограничиваются использованием модельных двухчастичных потенциалов (ленnard-джонсоновского типа, потенциалом Морзе и т.п.) с экспериментально подобранными подгоночными коэффициентами для соответствующих атомов.

В настоящее время в физике конденсированного состояния существует несколько основных методов компьютерного моделирования структурно-энергетических трансформаций на атомном

уровне: динамический метод (*метод молекулярной динамики*), *вариационный метод* (или метод молекулярной статистики), метод статистических испытаний (или *метод Монте-Карло*) и их различные сочетания. В частности, методом *молекулярной динамики* рассчитаны: структура различных дефектов в кристаллах, реконструкция поверхности кристалла, фазовые превращения и многие другие задачи. *Вариационным методом* получены: энергии образования, миграции и взаимодействия точечных дефектов; поле напряжений, энергия конфигурации и энергия связи составных дефектов.

### **14.1.3. Моделирование макроскопических процессов в конденсированной среде**

В то же время развитие современных технологий обработки материалов, использующих мощные лазерные, плазменные и другие высокоинтенсивные способы воздействия, требует детального изучения физических процессов в материалах при таких воздействиях. Эти процессы нестационарны, пространственно неоднородны и, как правило, нелинейны. Существенную роль в них играют коллективные (макроскопические) процессы в конденсированном состоянии. *Компьютерное моделирование* таких процессов необходимо проводить на основе макроскопических уравнений физики сплошных сред. Моделирование макроскопических процессов в материалах на основе уравнений сплошной среды в наиболее полной постановке основано на *интегральных законах сохранения*

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V W_0 dV + \oint_S W ds = \int_V F dV, \quad (14.1)$$

выражающими связь между изменениями во времени в замкнутом объеме  $V$  некоторых величин  $W_0$  (потоков  $W$ ) с их изменениями через границы  $S$  и взаимодействием с внешними источниками  $F$  (стоками). Интегральные законы сохранения (массы, импульса, энергии для моделей сплошной среды) являются наиболее общей формой описания движения сред, и они справедливы как для непрерывных, так и разрывных решений. Наряду с интегральной формой используется их дифференциальное представление

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \operatorname{div} W = F, \quad (14.2)$$

полученное из (14.1), но справедливое лишь для непрерывных решений.

Многообразие и многопараметричность исследуемых задач и их приближенных математических постановок, разномасштабность исследуемых процессов приводят к цепочке физико-математических моделей, каждая из которых получена при определенных предположениях о характере изучаемого явления и описывает его основные закономерности. Характерной особенностью такого подхода является многообразие уравнений, описывающих эти модели. Полученные уравнения могут принадлежать к различным типам (гиперболическим, параболическим, эллиптическим или уравнениям переменного типа), что приводит к различной постановке начальных и краевых задач. Это накладывает дополнительные требования на применяемые численные методы.

Большинство исследуемых процессов являются нелинейными и эволюционными, и эти же свойства присущи описываемым ими системам уравнений. Теория таких уравнений изучена недостаточно, для большинства задач не доказаны теоремы существования и единственности решений, более того, их решения могут быть неединственными и разрывными даже при гладких начальных данных. Переход к многомерным задачам и усложнение расчетных областей вносят дополнительные трудности. При отсутствии строгих доказательств существования и единственности их решений остается вопрос о соответствии физико-математической модели исследуемому явлению. При недостаточной информации об исследуемом процессе возникает необходимость рассмотрения спектра моделей, учитывающих основные закономерности изучаемого явления при различных диапазонах исследуемых параметров. Таким образом, выбор и формулировка физико-математических моделей становится многопараметрической задачей, требующей для своего разрешения всей цепочки моделей.

До начала моделирования исследователь должен ответить на ряд вопросов.

1. Какова конечная цель исследования и какие данные необходимо получить, решив поставленную задачу моделирования?
2. Какова точность модели, с какой точностью требуется получить ответ?

3. Какие ресурсы надо привлечь для решения поставленной задачи и какие математические и технологические возможности имеются в наличии?

Фактически необходимо провести анализ всей технологической цепочки *моделирования*, на основе которого делается вывод о возможности решения задачи моделирования, и сформулировать условия и требования, необходимые для ее решения.

Выбор моделей, адекватно описывающих исследуемое явление или изучаемый процесс, включает их математическое обоснование и корректную постановку начально-краевых задач. По современным представлениям для задач механики и физики все классы моделей могут быть условно разделены на четыре уровня:

- 1) аналитические приближения и линеаризованные уравнения;
- 2) нелинейные уравнения без учета диссипативных процессов;
- 3) нелинейные уравнения с учетом диссипативных процессов;
- 4) полные нестационарные модели, описываемые уравнениями с учетом реальных эффектов.

В настоящее время в зависимости от целей исследования и классов решаемых задач, их важности, необходимой точности решения, имеющихся в наличии математических и технических возможностей и других факторов используются все группы моделей, начиная от простейших (1-й уровень) до самых полных (3 – 4-й уровни). Многопараметричность и разномасштабность исследуемых задач, их нелинейность и многомерность не позволяют сформулировать общие подходы для их постановки и получения решений. Можно говорить только о направлениях исследований и основных тенденциях развития, которые включают:

- использование моделей всех уровней в зависимости от целей исследования;
- применение все более сложных моделей с целью учета большего числа реальных физических эффектов исследуемых явлений;
- дальнейшее обоснование моделей и корректных постановок начально-краевых задач.

Упрощенные модели получают, как правило, из моделей более высокого уровня при различных предположениях о характере исследуемого явления. Таким образом, взяв за основу более полную модель, можно получить из нее цепочку упрощенных моделей.

#### **14.1.4. Основные методы решения задач моделирования**

На этапе программной реализации модели необходимо выбрать методы решения задач моделирования. Обычно используются три основные группы методов:

графические – оценочные приближенные методы, основанные на построении и анализе графиков;

аналитические – решения, полученные в виде аналитических выражений;

численные – основной инструмент для решения большинства задач *компьютерного моделирования*, основанный на применении различных численных методов.

Аналитические решения удастся получить, как правило, лишь при упрощенной формулировке задачи в линейном приближении.

Основным средством решения обычно является алгоритмический подход, реализующий *вычислительный эксперимент* на компьютере. Получаемое с помощью компьютера решение всегда содержит некоторую погрешность. Наличие погрешности обусловлено рядом причин. Основными источниками погрешности являются:

1) приближенное описание реального процесса с помощью сформулированной математической модели (погрешность модели);

2) погрешности в исходных данных, так как они являются результатами экспериментальных измерений или решениями вспомогательных задач;

3) применяемые для решения задачи методы в большинстве случаев являются приближенными (погрешность метода расчета);

4) при вводе исходных данных в компьютер и при выполнении операций производятся округления (вычислительная погрешность).

Погрешности вида 1 и 2 – неустранимые для данной модели, для их уменьшения необходимо вернуться к этапу построения и уточнения математической, а часто и концептуальной модели, проводить дополнительное экспериментальное уточнение условий задачи.

Оценка *обусловленности вычислительной задачи* – еще одно обязательное требование при выборе метода решения и построения математической модели.

*Устойчивость решения* задачи означает, что ее решение может быть найдено со сколь угодно малой погрешностью, если только

погрешность входных данных достаточно мала. Однако на практике точность входных данных ограничена (величиной гораздо большей, чем машинная точность чисел, округляемых при вводе в память компьютера).

Как влияют малые, но конечные погрешности входных данных на решение? Как сильно они искажают результат? Ответы на эти вопросы дает понятие *обусловленности* задачи, то есть чувствительность решения вычислительной задачи к малым погрешностям входных данных. Задачу называют *хорошо обусловленной*, если малым погрешностям входных данных отвечают малые погрешности решения, и *плохо обусловленной*, если возможны сильные изменения решения. Часто возможно ввести количественную оценку степени обусловленности – *число обусловленности* – его можно интерпретировать как коэффициент возможного возрастания погрешности в решении по отношению к вызвавшей их погрешности входных данных. Для плохо обусловленных задач этот коэффициент много больше единицы. Критерий хорошей или плохой обусловленности задачи зависит от требований точности решения и от уровня обеспечиваемой точности исходных данных.

Если требуется найти решение с точностью 0,1%, а входная информация задается с точностью в 0,02%, то при коэффициенте обусловленности, равном 10, уже будет плохая обусловленность. Однако если исходные данные заданы с точностью  $10^{-4}$  %, то при коэффициенте обусловленности, равном  $10^3$ , задача является хорошо обусловленной.

Используемые численные методы можно условно разделить на следующие основные классы:

- прямые (точные) методы, с помощью которых решение может быть получено за конечное число элементарных арифметических операций. Многие из прямых методов не применимы в компьютерных расчетах из-за чувствительности к ошибкам округления;

- *методы аппроксимации*, заменяющие решение задачи другой, решение которой близко к решению исходной задачи.

- *итерационные методы* – методы последовательных приближений к решению задачи. Задается начальное приближение решения, строится итерационная последовательность приближений к решению. Если эта последовательность сходится к решению, то говорят, что итерационный процесс сходится. Множество началь-



ных значений, для которых метод сходится, называется *областью сходимости* метода;

– *конечно-разностные методы*, основанные на замене производных конечными разностями, например:

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h}.$$

Статистический метод (Монте-Карло) – основан на моделировании случайных величин и построении статистических оценок решений задач.

Для контроля правильности полученной модели используется ряд методов:

– анализ размерности – все отдельные слагаемые, входящие в левые и правые части расчетного выражения должны иметь одинаковую размерность. Часто полезно проводить процедуру обезразмеривания вычисляемых выражений;

– проверка порядков и характеров зависимостей – параметры и переменные, которые в данной задаче выражены величинами более высокого порядка малости, могут быть исключены из рассмотрения как несущественные, что часто позволяет упростить расчеты и анализ результатов расчетов. Характер изменения значений моделируемых величин должен соответствовать их реальному смыслу и не противоречить наблюдаемым данным;

– исследование предельных случаев – результаты моделирования при крайних значениях параметров модели, равных, как правило, нулю или бесконечности, не должны противоречить смыслу (например, энергия реальной физической системы не может оказаться бесконечно большой, время протекания процесса – отрицательным и т.п.). Модель в предельных случаях существенно упрощается;

– проверка замкнутости и корректности математической задачи, т.е. система математических соотношений должна иметь единственное решение.

Задача называется *корректно поставленной*, если:

- 1) решения задачи существуют при любых допустимых входных данных;
- 2) решение задачи единственно (однозначно определено);
- 3) решение непрерывно зависит от начальных данных – устойчиво по отношению к малым изменениям входных данных.

Далеко не все моделируемые практически важные задачи являются корректными. К *некорректно поставленным задачам* относятся обратные задачи во многих отраслях науки и техники (распознавания образов, спектроскопии, синтеза и многие другие). Свойство корректности задачи имеет определяющее значение для выбора метода решения. К некорректным задачам неприменимы обычные численные методы вычислительной математики. Для их решения необходимо применять специально разработанные методы решения некорректно поставленных задач (например, метод регуляризации, предложенный А.Н. Тихоновым). Строгий анализ корректности во многих случаях сложен, и ограничиваются проверкой соответствия количества неизвестных и связывающих их уравнений в рассматриваемой модели.

Поэтому основным критерием для проверки созданной компьютерной модели явления служит соответствие результатов численных расчетов данным натурных экспериментов.

Так как в компьютерном эксперименте начальные данные и граничные условия моделируемой задачи полностью контролируются, то влияние каждого отдельного фактора на поведение системы может быть детально исследовано. В связи с этим вычислительный эксперимент позволяет объяснить следствия, вытекающие из предположений, заложенных в математическую модель. Таким образом, обеспечивается всестороннее рассмотрение, которое не может быть достигнуто никаким другим путем.

## **14.2. Примеры математических моделей макроскопических процессов**

### **14.2.1. Примеры моделей на основе закона сохранения энергии**

Закон сохранения энергии вместе с некоторыми дополнительными предположениями применим для построения моделей распространения тепла в конденсированной среде. Рассмотрим некоторые физические и математические свойства полученных моделей.

Тепловая энергия (тепло) – это энергия хаотического движения атомов вещества. Обмен теплом между различными участками ма-

териала называется теплопередачей, а сами материалы, обладающие хорошо выраженным свойством теплопередачи, – теплопроводными. К ним относятся, например, металлы, в которых тепловая энергия переносится в основном свободными электронами. Процессы передачи тепла рассматриваются в условиях локального термодинамического равновесия, когда длина свободного пробега частиц вещества много меньше характерных размеров моделируемой системы. Локальное термодинамическое равновесие подразумевает также, что процессы изучаются на временах, много больших чем время между столкновениями частиц, и на размерах, много больших чем *длина свободного пробега*. Тогда в областях моделируемой системы, размеры которых превосходят *длину свободного пробега*, но много меньше размеров системы, устанавливается термодинамическое равновесие, и для них можно ввести средние величины плотности, температуры и т.д. Внутренняя энергия вещества определяется через температуру  $T$  с помощью величины удельной теплоемкости  $c(\rho, T)$ :

$$c(\rho, T) = \frac{\partial \varepsilon(\rho, T)}{\partial T},$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $\varepsilon(\rho, T)$  – внутренняя энергия единицы массы.

Для получения модели теплопередачи необходимо ввести понятие *потока тепла* –  $W$  (тепловой энергии) – это количество тепла, переносимое в единицу времени через единичную поверхность, помещенную в данную точку вещества. Очевидно, что это векторная величина, поскольку она зависит от ориентации единичной поверхности. Зависимость вектора потока тепла от распределения температуры определяется *законом Фурье*:

$$W = -\lambda \nabla T, \quad (14.3)$$

$\lambda(\rho, T)$  называется коэффициентом теплопроводности.

Закон Фурье гласит: поток тепла пропорционален градиенту температуры. Кстати, этим же свойством обладает близкий по сущности процесс диффузии вещества (закон Фика). Закон сохранения энергии в дифференциальной форме с учетом выражения (14.3) можно записать в виде уравнения, описывающего распространение тепла:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \nabla T). \quad (14.4)$$

Уравнение (14.4) – нестационарное, трехмерное (функция  $T(t, x, y, z)$  зависит в общем случае от времени и трех пространственных переменных) уравнение параболического типа. Оно неоднородное и нелинейное, так как плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности могут зависеть от температуры и быть разными в разных точках системы. При дополнительных предположениях о характере процесса теплопередачи уравнение (14.4) может упрощаться. Так для однородной изотропной конденсированной среды с постоянными  $\rho$ ,  $c$ ,  $\lambda$ , уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T, \quad (14.5)$$

где величина  $a$  называется коэффициентом температуропроводности. Для линейного уравнения (14.5) можно выписать общее решение, которое будет зависеть от начальных и граничных условий. Из уравнения (14.4) можно получить и более сложные случаи, чем уравнение (14.5), соответствующие более сложным механизмам теплопередачи. Так, для неизотропной среды (коэффициенты теплопроводности разные по разным направлениям –  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$ , например, для кристаллической структуры с электронной теплопроводностью или в достаточно сильном магнитном поле) с энерговыделением (из-за идущих в веществе химических реакций или протекания электрического тока) вместо уравнения (14.4) имеем:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + f(x, y, z, t, T), \quad (14.6)$$

$f$  – мощность выделения (поглощения) энергии.

Математическая модель, кроме формулировки дифференциального уравнения, включает также задание соответствующих начальных и граничных условий. Например, в момент времени  $t = 0$  задается начальное распределение температуры:  $T_0(x, y, z)$ . На границах моделируемой задачи может быть задано:

1) температура как функция времени, когда на границе с помощью внешних источников тепла поддерживается определенная температура, зависящая от времени (первая краевая задача);

2) потоки тепла как функции времени, например, когда граница нагревается лазерным источником (вторая краевая задача);

3) более сложное (нелинейное) условие излучение энергии с границы во внешнюю среду или иной вид краевых условий.

Разнообразие постановок краевых условий для уравнений теплопередачи связано с различными идеализациями исходной задачи. Отметим, что в случае стационарного уравнения теплопередачи задаются лишь граничные условия.

#### 14.2.2. Свойства моделей теплопередачи

Наиболее простая из всех задач теплопроводности – задача о стационарном процессе для уравнения (14.5):

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

на отрезке  $0 \leq x \leq l$  с граничными условиями  $T(0) = T_1$ ,  $T(l) = T_2$ .

Ее решением является линейная функция координаты  $x$ :

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{l} x + T_1.$$

Данное решение имеет вполне очевидный физический смысл: при стационарном процессе потоки тепла, входящие в любое поперечное сечение стержня и выходящие из него, равны, иначе температура в сечении будет меняться. Поэтому поток тепла должен быть постоянен в любой точке, что по закону Фурье (14.3) при постоянном коэффициенте теплопроводности возможно лишь при линейном распределении температуры.

Вместе с тем применение закона Фурье приводит к появлению не имеющего физического смысла эффекта, характерного для уравнений параболического типа. Рассмотрим задачу о *мгновенном источнике тепла* для уравнения (14.5), решаемом во всем пространстве:  $-\infty < x < \infty$ , для всех  $t > 0$ , вызванное выделением в момент  $t = 0$  в плоскости  $x = 0$  некоторого количества тепла  $Q_0$ . Начальная температура считается равной нулю:  $T(x, 0) = T_0(x) = 0$ . Такая постановка – идеализация реального процесса, справедливая при выполнении соответствующих условий (например, по центру

холодного стержня пропускается мощный поперечный импульс электрического тока, действующего очень короткое время и затрагивающего малый участок металла). Решение поставленной задачи дается формулой

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\pi at}} \exp\left(-\frac{x^2}{4at}\right) \quad \text{при } t > 0. \quad (14.7)$$

Симметричная функция (14.7) в силу известного равенства:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$$

обладает свойством  $\int_{-\infty}^{\infty} T(x, t) dx = Q_0$ ,  $t > 0$ , так что закон сохранения

энергии выполняется. В то же время согласно (14.7) температура в любой точке пространства в любой момент времени  $t > 0$  отлична от нуля. Тем самым модель (14.5) и многие другие модели теплопередачи описывают процессы с бесконечной скоростью распространения возмущений. Этого недостатка лишены (при определенных условиях) уравнения типа *нелинейной теплопроводности*:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (14.8)$$

с  $\lambda(T) = a_0 T^\sigma$ ,  $\sigma > 0$ . Для уравнения (14.8) рассмотрим процесс распространения тепла в полупространство  $x > 0$  при заданной на границе температуре:  $T(0, t) = T_1(t)$ . Начальная температура среды считается нулевой. Частное решение этой задачи, отвечающей граничному закону:

$$T_1(t) = \left( \frac{\sigma D^2}{a_0} t \right)^{1/\sigma}, \quad t > 0,$$

имеет вид бегущей волны, распространяющейся от границы вглубь вещества не с бесконечной, а с конечной скоростью  $D > 0$ :

$$T(x, t) = \begin{cases} \left( \frac{\sigma D}{a_0} \right)^{1/\sigma} (Dt - x)^{1/\sigma}, & x \leq Dt, \\ 0, & x > Dt, \end{cases} \quad t > 0. \quad (14.9)$$

Графический вид решений типа бегущей волны иллюстрирует рис. 14.2.

Однако это свойство реализуется лишь при распространении тепла в холодную среду и теряется в случае отличной от нуля начальной температуры вещества.

Описанный дефект, связанный с неприменимостью закона Фурье в окрестности фронта распространения тепловой энергии, не препятствует широкому использованию параболических уравнений так как доля энергии, содержащейся в веществе при достаточно больших значениях  $x$ , ничтожно мала по сравнению с полной энергией  $Q_0$ .

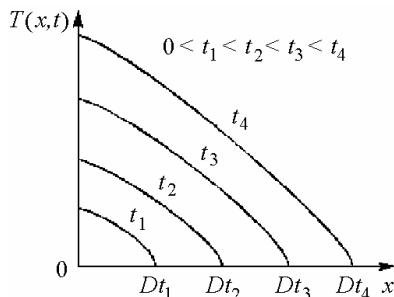


Рис. 14.2. Вид решения уравнения нелинейной теплопроводности (14.9)

### 14.2.3. Автомодельные решения модели нелинейной теплопроводности

Исследование поведения сложных систем, модели которых описываются нелинейными уравнениями, в ряде случаев эффективно с помощью *автомодельных решений* этих уравнений. Автомодельными решениями называются такие решения нелинейного дифференциального уравнения (системы уравнений), конкретный вид которых определяется путем интегрирования некоторых обыкновенных дифференциальных уравнений. Автомодельные решения являются, как правило, теми решениями (аттракторами), к которым асимптотически приближаются все остальные решения данного уравнения (системы уравнений). Существование у рассматриваемой нелинейной модели автомодельного решения существенно упрощает ее исследование. Для примера рассмотрим уравнение теплопроводности (14.8) с коэффициентом теплопроводности, зависящим от температуры  $\lambda(T) = \lambda_0 T^\sigma$ . Зададим температуру на границе  $x = 0$  степенным образом зависящей от времени (нагрев лазерным излучением поверхности):

$$T(0, t) = T_0 t^m, \quad t \geq 0, \quad m = \text{const} > 0. \quad (14.10)$$

Положим также:  $T(x,0) = 0$ , при  $x \geq 0$ . Данная задача (14.8), (14.10) допускает автомодельное решение следующего вида:

$$T(x,t) = T_0 \cdot t^m \cdot f(z),$$

$$z = x / (\lambda_0^{1/2} \cdot T_0^{\sigma/2} \cdot t^{(1+m\sigma)/2}), \quad (14.11)$$

где функция  $f(z)$  определяется из обыкновенного дифференциального уравнения, получающегося после подстановки выражения (14.11) в уравнение (14.8):

$$\frac{d}{dz} \left( f^\sigma \frac{df}{dz} \right) + \frac{1+m\sigma}{2} z \frac{df}{dz} - mf = 0, \quad z > 0. \quad (14.12)$$

Функция  $f(z)$  должна также удовлетворять краевым условиям:

$$f(0) = 1, \quad f(+\infty) = 0. \quad (14.13)$$

Поскольку уравнение (14.8) является вырождающимся и допускает конечную скорость распространения возмущений, необходимо дополнительно потребовать непрерывности теплового потока  $f^\sigma \cdot \partial f / \partial z$ . При  $m \neq 1/\sigma$  задачу можно решить только численно (в случае  $m = 1/\sigma$  решение в точности совпадает с бегущей волной (14.9)). С помощью замены:

$$\varsigma = \ln z, \quad \varphi(\varsigma) = z^{-2/\sigma} f(z) \quad (14.14)$$

уравнение (14.12) сводится к автономному виду и допускает понижение порядка. В новых переменных (14.14) можно провести анализ его решений на фазовой плоскости и определить его основные свойства. При любых значениях параметра  $m > 0$  функция  $f(z)$  является финитной т. е. существует такое  $z_0 = z_0(m, \sigma) > 0$ , что  $f(z) \equiv 0$  для всех  $z \geq z_0$  и  $f(z) > 0$  при  $0 \leq z \leq z_0$ . Поэтому решение (14.11) также финитно по  $x$  и представляет собой тепловую волну, движущуюся по невозмущенному фону температуры. Из выражения (14.11) для переменной  $z$  следует, что положение точки фронта «волны»  $x_\Phi(t)$ , характеризующееся равенством  $z = z_0$ , определяется в каждый момент времени по формуле:

$$x_\Phi(t) = z_0 \cdot \lambda_0^{1/2} \cdot T_0^{\sigma/2} \cdot t^{(1+m\sigma)/2}, \quad (14.15)$$

т. е. тепловая волна ускоряет со временем свое движение и в пределе при  $t \rightarrow +\infty$  нагревает до бесконечно больших температур все пространство  $x \geq 0$ . Данное автомодельное решение является асим-



птотически устойчивым относительно малых возмущений граничных условий и отклонений коэффициента теплопроводности от степенной зависимости. Так как в реальных физических процессах бесконечные температуры не достигаются, то об автомодельном решении (14.11) можно говорить как о промежуточной асимптотике моделируемого процесса нагрева, которая реализуется при не слишком малых и не очень больших временах.

Меняя граничные условия для уравнения (14.8), можно получить новый класс автомодельных решений, обладающих рядом отличительных особенностей.

Зададим изменение температуры на границе  $x = 0$  в *режиме с обострением*:

$$T(0, t) = T_0 (t_0 - t)^n, \quad 0 \leq t < t_0; \quad t_0 = \text{const} > 0. \quad (14.16)$$

Постоянная  $n < 0$ , поэтому  $T(0, t) \rightarrow +\infty$  при  $t \rightarrow t_0$ . Режимом с обострением называется такой закон изменения некоторой величины, который обеспечивает ее неограниченное возрастание в течение конечного времени (в данном случае равного  $t_0$ ). Режимы с обострением, аналогичные (14.16), используются при описании существенно нестационарных физических процессов (лазерного и ионно-плазменного воздействия на поверхность материалов). Таким специфическим граничным условиям отвечают решения с весьма необычными свойствами. Уравнение (14.8) с граничными условиями (14.16) имеет автомодельное решение:

$$\begin{aligned} T(x, t) &= T_0 (t_0 - t)^n f(z), \\ z &= x / (\lambda_0^{1/2} T_0^{\sigma/2} (t_0 - t)^{(1+n\sigma)/2}), \end{aligned} \quad (14.17)$$

где функция является решением задачи:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left( f^\sigma \frac{df}{dz} \right) - \frac{1+n\sigma}{2} z \frac{df}{dz} - nz &= 0, \quad z > 0, \\ f(0) &= 1, \quad f(+\infty) = 0. \end{aligned} \quad (14.18)$$

Задача (14.18) решается аналогично задаче (14.12), (14.13) с помощью замены (14.14) сведением к уравнению первого порядка и последующим анализом поля интегральных кривых. Свойства решения задачи (14.18) и самого автомодельного решения (14.17) существенно зависят от соотношения между величинами  $n$  и  $\sigma$ . Если

$n < -1/\sigma$ , то функция  $f(z)$  имеет конечный носитель длины  $z_0 = z_0(n, \sigma) < +\infty$ . В случае  $n > -1/\sigma$  решение задачи (14.18) строго положительно для любых  $z > 0$  и является бесконечно дифференцируемой функцией. Наиболее простым является случай  $n = -1/\sigma$ , при котором решение задачи (14.18) записывается в явном виде:

$$f(z) = \begin{cases} \left(1 - \frac{z}{z_0}\right)^{2/\sigma}, & 0 \leq z \leq z_0, \\ 0, & z > z_0, \end{cases} \quad (14.19)$$

где  $z_0$  вычисляется по формуле

$$z_0 = \left[2 \frac{(\sigma+2)}{\sigma}\right]^{1/2}. \quad (14.20)$$

Автомодельное решение (14.17) для случая  $n = -1/\sigma$  с учетом выражения (14.19) представляет собой весьма необычную тепловую волну с остановившимся фронтом (впервые получено А.А. Самарским и И.М. Соболев в 1963 г.):

$$u(x, t) = \begin{cases} u_0(T-t)^{-1/\sigma} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{2/\sigma}, & 0 \leq x \leq x_0, \\ 0, & x > x_0 = \left[2 \frac{(\sigma+2)}{\sigma} \lambda_0 u_0^\sigma\right]^{1/2}. \end{cases} \quad (14.21)$$

Из (14.21) следует, что тепло вообще не проникает далее глубины  $x = x_0$ , несмотря на неограниченный рост температуры на границе  $x = 0$  и во всех внутренних точках интервала  $0 \leq x \leq x_0$ . Решение (14.21) наглядно проявляет свойство локализации тепла, которое в данном случае характеризуется тем, что в пространстве образуется область с отличной от нуля температурой, не изменяющая своих размеров в течение конечного времени. Внутри области локализации температура и количество поступающей энергии возрастают при  $t \rightarrow t_0$ . Величина  $x_0$  называется *глубиной локализации*. В общем случае *локализованным* называют такое решение, которое неограниченно возрастает в течение конечного времени в ограниченной части пространства. Заметим, что ранее рассматривавшиеся автомодельные решения таким свойством не обладали.

#### 14.2.4. Задача о фазовом переходе. Задача Стефана

При изменении температуры конденсированной среды может происходить изменение его физического состояния, в частности, при переходе температуры через точку плавления – переход из жидкой фазы в твердую (или обратный переход). На поверхности фазового перехода сохраняется постоянная температура. При движении поверхности фазового перехода происходит выделение (поглощение) скрытой теплоты плавления. На границе раздела фаз должно выполняться условие теплового баланса. Рассмотрим плоскую задачу, когда границей раздела является плоскость  $x = \xi(t)$ , на которой выполняется условие ( $x_1 = \xi = x_2$ ):

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial u_1}{\partial x} \right|_{x=\xi} - \lambda_2 \left. \frac{\partial u_2}{\partial x} \right|_{x=\xi} = L_p \frac{d\xi}{dt}, \quad (14.22)$$

где  $u_1, u_2$  – температуры,  $\lambda_1, \lambda_2$  – коэффициенты теплопроводности первой и второй фаз соответственно, а  $L_{пл}$  – скрытая теплота плавления. Это условие имеет место как для процесса затвердевания (кристаллизации):  $d\xi/dt > 0$ , так и для процесса плавления:  $d\xi/dt < 0$ , направление процесса определяется знаком левой части условия (14.22).

В качестве примера рассмотрим процесс замерзания воды, при котором температура фазового перехода равна нулю. Рассматриваем массу воды  $x \geq 0$ . В начальный момент  $t = 0$  вода имеет постоянную температуру  $T_0 > 0$ . На поверхности воды  $x = 0$  поддерживается постоянная температура  $T_* = 0$ , граница промерзания  $x = \xi$  со временем проникает вглубь жидкости. Задача о распределении температуры при наличии фазового перехода и о скорости движения границы раздела фаз сводится к решению уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial t} &= a_1^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} && \text{для } 0 < x < \xi, \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} &= a_2^2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} && \text{для } \xi < x < \infty \end{aligned} \quad (14.23)$$

с дополнительными условиями:

$$u_1 = T_* \text{ при } x = 0, \quad u_2 = T_0 \quad \text{при } t = 0 \quad (14.24)$$

и условиями на границе раздела фаз:

$$u_1 = u_2 = 0 \quad \text{при } x = \xi, \quad (14.25)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=\xi} - \lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=\xi} = L\rho \frac{d\xi}{dt}, \quad (14.26)$$

где  $\lambda_1$ ,  $a_1^2$  и  $\lambda_2$ ,  $a_2^2$  – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности соответственно твердой и жидкой фаз.

Задачу (14.23)–(14.26) называют *задачей Стефана*, задачей о фазовом переходе или задачей о промерзании. Ее решение имеет вид

$$u_1 = A_1 + B_1 \Phi\left(\frac{x}{2a_1\sqrt{t}}\right), \quad u_2 = A_2 + B_2 \Phi\left(\frac{x}{2a_2\sqrt{t}}\right), \quad (14.27)$$

где  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  – пока неопределенные постоянные, а  $\Phi$  – интеграл ошибок:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi.$$

Удовлетворяя условиям (14.24) и (14.25), получаем:

$$\begin{aligned} A_1 &= T_*, & A_2 + B_2 &= T_0, \\ A_1 + B_1 \Phi\left(\frac{\xi}{2a_1\sqrt{t}}\right) &= 0, & A_2 + B_2 \Phi\left(\frac{\xi}{2a_2\sqrt{t}}\right) &= 0. \end{aligned}$$

Так как эти условия должны выполняться при любых значениях времени, что возможно только при

$$\xi = \alpha\sqrt{t}, \quad (14.28)$$

где  $\alpha$  – некоторая постоянная. Соотношение (14.28) определяет закон движения фазовой границы.

Для постоянных  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  получаются выражения:

$$A_1 = T_*, \quad B_1 = -\frac{T_*}{\Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)}, \quad A_2 = -\frac{T_0 \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)}, \quad B_2 = \frac{T_0}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)}. \quad (14.29)$$

Постоянная  $\alpha$  определяется из соотношения (14.26):

$$\frac{\lambda_1 c_1 e^{-\frac{\alpha^2}{4a_1^2}}}{a_1 \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)} + \frac{\lambda_2 c_2 e^{-\frac{\alpha^2}{4a_2^2}}}{a_2 \left[1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)\right]} = -L\rho\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (14.30)$$

Решение этого трансцендентного уравнения и дает значение  $\alpha$ . Существование хотя бы одного решения при  $T_* < 0$ ,  $T_0 > 0$  следует из того, что при изменении  $\alpha$  от 0 до  $+\infty$  левая часть уравнения изменяется от  $-\infty$  до  $+\infty$ , а правая от 0 до  $-\infty$ . Для случая  $T_0$  равно температуре плавления  $T_0 = 0$ , выражения (14.29), (14.30) упрощаются:

$$A_2 = B_2 = 0, \\ A_1 = T_*, \quad B_1 = -\frac{T_*}{\Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)}, \quad (14.29a)$$

$$\frac{\lambda_1 c_1 e^{-\frac{\alpha^2}{4a_1^2}}}{a_1 \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)} = -L\rho\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (14.30a)$$

Замена  $\alpha/2a_1 = \beta$  упрощает уравнение (14.30a):

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\beta^2}}{\Phi(\beta)} = -D\beta,$$

где постоянная  $D$  определяется выражением  $D = \frac{L\rho a_1^2}{\lambda_1 c_1} < 0$ .

Воспользовавшись графиком функции  $\varphi(\beta) = \frac{e^{-\beta^2}}{\sqrt{\pi}\Phi(\beta)}$ , приведенным на рис. 14.3, легко графически определить значение  $\alpha$ .

Решение задачи Стефана может быть получено при помощи метода подобия. Эту задачу можно решать также для тех случаев, когда скрытая теплота плавления выделяется не при фиксированной температуре, а в некотором интервале температур. Подобный метод решения используется и для задачи, если имеется несколько критических температур, что встречается при фазовых превраще-

ниях в процессе перехода от одной кристаллической структуры к другой, например, при перекристаллизации стали. Наиболее эффективным методом численного решения задач о фазовых переходах является метод конечных разностей, который применим для случаев двух и трех пространственных переменных при наличии нескольких фазовых переходов.

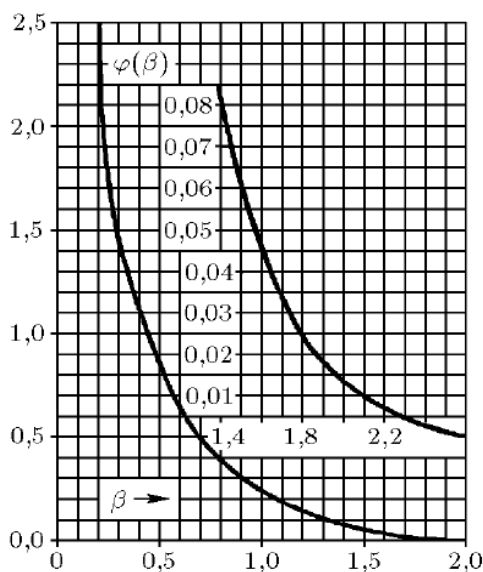


Рис. 14.3. График функции  $\varphi(\beta)$

#### **14.2.5. Компьютерное моделирование воздействия на поверхность материала мощным ионным пучком**

Рассмотрим компьютерное моделирование на основе задачи Стефана реального технологического процесса обработки поверхности композиционного материала мощным ионным пучком.

Воздействие пучков заряженных частиц высоких плотностей энергии приводит к образованию в приповерхностных слоях материалов сильно неравновесных структурно-фазовых состояний, оказывающих положительное влияние на свойства металлов и сплавов. С этим связаны определенные перспективы использования

мощных ионных пучков в технологических целях. Вместе с тем механизмы формирования поверхностных структур в композиционных материалах, обусловленные главным образом термическими и термомеханическими эффектами, являются малоизученными. Соответственно, остаются нерешенными и вопросы управления поверхностными свойствами материалов путем ионно-лучевой модификации. Данная компьютерная модель позволяет численно исследовать инициируемые воздействием мощных ионных пучков термические процессы в приповерхностных слоях композиционного материала (сплава системы WC-Co) для конкретизации механизмов формирования экспериментально зафиксированных поверхностных структур и оценки применимости используемых расчетных методов для объяснения полученных экспериментальных данных.

**Постановка и алгоритм решения задачи.** При принятых предположениях, задача определения пространственно-временного распределения поля температур  $T(x,t)$ , обусловленного радиационным разогревом, сводится к решению одномерного нелинейного уравнения теплопроводности с переменными коэффициентами

$$\rho c(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \lambda(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] + F(x,t) \quad (14.31)$$

с начальными и граничными условиями

$$T(x,0) = T_0, \quad (14.32)$$

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T(l,t)}{\partial x} = 0. \quad (14.33)$$

Здесь  $\rho$  – плотность облучаемого материала;  $c(T)$ ,  $\lambda(T)$  – теплоемкость и теплопроводность соответственно, зависящие от температуры;  $T_0$  – начальная температура облучаемого образца;  $l$  – координата его задней поверхности. На границе раздела фаз «жидкость – твердое тело» должно обеспечиваться условие равенства потоков тепла с учетом его потерь на фазовые превращения:

$$\begin{aligned} \lambda(T_m) \frac{\partial T(x_m - 0, t)}{\partial x} - \lambda(T_m) \frac{\partial T(x_m + 0, t)}{\partial x} + W(x_m, t) = \\ = q_m \rho \frac{\partial x_m}{\partial t} \end{aligned}, \quad (14.34)$$

где  $q_m$  – удельная теплота плавления материала;  $\lambda(T_m)$  – коэффициент теплопроводности при температуре плавления;  $x_m$  – координата

границы раздела жидкой и твердой фаз;  $W(x_m, t)$  – поток энергии через границу раздела фаз, обусловленный энерговыделением тор-мозящихся ионов. На поверхности образца должно выполняться еще одно условие, обеспечивающее баланс энергии с учетом испарения:

$$-\lambda(T_e) \frac{\partial T(x_e + 0, t)}{\partial x} + W(x_e, t) = q_e \rho \frac{\partial x_e}{\partial t}, \quad (14.35)$$

где  $q_e$  – удельная теплота испарения;  $\lambda(T_e)$  – коэффициент теплопроводности при температуре кипения;  $x_e$  – координата испаряющейся поверхности в произвольный момент времени ( $x_e = 0$  при  $t = 0$ );  $W(x_e, t)$  – поток энергии через поверхность, обусловленный налетающими ионами. Задача (14.31)–(14.35) решается численными методами. Используя преобразование Кирхгофа

$$S(T) = \int_{T_0}^T \lambda T' dt', \quad (14.36)$$

где  $S(T)$  – характеристическая, "безразмерная" температура, нелинейное уравнение (14.31) приводится к виду:

$$\frac{1}{a(S)} \frac{\partial S(T)}{\partial t} = \frac{\partial^2 S(T)}{\partial x^2} + F(x, t), \quad (14.37)$$

где  $a(S)$  – коэффициент температуропроводности, зависящий от температуры  $S$  и вычисляемый в общем случае по формуле:

$$a(S) = \lambda(S) / \rho c(S). \quad (14.38)$$

Уравнение (14.37) решалось по неявным схемам с квазиравномерной сеткой. Теплофизические характеристики среды  $\lambda(T)$  и  $c(T)$  аппроксимировались кусочно-непрерывными линейными функциями температуры. В этом случае переход от характеристической температуры  $S$  к реальной  $T$  осуществляется по формуле:

$$T(S) = T_0 \frac{\lambda_0}{\lambda_0'} \left[ 1 + \frac{2\lambda_0' S}{\lambda_0'^2} \right] - 1. \quad (14.39)$$

Здесь  $\lambda_0$  и  $\lambda_0'$  – значения коэффициента теплопроводности и его производной при начальной температуре  $T_0$ . Процессы плавления и испарения моделируются методом ячеек.



**Анализ и сопоставление результатов моделирования.** Расчеты тепловых полей проводились для материала ВК8 при воздействии мощным ионным пучком состава (30% протонов + 70% ионов углерода) со средней энергией 300 кэВ и длительностью импульса 50 нс. Функция источника  $F(x,t)$  из формулы (14.31) представлялась в виде:

$$F(x,t) = [J_{\max}/e] \cdot f(x) \cdot j(t) \quad (14.40)$$

где:  $J_{\max}$  – плотность тока пучка при его максимальном значении;  $e$  – заряд электрона (ионы однократно ионизированы);  $j(t)$  – временное распределение плотности тока в импульсе;  $f(x)$  – пространственное распределение потерь энергии одним ионом. Для пучка смешанного состава  $f(x)$  представлялась как сумма вкладов различных компонент:

$$f(x) = f_C(x) \cdot C_C + f_H(x) \cdot C_H, \quad (14.41)$$

где  $f_C(x)$  – профиль энерговыделения ионов углерода;  $f_H(x)$  – ионов водорода;  $C_C$  и  $C_H$  – их доли в пучке.

Основные результаты численного моделирования с постоянными теплофизическими характеристиками для твердого сплава ВК8 представлены на рис. 14.4 – 14.6.

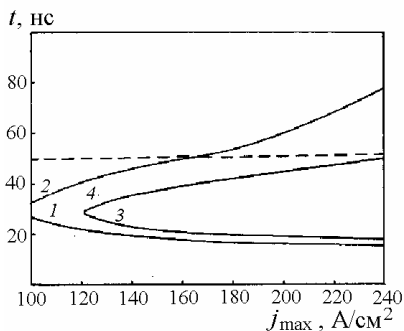


Рис. 14.4. Зависимость времен начала и окончания плавления (кривые 1, 2), начала и окончания испарения (кривые 3, 4) от максимальной плотности тока при облучении образца из твердого сплава ВК8. Пунктирная прямая – длительность импульса

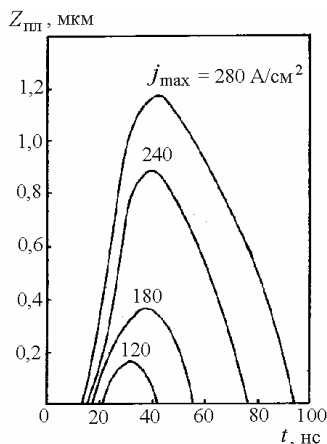


Рис. 14.5. Зависимость глубины проплавленного слоя от времени для указанных значений максимальной плотности тока; глубина отсчитывается от передней поверхности необлученного образца

На рис. 14.4 видно, что испарение имеет место, начиная приблизительно с  $J_{\max} = 120 \text{ А/см}^2$ . Если испарение прекращается еще до окончания импульса, то плавление мишени может продолжаться и после окончания воздействия импульсным пучком. Это обусловлено так называемым "перегревом" той области мишени, где происходило энерговыделение. Расчеты с зависящими от температуры теплофизическими характеристиками материала приводят к следующим отличиям от результатов с постоянными коэффициентами:

а) увеличивается время достижения температур плавления и кипения и минимальная плотность тока ионного пучка, при которой в мишени начинаются процессы плавления и испарения (последнее, например, происходит лишь при  $J_{\max} > 130 \text{ А/см}^2$ );

б) уменьшаются максимальная температура на поверхности образца для одних и тех же плотностей тока, время начала процесса кристаллизации, максимальные глубины slush-зоны, зоны проплавления и толщина испарившегося слоя, максимальный градиент температуры и скорость изменения температуры в образце.

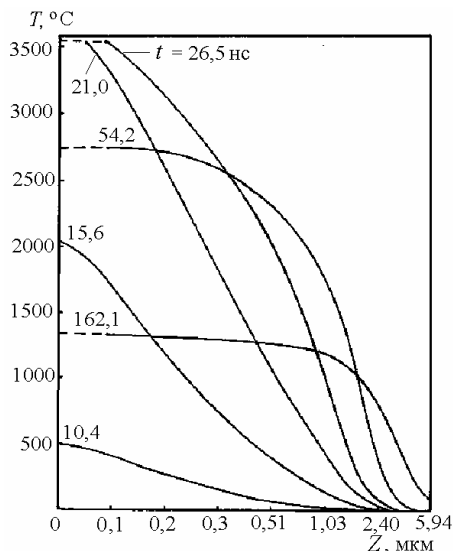


Рис. 14.6. Зависимость температуры от глубины мишени в указанные моменты времени. Пунктиром отмечено текущее состояние передней поверхности. Температура отсчитывается от комнатной; расчет сделан для  $j_{\max} = 180 \text{ А/см}^2$

### 14.3. Моделирование на основе микроскопических процессов

*Метод молекулярной динамики* – метод исследования сильно-взаимодействующих систем многих частиц, появление которого связано с интенсивным развитием вычислительной техники. Он основан на математическом моделировании движения достаточно большого числа частиц с заданным законом взаимодействия. В результате численного решения уравнений движения находятся динамические траектории частиц, а затем с помощью эргодической гипотезы гиббсовские средние от любых динамических переменных. В течение ряда лет этот метод интенсивно развивался и в последние годы широко применяется для исследования термодинамических и кинетических (переносных) свойств конденсированных сред. При этом он удачно дополняет *метод Монте-Карло*, когда речь идет об изучении термодинамических свойств и является одним из эффективных численных методов, позволяющим изучать динамику плотной конденсированной среды.

#### 14.3.1. Метод молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) – это техника компьютерного моделирования, позволяющая проследить эволюцию системы взаимодействующих атомов во времени с помощью интегрирования уравнений движения. Например, сейчас МД применяется в физике твердого тела для:

- изучения различных дефектов в кристаллах: от точечных (вакансии, дефекты внедрения) до линейных (дислокации) и плоских (межфазные, междоменные границы и т.д.). Для расчета подобных структур нужно применять метод суперячеек, требующих использования большого количества атомов в системе;

- реконструкции поверхности кристалла, связанной с перестройкой координат множества атомов на поверхности. Ее можно описать с помощью МД, причем можно проследить изменение поверхности в зависимости от температуры;

– изучения кластеров, величина которых варьируется от нескольких атомов до нескольких тысяч. С помощью МД в основном проводится процедура численного отжига при оптимизации геометрии.

Несомненным достоинством метода МД является возможность моделирования системы при заданной температуре или при заданных скоростях атомов (ионов) с достаточно высокой скоростью расчета. Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими важными преимуществами. Во-первых, он позволяет решать задачи, касающиеся проблем структурно-энергетических трансформаций как в кристаллических, так и в некристаллических материалах, деформации и аморфизации атомных систем в условиях температурно-силовых воздействий. Во-вторых, он дает возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем. Главным недостатком метода по сравнению с другими являются большие затраты машинного времени, требуемые для выполнения расчетов. В методе молекулярной динамики поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой обыкновенных дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона, численное решение которых осуществляется на компьютере.

В настоящее время общепринятой является следующая схема метода МД. Рассматривается классическая система из нескольких десятков или сотен частиц с заданным потенциалом взаимодействия между ними. Классические уравнения движения частиц численно решаются с помощью разностных методов, например:

$$\begin{aligned} p_i^{k+1} &= p_i^k + \Delta t \sum_j F_{ij}(x^k), \\ x_i^{k+1} &= x_i^k + \Delta t \frac{p_i^{k+1}}{m_i}, \end{aligned} \quad (14.42)$$

где  $p_i$  – импульс  $i$ -й частицы на  $k$ -м шаге,  $x_i^k$  – координата  $i$ -й частицы на  $k$ -м шаге,  $m_i$  – масса  $i$ -й частицы,  $F_{ij}$  – сила, действующая на  $i$ -ю частицу со стороны  $j$ -й частицы. Для простоты формулы приведены для одномерной системы.

Взаимодействие атомов предполагается зависящим лишь от межатомного расстояния, и потенциальная энергия системы  $N$  атомов представляется в виде

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \varphi_{ij}(|r_i - r_j|), \quad (14.43)$$

где  $\varphi_{ij}$  – потенциальная функция взаимодействия пары отдельных атомов  $i$  и  $j$ ;  $r_i, r_j$  – радиусы-векторы  $i$ -го и  $j$ -го атомов. Ограничение парным потенциалом межатомного взаимодействия значительно упрощает вычисления при расчетах систем с большим числом частиц, но возможны также применения и многочастичных потенциалов. В принципе потенциальную энергию  $U$  для электрически нейтральных атомов можно построить путем детального расчета, опирающегося на основные законы квантовой механики. Такие расчеты из первых принципов (например, методом Хартри–Фока или на основе теории функционала электронной плотности) очень трудоемки и обычно вполне достаточно ограничиться простой феноменологической формулой для двухчастичного потенциала.

Наиболее важными особенностями потенциала межмолекулярного взаимодействия для простых жидкостей является сильное отталкивание для малых  $r$  и слабое притяжение на больших расстояниях. Отталкивание на малых расстояниях обусловлено правилом запрета. Иначе говоря, электронные облака двух атомов перекрываются, некоторые электроны должны увеличить свою энергию, чтобы находиться в различных квантовых состояниях. Суммарный эффект выражается в отталкивании между электронами, называемом *отталкиванием кора*. Слабое притяжение при больших  $r$  обусловлено *взаимной поляризацией* каждого атома. Результирующее межмолекулярное взаимодействие в простых жидкостях удобно аппроксимировать *потенциалом Леннарда–Джонса*:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (14.44)$$

График этого потенциала показан на рис. 14.7. Зависимость  $r^{-6}$  в формуле (14.44) получена теоретически, а зависимость  $r^{-12}$  выбрана из соображений удобства. Потенциал Леннарда–Джонса парамет-

ризуется «длиной»  $\sigma$  и «энергией»  $\epsilon$ . Параметр  $\epsilon$  представляет собой глубину потенциальной ямы в точке минимума  $V(r)$ . Этот минимум расположен на расстоянии  $r = 2^{1/6}\sigma$ .

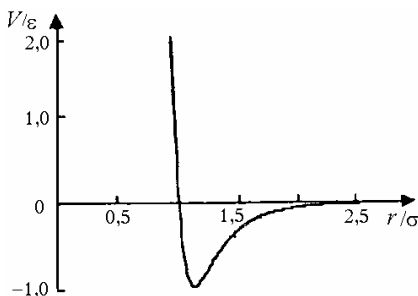


Рис. 14.7. График потенциала Ленарда-Джонса ( $r$  измеряется в единицах  $\sigma$  и  $V(r)$  – в единицах  $\epsilon$ )

При рассмотрении замкнутой системы сила, действующая на  $i$ -й атом, будет равна:

$$F_i = - \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{d}{d(r_i - r_j)} \varphi_{ij}(|r_i - r_j|). \quad (14.45)$$

Система уравнений движения в нерелятивистском случае:

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i, \quad m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i, \quad (14.46)$$

где  $m_i$  и  $v_i$  – масса и скорость  $i$ -го атома,  $t$  – время. Система атомов, поведение которых описывается данным методом, является так называемой *расчетной ячейкой* или блоком. Если расчетная ячейка содержит  $N$  одинаковых атомов, то позиции и скорости всех атомов полностью характеризуются  $2\zeta N$  координатами ( $\zeta$  – размерность расчетной ячейки). Существует достаточно много различных методов интегрирования уравнений движения. Все они основаны на *методе конечных разностей*, где время изменяется дискретно с некоторым шагом  $\Delta t$ . К примеру, для получения конкретных частных решений системы уравнений (14.45) и (14.46) можно использовать *метод Эйлера* с полушагом. Уравнения (14.46), записанные в конечных разностях, принимают вид:

$$\begin{aligned} v_i^k(t + \Delta t / 2) &= v_i^k(t - \Delta t / 2) + \Delta t m_i^{-1} F_i^k(t), \\ x_i^k(t + \Delta t) &= x_i^k(t) + \Delta t v_i^k(t + \Delta t / 2), \end{aligned} \quad (14.47)$$

где  $\Delta t$  – шаг интегрирования.

В качестве критерия выбора шага интегрирования  $\Delta t$  используют эмпирическое правило: флуктуации полной энергии системы не должны превышать флуктуации потенциальной энергии. Для уменьшения энергетических флуктуаций на величину  $\Delta t$  накладывают математические и физические ограничения. Математические ограничения обусловлены погрешностями округления, возникающими при выполнении арифметических операций. Физические – связаны с тем, что шаг интегрирования должен быть, по крайней мере, меньше  $\frac{1}{4}$  наименьшего периода атомных колебаний. В противном случае колебания атомов становятся апериодическими, что приводит к возрастанию энергии системы. Начальные значения координат атомов задаются в зависимости от исследуемой задачи, причем перекрывающиеся конфигурации исключаются. Начальные скорости атомов обычно задаются одинаковыми по абсолютной величине и со случайными направлениями. При этом полная кинетическая энергия должна соответствовать заданной температуре, а суммарный импульс расчетной ячейки должен быть равен нулю. Если начальные координаты атомов соответствуют идеальной решетке, то начальные скорости определяются согласно распределению Больцмана:

$$|v_i| = v_{\text{KB}} \sqrt{2} = \sqrt{\frac{2\zeta kT}{m_i}}, \quad \sum_{i=1}^N m_i v_i = 0, \quad (14.48)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $v_{\text{KB}}$  – среднеквадратичная скорость атома. При решении задач молекулярной динамики осуществляется контроль над потенциальной  $U$  и кинетической  $E$  энергиями расчетной ячейки. Потенциальная вычисляется по формуле (14.43), а кинетическая:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (14.49)$$

Температура расчетной ячейки находится по выражению

$$T = \frac{2E}{\zeta Nk}. \quad (14.50)$$

В рассматриваемом методе ограничиваются объемом расчетной ячейки порядка  $10^3 - 10^6$  атомов. С макроскопической точки зрения это чрезвычайно мало. Поэтому, чтобы результаты можно было

распространить на макрообъем, на расчетный блок накладываются *граничные условия*, позволяющие с некоторым приближением «сшивать» расчетную ячейку с внешним объемом. Выбор граничных условий зависит от исследуемой проблемы. В настоящее время можно выделить пять типов граничных условий.

1. *Свободные* граничные условия. Приграничные атомы образуют свободную поверхность, контактирующую с вакуумом, и могут передвигаться так же, как и атомы внутри объема расчетного блока. Такой вид граничных условий иногда применяется при исследовании деформации расчетной ячейки под воздействием температурно) силовых факторов, или в случаях, когда нет надобности в граничных условиях, например, в исследованиях, связанных с большими молекулами (полимеры, фуллерены и т.д.).

2. *Жесткие* граничные условия. Координаты граничных атомов зафиксированы. В этом случае предполагается, что достаточно большое количество подвижных атомных слоев компенсирует влияние фиксированности граничных атомов на исследуемое явление. Этот вид граничных условий привлекателен своей простотой, но требует большого числа атомов, и не позволяет решать задачи, связанные с существенным изменением термодинамических параметров расчетной ячейки. В методе молекулярной динамики такой вид граничных условий в основном применяется в комбинации с другими видами.

3. *Гибкие, или подвижные*, граничные условия. Они являются более естественными. Граничным атомам в некоторые периоды (иногда с определенными ограничениями) разрешается перемещаться во время функционирования модели в соответствии с перераспределением атомов расчетной ячейки. Данные граничные условия требуют меньшего количества атомов, чем жесткие и являются более адекватными реальным условиям.

4. *Периодические* граничные условия. Если в некотором из направлений по характеру задачи имеется период полной идентичности, то целесообразно выбрать размер расчетной ячейки в этом направлении равным периоду идентичности. Это позволяет имитировать бесконечную протяженность кристалла в рассматриваемом направлении. Приграничные атомы с одной стороны расчетной



ячейки связываются взаимодействием с приграничными атомами с другой, как если бы принадлежали двум соседним идентичным кристаллическим ячейкам. Периодические граничные условия являются в известной степени точными (в той степени, в какой соблюдается полная идентичность), но, как и жесткие, не позволяют решать задачи, связанные с существенным изменением термодинамических параметров расчетного блока.

5. *Вязкие граничные условия.* На границах расчетной ячейки имитируется поглощение энергии упругих колебаний с помощью построения вокруг расчетного блока демпфирующей области. При использовании вязких граничных условий стремятся к тому, чтобы расчетный блок можно было считать окруженным бесконечным идеальным кристаллом. Данные условия хороши при исследовании структур дефектов, но в задачах, связанных с различного рода энергетическим активированием, возникает проблема соблюдения закона сохранения энергии.

Устойчивость численного решения можно контролировать, следя за полной энергией и убеждаясь, что она не ушла от своего первоначального значения. Как правило, алгоритм Эйлера не может обеспечить сохранение энергии на временах, рассматриваемых при моделировании молекулярной динамики.

Среди наиболее известных методов интегрирования уравнений движения помимо рассмотренного выше метода Эйлера можно выделить *алгоритм Верле*, в котором лучше обеспечивается соблюдение закона сохранения энергии. Алгоритм Верле в литературе по численному анализу часто называется неявной симметричной разностной схемой. Алгоритм Верле обладает более высоким порядком точности по  $\Delta t$ , чем алгоритм Эйлера. Основная идея алгоритма Верле состоит в записи разложения положения частицы  $\mathbf{r}(t+\Delta t)$  и  $\mathbf{r}(t-\Delta t)$ :

$$\bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t) = \bar{\mathbf{r}}(t) + \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{\partial t} \right|_{\Delta t=0} \Delta t + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{\partial t^2} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^2 + \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{\partial t^3} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^3 + O(\Delta t^4), \quad (14.51)$$

$$\bar{\mathbf{r}}(t-\Delta t) = \bar{\mathbf{r}}(t) - \left. \frac{\partial \bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{\partial t} \right|_{\Delta t=0} \Delta t + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{\partial t^2} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^2 - \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \bar{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{\partial t^3} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (14.52)$$

Складывая (14.51) и (14.52), можно получить:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (14.53)$$

где  $\vec{a}(t)$ , ускорение частицы:  $\vec{a}(t) = \frac{\partial^2 \vec{r}(t)}{\partial t^2}$ , которое можно вывести из выражения:

$$\vec{a}(t) = -\frac{\text{grad}(U(\vec{r}(t)))}{m}. \quad (14.54)$$

Выражение (14.53) – это основное уравнения алгоритма Верле. Данный алгоритм легко использовать, он достаточно точен и стабилен, что объясняет его большую популярность в МД-расчетах. Некоторым его недостатком является то, что он не самостартующий и необходимо использовать другой алгоритм для получения нескольких первых точек координат. Кроме вышеописанной версии алгоритма Верле, разработан скоростной алгоритм Верле, где положения, скорости и ускорения на шаге  $(t + \Delta t)$  вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2, \\ \vec{v}(t + \Delta t/2) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t, \\ \vec{a}(t) &= -\frac{\text{grad}(U(\vec{r}(t)))}{m}, \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t. \end{aligned} \quad (14.55)$$

Преимуществом скоростной формы алгоритма Верле является то, что она является *самостартующей*. На рис. 14.8 приведена графическая иллюстрация различных форм алгоритма Верле.

Рассмотрим решение уравнений движения с периодическими граничными условиями, реализуемыми следующим образом. Рассматривается периодическая решетка с элементарной кубической ячейкой  $V$ , заполненная  $N$  частицами (рис. 14.9). Если какая-либо частица выходит через грань куба с импульсом  $p_i$ , то другая частица входит через противоположащую грань с тем же импульсом, симметрично относительно плоскости, проходящей через центр куба.

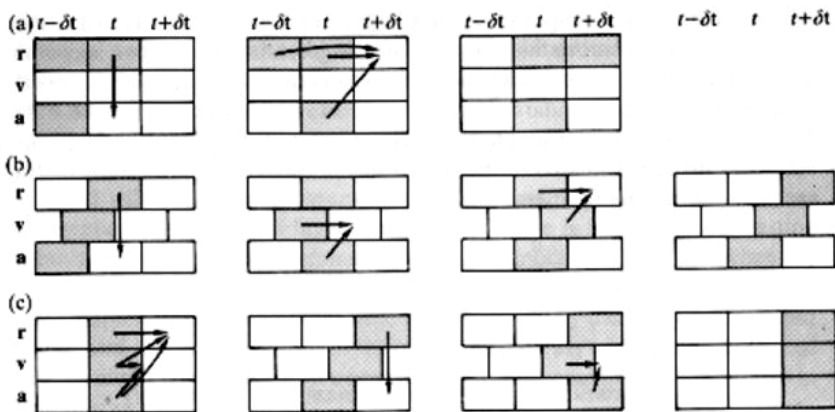


Рис. 14.8. Схематическое описание различных форм алгоритма Верле:  
 (а) – основной алгоритм Верле (12); (б) – алгоритм «прыжков лягушки»;  
 (с) – скоростная форма алгоритма Верле

При расчете сил, действующих на частицу, последняя окружается кубическим объемом  $V_i$  и учитывается взаимодействие только с частицами, находящимися в объеме  $V_i$ . На рис. 14.9 для частицы 4 соответствующий объем  $V$  заштрихован.

Исключение из этой схемы составляют системы с дальнедействующим кулоновским потенциалом взаимодействия, где в некоторых случаях для расчета энергии взаимодействия необходимо использовать другие методы.

Найденные траектории частиц  $p_i(t)$ ,  $r_i(t)$  позволяют получить информацию о термодинамических и кинетических свойствах системы многих частиц путем усреднения по времени вдоль классической траектории системы соответствующих функций динамических переменных:

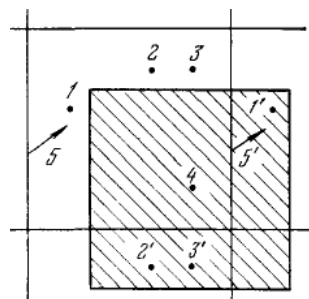


Рис. 14.9. Периодические граничные условия. Частица 5' выходит из объема  $V$ , частица 5 входит в него

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f[\vec{p}(t), \vec{r}(t)] dt, \quad (14.56)$$

где  $\langle f \rangle$  обозначает среднее по Гиббсу от какой-либо функции динамических переменных  $p$  и  $r$ . При этом предполагается, что изучаемая система является эргодической (то есть средние по времени значения физических величин, характеризующих систему, равны их средним статистическим значениям).

В первых работах по методу МД значительное место занимало исследование выполнения общих закономерностей движения классической системы многих частиц: сохранение энергии, установление температуры, определяемой через приходящуюся на одну частицу среднюю кинетическую энергию:

$$\frac{3}{2}kT = \bar{E} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{m(v_i^{\alpha})^2}{2} \right\rangle, \quad (14.57)$$

и релаксация к максвелловскому распределению частиц по скоростям. В этих работах было показано, что выход температуры на равновесие и максвеллизация происходит за время порядка нескольких времен столкновений. Указанная закономерность, как и следует ожидать, является общей для самых различных систем и практически не связана с видом потенциала взаимодействия. По мере развития метода МД все более усложнялись решаемые им задачи. В настоящее время метод МД позволяет значительно продвинуться в понимании структуры твердого, жидкого и плотного газообразного состояния вещества, в буквальном смысле увидеть и проанализировать сложную динамическую картину движения частиц плотной среды.

В последние годы благодаря использованию мощных компьютеров удается исследовать необычайно сложные модели со сферически-несимметричными потенциалами взаимодействия между частицами. Еще несколько лет назад казалось, что такие модели недоступны для исследований. В настоящее время результаты, полученные с помощью метода МД, в ряде случаев считаются не менее надежными, чем экспериментальные, и оказывают стимулирующее влияние на развитие теории конденсированного состояния вещества.

Первые МД исследования были посвящены изучению простых моделей – систем, состоящих из твердых сфер (в трехмерном слу-

чае) или дисков (в двумерном) одинакового радиуса. Такая модель описывает поведение плотной конденсированной среды, состоящей из сферических молекул, а притяжение между молекулами можно рассматривать как слабое возмущение. Эти предположения, восходящие еще к Ван-дер-Ваальсу, и инициировали изучение поведения таких систем.

**Фазовые переходы.** Исследования этих моделей показали, что методы численного эксперимента и, в частности, метод МД могут внести значительный вклад в понимание качественных закономерностей теории фазовых переходов. Отметим, что даже для простейшей системы, состоящей из твердых сфер, существование линии плавления заранее не было очевидно, достаточно убедительное доказательство существования фазового перехода в системе твердых сфер отсутствовало, и вопрос оставался открытым.

Исследование методом МД-системы 500 твердых сфер показало, что при некоторой критической плотности характер движения частиц радикально изменяется. Если вблизи плотноупакованного состояния частицы двигались вокруг неких положений равновесия, то при увеличении объема на 30% система начинала «течь». Вблизи критического объема наблюдалась неустойчивость движения во времени, система как бы переходила из жидкого состояния в твердое и обратно. Подобное поведение можно интерпретировать как фазовый переход. Эти результаты не были, однако, достаточно убедительными. Трехмерная система из 500 частиц недостаточно велика, чтобы продемонстрировать существование фазового перехода из-за сильного влияния граничных условий. Сосуществования фаз в такой системе заметить не удалось. Поэтому была предпринята попытка продемонстрировать существование фазового перехода в системе твердых дисков.

Двумерная система из 870 твердых дисков значительно «больше», чем система из 500 твердых сфер, и потому влияние граничных условий в подобной системе оказывается меньше. Система исследовалась на протяжении времени, соответствующем нескольким миллионам соударений. Оказалось, что зависимость сжимаемости от плотности весьма напоминает ван-дер-ваальсово уравнение состояния (рис. 14.10).

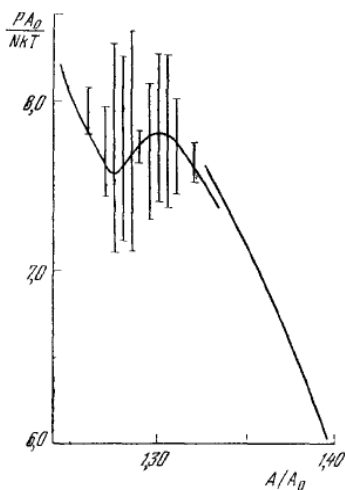
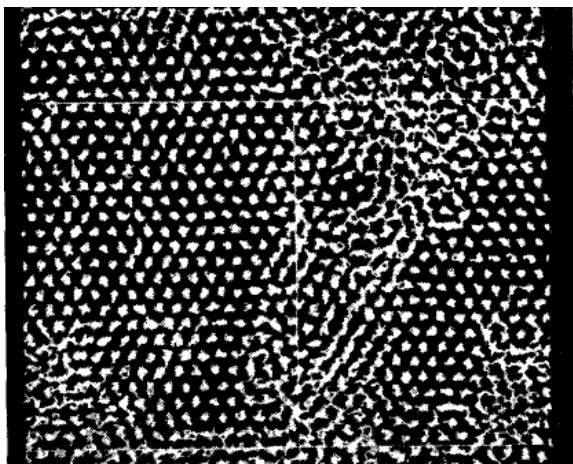


Рис. 14.10. Уравнение состояния твердых дисков в районе фазового перехода.  $A/A_0$  — отношение площади системы к площади плотной упаковки. Вертикальные метки указывают величину флуктуации фактора сжимаемости, полученную усреднением по  $5 \cdot 10^4$  столкновений, сплошная кривая получена усреднением по  $10^7$  столкновений

Для того чтобы исследовать флуктуации давления вблизи критической плотности, траектория системы разбивалась на отрезки по 50 тысяч столкновений, и усреднение проводилось по этим отрезкам. Вертикальные метки на рис. 14.10 показывают зависимость величины флуктуации от плотности. Резкое увеличение флуктуации в области критической плотности указывает на наличие фазового перехода. В системе 870 дисков удалось наблюдать сосуществование твердой и жидкой фаз. На рис. 14.11 ясно видно существование двух областей твердого тела и области жидкости между ними.

Таким образом, метод МД дал весьма убедительное доказательство существования фазового перехода в системе твердых дисков. Так как притяжение в системе твердых сфер и дисков отсутствует, то ясно, что этот фазовый переход носит чисто геометрический характер. Скорее всего, его следует связывать с появлением сдвиговой неустойчивости в движении частиц твердого тела при увеличении его объема. Действительно, в плотноупакованном состоянии сдвинуть один слой частиц относительно другого, можно только допуская возможность проскальзывания слоев друг относительно друга. Сравнение систем из 72 и 870 дисков позволяет провести экстраполяцию результатов, полученных методом МД для 500 твердых сфер на систему с большим числом частиц.

Рис. 14.11. Следы  
центров частиц  
в системе 870  
твердых дисков  
в области фазового  
перехода



В системе из 72 твердых дисков сосуществование фаз также не наблюдалось, однако в области критической плотности система переходила поочередно то в состояние твердой, то в состояние жидкой фазы. Такая зависимость поведения системы от числа частиц объясняется тем, что поверхностная энергия на границе раздела фаз весьма значительна.

В небольшой системе флуктуации недостаточно велики, чтобы создать возможность существования поверхности раздела. Иная ситуация в системе 870 дисков. Свободная поверхностная энергия на границе раздела, приходящаяся на одну частицу, составляет лишь величину  $\sim kT/60$ , т. е. мала по сравнению со средней кинетической энергией частицы, поэтому существование фаз возможно и действительно наблюдалось. (Следует помнить, что в системе твердых сфер вклад в свободную энергию поверхности раздела дает только поверхностная энтропия.) Между тем отсутствие сосуществования фаз для системы из 72 дисков не мешает говорить о фазовом переходе. Фактически этот вывод следует из эргодической гипотезы, согласно которой усреднение по ансамблю эквивалентно усреднению по времени.

Если наблюдать систему с малым числом частиц достаточно долго, то давление, полученное усреднением по всем таким состояниям, может дать «плато» в районе критических плотностей.

Такая картина действительно наблюдалась для уравнения состояния 72 дисков (рис. 14.12). Необходимо, однако, отметить, что это «плато» лежит примерно на 10% ниже аналогичного плато для системы из 870 частиц.

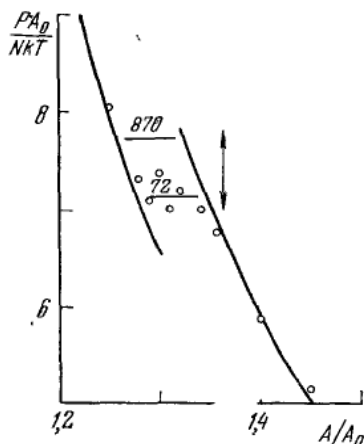


Рис. 14.12. Уравнение состояния 72 твердых дисков (верхняя горизонтальная черта указывает на значение фактора сжимаемости для 870)

Таким образом, метод МД позволяет исследовать не только фазовые переходы, но и метастабильные состояния жидкости.

**Термодинамические свойства простых жидкостей.** Метод молекулярной динамики позволяет не только выяснить общие закономерности поведения классической системы многих частиц, но и исследовать такие количественные характеристики систем с реалистическими потенциалами взаимодействия, как, например, уравнение состояния, внутренняя энергия, корреляционные функции и т. п. Так, возможности подобных исследований были продемонстрированы на результатах расчетов уравнения состояния системы с потенциалом Леннарда–Джонса для аргона:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (14.58)$$

Поскольку потенциал Леннарда–Джонса является двухпараметрическим ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ), то все расчеты можно проводить в «приведенных» единицах, используя в качестве единицы длины параметр  $\sigma$ , в качестве единицы энергии —  $\varepsilon$  и единицы массы  $m$  — массу молеку-



лы. После этого любая термодинамическая переменная для конкретного вещества получается умножением значения в приведенных единицах на соответствующую комбинацию из  $\epsilon$ ,  $\sigma$  и  $m$ . Скорость измеряем в единицах  $(\epsilon/m)^{1/2}$ , а время – в единицах  $\tau = (m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$ . Поэтому метод молекулярной динамики позволяет решить не только задачу нахождения свойств системы по заданному потенциалу, но и задачу определения параметров потенциала из сравнения с экспериментом.

Уравнение состояния может быть определено следующим образом:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{1}{3NkT} \left\langle \sum_{i>j} r_{ij} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \right\rangle - \frac{N}{6VkT} \int_{r_0}^{\infty} r \frac{\partial u}{\partial r} g(r) dr, \quad (14.59)$$

$r_0$  – радиус, равный половине ребра ячейки,  $r_{ij} = r_i - r_j$ ,  $g(r)$  – парная корреляционная функция. Последнее слагаемое в формуле (14.59) необходимо добавлять, чтобы учесть вклад в давление на расстояниях, превышающих размер ячейки. Его можно оценить, считая  $g(r) = 1$  при  $r > r_0$ . На рис. 14.13 приведено сравнение расчетов уравнения состояния с экспериментом.

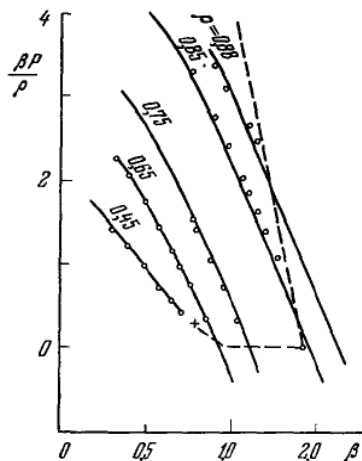


Рис. 14.13. Уравнение состояния аргона (обратная температура  $\beta$  и плотность  $\rho$  указаны в приведенных единицах,  $\epsilon = 119,8$  °K,  $\sigma = 3,405$  Å; сплошные линии – расчет методом МД, кружки – эксперимент)

Для констант потенциала  $\epsilon$  и  $\sigma$  были взяты значения 119,8 К и 3,405 Å соответственно. Согласие расчетов с экспериментом весьма впечатляющее. Таким образом, при правильном выборе потен-

циала расчеты методом МД обеспечивают точность, близкую к точности эксперимента. Эти результаты показывают, что потенциал Леннарда–Джонса пригоден для вычисления термодинамических свойств аргона практически для всех плотностей вплоть до тройной точки. Однако при этом следует помнить, что МД-расчеты свойств переноса говорят об ухудшении согласия с экспериментом по мере увеличения плотности. Для улучшения согласия необходимо вводить зависимость параметров используемого потенциала от плотности. Это обстоятельство интерпретируется как указание на важность учета неаддитивного многочастичного взаимодействия. В настоящее время показано, что потенциал Леннарда–Джонса для аргона является не истинным парным потенциалом (истинный парный потенциал несколько глубже), а «эффективным», в какой-то мере учитывающим и многочастичные взаимодействия. Действительно, можно получить «эффективный» парный потенциал, добавив к «точному» парному потенциалу поправку на трехчастичные взаимодействия. Исправленный таким образом потенциал приближается к потенциалу Леннарда–Джонса. Пригодность потенциала Леннарда–Джонса для расчета термодинамических свойств аргона проверялась и непосредственно. Сравнение результатов, полученных с потенциалами Леннарда–Джонса, Бакингема и Клейна–Хенли, в котором учитывается притяжение  $\sim 1/r^8$ , показывает, что потенциал Леннарда–Джонса является наиболее пригодным для расчета термодинамических свойств.

### **14.3.2. Вариационный метод**

Свойства реальных кристаллических веществ определяются наличием и поведением содержащихся в них дефектов: вакансий, межузельных атомов, примесных атомов, дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и т.д. В общем случае дефект кристаллической решетки – это область нарушения регулярности кристаллической решетки. Рассматриваемый в данном разделе вариационный метод применим для изучения статических атомных конфигураций, связанных с точечными дефектами и дефектами, имеющими малый объем. Этот метод является весьма полезным инструментом для

расчета энергий взаимодействия и миграции точечных дефектов. Если искажение решетки, вызванное дефектом, мало, коллективное движение атомов, энергии активации и активационные объемы, связанные с миграцией дефекта, могут быть рассчитаны вариационным методом. Также рассчитывается поле напряжений дефекта, энергия конфигурации, энергия образования и энергия связи составных дефектов. Рассмотрим применение вариационного метода в компьютерном моделировании точечных дефектов в конденсированной среде.

Моделируемый кристалл представляется в виде кристаллической ячейки, в которой атомы подвижны и взаимодействуют друг с другом в соответствии с выбранным потенциалом взаимодействия. Ячейка окружена пограничной областью, необходимой для моделирования неподвижного остатка кристалла. Принимается, что атомы пограничной области погружены в упругую сплошную среду. Смещения атомов в упругой сплошной изотропной среде сводятся к решениям уравнений статической теории упругости.

$$(L + 2G)\nabla(\nabla \cdot \vec{u}) - G\nabla \times (\nabla \times \vec{u}) = 0. \quad (14.60)$$

Здесь  $L$  и  $G$  – модуль Ламэ и модуль сдвига соответственно. Дальнейшее "дробление" упругой среды выполняется на основе предположений об области действия межатомных сил. В связи с этим все атомы в сплошной среде, находящиеся внутри области действия силы  $\mathbf{r}_c$  одного или более атомов в расчетной ячейке, приписываются к пограничной области, а все атомы, расположенные далее, – к области неподвижного кристалла.

В первоначальных расчетах считалось, что смещение атома пограничной области, рассчитываемое на основе уравнений сплошной среды, состоит из суммы четырех слагаемых решения уравнения (14.60):

$$\vec{u} = \vec{u}_1 + \vec{u}_2 + \vec{u}_3 + \vec{u}_4. \quad (14.61)$$

Причем первое слагаемое есть сферически симметричное решение:

$$\vec{u}_1 = -C_1 \vec{r}_i / r_i^3, \quad (14.62)$$

а  $\mathbf{u}_2$ ,  $\mathbf{u}_3$ , и  $\mathbf{u}_4$  соответствуют не радиальным решениям;  $\mathbf{u}_2$ , – решение с кубической симметрией,  $\mathbf{u}_3$ , и  $\mathbf{u}_4$  – два цилиндрически симметричных решения. Было найдено, однако, что конфигурация и энер-

гия дефектов не чувствительны ко всем членам, кроме  $u_1$ . Учитывая это, только  $u_1$  использовалось во всех последующих расчетах, чтобы определить смещение атома в сплошной среде. Действительно, последующими расчетами было установлено, что для расчетной ячейки, достаточно большой, чтобы результаты не зависели от размера ячейки (более 250 атомов), даже влиянием  $u_1$  на конфигурации дефектов и энергии их образования можно пренебречь с сохранением приемлемой точности получаемых результатов расчета. Однако необходимо сохранить использование решения  $u_1$  для того, чтобы предусмотреть смещения в пограничной и недеформированной областях, поскольку вводимая упругая переменная  $C_1$  используется для расчета активационных объемов.

В этой модели энергия атомов в расчетной кристаллической ячейке (область I) равна

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \varphi^{ij} + \sum_i \sum_k \varphi^{ik} + aC_1 + bC_1^2, \quad (14.63)$$

где  $\varphi^{ij}$  – потенциальная энергия взаимодействия между атомами  $i$  и  $j$ ;  $a$  и  $b$  – константы;  $C_1$  – упругая переменная из уравнения (14.62).

Суммирование по  $i$  производится по всем атомам в расчетной ячейке; суммирование по  $j$  – по всем атомам в расчетной ячейке, взаимодействующим с атомом  $i$ ; суммирование по  $k$  – по атомам в пограничной области (области II), взаимодействующим с  $i$ -м атомом. Если атомы в расчетной ячейке смещаются из своих положений в совершенном кристалле, работа совершается против сил, требуемых для удержания идеальной решетки в равновесии. Эта работа представлена членом  $aC_1$  в уравнении (14.63).

Движение атомов из их положений в идеальном кристалле расчетной ячейки вызывает также смещения атомов в сплошной среде (неподвижной части кристалла, окружающего ячейку). Эти смещения приводят к увеличению члена  $bC_1^2$  в уравнении (14.63).

Сила, с которой атом  $j$  действует на атом  $i$ :

$$\bar{F}^{ij} = \left( \frac{\partial \varphi^{ij}}{\partial r^{ij}} \right) \left( \frac{\partial \bar{r}^{ij}}{\partial r^{ij}} \right), \quad (14.64)$$

где  $r^{ij} = r^j - r^i$ . Суммарная сила, действующая на атом  $i$ ,

$$\vec{F}^i = \sum_j \vec{F}^{ij} + \sum_k \vec{F}^{ik} . \quad (14.65)$$

В выражении (14.65) суммирование по  $j$  производится по атомам в области I, взаимодействующим с  $i$ -м атомом; суммирование по  $k$  – по атомам в области II, взаимодействующим с  $i$ -м атомом. Для того чтобы рассчитать активационные объемы, необходимо найти обобщенную силу  $F_c$ , действующую на атомы в области I, которая может быть связана с упругой переменной  $C_1$  соотношением:

$$F_c = -\frac{\partial E}{\partial C_1} = -\sum_i \sum_j \vec{F}^{ik} \frac{\partial \vec{r}^k}{\partial C_1} - a - 2bC_1 \quad (14.66)$$

Процесс расчета конфигураций дефектов и характеристических энергий может быть описан с помощью выражений для сил и энергий, определенных выше. Для того чтобы ускорить сходимость, векторы первоначальных положений атомов в области I и значение упругой переменной для областей II и III записываются так, чтобы аппроксимировать возможно более точно истинные векторы положений атомов и упругую переменную, которые требуется рассчитать. Затем, удерживая все атомы в областях II и III в фиксированных положениях, изменяют каждую координату каждого атома в расчетной ячейке до тех пор, пока компонента соответствующей силы (уравнение (14.65)) не станет равной 0.

Каждый атом в расчетной ячейке (области I) рассматривается один раз в заданной последовательности до тех пор, пока все атомы рассчитываемой ячейки не окажутся в равновесных положениях. Все положения атомов в расчетной ячейке затем фиксируют, а положения атомов в областях II и III вместе с упругой переменной  $C_1$  изменяют, используя уравнения (14.62) и (14.66) так, чтобы обобщенная сила  $F_c$  приближалась к нулю. Для малых смещений, имеющих место в области II, координаты векторов положения и упругая переменная могут быть точно согласованы путем линейной интерполяции для установления конфигурации, соответствующей нулевой обобщенной силе. Этот цикл согласования содержит одну итерацию. Обычно для обеспечения сходимости требуется 10-25 итераций. Ясно, что чем лучше аппроксимируется конечная конфигурация при конструировании системы векторов перво-

начальных положений для первой итерации, тем меньшее число итераций требуется для сходимости.

Ранее показано, что увеличение объема  $\Delta V$ , связанное с конфигурацией решетки в конечном образце и являющееся линейной функцией упругой переменной  $C_1$ , дается соотношением:

$$\Delta V = 4\pi a_1 C_1, \quad (14.67)$$

где

$$a_1 = \{1 + [4(C_{11} - C_{12}) + 12C_{44}]/15B\} \quad (14.68)$$

есть поляризационный поправочный силовой фактор;  $C_{ij}$  - упругие константы;  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  - объемный модуль упругости.

Поскольку изменение объема пропорционально  $C_1$ , константа  $a$  в уравнении (14.63) пропорциональна давлению, которое удерживает решетку:

$$P = \frac{1}{2}(C_{12} - C_{44}). \quad (14.69)$$

Однако в случае расчетной ячейки без плоских граней  $a$  не будет определяться точно давлением  $P$ . В этом случае значение  $a$  может быть точно определено при использовании условия  $\partial E / \partial C_1 = 0$  для совершенного кристалла. Полагая величину  $bC_1^2$  равной накопленной упругой энергии, связанной с полем смещения  $\mathbf{u}_1$ , уравнение для  $b$  можно представить в виде:

$$b = (32\pi^2/5N\Omega)[C_{44} + (C_{11} - C_{12})/3], \quad (14.70)$$

где  $\Omega$  - атомный объем;  $N$  - число узлов решетки в расчетной ячейке.

Компьютерные вычисления, использующие вариационный метод, являются весьма требовательными к выбору первоначальной конфигурации моделируемого дефекта. Если первоначальная конфигурация для системы с данным составным дефектом конструируется на основе достаточно грубой аппроксимации к истинной конфигурации, то результаты моделирования обычно будут содержать большое количество интересных, но фиктивных конфигураций. По этой причине необходимо определить основные характеристики простых дефектов для каждого выбранного потенциала взаимодействия моделируемой кристаллической структуры прежде, чем рассчитывать сложные дефекты.

**Исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК структурой.** В качестве конкретного примера использования вариационного метода рассмотрим исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК структурой.

Точечные дефекты и их комплексы оказывают существенное влияние на микроструктуру и ее эволюцию в материалах, подверженных деформациям, гидрированию, радиационному облучению и другим внешним воздействиям. Важной характеристикой дефектных комплексов является их атомная конфигурация, которая ответственна за подвижность дефектов. Необходимо также подчеркнуть кинетический фактор, обусловленный процессами образования первичных дефектов и их последующей структурной эволюцией. Важным фактором в этой связи является энергия связи комплекса, т.е. выигрыш в свободной энергии системы за счет слияния точечных дефектов в комплекс. Роль данного фактора возрастает с увеличением времени эволюции системы, развитие которой происходит в направлении уменьшения свободной энергии.

Основной величиной, контролирующей атомную структуру и размеры комплексов точечных дефектов (КТД), является энергия их образования. В большинстве материалов существует разнообразие точечных дефектов, включая вакансии и межузельные атомы, примеси внедрения и замещения, а также более протяженные дефекты, такие как дислокации, дисклинации и границы зерен. Поскольку различные КТД присутствуют в материале одновременно, трудности в выделении эффектов от комплекса конкретного типа делают экспериментальное определение их энергий образования затруднительным и даже проблематичным.

Фундаментальные характеристики точечных дефектов и их комплексов получают преимущественно из теоретических расчетов. До настоящего времени расчеты энергии Гиббса КТД сводились к расчету энергии образования при нулевой температуре. В то же время в таких расчетах не учитывают энтропию тепловых колебаний атомов, которая может существенно влиять на величину энергии Гиббса дефектов при конечных температурах. Рассмотрим методику и результаты расчетов энергии образования и связи вакансий и их комплексов при нулевых и конечных температурах на модельных системах, таких как медь и никель.

Расчеты энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и энергии связи КТД как функций температуры проводились в квазигармоническом приближении, учитывающем тепловое расширение решетки. Величиной, контролирующей стабильность КТД, является энергия связи комплекса – разница между суммой свободных энергий Гиббса одиночных дефектов, образующих комплекс, и свободной энергией Гиббса комплекса дефектов. Основой для описания термодинамических величин дефектов служит концепция избыточных термодинамических величин. Определим избыточную термодинамическую величину ( $\Delta X$ ), связанную с дефектом соотношением:

$$\Delta X = X_{\text{деф}} - (N_{\text{деф}}/N_{\text{бездеф}})X_{\text{бездеф}}, \quad (14.71)$$

где  $N_{\text{деф}}$  и  $N_{\text{бездеф}}$  обозначают число атомов в системе с дефектом и без дефекта соответственно. Избыточная термодинамическая величина на дефекте определяется как разница между термодинамической величиной системы с дефектом и термодинамической величиной того же количества атомов в объеме идеального кристалла. Тогда избыточная свободная энергия Гиббса дефекта  $\Delta G(T)$ , или энергия образования дефекта, может быть записана в виде:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T) - kT \ln g, \quad (14.72)$$

где  $\Delta H(T)$  и  $\Delta S(T)$  (энтальпия и энтропия дефекта соответственно) являются функциями температуры  $T$ ;  $g$  – геометрический фактор, задающий различные варианты дефектов;  $k$  – постоянная Больцмана.

При нулевой температуре и нулевом давлении свободная энергия дефекта сводится просто к избыточной потенциальной энергии, связанной с дефектом, которая рассчитывается вариационным методом (методом молекулярной статики) при заданных потенциалах межатомных взаимодействий. Вычисление энтальпии дефекта при конечной температуре осуществляется усреднением полной энергии системы по статистическому ансамблю, микросостояния которого задаются методами Монте-Карло или молекулярной динамики (см. соответствующие разделы). Для расчета свободной энергии используются более сложные теоретические подходы, основанные на термодинамическом интегрировании. В этом случае необходим предварительный расчет энтальпии как функции температуры.



Все методы, использующиеся для подобных расчетов, требуют больших вычислительных затрат. Их применение даже для небольших по размеру КТД ограничено недостаточной точностью расчета энтальпии, так как при высоких температурах флуктуации энергии могут превосходить энергию образования дефекта.

Существенное упрощение вычислений может быть достигнуто за счет применения квазигармонического приближения. Этот подход позволяет рассчитывать свободную энергию системы, состоящей из нескольких сотен атомов в расчетной ячейке, что достаточно для изучения КТД небольших размеров. В квазигармоническом приближении полная конфигурационная энергия заменяется квадратичным разложением потенциальной энергии по смещениям атомов около равновесных положений при фиксированном значении постоянной решетки. Ангармонические эффекты включаются через изменение постоянной решетки. При каждом значении параметра решетки система эквивалента суперпозиции гармонических осцилляторов.

В гармоническом приближении свободная энергия  $F(a, T)$  твердого тела для постоянной решетки  $a$  и температуры  $T$  задается выражением:

$$F(a, T) = E_0(a) + kT \sum_{\vec{k}, n} \ln \left[ 2sh \left( \frac{\hbar \omega_n(\vec{k})}{2kT} \right) \right], \quad (14.73)$$

где  $E_0(a)$  – энергия статической решетки,  $\omega_n(\vec{k})$  – частоты фононных мод. Уравнение (14.73) описывает свободную энергию как функцию постоянной решетки. Свободная энергия и объем при нулевом давлении рассчитываются из минимизации выражения (14.73) относительно постоянной решетки для каждой температуры. Другие термодинамические величины (энтропия, энтальпия) могут быть рассчитаны с помощью аналогичных сумм по фононным модам.

В качестве модельных материалов для исследования были выбраны медь и никель, поскольку для них имеются хорошо апробированные потенциалы межатомных взаимодействий. Комплексы вакансий задавались в расчетной ячейке удалением соответствующих атомов из узлов идеальной ГЦК решетки. Размер ячейки был  $a$

( $6 \times 6 \times 6$ ) с 864 атомами в идеальной структуре. Изучались также ячейки меньшего ( $a$  ( $5 \times 5 \times 5$ )) и большего ( $a$  ( $8 \times 8 \times 8$ )) размеров.

Для релаксации атомных конфигураций КТД использовался метод молекулярной динамики с демпфированием скоростей атомов. Релаксация осуществлялась с одновременным изменением объема ячейки и прекращалась, когда сила, действующая на каждый атом, была менее  $10^{-3}$  эВ/нм, а давление не превышало  $10^{-10}$  ГПа. Для проведения расчетов термодинамических величин в рамках квазигармонического приближения необходимо знать координаты атомов системы при заданной температуре. В этом случае также возможна минимизация свободной энергии по отношению к расположению атомов в ячейке. Однако эта процедура требует расчета третьих производных от потенциальной энергии по смещению атомов, что приводит к большим затратам расчетного времени. Поэтому координаты атомов системы с дефектом рассчитывались исходя из предположения, что тепловое расширение материала однородно, т. е. пренебрегалось изменением коэффициента теплового расширения для идеального кристалла и дефектной области.

Координаты атомов вычислялись по следующей схеме:

- 1) определялся параметр решетки идеального кристалла при заданной температуре в рамках квазигармонического приближения;
- 2) определялись равновесные положения атомов в системе с дефектом из минимизации полной энергии при нулевой температуре;
- 3) полученные координаты атомов равномерно изменялись в соответствии с параметром решетки, рассчитанным на первом шаге.

Полученная геометрия использовалась для расчета термодинамических величин дефектов согласно определению избыточных термодинамических величин, приведенному выше. Были рассмотрены вакансии и комплексы вакансий, включающие до четырех точечных дефектов. Схематичное изображение исследованных комплексов точечных дефектов приведено на рис. 14.14.

Кроме моновакансии и дивакансии (рис. 14.14, *a*, *b*), была рассмотрена тривакансия в двух возможных атомных конфигурациях (рис. 14.14, *c*, *d*). В первом случае все вакансии находятся в одной плоскости, образуя равносторонний треугольник. Вторая конфигурация получается в результате смещения атома из узла, образуя-

щего правильный тетраэдр вместе с тремя вакантными узлами, в центр этого тетраэдра. Этот атом показан маленьким темным кружком в исходном и конечном положении на рис. 14.14, *c*, *d* – соответственно. Эта конфигурация, представляющая собой три вакансии, «размазанные» по четырем кристаллическим узлам, является тетраэдром дефектов упаковки минимального размера.

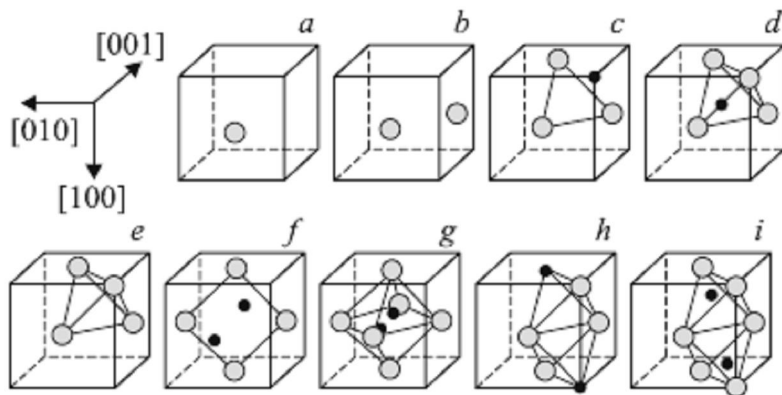


Рис. 14.14. Исследованные точечные дефекты и КТД: моновакансия (*a*), дивакансия (*b*), три вакансии в плоской (*c*) и тетраэдрической (*d*) атомных конфигурациях, четыре вакансии, образующие тетраэдрическую микропору (*e*), четыре вакансии в конфигурациях квадрата до (*f*) и после релаксации (*g*) и алмаза до (*h*) и после релаксации (*i*).

Были рассмотрены три варианта комплексов из четырех вакансий (тетравакансия). Первый вариант сводится к удалению атома из центра тетраэдра (рис. 14.14, *e*), в котором комплекс из четырех вакансий образует микропору. Следующей является конфигурация, у которой четыре вакансии находятся в углах квадрата. Два маленьких темных атома (рис. 14.14, *f*) релаксируют к центру квадрата так, что расстояние между ними становится  $\sim a/\sqrt{2}$ . Релаксируя, эти атомы оставляют за собой две вакансии, в результате чего конечная конфигурация состоит из шести вакансий по углам октаэдра вокруг смещенных атомов (рис. 14.14, *g*). Последняя конфигурация – тетравакансия алмазного типа (рис. 14, *h*). Конфигурация включает в себя два равносторонних треугольника, составленных из вакансий с одной общей стороной. В этом случае возможно

смещение атомов, подобное рассмотренному выше для тривакансии. После релаксации атомы стремятся занять место в центре тетраэдра и начинают сильнее взаимодействовать друг с другом (рис. 14.14, *i*).

Таблица 14.1

**Энергия образования ( $E_{эф}$ ), объем и энтропия моновакансии и дивакансии при нулевой температуре и  $E_b$  – энергии связи вакансий**

Дефект	$E_{эф}$ , эВ	$S/k$	$V/\Omega$	$E_b$ , эВ
<i>Медь</i>				
Моновакансия				
Настоящий расчет	1,27	1,36	0,70	
Другие расчеты	1,09	1,245	0,75	
	1,21	1,404	0,74 , 0,70	
	1,29		0,80	
Эксперимент	1,03 1,17-1,29	2,35	0,75-0,85	
Дивакансия				
Настоящий расчет	2,39	2,63	1,38	0,15
Другие расчеты	2,25 2,79		1,63	0,15
Эксперимент	2,15	7,4		0,16
<i>Никель</i>				
Моновакансия				
Настоящий расчет	1,59	1,95	0,82	
Другие расчеты	1,51 1,67		0,86	
Эксперимент	1,77 1,76		0,97	
Дивакансия				
Настоящий расчет	2,99	3,97	1,59	0,19
Другие расчеты	3,47			0,21

Прежде всего, обсудим результаты для комплексов вакансий, полученные при нулевой температуре. Результаты расчета моновакансии и дивакансии в меди и никеле представлены в табл. 14.1.

Медь является наиболее изученным материалом. Образование моновакансий в меди изучалось как в рамках полуэмпирических, так и *ab initio* методик. Как видно из табл. 14.1, результаты расчетов находятся в хорошем согласии с результатами других теоретических расчетов и экспериментальными данными. В целом разброс

в теоретических значениях лежит в тех же пределах, что и в эксперименте. Энергия образования моновакансии больше в никеле, чем в меди. Значительно меньше расчетов было выполнено для дивакансий. Величина энергии образования дивакансии корректно согласуется с результатами расчетов методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Большее отличие наблюдается по изменению объема образования дефекта (см. табл. 14.1). Энергия взаимодействия вакансий ( $E_b$ ) лишь на 0.01 эВ отличается от результатов других расчетов. Энергия образования дивакансии несколько больше экспериментального значения, равного 2.15 эВ.

Следует отметить, что эксперимент дается только для моновакансий или моновакансий совместно с дивакансиями. Результаты расчета энергии образования моновакансии в никеле также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Энергия связи вакансий в никеле лишь незначительно больше, чем в меди. В литературе предполагается, что именно тетраэдрическая конфигурация тривакансии, являясь практически неподвижной, может служить первичным зародышем роста пор в материале. Зародыш увеличивается за счет присоединения четвертой вакансии. Считается, что непосредственное объединение в пору большого количества избыточных вакансий не реализуется из-за экспоненциального уменьшения вероятности встречи большого числа вакансий. С другой стороны, тривакансия в плоской конфигурации обладает малой энергией миграции и способна быстро уходить в стоки при высоких температурах. Отсюда большой интерес представляет понимание физической природы реализации той или другой конфигурации дефектов. В табл. 14.2 представлены значения энергий образований КТД, состоящих из трех или четырех вакансий, геометрия которых была обсуждена выше.

Проведенный расчет предсказывает энергетическую выгодность тривакансии в плоской конфигурации в меди, хотя разница в энергиях по сравнению с тетраэдрической конфигурацией достаточно мала ( $\sim 0,03$  эВ). Самые первые расчеты предсказывали стабильность тривакансии в виде тетраэдра, тогда как плоская конфигурация была найдена стабильной в более поздних расчетах. Заметим,

что в никеле более стабильной при нулевой температуре оказывается тетраэдрическая конфигурация тривакансии.

Таблица 14.2

**Энергия образования, объем, энтропия и энергия связи комплексов из трех и четырех вакансий при нулевой температуре**

Дефект	$E_{эф}, \text{эВ}$	$S/k$	$V/\Omega$	$E_b, \text{эВ}$
<i>Медь</i>				
Тривакансия, плоскость	3,38	3,77	2,08	0,44
Тривакансия, тетраэдр	3,41	6,32	1,58	0,40
Тетравакансия, тетраэдр	4,22	3,96	3,05	0,87
Тетравакансия, квадрат	4,35	4,84	2,46	0,73
Тетравакансия, алмаз	4,4	5,74	2,69	0,69
<i>Никель</i>				
Тривакансия, тетраэдр	3,96	9,17	1,94	0,82
Тетравакансия, тетраэдр	5,52	6,06	3,36	0,85
Тетравакансия, квадрат	5,34	11,45	2,70	1,03
Тетравакансия, алмаз	4,93	11,89	2,46	1,43

Среди рассмотренных комплексов из четырех вакансий в меди наиболее стабильным является комплекс с образованием тетраэдрической конфигурации, или микропоры (см. табл. 14.2). В никеле энергетически выгодней образование комплекса из четырех вакансий в виде алмаза (см. рис. 14.14,  $h$ ). В этом случае энергия образования данной конфигурации вакансий по сравнению с тетраэдрической конфигурацией ниже на 0,59 эВ.

Отметим, что в меди разница между энергиями данных конфигураций составляет 0,18 эВ. Кроме того, энергия образования квадратного комплекса вакансий в меди лишь незначительно отличается от энергии КТД в виде алмаза ( $\sim 0,05$  эВ).

Температурные зависимости энергий образования и связи КТД в меди и никеле приведены на рис. 14.15 и 14.16 соответственно. На данных рисунках не представлены зависимости энергии образования от температуры для моно- и дивакансий, поскольку наблюдается их незначительное изменение с температурой как в никеле, так и в меди, что согласуется с ранее полученными результатами. На-

пример, энергия образования моновакансии в меди при температуре 800 К равна 1,177 эВ (1,181 эВ).

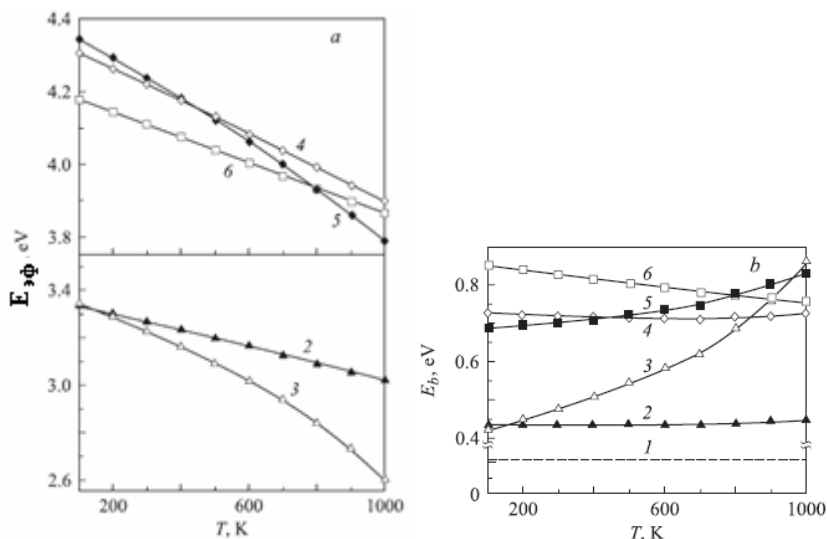


Рис. 14.15. Энергии образования (а) и связи (b) комплексов вакансий как функции температуры в меди: 1 – дивакансия; 2 – плоская тривакансия; 3 – тривакансия в виде тетраэдра; 4 – тетравакансия в виде алмаза; 5 – тетравакансия в виде квадрата; 6 – тетравакансия в виде тетраэдра

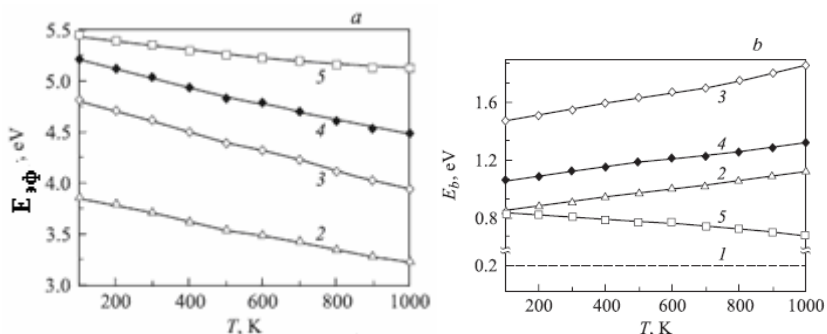


Рис. 14.16. Энергии образования (а) и энергии связи (b) комплексов вакансий как функции температуры в никеле: 1 – дивакансия; 2 – тривакансия в виде тетраэдра; 3 – тетравакансия в виде алмаза; 4 – тетравакансия в виде квадрата; 5 – тетравакансия в виде тетраэдра.

В интервале температур от 0 до 1000 К энергия образования моновакансии в меди изменяется от 1,25 до 1,15 эВ. Рассчитанные значения термодинамических величин, таких, как энтальпия и энтропия, также хорошо согласуются с результатами других работ. Сопоставление с результатами для никеля, полученными с изменением температуры в той же работе, также обнаруживает удовлетворительное согласие.

Энергия образования моновакансии в никеле при  $T = 800$  К равна 1,467 эВ (1,503 эВ, по другим данным). Значения энтальпии и энтропии образования дивакансии в меди, приведенные в литературе, равны 2,33 и 2,84 эВ, что удовлетворительно согласуется с полученными результатами 2,38 и 2,63 эВ соответственно.

К сожалению, температурные данные для комплексов вакансий не удается сопоставить с результатами других работ вследствие их отсутствия. С повышением температуры выше 150 К тетраэдрическая конфигурация тривакансии становится более стабильной по сравнению с плоской конфигурацией (см. рис. 14.15). Из рисунка 14.15 видно, что энергия связи тривакансии в тетраэдрической конфигурации быстро увеличивается с ростом температуры, тогда как энергия образования понижается. При температуре 800 К эта разница составляет 0,26 эВ.

На рис. 14.17 представлены результаты расчетов вкладов тепловых колебаний атомов в энтропию образования двух конфигураций комплексов из трех вакансий в меди. Энтропия тривакансии в тетраэдрической конфигурации существенно превышает энтропию плоской конфигурации и увеличивается с ростом температуры.

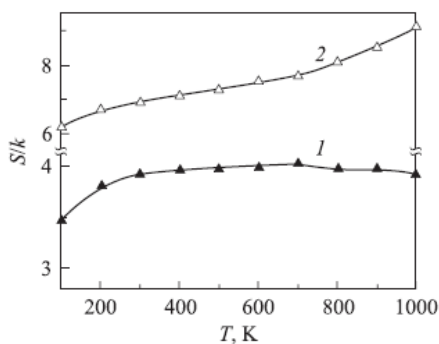


Рис. 14.17. Энтропия комплексов вакансий как функция температуры в меди:  
1 – плоская тривакансия,  
2 – тетраэдрическая тривакансия



Это также объясняет значительную температурную зависимость энергии связи тривакансии в данной конфигурации, поскольку энтальпия образования КТД практически не изменяется с температурой. Относительно высокие значения энтропии тривакансии обусловлены особенностями ее атомной конфигурации. Атом в центре тетраэдра, составленного из вакантных узлов (см. рис. 14.14, *d*), слабо взаимодействует с атомами остальной решетки, что обуславливает низкие частоты его тепловых колебаний и большой вклад в избыточную энтропию тривакансии в тетраэдрической конфигурации. Энтропия тепловых колебаний тем больше, чем больше плотность колебательных состояний при низких частотах. В результате теплового расширения решетки взаимодействие атома в тетраэдре с остальными атомами ослабевает, что приводит к еще большему увеличению энтропии тривакансии. Ввиду небольшой величины потенциального барьера между тетраэдрической и плоской конфигурациями тривакансии (0,024 эВ при 0 К) с повышением температуры атом в центре тетраэдра будет находиться в более пологом эффективном потенциале, чем параболический потенциал квази-гармонического приближения.

Укажем также на то, что те же самые тенденции, отмеченные выше для меди, с возрастанием температуры обнаруживаются при образовании дивакансии в никеле. Понижение энергии образования тривакансии с температурой также существенно выражено в никеле (рис. 14.16, *a*). Как отмечалось выше, в меди минимальной энергией образования в группе тетравакансий обладает конфигурация в виде тетраэдра, или микропоры, в то же время с повышением температуры более стабильной становится конфигурация в виде квадрата. Энергии двух типов комплексов вакансий (квадрат и алмаз) различаются несущественно в интервале температур до 600 К, так что другие факторы, в том числе примеси, могут существенно повлиять на стабильность тетравакансий в меди. Отметим также, что полученные результаты показывают, что добавление четвертой вакансии с образованием микропоры энергетически выгодно только ниже критической температуры порядка 900 К, при которой энергия связи тривакансии в тетраэдрической конфигурации совпадает с энергией связи микропоры. Этот вывод качественно согласуется

с результатами исследований высокотемпературной коагуляции избыточных вакансий в ГЦК металлах.

В никеле в группе комплексов из четырех вакансий наименьшей энергией образования обладает комплекс вакансий в виде алмаза. Эта термодинамическая выгодность сохраняется при всех рассмотренных температурах и увеличивается с ростом температуры. Расчеты показали слабую температурную зависимость энтропии всех конфигураций из четырех вакансий (за исключением структуры алмаза), что свидетельствует об отсутствии в них особенностей атомного строения, присущих структуре тривакансии. Интересно отметить, что в никеле наблюдается рост энтропийного вклада в интервале температур 100–600 К и последующая его стабилизация для всех изученных комплексов из четырех вакансий. Как видно из рис. 14.16, энергия связи комплексов вакансий в никеле (кроме конфигурации микропоры) увеличивается с ростом температуры. Образование тетраэдрической конфигурации тривакансии становится более выгодным с повышением температуры.

Расчеты термодинамических характеристик одиночных вакансий и их комплексов вариационным методом в рамках квазигармонического приближения установили, что полученные значения энергий и объемов образования изученных дефектов при нулевой температуре находятся в хорошем согласии с результатами других теоретических расчетов и экспериментальными данными.

Расчет термодинамических характеристик КТД при конечных температурах показал, что решающим фактором стабилизации тетраэдрической конфигурации тривакансии в меди является энтропия, связанная с тепловыми колебаниями атомов. Энтропия образования тетраэдрической конфигурации тривакансии в меди значительно больше энтропии образования ее плоской конфигурации, и с ростом температуры это различие возрастает. В то же время образование комплекса из четырех вакансий, образующих микропору, термодинамически более выгодно в меди лишь до критической температуры порядка 900 К, после чего возможна коагуляция избыточных вакансий. Энергии образования комплексов из четырех вакансий в меди различаются не столь существенно во всем интервале температур. В никеле энергия связи вакансий в тетравакансии

в виде алмаза значительно выше по сравнению с исследованными комплексами вакансий во всем интервале температур.

### **14.3.3. Метод Монте-Карло**

Метод Монте-Карло, применяемый в статистической физике, является частным случаем общего метода статистического моделирования, который используется для решения широкого круга задач в различных областях науки.

**В рамках подхода Гиббса** термодинамические характеристики вещества получают в результате усреднения по ансамблю, т.е. по совокупности очень большого числа идентичных по природе систем, находящихся в одинаковых внешних условиях и различающихся только по микросостоянию. Принято выделять три типа ансамблей, состояние которых задается тремя типами функций распределения. В *микроканоническом* ансамбле ( $N, V, E$ ) рассматривают замкнутые изолированные системы, в которых фиксированы число частиц  $N$ , объем  $V$  и полная энергия  $E$ . На микроскопическом уровне существует бесконечное число различных способов, или конфигураций, в которых может быть реализовано данное макросостояние. Большинство физических систем не являются полностью изолированными. Они могут обмениваться энергией и частицами с окружающей средой. При этом полагают, что рассматриваемая система мала по сравнению с окружающей ее системой, и любое изменение характеристик малой системы не сказывается на состоянии большой.

Большая система действует как тепловой резервуар или тепловая баня с заданной абсолютной температурой  $T$ . В большом *каноническом* ансамбле ( $T, V, \mu$ ) системы способны обмениваться энергией, и частицами. Его состояние задается температурой  $T$ , объемом  $V$  и химическим потенциалом  $\mu$ . Расчет термодинамических характеристик, как правило, проводится в рамках канонического ансамбля ( $NVT, NPT$ ). Каноническое распределение Гиббса – статистическое распределение для систем, содержащих заданное число частиц  $N$ , объем  $V$  (или давление  $P$ ) и способных обмениваться энергией с окружением.

Вероятность нахождения системы в микросостоянии  $i$  с энергией  $E_i$  рассчитывают по формуле:

$$w_i = (1/Z) \exp(-E_i / kT), \quad (14.74)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $Z$  – статистическая сумма, сумма по состояниям системы:

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / kT). \quad (14.75)$$

Квантовые статистические распределения для ансамблей фермионов и бозонов различны. Для реальных систем квантовые закономерности требуется учитывать лишь при описании внутримолекулярных состояний, прежде всего, электронных и колебательных. Вклад межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции, структурные характеристики можно найти, пользуясь формулами классической статистической термодинамики, рассматривая молекулы как объекты, подчиняющиеся законам классической механики. В классической статистической термодинамике микросостояние определяется заданием обобщенных координат  $q$  и обобщенных импульсов  $p$ . Для канонического ансамбля  $N$  частиц вероятность иметь значения импульсов в интервале  $(p, p+\Delta p)$ , значения координат в интервале  $(q, q+\Delta q)$  определяется как:

$$dw(p, q) = (1/Z) \exp[-H(p, q)/kT] dp dq. \quad (14.76)$$

Для классической системы статистическая сумма (14.75) заменяется статистическим интегралом:

$$Z = \frac{1}{\prod_{i=1}^l h^{N_i \cdot f_i} N_i!} \int \dots \int e^{-\frac{H(p, q)}{kT}} dp dq, \quad (14.77)$$

$f_i$  – число степеней свободы молекул сорта  $i$ ;

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N H_{\text{внутр}} + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_N(q_1, \dots, q_N), \quad (14.78)$$

где  $m$  – масса молекулы. Функцию Гамильтона, отсчитываемую от нулевой энергии молекул, можно представить как сумму энергии внутренних молекулярных движений (электронные состояния, колебания, вращения и т.д.)  $H_{\text{внутр}}$ , энергии поступательного движения центров масс и потенциальной энергии межмолекулярных

взаимодействий. С учетом этого статистическая сумма  $Q$  может быть представлена в виде:

$$Q = e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{внутр}}, \quad (14.79)$$

где  $E_0$  – энергия молекулы в самом низком энергетическом состоянии,  $Q_{\text{пост}}$  – статистическая сумма, связанная с поступательным движением молекулы,  $Q_{\text{внутр}}$  – статистическая сумма, связанная с внутренними молекулярными движениями. Подставляя выражение для гамильтониана в (14.76) и учитывая условие нормировки, получим выражение для статистического интеграла в виде

$$Z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \cdot \frac{(Q_{\text{внутр}})^N}{N!} Z_{\text{конф}}, \quad (14.80)$$

где  $Z_{\text{конф}} = \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} dq_1 \dots dq_N$  – конфигурационный интеграл.

Если статистический интеграл известен, то для рассматриваемой системы можно найти все термодинамические величины; так свободная энергия Гиббса системы равна:

$$G = -kT \ln Z + PV. \quad (14.81)$$

С помощью известных термодинамических соотношений могут быть найдены объем, энтропия и химический потенциал системы:

$$V = \left( \frac{dG}{dP} \right)_{T,N}, \quad S = \left( \frac{dG}{dT} \right)_{P,N}, \quad \mu = \left( \frac{dG}{dN} \right)_{T,P}. \quad (14.82)$$

Конфигурационный интеграл  $Z_{\text{конф}}$  дает полную статистико-механическую информацию о системе и позволяет по формулам (14.80) – (14.82) рассчитать термодинамические свойства системы.

Невозможность точного вычисления конфигурационного интеграла для реальных систем приводит к необходимости применения новых методов, в которых избегают непосредственного вычисления  $Z_{\text{конф}}$ . Одним из таких методов расчета является метод Монте-Карло.

**Алгоритм Метрополиса.** Рассчитать точно значение конфигурационной статистической суммы системы не удастся. Однако его можно оценить с помощью метода статистических испытаний, ге-

нерируя конечный набор молекулярных конфигураций и определяя вероятность их появления  $w_i$ :

$$w_i = \exp(-U_i / kT) / \sum_i \exp(-U_i / kT) . \quad (14.83)$$

Если в некоторый фиксированный объем помещать случайным образом молекулы, энергия взаимодействия между которыми задается набором потенциальных функций, то в зависимости от конфигурации системы больцмановский множитель  $\exp(-U_i/kT)$  может принимать различные значения. Некоторые конфигурации дают значительный вклад в канонические средние, а некоторые – практически нулевой (например, когда две частицы сближены настолько, что между ними имеется сильное отталкивание). При случайной генерации конфигураций подавляющее их большинство будет давать вклад, близкий нулю. Поэтому необходимо пользоваться методом существенной выборки, в соответствии с которым конфигурации генерируют с заданной функцией распределения вероятностей  $p_i$ .

Среднее по ансамблю от любой физической величины  $M$  рассчитывают по формуле:

$$\langle M \rangle = \sum_i M_i \exp(-U_i / kT) / \sum_i \exp(-U_i / kT) = \sum_i M_i w_i . \quad (14.84)$$

где  $i$  – номер конфигурации (среднее берется по всем рассмотренным конфигурациям системы). Поскольку усреднение (14.84) проводят по конечному числу конфигураций  $m$  со смещенной выборкой, для исключения влияния смещения каждую конфигурацию необходимо брать с весом  $1/p_i$ :

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^m M_i (1 / p_i) \exp(-U_i / kT) / \sum_{i=1}^m (1 / p_i) \exp(-U_i / kT) . \quad (14.85)$$

Метрополис предложил в качестве  $p_i$  взять распределение Больцмана:

$$p_i = \exp(-U_i / kT) / \sum_i \exp(-U_i / kT) . \quad (14.86)$$

В результате среднее значение любой физической величины  $M$  можно записать в виде:

$$\langle M \rangle \approx (1 / m) \sum_{i=1}^m M_i . \quad (14.87)$$

Ансамбль, состоящий из  $m$  конфигураций, получают путем задания вероятностей перехода от одной конфигурации к другой. Вероятность перехода от  $i$ -й конфигурации к  $j$ -й  $p_{ij}$  считают зависящей от энергий этих конфигураций, а точнее от величины  $(U_j - U_i)/kT$ :

$$p_{ji} = p_{ij} \exp[-(U_j - U_i) / kT]. \quad (14.88)$$

Так строят простые цепи Маркова, т.е. последовательности случайных событий, в которых вероятность определенного события зависит от исхода предыдущего испытания. В соответствии с условием микроскопической обратимости вероятности  $p_{ij}$  должны удовлетворять условиям:

$$p_{ji} \exp(-U_j / kT) = p_{ij} \exp(-U_i / kT) \quad \text{и} \quad \sum p_{ij} = 1. \quad (14.89)$$

Обычно полагают, что при:

$$\begin{aligned} U_j &\leq U_i & p_{ij} &= w_i, \\ U_j &> U_i & p_{ij} &= w_i \exp[-(U_j - U_i)/kT], \end{aligned} \quad (14.90)$$

где  $w_i$  – вероятность появления некоторой конфигурации при случайном выборе (с использованием последовательности равномерно распределенных случайных чисел). С помощью центральной предельной теоремы теории вероятностей может быть доказано, что рассматриваемая цепь Маркова задает распределение, асимптотически стремящееся к каноническому.

На практике алгоритм Метрополиса реализуют следующим образом. Пусть заданы потенциал взаимодействия, конфигурация системы (начальное расположение частиц в элементарной ячейке моделирования) и температура  $T$ . Рассчитывают потенциальную энергию системы  $U_i$  и вносят случайное изменение в конфигурацию (случайным образом выбирают  $k$ -ю частицу в ячейке и смещают ее). При этом энергия системы становится равной  $U_j$ . Если  $U_j < U_i$ , то считают, что система перешла в новое состояние. Если  $U_j > U_i$ , то сравнивают величину  $\exp[-(U_j - U_i)/kT]$  со случайным числом  $\xi \in (0,1)$ . Если  $\xi \leq \exp[-(U_j - U_i)/kT]$ , то считают, что система перешла в  $j$ -е состояние. Если же  $\xi > \exp[-(U_j - U_i)/kT]$ , то переход в новое состояние не происходит,  $k$ -я частица сохраняет свои прежние координаты. При этом  $j$ -ю конфигурацию в цепи не учи-

тывают, а рассматривают прежнее расположение частиц, соответствующее энергии  $U_i$ .

Таким образом, чем больше значение энергии имеет система при случайном изменении конфигурации, тем с меньшей вероятностью она переходит в это состояние. В результате генерирования цепей Маркова длиной в несколько миллионов конфигураций отбрасывают начальный неравновесный участок цепи, а на равновесном участке отбирают  $m$  статистически независимых молекулярных конфигураций, по которым рассчитывают средние значения физических величин. Очевидно, что расчет средних значений сопряжен с большим количеством вычислений, выполнение которых стало возможным только при появлении быстродействующих компьютеров. Одно из преимуществ метода Монте-Карло состоит в том, что алгоритм легко адаптировать к любому статистическому ансамблю. Например, при моделировании системы в  $NPT$ -ансамбле необходимо периодически изменять объем ячейки, а в уравнении (14.90) вместо разности потенциальных энергий использовать разность энтальпий:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V - kT \ln(1 + \Delta V/V)^N, \quad (14.91)$$

где  $P$  – давление,  $V$  – объем ячейки,  $\Delta V$  – изменение объема ячейки. Усредняя термодинамические функции по конфигурациям на равновесном участке цепи Маркова по уравнению (14.87), легко рассчитать конфигурационную энтальпию и мольный объем:

$$H_{\text{конф}} = \langle U \rangle + P\langle V \rangle, \quad V_m = \langle V \rangle N_A / N. \quad (14.92)$$

Для расчета других термодинамических функций – изобарической теплоемкости  $C_P$ , изотермической сжимаемости  $\kappa$  и коэффициента температурного расширения  $\alpha$ , необходимо проводить моделирования системы при различающихся параметрах состояния, а затем находить конечные разности. Оценку указанных термодинамических функций можно сделать и по результатам одного моделирования, используя флуктуационные формулы:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{NkT^2} \right),$$



$$\begin{aligned}\alpha &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{NkT \langle V \rangle} \right), \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\langle HV \rangle - \langle H \rangle \langle V \rangle}{NkT^2 \langle V \rangle} \right).\end{aligned}\tag{14.93}$$

Для решения большинства задач вполне достаточно проведения вычислений в каноническом ансамбле. Однако, если требуется, то можно использовать и большой канонический ансамбль.

**Периодические граничные условия.** Очевидно, что какими бы мощными не были компьютеры, невозможно решать уравнения для макрообъемов, содержащих порядка  $10^{23}$  молекул. Свойства системы, состоящей из сотен тысяч молекул, существенно отличаются от макросвойств вещества.

Во-первых, энергетические, динамические характеристики молекул, находящихся вблизи поверхности и внутри объема, различны. Влияние поверхностных эффектов тем значительнее, чем меньше размер исследуемого объекта.

Во-вторых, при наличии границы с течением времени изменяется число частиц и объем рассматриваемой системы. Следовательно, невозможно провести расчеты такого объекта в относительно простом каноническом ансамбле ( $NVT$  или  $NPT$ ). Для преодоления этих затруднений используют специально разработанные методики расчета. Остановимся на двух наиболее часто применяемых методах.

Для минимизации влияния указанных эффектов используют периодические граничные условия. В элементарную ячейку моделирования, которую выбирают чаще всего в форме куба, помещают  $N$  частиц. Длину ребра ячейки  $L$  рассчитывают по экспериментальному значению плотности. Все бесконечное пространство заполняют аналогичными ячейками – *образами* основной ячейки. Так, на плоскости основную ячейку окружают восемь образов (рис. 14.18), а в трехмерном пространстве – двадцать шесть.

Процедура моделирования по методу Монте-Карло учитывает независимые смещения частиц в основной ячейке; при этом те же смещения одновременно испытывают частицы во всех образах. Если в результате смещения частица из основной ячейки выйдет за ее пределы, то через противоположную грань ячейки входит новая

частица, идентичная уходящей. При вычислении полной энергии учитывают взаимодействия частиц ячейки не только между собой, но и с частицами в ячейках-образах. Таким способом удается сохранить постоянной среднюю численную плотность и минимизировать влияние поверхностных эффектов.

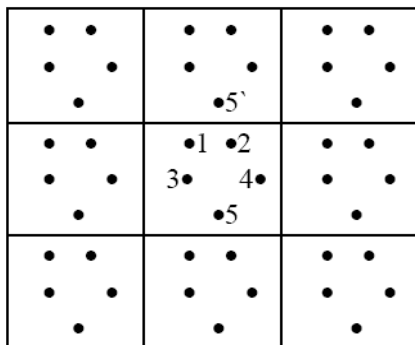


Рис. 14.18. Двумерная модель периодических граничных условий. Молекула 5' является «образом» молекулы 5

Поскольку каждая молекула находится на конечном расстоянии от своих образов, возникает задача корректного расчета потенциальной энергии. Количество соседних молекул, окружающих выделенную молекулу, возрастает пропорционально третьей степени расстояния, при этом энергия парного взаимодействия, как правило, убывает более быстро. Используют различные способы преодоления данного затруднения. В простейшем случае ограничивают область действия потенциалов межмолекулярного взаимодействия, т.е., начиная с некоторого расстояния, энергию взаимодействий полагают равной нулю (метод *минимального образа*, метод *сферического ограничения*).

Согласно методу минимального образа расчет энергии взаимодействия молекул основной ячейки проводят следующим образом. Рассматривают только те молекулы и образы молекул, которые попадают в куб с центром на выделенной молекуле. Ребра куба параллельны ребрам основной ячейки. Затем рассчитывают энергию взаимодействия центральной молекулы с молекулами, попавшими в куб.

В методе сферического ограничения области действия потенциала при определении энергии взаимодействия молекулы учитывают только частицы, попавшие в сферу определенного радиуса. Как правило, радиус сферы полагают равным половине длины ребра элементарной ячейки.

Данные методы расчета энергии вносят определенные погрешности, поскольку пренебрегают учетом дальнедействующей части потенциала взаимодействия. В случае электрически нейтральных атомов (молекул) на больших расстояниях потенциал взаимодействия быстро стремится к нулю, и погрешности расчета не оказывают существенного влияния на результат. В случае дальнедействующего потенциала, как правило, используют более сложный и медленный способ расчета энергии квазибесконечной системы – метод суммирования по Эвальду. Для уменьшения времени расчета применяют и другие методы, например, метод GENB (general expansion neighbor-box) имеет существенные преимущества перед методом суммирования по Эвальду.

Для выяснения степени влияния периодических граничных условий и способа учета дальних взаимодействий проводят дополнительные исследования изучаемой системы.

**Модель Изинга.** Одной из простейших моделей, используемых в статистической физике для моделирования фазовых переходов в магнитных веществах или бинарных составах, является *модель Изинга*. Данная модель относится к широкому классу *решеточных* моделей, в которых рассматриваются локальные взаимодействия, то есть взаимодействия между ближайшими узлами решетки. В магнитных системах локальные взаимодействия обусловлены спинами, расположенными в узлах решетки. Спины могут представлять собой, например, магнитные моменты атомов в твердом теле, взаимодействующие друг с другом и внешним магнитным полем.

Рассмотрим решетку, состоящую из  $N$  узлов. Свяжем с каждым  $i$ -ым узлом решетки число  $s = \pm 1$ , характеризующее направление магнитного момента системы, где  $s = +1$ , если спин ориентирован в положительном направлении оси  $OZ$ , и  $s = -1$ , если спин ориентирован в отрицательном направлении оси  $OZ$ . (Данная картина характерна для частиц с полуполым спином, хотя далее мы рассмат-

риваем спины как классические степени свободы и не вводим для них используемых в квантовой механике правил коммутации углового момента.) Любое микросостояние решетки задается набором переменных  $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ .

Так как макроскопические свойства системы определяются свойствами ее достижимых микросостояний, необходимо вычислить зависимость энергии  $E$  от конфигурации спинов. Полная энергия при наличии магнитного поля  $h$  в модели Изинга равняется:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i, \quad (14.94)$$

где обозначение  $\langle i,j \rangle$  означает, что сумма берется по всем ближайшим соседним парам спинов, константа обменной связи  $J$  характеризует силу взаимодействия соседних спинов (рис. 14.19).

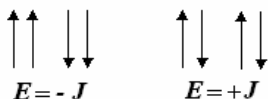


Рис. 14.19. Энергия взаимодействия между ближайшими соседними спинами в отсутствие магнитного поля

Если  $J > 0$ , то в состоянии  $\uparrow\uparrow$  и  $\downarrow\downarrow$ , т.е. при одинаковой ориентации спинов ближайших соседей, энергетически выгоднее состояний  $\uparrow\downarrow$  и  $\downarrow\uparrow$ , у которых соседние спины ориентированы в противоположные стороны. Следовательно, можно ожидать, что для  $J > 0$  состояние с наименьшей полной энергией является ферромагнитным, т.е. в среднем число спинов, сориентированных в одном направлении, не равно нулю. Если  $J < 0$ , то с энергетической точки зрения более предпочтительными оказываются состояния  $\uparrow\downarrow$ ,  $\downarrow\uparrow$ , для которых соседние спины антипараллельны. Следовательно, среднее число спинов, сориентированных в одном направлении, равно нулю, т.е. спины упорядочены через один (антиферромагнитное состояние).

При наложении внешнего магнитного поля, направленного параллельно оси  $OZ$ , спины  $\uparrow$  и  $\downarrow$  приобретают дополнительную внутреннюю энергию, равную  $-h$  и  $+h$  соответственно.

Выделим основные упрощающие предположения, положенные в основу модели Изинга.

1. Кинетическая энергия узлов решетки принимается равной нулю.

2. В выражении, описывающем энергию взаимодействия, учитывается только вклад от ближайших соседей и предусматривается только два дискретных состояния для спинов.

Так как в дальнейшем нас будут интересовать термодинамические характеристики данной системы, оказывается удобным измерять энергии связей  $J$  и  $h$  в единицах температуры. Тогда нагревание системы будет приводить к ослаблению этих связей. Возможные конфигурации системы определяются заданием значений всех спиновых переменных, число которых составляет  $2^N$ , а вклад любой из  $2^N$  спиновых конфигураций  $s$  определяется функцией распределения для канонического ансамбля

$$w(s) = \frac{e^{-E(s)}}{Z}, \quad (14.95)$$

где

$$Z(J, h) = \sum_i^N e^{-E(s_i)}. \quad (14.96)$$

Необходимо отметить, что в модели Изинга спины должны выбираться случайно, что позволит избежать подсчета периодически повторяющихся конфигураций. Так как нашей целью является оценка термодинамических характеристик бесконечной системы, следует учесть краевые условия. В качестве таковых целесообразно выбрать периодические (тороидальные в двумерном случае) краевые условия: решетка считается кольцом, в котором спины  $s_i$ , находящиеся в узлах  $i = 1$  и  $i = N$ , взаимодействуют друг с другом. Это обеспечивает равное число взаимодействий для всех спинов в изучаемой системе.

Пример алгоритма моделирования двумерной системы, состоящей из  $N$  спинов, методом Монте-Карло может состоять из следующей последовательностью действий.

1. Задание числа спинов решетки  $N_{\text{спин}}$ .
2. Задание числа шагов метода Монте-Карло на спин.
3. Задание ориентации спинов в узлах квадратной решетки в момент времени  $t = 0$  (начальной конфигурации системы).

4. Выбор случайным образом одного из спинов системы.
5. Вычисление пробного изменения энергии.
6. Если пробное изменение приводит к уменьшению энергии системы, то система отдает энергию “демону” и новая конфигурация принимается.
7. Если пробное изменение увеличивает энергию системы, то новая конфигурация принимается в том случае, если “демон” имеет достаточную энергию для передачи ее системе.
8. Если пробное изменение не меняет энергию системы, то принимается новая конфигурация.
9. Повторение пп. 4–8 (число повторений равно числу спинов в системе).
10. Повторение пп. 4–9 (число повторений равно числу шагов метода Монте-Карло на спин).

#### **14.4. Фракталы и фрактальные структуры**

Теоретическая физика твердого тела в основном рассматривала равновесные системы. Необратимые процессы рассматривались только весьма упрощенным способом – как малые возмущения, например, при изучении транспортных явлений. Известно, что конденсированное состояние вещества может существовать не только в форме плотной сплошной среды, но и в виде сильно разрыхленных пористых структур. Такого рода структуры образуются, как правило, в результате конденсации в сложных неравновесных условиях, например, при слипании движущихся по определенному закону твердых частиц или в результате взаимодействия дислокаций при пластической деформации металлов. Подобного рода структуры получили название *фрактальных агрегатов*. Они в большинстве своем являются неупорядоченными, сложными для исследования, и их макроскопические свойства мало изучены. Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не поняты. Тем не менее то, что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами. Фрактальные твердотельные

среды, сформированные в условиях диссипации энергии в открытых системах и являющиеся самоорганизованными структурами, обладают рядом необычных свойств, которые невозможно получить при традиционных способах формирования структурного состояния вещества. Движущей силой самоорганизации в диссипативных системах является стремление вещества в открытых системах к снижению энтропии. Характерные признаки фрактальных структур – *самоподобие, масштабная инвариантность, структурная иерархия, пористость нанометрового масштаба и фрактальная размерность.*

Твердотельные фрактальные системы представляют собой новый тип структурного состояния вещества, характеризующегося уникальными физическими свойствами. Фрактальные твердотельные системы образуются из атомов или молекул, а также из наноразмерных частиц или кластеров. Сформированные из таких частиц или кластеров фрактальные микро- или макроскопические структуры интересны как для изучения фундаментальных свойств, так и для использования в новых технологиях. Экспериментально установлено, что фрактальная структура, сформированная из наночастиц металлов, способна поглощать электромагнитное излучение в световом диапазоне длин волн. Показано, что термоЭДС фрактальной структуры углерода увеличивается почти на порядок по сравнению с графитом.

Во многих случаях фрактальная структура твердого тела обеспечивает высокие удельные прочностные характеристики, низкую теплопроводность и звукопроницаемость. Поэтому получение и исследование веществ, имеющих определенную фрактальную структуру, является актуальной задачей. Характерная особенность фрактальных образований состоит в том, что их структура проявляется только при совместном разрешении нескольких уровней, разница масштабов которых затрудняет представление наглядного геометрического образа (типа изрезанной береговой линии).

Хотя наблюдение самих многомасштабных структур затруднительно, их последовательное описание может быть достигнуто только в рамках фрактальной идеологии. Это связано с тем, что такие неравновесные системы представляются как суперансамбли,

состоящие из иерархически соподчиненных статистических ансамблей, которые, в свою очередь, состоят из набора подансамблей и т.д. Поэтому, говоря о фракталах в конденсированной среде, следует иметь в виду, прежде всего, использование концепции, а не буквальное описание наблюдаемого геометрического образа.

Одной из важнейших характеристик фрактальных структур, определяющей их физические свойства, является *фрактальная размерность*.

**Математическое определение фрактальной размерности.** Объем фрактала в своем *пространстве вложения* всегда равен нулю. Он, однако, может быть отличен от нуля в пространстве меньшей размерности. Чтобы определить размерность этого пространства  $D$ , разобьем все  $n$ -мерное пространство на малые кубики с длиной ребра  $\varepsilon$  и объемом  $\varepsilon^n$  (рис. 14.20).

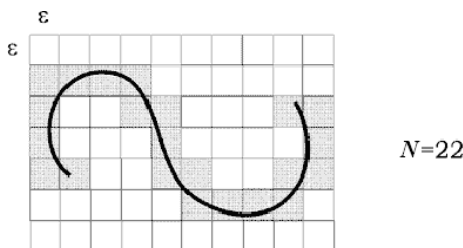


Рис. 14.20 Определение фрактальной размерности

Пусть  $N(\varepsilon)$  – минимальное число кубиков, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество, тогда по определению

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)}. \quad (14.97)$$

Эту величину обычно называют *хаусдорфовой* или *фрактальной размерностью*.

Существование этого предела означает конечность объема фрактала в  $D$ -мерном пространстве при малом  $\varepsilon$ :

$$N(\varepsilon) \approx V \varepsilon^{-D}, \quad (14.98)$$

где  $V = \text{const.}$



Таким образом,  $N(\varepsilon)$  есть не что иное, как число  $D$ -мерных кубиков, покрывающих в  $D$ -мерном пространстве объем  $V$ , поскольку покрывающие фрактал  $n$ -мерные кубики могут оказаться почти пустыми

$$D < n, \quad (14.99)$$

и в отличие от привычной размерности  $D$  может быть дробной величиной, каковой она чаще всего и является для фрактальных множеств. Очевидно, что для обычных множеств это определение приводит к хорошо известным результатам. Так, для множества  $N$  изолированных точек имеем  $N(\varepsilon) = N$  и поэтому

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln(1/\varepsilon)} = 0. \quad (14.100)$$

Для отрезка достаточно гладкой линии длины  $L$   $N(\varepsilon) = L/\varepsilon$  и поэтому  $D = 1$ . Для площадки  $S$  двумерной поверхности  $N(\varepsilon) = S/\varepsilon^2$  и  $D = 2$  и т.д.

Первоначально фрактал был введен как геометрический объект в обычном физическом пространстве. Поэтому целесообразно начать рассмотрение примеров фракталов с наглядных геометрических построений Кантора и Коха. Их выбор обусловлен тем, что в первом случае фрактальная размерность  $D$  меньше топологической  $d$ , а во втором  $D > d$ .

**Канторовское множество.** Возьмем отрезок длины  $l$ . Разделив его на три равные части, исключим среднюю часть. С оставшимися двумя отрезками сделаем ту же процедуру и в результате получим 4 отрезка в  $1/9$  длины каждый и т.д. до бесконечности (рис. 14.21).

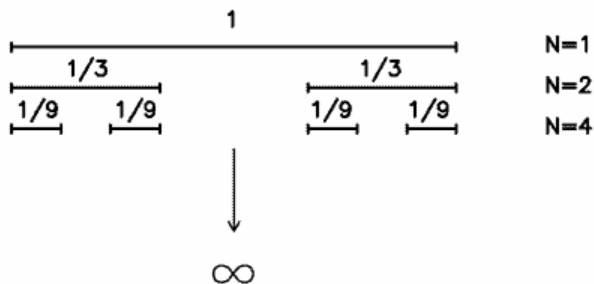


Рис. 14.21. Построение канторовского множества

Множество точек, возникшее после этой процедуры, и является *канторовским множеством*. Нетрудно заметить, что длина  $L$  этого множества равна нулю. Действительно,

$$L = 1 - \frac{1}{3} - \frac{2}{9} - \frac{4}{27} - \dots = 1 - \frac{1}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{2}{3}\right)^n = 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{1-2/3} = 0. \quad (14.101)$$

Найдем теперь его хаусдорфову или фрактальную размерность. Для этого выберем в качестве "эталоны" отрезок длиной

$$\varepsilon = \frac{1}{3^n}. \quad (14.102)$$

Минимальное число таких отрезков, необходимых для покрытия множества, равно

$$N(\varepsilon) = 2^n. \quad (14.103)$$

Поэтому его фрактальная размерность

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln 2^n}{\ln 3^n} = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0,6309. \quad (14.104)$$

**Снежинка Коха.** Пример построения этого фрактала изображен ниже на рис. 14.22.

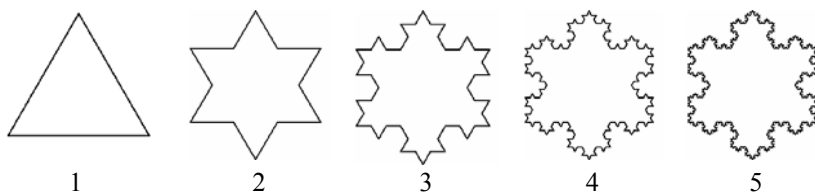


Рис. 14.22 Снежинка Коха

*Снежинка Коха* представляет собой линию бесконечной длины, ограничивающую конечную площадь. Первое утверждение доказывается очень просто. Если мы заметим, что при каждом шаге число сторон многоугольника увеличивается в 4 раза, а длина каждой стороны уменьшается только в 3 раза. Если принять длину стороны образующего треугольника за 1, то тогда длина снежинки Коха:

$$L = \lim_{n \rightarrow \infty} 3 \cdot \left(\frac{4}{3}\right)^n = \infty. \quad (14.105)$$

Площадь под кривой, если принять площадь образующего треугольника за 1, равна

$$S = 1 + 3 \cdot \frac{1}{3^2} + 3 \cdot 4 \cdot \frac{1}{9^2} + 3 \cdot 4 \cdot 4 \cdot \frac{1}{27^2} + \dots \quad (14.106)$$

Здесь мы учли, что каждый раз число дополнительных треугольников увеличивается в 4 раза, а их сторона уменьшается в 3 раза (соответственно их площадь уменьшается в  $3^2 = 9$  раз). В итоге:

$$S = 1 + 3 \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4^k}{(3^{k+1})^2} = 1 + \frac{1}{3} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{4}{9}\right)^k = 1 + \frac{3}{5} = 1,6. \quad (14.107)$$

Таким образом, площадь под снежинкой Коха в 1,6 раза больше площади образующего ее треугольника. Найдем фрактальную размерность снежинки Коха.

Как мы уже сказали, на  $n$ -ом шаге число сторон треугольников  $N(\epsilon) = 3 \cdot 4^n$ , а длина стороны  $\epsilon = 1/3^n$ . Поэтому

$$D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1,2618. \quad (14.108)$$

**Салфетка Серпинского.** Три первых шага в построении этого фрактала (*салфетки Серпинского*) изображены на рис. 14.23, а сам фрактал – на рис. 14.24.

Рис. 14.23. Построение салфетки Серпинского



Число треугольных пор все меньшего и меньшего масштаба в нем бесконечно. Число черных треугольников в этом построении растет как  $3^n$ , где  $n$  – номер шага, а длина их стороны уменьшается как  $2^{-n}$ . Поэтому фрактальная размерность равна:

$$D = \frac{\ln 3}{\ln 2} \approx 1,5849. \quad (14.109)$$

Можно показать, что площадь белых пятен равна площади исходного треугольника.

Рассмотренные выше примеры фракталов относятся к так называемым *точным фракталам* или *детерминистическим*. Они все построены по вполне определенному геометрическому правилу. Помимо точных фракталов, существуют еще так называемые *случайные фракталы*. В расположении их элементов есть некоторая доля случайности.

**Броуновское движение.** Простейшим случайным фракталом является траектория частицы, совершающей *броуновское движение* (рис. 14.25).

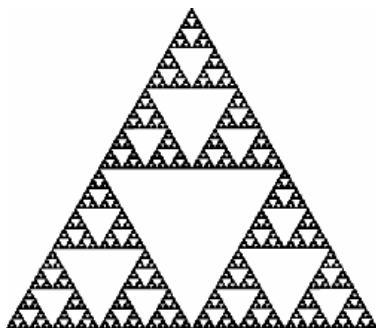


Рис. 14.24. Салфетка Серпинского

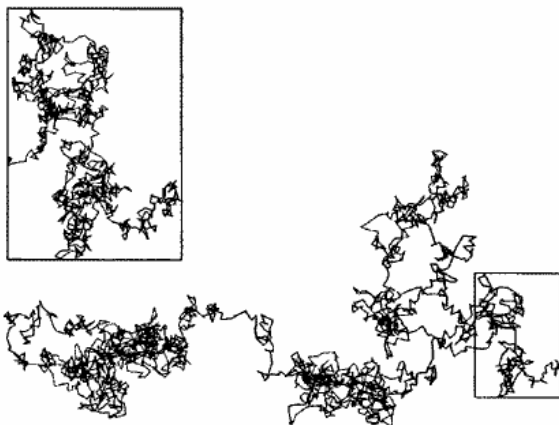


Рис. 14.25 Траектория броуновской частицы

И хотя сама траектория имеет очень сложный извилистый характер, определить ее фрактальную размерность очень просто. Для этого заметим, что если частица продиффундировала на расстояние  $R$ , то среднее число "шагов", которое она сделала

$$N \approx \frac{R^2}{l^2}, \quad (14.110)$$

где  $l$  – характерная длина одного шага. Поэтому:

$$D = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln(1/l)} = 2. \quad (14.111)$$

Это значит, что характерный размер диффузионной траектории на заданной площади пропорционален величине этой площади. То есть траектория на плоскости является достаточно “густой”. Это, впрочем, не означает конечности площади, заметаемой самой диффузионной кривой, из-за множества самопересечений. Можно показать, что для двумерного броуновского движения вероятность возвращения в любую, сколь угодно малую окрестность произвольно выбранной точки, равна 1. В случае же диффузии в трехмерном пространстве траектория броуновской частицы является, напротив, очень рыхлой (ее фрактальная размерность по-прежнему равна 2) и не заполняет всего предоставленного ей объема. В этом случае вероятность возврата оказывается меньше единицы.

**Фрактальные кластеры.** Другой пример случайного фрактала, более сложный, но столь же распространенный в природе, получается в процессе так называемой диффузионно-ограниченной агрегации. Ее можно смоделировать следующим образом. На сфере (окружности в двумерном случае) достаточно большого радиуса, на поверхности которой время от времени в случайных местах появляются частицы, которые затем диффундируют внутрь сферы. В



Рис. 14.26. Фрактальный кластер, полученный в процессе диффузионно-ограниченной агрегации

центре сферы находится так называемый “зародыш”. При столкновении с ним диффундирующая частица “прилипает” к нему и больше не движется. Затем с этим образованием сталкивается следующая, выпущенная с поверхности сферы частица, и так до бесконечности. Поток частиц с поверхности сферы будем считать достаточно малым, так что столкновениями диффундирующих частиц друг с другом можно пренебречь. В результате образуется очень пористая структура, в двумерном случае изображенная на рис. 14.26.

Большие поры внутри "экранируются" отростками достаточно большой длины. По мере роста структуры число пор и их размеры увеличиваются. В двумерном случае фрактальная размерность такого кластера оказывается близка к значению  $D = 1,7$ .

В природе подобные фрактальные кластеры встречаются очень часто. Так, например, растут кристаллы из пересыщенного раствора, снежинки, кораллы, опухоли в живых организмах, обычная печная сажа. В суперионных проводниках, например AgBr, такие кластеры ограничивают время их практического использования. Поскольку при достаточно длительном прохождении тока подвижные ионы серебра, соединяясь, образуют фрактальный кластер, который в конце концов замыкает электроды и выводит образец проводника из строя.

Интересным примером случайного фрактала является моделей нашей Вселенной.

**Вселенная Фурнье.** Представим себе сферу очень большого радиуса  $R$  (космических масштабов), внутри которой находится очень большое число звезд  $N \gg 1$ . Ясно, что число  $N$  должно расти с увеличением радиуса сферы. Нас как раз и будет интересовать эта зависимость  $N(R)$ . Если бы звезды, галактики, скопления галактик были бы распределены во Вселенной равномерно с некоторой постоянной плотностью, то число звезд в сфере радиуса  $R$  было бы пропорционально объему этой сферы, т.е.

$$N \sim R^3 \quad (14.112)$$

Астрономические наблюдения, однако, показывают, что

$$N \sim R^D, \quad (14.113)$$

где  $D \approx 1,73$ , т.е. фрактальная (хаусдорфова) размерность гораздо ближе к 1, чем к 3. Это означает, что наша Вселенная почти одномерна! Как можно это понять качественно? Для этого обратимся к примеру *вселенной Фурнье*. Она была предложена в 1907 г. американским фантастом Фурнье. Фрагмент ее структуры показан на рис. 14.27.

Каждая точка на этом рисунке представляет собой одну галактику. Они объединены в скопления радиуса  $R_1$  по 7 галактик в каждом скоплении (рис. 14.27,б).

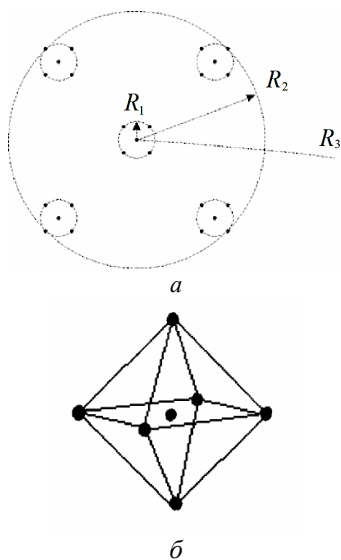


Рис. 14.27. Вселенная Фурнье.  
Отношение радиусов  
 $R_2/R_1 = R_3/R_2 = \dots = 7$

На рис. рис. 14.27,а видны только пять из них: недостающие две расположены симметрично над и под плоскостью рисунка, на прямой, проходящей через центр скопления. В свою очередь, семь таких скоплений аналогичным образом объединены в одно суперскопление радиуса  $R_2$ . Затем по такому же принципу из семи суперскоплений строится одно суперсуперскопление радиуса  $R_3$ , причем  $R_3/R_2 = R_2/R_1$  и т.д.

В результате многократного повторения такого процесса возникает самоподобная фрактальная структура. Из этого рисунка очевидно, что число звезд в скоплении радиуса  $R$  в 7 раз больше числа звезд в скоплении радиуса  $R/7$ :

$$N(R) = 7N\left(\frac{R}{7}\right). \quad (14.114)$$

Полагая  $N \sim R^D$ , получим  $D = 1$ . Таким образом, вселенная Фурнье – *одномерна*. Число 7, проникшее в эту схему, не играет принципиальной роли. На его месте могло бы быть любое другое число. Ясно также, что, варьируя соотношение между размерами скопления и числом элементов в них, можно построить фрактальные модели Вселенной с другими близкими к 1 размерностями  $D$ . Заметим также, что вселенная Фурнье – точный фрактал, каковым, конечно, наша Вселенная не является. Как и какие закономерности приводят к фрактальной структуре Вселенной, пока еще не известно. Упомянем лишь в этой связи так называемые *кольца Сатурна*, которые имеют очень рыхлую и неоднородную структуру со щелями разных размеров, в которых нет астероидов, от самой большой – так называемое сечение Кассини, до самых маленьких. Предположительно, что структура колец Сатурна – фрактальна. Если это

так, то это было бы ярким подтверждением того, что гравитация способна создавать фрактальные структуры в распределении материи во Вселенной.

**Фрактальные свойства хаоса.** Фрактальная геометрия и понятия естественным образом появляются в нелинейной ньютоновской динамике, когда движение системы хаотично. Это, например, имеет место в вынужденных колебаниях ангармонического осциллятора, описываемых простейшим одномерным уравнением:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - F(x) = f_0 \cos \Omega t, \quad (14.115)$$

где сила  $F(x)$  – нелинейная функция смещения  $x$ . В определенных интервалах значений параметров  $\gamma$ ,  $f_0$ ,  $\Omega$  движение является хаотичным. Если, скажем, отмечать состояния системы на фазовой плоскости  $x$ ,  $\dot{x}$  в дискретные моменты времени  $0, 2\pi/\Omega, 4\pi/\Omega, \dots$ , то при хаотическом сигнале  $x(t)$  получающееся множество точек является канторовым, т.е. представляет собой фрактал (рис. 14.28). Хаусдорфова размерность фрактала зависит естественным образом от значений параметров и заключена в пределах  $0 < D < 2$ . В настоящее время не существует аналитических методов решения подобных уравнений. Большинство результатов в этой области получено путем компьютерного моделирования. То же относится и к вычислению фрактальной размерности  $D$ . Так, для аттрактора Уеды, изображенного на рис. 14.28 численные расчеты дают  $D \approx 1,6$ .



Рис. 14.28. Аттрактор Уеды для уравнения:

$$\ddot{x} + 0,05\dot{x} + x^3 = 2,5 \cos 0,7t$$

Хаотичность движения означает невозможность его точного предсказания, несмотря на заданные начальные условия и теорему о единственности решения. Поэтому фактически речь может идти о вычислении лишь вероятности обнаружить систему в том или ином элементе фазового объема. Такое статистическое описание хаотического движения не является результатом нашего незнания движения или несовершенства наших компьютеров. Оно отражает глубокие внутренние свойства самого движения. И одним из этих свойств является *фрактальная геометрия* фазовых траекторий.



Можно сказать большее: детерминированный *хаос* всегда фрактален, что определяет важность фрактальных понятий в физике.

Фрактальные агрегаты можно еще получить путем изменения дислокационной структуры в металле при всевозрастающих степенях деформации, приводящих к созданию ячеистой структуры (рис. 14.29). В начальной стадии пластической деформации образуется значительное количество дислокаций, равномерно распределенных по объему. При более высоких степенях деформации образуются скопления в виде клубков и рыхлых стенок ячеек. В конце концов образуется четко выраженная ячеистая структура.

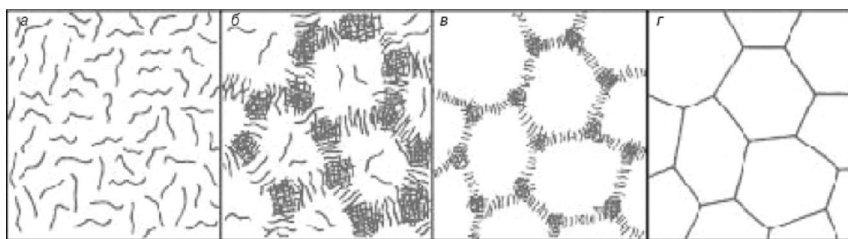


Рис. 14.29. Схематическое представление перестройки однородной дислокационной структуры в ячеистую:

*а* – хаотическое распределение дислокаций; *б, в* – образование дислокационных клубков и рыхлых стенок; *г* – ячеистая структура

Считается, что скопления дислокаций, формирующие стенки ячеек, являются фракталами, размерность которых сначала увеличивается от  $D = 1$  (равномерное распределение дислокаций) до  $1 < D < 2$  (рыхлые скопления) и затем достигает  $D = 2$  (геометрические стенки ячейки). Эти примеры показывают возможность создания фрактальных структур в твердых телах, компактность которых близка к равновесной.

Простейшим экспериментальным методом определения фрактальной размерности двумерных плоских образований является метод сеток. Плоское изображение фрактального образования разбивается на квадратные ячейки (пиксели) в диапазоне экспериментальных размеров *фрактального агрегата*.

Площадь объекта  $S$  и его периметр  $L$  определяется числом пикселей, которые покрывают  $S$  и пересекают  $L$ . Размер одного пиксе-

ля (ячейки сетки) определяется разрешающей способностью прибора, в котором анализируется поверхностная структура объекта. В общем случае соотношение между  $S$  и  $L$  двумерного объекта представляется в виде:

$$S = \mu(D)L^D,$$

где  $D$  – фрактальная размерность объекта;  $\mu(D)$  – величина, не зависящая от  $L$ . Построение зависимости  $\ln S$  от  $\ln L$  при использовании не менее десяти сеток пикселей позволяет получать значения фрактальной размерности плоских фрактальных объектов. Когда объект исследования имеет гладкую внешнюю границу,  $D = 2$  и  $S \approx L^2$ . Нецелое значение ( $1 < D < 2$ ) является свидетельством плоской фрактальной структуры.

#### 14.5. Вейвлет-анализ. Применение к обработке изображений

Обработка изображений, в частности, полученных от цифровых фотокамер и сканеров, обычно выполняется с помощью специализированных программных средств (PhotoShop, CorelDRAW и др.). В них профессионально реализованы многие математические методы обработки изображений. Их можно применять, ничего не зная о сути этих методов, так же, как пользоваться телевизором, не разбираясь в радиотехнике.

Пример работы в среде графического пакета CorelDRAW 10 приводится на рис. 14.30.

Из приведенного рисунка видно, что в сжатом *вейвлет*-формате файл занимает на диске около 220 Кбайт, а в памяти развернут до 2,2 Мбайт. Как правило, качество графических файлов в этом формате заметно выше, чем в других графических форматах. Однако часто возникают задачи, при решении которых необходимо знать суть применяемого метода *вейвлет*-преобразования и уметь пользоваться этим преобразованием. При этом можно использовать системы компьютерной математики (Mathcad, Maple, MATLAB).

Из теории сигналов известно, что произвольный сигнал  $s(t)$  можно представить в виде взвешенной суммы простых составляющих – базисных функций  $\psi_k(t)$ , помноженных на коэффициенты  $C_k$ :

$$s(t) = \sum_k C_k \psi_k(t). \quad (14.116)$$

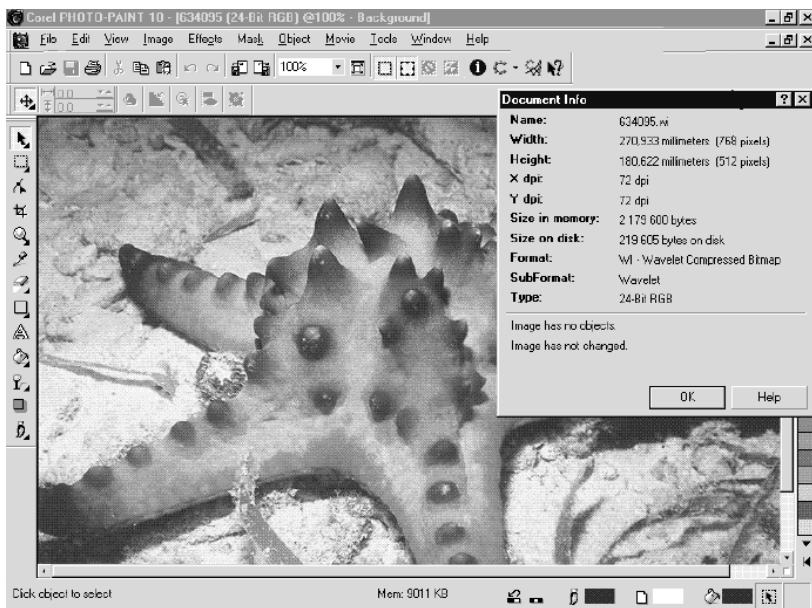


Рис. 14.30. Пример файла вейвлет-формата WI в графическом редакторе CorelDRAW 10

Так как базисные функции  $\psi_k(t)$  предполагаются заданными как функции вполне определенного вида, то только коэффициенты  $C_k$  содержат информацию о конкретном сигнале. Таким образом, можно говорить о возможности представления произвольных сигналов на основе рядов общего вида (14.116) с различными базисными функциями. Например, хорошо известные синусоидальные функции легли в основу рядов Фурье. Синусоиды-гармоники периодических сигналов предельно локализованы в частотной области, вырождаясь на спектрограммах в вертикальные линии, но не локализованы вообще во временной области – они определены в интервале времен от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Подобное определение является теоретической абстракцией. Поэтому ряды Фурье плохо пригодны для представления коротких локальных особенностей сигналов и

функций, содержащих скачки и перепады. Более того, ряды Фурье в классическом виде принципиально непригодны для представления нестационарных сигналов. В связи с этим ученые искали иные базисы для разложения сигналов.

В начале 90-х годов было обнаружено, что такие достаточно универсальные базисы существуют, и им дали названия вейвлетов. Термин *вейвлет* (wavelet) в переводе с английского означает «короткая или маленькая волна» или «волночка». На основе совокупности таких волн, перемещаемых и масштабируемых, и зародилась техника вейвлет-преобразований.

Простейший вейвлет Хаара (однократная волна прямоугольной формы) имеет вид

$$\psi^H(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq t < 1/2, \\ -1, & 1/2 \leq t < 1, \\ 0, & t < 0, t \geq 1. \end{cases}$$

Он был известен еще в 1910 г., но тогда никто не догадывался, что он является новым базисом декомпозиции произвольных функций и сигналов с возможностью их абсолютно точного восстановления. Затем были открыты десятки новых и старых вейвлет-функций, причем реализация большинства из них возможна только итерационными и программными методами.

Рассмотрим пример применения вейвлетов Хаара. Пусть имеется сигнал, представленный целочисленными компонентами вектора (9 7 3 5). Это могут быть, например, значения пикселей некоторой строки изображения. Разрешение в этом случае равно 4. Перейдем к более грубому (вдвое меньшему) разрешению 2, для чего вычислим среднее из каждой пары компонентов сигнала. Получим вектор (8 4) с двумя детализирующими коэффициентами (1 -1). Они представляют половину от приращений уровня относительно среднего значения, т. е. (9-7)/2 = 1 и (3-5)/2 = -1. Прибавив и отняв первый коэффициент от первого компонента вектора огрубленного сигнала – числа 8, получим компоненты 9 и 7. Аналогично, прибавив и отняв -1 от второго компонента вектора огрубленного сигнала 4, получим 3 и 5, т. е. вторую пару компонентов исходного вектора. Продолжим огрублять сигнал вдвое и перейдем к разрешению 1.

Наш вектор превратится в (6) с детализирующим коэффициентом 2. Его прибавление и вычитание дадут вектор (8 4). Окончательно, для декомпозиции (разложения) исходного сигнала имеем:

<b>Разрешение</b>	<b>Аппроксимирующие коэффициенты</b>	<b>Детализирующие коэффициенты</b>
4	[9 7 3 5]	
2	[8 4]	[1 -1]
1	[6]	[2]

Следовательно, для представления сигнала достаточно хранить его грубое значение 6 и детализирующие коэффициенты 2, 1 –1. Операции с ними задаются видом вейвлета Хаара. Так, на уровне разрешения 1 он представляется двумя функциями – аппроксимирующей с уровнем 1 и детализирующей с уровнем +1 на первой половине периода и –1 на второй половине периода (именно это задает сначала сложение, а затем вычитание детализирующего коэффициента). В результате, осуществления композиции сигнала и использование последнего (самого грубого) аппроксимирующего коэффициента и ряда детализирующих коэффициентов точно восстанавливается значение сигнала.

Процедуры изменения разрешения вдвое в ходе композиции и декомпозиции реализуют так называемый *диадический метод*. Он является разновидностью более общего кратномасштабного метода и лежит в основе устранения избыточности, свойственной непрерывным вейвлет-преобразованиям.

Смысл такого представления состоит в том, что осуществлен переход от представления независимых значений сигнала к его приращениям. Коэффициенты вейвлет-представления реальных сигналов часто существенно меньше числа, чем представления отсчетов сигналов. Для реальных сигналов многие коэффициенты по уровню оказываются настолько малыми, что их можно отбросить. Это дает возможность значительно сократить объем информации о сигнале, выполнить его компрессию и очистку от шумов. В настоящее время имеется множество более интересных вейвлетов, что обеспечивает обширный выбор базисных функций как для точного, так и приближенного представления любых сигналов. Точное представление сигнала реализуют только ортогональные

вейвлеты. Условие ортогональности двух вейвлетов  $\psi_i(t)$  и  $\psi_k(t)$  имеет вид:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i(t) \Psi_k(t) dt = \delta_{ik},$$

где  $\delta_{ik}$  – символ Кронекера.

В литературе имеется детальное описание свойств вейвлетов, в том числе и ортогональных. В частности, кроме вейвлета Хаара, к ним относятся вейвлеты Добеши, для прямого и обратного преобразований которых имеются встроенные функции в среде Mathcad.

Как и в случае преобразований Фурье, возможны два вида вейвлет-преобразований – прямое и обратное. Прямое означает вейвлет-декомпозицию сигнала, т. е. его разложение по базису вейвлетов. В основе непрерывного вейвлет-преобразования лежит использование двух непрерывных и интегрируемых по всей оси  $t$  (или  $x$ ) функций:

– вейвлет-функция  $\psi(t)$  с нулевым значением интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt = 0,$$

определяющая детали сигнала и порождающая детализирующие коэффициенты;

– масштабирующая или скейлинг-функция  $\phi(t)$  с единичным значением интеграла:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(t) dt = 1,$$

определяющая грубое приближение (аппроксимацию) сигнала и порождающая коэффициенты аппроксимации.

$\phi$ -функции  $\phi(t)$  присущи только тем вейвлетам, которые относятся к ортогональным.  $\psi$ -функция  $\psi(t)$  создается на основе той или иной базисной функции  $\psi_0(t)$ , которая, как и  $\psi(t)$ , определяет тип вейвлета. Базисная функция должна удовлетворять всем требованиям, которые предъявляются к  $\psi$ -функции  $\psi(t)$ . Она должна обеспечивать выполнение двух операций:

смещения по оси времени  $t - \psi_0(t-b)$  при  $b \in \mathbf{R}$ ;

масштабирования  $a^{-1/2} \psi_0(t/a)$  при  $a > 0$  и  $a \in \mathbf{R}^+ - \{0\}$ .

Параметр  $a$  задает ширину этого пакета, а  $b$  – его положение,  $\mathbf{R}$  задает область определения параметров, в общем случае бесконечную (верхний индекс  $+$  означает положительную, а обозначение  $\{0\}$  – исключение нулевой точки).

В литературе часто вместо времени  $t$  используется аргумент  $x$ , а вместо параметров  $a$  и  $b$  используются иные обозначения.

Нетрудно убедиться в том, что следующее выражение задает сразу два требуемых свойства функции  $\psi(t)$ :

$$\psi(t) = \psi(a, b, t) = a^{-1/2} \psi_0\left(\frac{t-b}{a}\right).$$

При заданных  $a$  и  $b$  функция  $\psi(t)$  и есть вейвлет. Вейвлеты являются вещественными функциями времени  $t$  и колеблются вокруг оси  $t$  (или  $x$ ). Параметр  $b$  задает положение вейвлетов, а параметр  $a$  – их масштаб. О вейвлетах, четко локализованных в пространстве (или во времени), говорят, что они имеют *компактный носитель*.

Прямое непрерывное вейвлет-преобразование сигнала  $s(t)$  задается, по формальной аналогии с преобразованием Фурье, путем вычисления вейвлет-коэффициентов по формуле:

$$C(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) a^{-1/2} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt.$$

Если сигнал ограничен во времени  $a, b \in \mathbf{R}, a \neq 0$ , то интегрировать можно в конечных пределах:

$$C(a, b) = \int_R s(t) a^{-1/2} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt.$$

Обратное вейвлет-преобразование задается выражением:

$$s(t) = \frac{1}{K_\psi} \int_{\mathbf{R}^+} \int_{\mathbf{R}} C(a, b) a^{-1/2} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \frac{da db}{a^2}$$

и обеспечивает восстановление сигнала.

На практике непрерывное изменение параметров  $a$  и  $b$  вызывает избыточность вейвлет-представления сигналов. Поэтому, как и в примере с вейвлетом Хаара, используется кратномасштабный (в частности *диадический*) метод.

В современных версиях системы Mathcad (2000/2001 и более поздние) включены простые функции дискретных волновых преобразований:

- $\text{wave}(V)$  – дискретное волновое преобразование действительных чисел с использованием четырех коэффициентного волнового базиса Добеши. Вектор  $V$  должен содержать  $2n$  действительных значений, где  $n$  – целое число;

- $\text{iwave}(V)$  – обратное преобразование относительно преобразования  $\text{wave}(V$  – вектор с числом элементов  $2n$ ).

Эти функции реализуют пирамидальный алгоритм быстрого вейвлет-преобразования.

На рис. 14.31 приводится пример вейвлет-преобразования сигнала или временного ряда с безразмерным шагом по времени, условно равным 1.

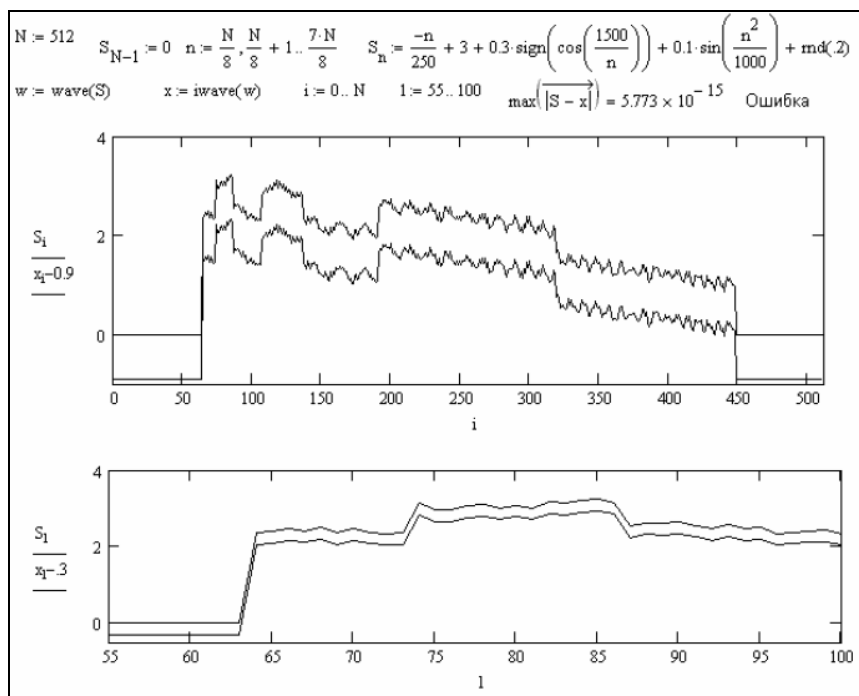


Рис. 14.31. Пример дискретного вейвлет-преобразования



В этом примере над произвольным сложным сигналом (трапецеидальный импульс, на который наложены компоненты синусоидального и прямоугольного сигналов с меняющейся во времени частотой, и шум, заданный генератором случайных чисел), представленным 512 точками, осуществляется прямое, а затем обратное вейвлет-преобразование, в результате чего исходная весьма сложная временная зависимость практически полностью восстанавливается. Об этом свидетельствует величина погрешности, вычисленная в программе рис. 14.31.

В нижней части рисунка построены (в двух масштабах) графики исходного сигнала и сигнала, прошедшего прямое и обратное вейвлет-преобразование. (Сигналы настолько близки, что на рисунке их пришлось раздвинуть по вертикали.)

Вейвлет-преобразование с его иерархическим базисом хорошо приспособлено для анализа каскадных процессов, турбулентных сигналов, фрактальных и мультифрактальных множеств, имеющих иерархическую природу.

Примеры использования вейвлет-преобразований:

- тонкая обработка изображений и их запись в файлы (уже реализована в различных графических пакетах, например, CorelDRAW 10/11);

- компрессия сигналов с целью передачи сигналов по линиям с малой пропускной способностью, например, модемным линиям Интернета;

- выявление новых закономерностей в сигналах и изображениях;

Области применения вейвлетов в настоящее время интенсивно расширяются. Для осуществления вейвлет-преобразований в реальном масштабе времени уже созданы специальные микросхемы.

### **Контрольные вопросы**

1. Каковы основные этапы математического моделирования?
2. Что такое детерминированная модель (примеры)?
3. Что такое стохастическая модель (примеры)?
4. Какие процессы в конденсированной среде описываются с помощью макроскопических моделей?

5. Какие свойства конденсированной среды можно описать с помощью моделей микроскопических процессов?
6. Каковы основные методы решения задач компьютерного моделирования?
7. На каких законах строятся модели макроскопических процессов в конденсированной среде?
8. Какой вид имеют уравнения, описывающие нелинейные процессы распространения тепла в конденсированной среде?
9. Как влияет на характер решения нелинейность уравнений математической модели?
10. Что такое автомодельные решения (привести примеры)?
11. Как ставится задача Стефана?
12. Какие примеры моделирования с использованием готовых математических моделей вы знаете?
13. В чем суть конечно-разностных методов в моделировании?
14. Что такое расчетная ячейка в методе молекулярной динамики и какие типы граничных условий для нее существуют?
15. Каковы преимущества у алгоритма Верле для метода молекулярной динамики?
16. Какова процедура расчета конфигураций точечных дефектов вариационным методом?
17. Как реализован алгоритм Метрополиса в методе Монте-Карло?
18. Какие явления можно исследовать с помощью модели Изинга?
19. Какие характерные признаки отличают фрактальные системы; какие фракталы вам известны; что такое фрактальная размерность?
20. Что такое вейвлет-анализ? Для чего он применяется?
21. В чем состоит преимущество вейвлет-преобразования перед фурье-преобразованием?

### **Список использованной литературы**

1. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. – М.: Наука, Физматлит, 1997. – 320с.
2. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 175с.
3. Машинное моделирование при исследовании материалов. /Под ред. Позднеева Д.Б. – М.: Мир, 1974. – 414с.
4. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике – М.: Мир, 1990. Т. 1. – 352с.

5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Логинова В.И. Твёрдые фрактальные структуры// «Альтернативная энергетика и экология». 2005, № 9. С. 56–66.

6. Олемской А.И., Флат А.Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды// УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 1–50.

7. Дьяконов В.П., Абраменкова И.В., Пеньков А.А. Новые информационные технологии: Учеб. пособие / Под ред. В.П. Дьяконова. – Смоленск: Смол. гос. пед. ун-т, 2003. Ч. 3: Основы математики и математическое моделирование. – 192 с.

## ГЛАВА 15. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

---

В области физического материаловедения компьютерное проектирование новых материалов находится в стадии своего начального развития. Это обусловлено тем, что компьютерное материаловедение является сложной и междисциплинарной наукой, стоящей на стыке различных фундаментальных наук: термодинамики, статистической физики твердого и жидкого состояний, квантовой теории твердого тела, вычислительной математики, кибернетики и информатики. Поэтому содержание учебной дисциплины по компьютерному проектированию материалов может быть весьма обширным.

В последние 25 лет в области физического материаловедения стал широко использоваться так называемый CALPHAD – метод (CALculation of PHase Diagrams), базирующийся на установлении компьютерной взаимосвязи экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям сплавов с использованием физических моделей для описания термодинамических свойств различных фаз чистых компонентов, химических соединений и растворов многокомпонентных систем. Благодаря развитию и применению этого метода удается существенно сократить объем, временные и финансовые ресурсы, необходимые для экспериментальных исследований при разработке новых сплавов.

В соответствии с вышеизложенным и с целью максимальной доступности и понимания проблем компьютерного проектирования материалов в настоящей главе на примере двухкомпонентных термодинамических систем рассмотрены разделы *аналитической термодинамики фазовых равновесий* систем, *вычислительной термодинамики*, методы экспертной оценки экспериментальных данных и согласованного (оптимизированного) их описания по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям сплавов, прогноз поведения термодинамических свойств сплавов в зависимости от состава и температуры, использование этих результатов для компьютерного проектирования стабильных многослойных материа-

лов, обеспечивающих, в частности, *химическую совместимость различных слоев* материала, а также определение температурного интервала для стабильной работы многослойных материалов.

### 15.1. Мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы

Рассмотрим двухфазную систему, образованную двумя компонентами  $A$  и  $B$ . В пренебрежении вкладами от поверхностей разделов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз запишем термодинамический потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы

$$G^{\alpha+\beta}(T, P, n_A^\alpha, n_A^\beta, n_B^\alpha, n_B^\beta) = G^\alpha(T, P, n_A^\alpha, n_B^\alpha) + G^\beta(T, P, n_A^\beta, n_B^\beta), \quad (15.1)$$

где

$$n_A^\alpha + n_A^\beta = n_A, \quad (15.2)$$

$n_A^\alpha, n_A^\beta$  – числа молей компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе и  $\beta$ -фазе соответственно, а  $n_A$  – общее число молей компонента  $A$ ,

$$n_B^\alpha + n_B^\beta = n_B, \quad (15.3)$$

$n_B^\alpha, n_B^\beta$  – числа молей компонента  $B$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазе соответственно, а  $n_B$  – общее число молей компонента  $B$ ,

$$n_A^\alpha + n_B^\alpha = n^\alpha, \quad (15.4)$$

$n^\alpha$  – полное число молей  $\alpha$ -фазы,

$$n_A^\beta + n_B^\beta = n^\beta, \quad (15.5)$$

$n^\beta$  – полное число молей  $\beta$ -фазы,

$$n_A + n_B = n^\alpha + n^\beta = n_0, \quad (15.6)$$

$n_0$  – полное число молей двухфазной системы. Отметим, что термодинамические потенциалы Гиббса  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазы зависят от температуры  $T$  и давления  $p$ , а также от чисел молей  $n_A^\alpha, n_B^\alpha$  (или  $n_A^\beta, n_B^\beta$ ) соответственно. Отметим, что общее число переменных для термодинамического потенциала Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы равно 6 (переменные  $n_A^\alpha, n_B^\alpha, n_A^\beta, n_B^\beta$ , а также пе-

ременные  $T$  и  $p$ ). Если задать концентрацию сплава, т.е. если считать отношение  $n_A/n_B = \text{const}$ , тогда число переменных для функции  $G^{\alpha+\beta}$  сократится до 5 (или до трех при условии, что температура и давления сохраняются постоянными).

Будем рассматривать закрытые двухкомпонентные системы, при этом возьмем 1 моль двухфазной двухкомпонентной системы, которая будет содержать общее число атомов, равное числу Авогадро. При условии, что  $n_0 = 1$ , термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы в расчете на 1 моль или мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы равен

$$G_m^{\alpha+\beta} = \frac{G^{\alpha+\beta}}{n_0} = \left( \frac{n^\alpha}{n_0} \right) \left( \frac{G^\alpha(n_A^\alpha, n_B^\alpha)}{n^\alpha} \right) + \left( \frac{n^\beta}{n_0} \right) \left( \frac{G^\beta(n_A^\beta, n_B^\beta)}{n^\beta} \right), \quad (15.7)$$

где  $(T \text{ и } p) = \text{const}$ . Разделив соотношения (15.2) на полное число молей  $n_0$ , получим

$$x_A \equiv \frac{n_A}{n_0} = \left( \frac{n^\alpha}{n_0} \right) \left( \frac{n_A^\alpha}{n^\alpha} \right) + \left( \frac{n^\beta}{n_0} \right) \left( \frac{n_A^\beta}{n^\beta} \right) \equiv \alpha x_A^\alpha + \beta x_A^\beta, \quad (15.8)$$

где

$$\alpha = \frac{n^\alpha}{n_0}, \quad \beta = \frac{n^\beta}{n_0} \quad (15.9)$$

– мольные доли  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз соответственно. Аналогично из соотношений (15.3) и (15.9) получаем

$$x_B \equiv \frac{n_B}{n_0} = \left( \frac{n^\alpha}{n_0} \right) \left( \frac{n_B^\alpha}{n^\alpha} \right) + \left( \frac{n^\beta}{n_0} \right) \left( \frac{n_B^\beta}{n^\beta} \right) \equiv \alpha x_B^\alpha + \beta x_B^\beta, \quad (15.10)$$

Таким образом, мольные доли компонентов  $x_A$  и  $x_B$  согласно уравнениям (15.8) и (15.10) определяются через мольные доли фаз и составы фаз, например,  $x_A$  и  $x_B$ . Разделив нормирующие соотношения (15.6) на  $n_0$ , получим два нормирующих соотношения для закрытой бинарной системы

$$x_A + x_B = 1 \quad (15.11)$$

для брутто-состава сплава и

$$\alpha + \beta = 1 \quad (15.12)$$

для мольных долей фаз двухфазной системы. Соотношения (15.10) и (15.12) образуют систему линейных уравнений относительно мольных долей фаз, которую можно разрешить (для случая, когда составы равновесных фаз не равны друг другу) в виде

$$\alpha = \frac{x_B - x_B^\beta}{x_B^\alpha - x_B^\beta}, \quad \beta = 1 - \alpha = \frac{x_B^\alpha - x_B}{x_B^\alpha - x_B^\beta}. \quad (15.13)$$

Отметим, что, как следует из соотношений (15.4) и (15.5), составы фаз подчиняются также нормирующим соотношениям

$$\frac{n_A^\alpha}{n^\alpha} + \frac{n_B^\alpha}{n^\alpha} \equiv x_A^\alpha + x_B^\alpha = 1, \quad (15.14)$$

$$\frac{n_A^\beta}{n^\beta} + \frac{n_B^\beta}{n^\beta} \equiv x_A^\beta + x_B^\beta = 1, \quad (15.15)$$

которые получаются, если их соответственно разделить на числа молей фаз  $n^\alpha$  и  $n^\beta$  соответственно. Согласно соотношениям (15.13) мольные доли фаз выражаются через состав сплава и составы фаз. Учитывая нормирующее соотношение (15.10), можно в качестве независимой переменной для состава сплава использовать мольную долю компонента  $B$ , которую далее будем обозначать как  $x$ , т.е.

$$x = x_B. \quad (15.16)$$

Тогда соотношения (15.13) для долей фаз с учетом определений составов фаз через тождества в нормирующих соотношениях (15.14) и (15.15) примут следующий вид

$$\alpha = \frac{x - x^\beta}{x^\alpha - x^\beta}, \quad \beta = 1 - \alpha = \frac{x^\alpha - x}{x^\alpha - x^\beta}. \quad (15.17)$$

Соотношения (15.17) для долей фаз являются аналитическим представлением хорошо известного *правила рычага*<sup>1</sup> для сплава состава  $x$ , когда его конфигуративная точка расположена в двухфазной области фазовой диаграммы в координатах  $T$ – $x$ . Учитывая определения (15.9) для мольных долей  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и вводя определения для мольных термодинамических потенциалов Гиббса фаз как потенциалы Гиббса в расчете на 1 моль соответственно либо  $\alpha$ -, либо  $\beta$ -фазы:

---

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 5.2.1.

$$G_m^\alpha = \frac{G^\alpha(n_A^\alpha, n_B^\alpha)}{n^\alpha}, \quad G_m^\beta = \frac{G^\beta(n_A^\beta, n_B^\beta)}{n^\beta}, \quad (15.18)$$

можем записать мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы вместо соотношения (15.7) в следующем более компактном виде

$$G_m^{\alpha+\beta} = \alpha G_m^\alpha + \beta G_m^\beta. \quad (15.19)$$

Наконец, учитывая связь долей фаз с концентрацией сплава и с составами фаз (см. соотношения (15.17)), выразим мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной закрытой системы как функцию в зависимости от состава сплава, составов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз

$$G_m^{\alpha+\beta}(x, x^\alpha, x^\beta) = \left( \frac{x - x^\beta}{x^\alpha - x^\beta} \right) G_m^\alpha(x^\alpha) + \left( \frac{x^\alpha - x}{x^\alpha - x^\beta} \right) G_m^\beta(x^\beta) \quad (15.20)$$

при условии постоянства температуры и давления, которые могут рассматриваться как внешние параметры. Подчеркнем, что мольный термодинамический потенциал Гиббса  $\alpha$ -фазы зависит только от состава  $\alpha$ -фазы ( $x^\alpha$ ), а мольный термодинамический потенциал Гиббса  $\beta$ -фазы зависит только от состава  $\beta$ -фазы  $x^\beta$ . Отметим, что в результате проделанных в данном разделе преобразований мы получили, что для двухфазного сплава фиксированного состава и при постоянных  $T$  и  $p$  мольный термодинамический потенциал Гиббса является функцией только двух независимых переменных ( $x^\alpha, x^\beta$ ), которые подлежат дальнейшему определению как решение системы уравнений равновесия двух фаз. В общем случае, когда  $T$  и  $p$  являются переменными, соотношения (15.19) и (15.20) обобщаются в следующем виде

$$G_m^{\alpha+\beta}(x, x^\alpha, x^\beta, T, p) = \alpha(x, x^\alpha, x^\beta, T, p) G_m^\alpha(x^\alpha, T, p) + \beta(x, x^\alpha, x^\beta, T, p) G_m^\beta(x^\beta, T, p). \quad (15.21)$$

Таким образом, мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной закрытой двухкомпонентной системы выражается как функция от мольных долей фаз и мольных термодинамических потенциалов Гиббса обеих фаз. В свою очередь, мольные доли фаз зависят от состава сплава, составов фаз, а также от температуры и



давления, тогда как мольные термодинамические потенциалы фаз зависят от состава соответствующей фазы, температуры и давления. При дальнейшем изложении нижний индекс "m" при написании мольного термодинамического потенциала Гиббса как для двухфазной системы, так и для термодинамических потенциалов Гиббса фаз, ради краткости, будем опускать.

С методологической точки зрения важно отметить, что аргументы мольной энергии Гиббса двухфазной системы можно разбить на две группы: первая группа включает такие аргументы (температура, давление, состав сплава), которыми исследователь может управлять согласно своим требованиям, тогда как вторая группа аргументов, включающая составы фаз, определяется установлением равновесия, т.е. природой, а не исследователем. Вопрос заключается лишь в том, через какое время при заданных внешних условиях (значениях  $T$ ,  $p$  и  $x$ ) установится равновесие. Тем не менее, для успешной долговременной работы материала (сплава) необходимо знать составы и соответственно доли фаз в результате установившегося равновесия, поскольку свойства материала (двухфазного сплава) зависят как от долей фаз, так и свойств самих фаз, а также для ряда свойств (теплоемкости, коэффициента термического расширения, сжимаемости, парциальных энтальпий, энтропий и объемов компонентов) зависят от скачков этих свойств, происходящих на одно/двухфазных фазовых границах диаграмм состояний.

### **15.2. Система уравнений равновесия двух фаз в двухкомпонентных системах**

Двухфазная система достигает своего равновесия при условиях постоянства состава сплава, температуры и давления, когда мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы достигает своего минимума в пространстве  $G - x^{\alpha} - x^{\beta}$ , что аналитически записывается как

$$dG^{\alpha+\beta} = 0, \quad d^2G^{\alpha+\beta} > 0, \quad (15.22)$$

где  $G^{\alpha+\beta}$  описывается соотношением (15.21). Подставляя в (15.22) уравнение (15.21), получаем

$$d\alpha G^\alpha + \alpha \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right) dx^\alpha + d\beta G^\beta + \beta \left( \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right) dx^\beta = 0. \quad (15.23)$$

Из условия постоянства состава сплава, дифференцируя соотношение (15.10) и нормирующее условие (15.11), получаем соответственно

$$d\alpha x^\alpha + \alpha dx^\alpha + d\beta x^\beta + \beta dx^\beta = 0, \quad (15.24)$$

$$d\alpha + d\beta = 0. \quad (15.25)$$

Из четырех переменных ( $d\alpha$ ,  $dx^\alpha$ ,  $d\beta$  и  $dx^\beta$ ) выберем в качестве независимых переменных  $d\alpha$  и  $dx^\alpha$ . Выразим из уравнений (15.24) и (15.25) зависимые величины через независимые, т.е. определим из уравнения (15.24) величину  $\beta dx^\beta$  и подставим ее в соотношение (15.22). Затем учтем условие (15.25) и запишем условие минимума (15.23) в независимых переменных:

$$d\alpha \left\{ G^\alpha - G^\beta - (x^\alpha - x^\beta) \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right\} + \alpha dx^\alpha \left\{ \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} - \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right\} = 0. \quad (15.26)$$

В силу независимости дифференциалов  $d\alpha$  и  $dx^\alpha$  из соотношения (15.26) следуют равенства нулю коэффициентов при этих дифференциалах, откуда получаем систему уравнений равновесия двух фаз при условии постоянства ( $T, p$ )

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = \left. \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta}, \\ \left. G^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = \left. G^\beta(x^\beta) - x^\beta \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta}. \end{cases} \quad (15.27)$$

Решение системы уравнений равновесия двух  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (15.27) соответствует составам равновесных фаз, которые зависят от температуры и давления как от внешних параметров, что аналитически записывается в виде

$$x^\alpha = x^{\alpha/\alpha+\beta}(T, p), \quad x^\beta = x^{\beta/\alpha+\beta}(T, p). \quad (15.28)$$

При постоянном давлении уравнения (15.28) описывают температурную зависимость сопряженных  $\alpha/\alpha+\beta$  и  $\beta/\alpha+\beta$  концов двухфазной ( $\alpha+\beta$ )-коноды для фазовой диаграммы (или диаграммы состояния (ДС) систем, как принято в отечественной литературе; то-

гда как термин "фазовая диаграмма" используется в международной научной литературе), построенной в координатах  $T$ – $x$  (температура–состав):

$$x^{\alpha} = x^{\alpha/\alpha+\beta}(T), \quad x^{\beta} = x^{\beta/\alpha+\beta}(T), \quad p = \text{const.} \quad (15.29)$$

Таким образом,  $T$ – $x$  ДС является изобарическим разрезом  $T$ – $p$ – $x$  фазовой диаграммы двухкомпонентной системы.

### 15.3. Фазовые диаграммы в различных координатах

Фазовые диаграммы могут быть различных типов, поскольку они могут описываться в различных координатах. Различные типы фазовых диаграмм схематически представлены в табл. 15.1. Во-первых, они могут описываться в виде различных наборов между аргументами мольного термодинамического потенциала Гиббса, т.е. могут использоваться либо двухмерные диаграммы в координатах  $T$ – $x$ ,  $p$ – $x$ , либо трехмерные диаграммы в координатах  $T$ – $p$ – $x$ . Во-вторых, если использовать также в качестве возможных координат переменные, которые являются сопряженными с аргументами  $T$ ,  $p$  и  $x$  мольного термодинамического потенциала Гиббса и являются частными производными (энтропия ( $S$ ), объем ( $V$ ) и частная производная от мольного термодинамического потенциала Гиббса по составу в закрытой бинарной системе), тогда в принципе возможно построение любой из 9 обобщенных диаграмм в координатах, которые стоят в клеточках внутри таблицы, имеющей 3 столбца и 3 строки.

Таблица 15.1

Схемы различных типов фазовых диаграмм

Сопряженные переменные	$T$	$p$	$x$
$\partial G/\partial T = -S$	$S$ – $T$	$S$ – $p$	$S$ – $x$
$\partial G/\partial P = V$	$V$ – $T$	$V$ – $p$	$V$ – $x$ или ( $a$ – $x$ )
$\partial G/\partial x = \mu_B - \mu_A$	$\mu_i$ – $T$	$\mu_i$ – $p$	$\partial G/\partial x$ – $x$

$\Rightarrow T$ – $x$ ,  $p$ – $x$ ,  
 $T$ – $p$ – $x$  ДС

Важно принципиальное различие, существующее между разными типами диаграмм:

1) диаграммы, представленные в координатах *интенсивная переменная* – интенсивная переменная, например,  $T - p$ ,  $\frac{\partial G}{\partial x} - T$  или

$\mu_i - T$ ,  $\mu_i - p$  ДС;

2) диаграммы, представленные в координатах *интенсивная переменная* – *экстенсивная переменная*, например,  $T - x$ ,  $p - x$ ,  $V - T$ ,  $V - p$  или  $\frac{\partial G}{\partial x} - x$  ДС;

3) диаграммы, представленные в координатах *экстенсивная переменная* – *экстенсивная переменная*, например,  $S - x$ ,  $V - x$  (или  $a - x$ , где  $a$  – параметр кристаллической решетки твердого раствора) ДС.

В материаловедении из всего указанного спектра ДС используется в основном лишь  $T - x$  ДС. В химии и металлургии часто используются диаграммы в координатах изменение химического потенциала какого-либо компонента в зависимости от температуры, т.е.  $\mu_i - T$  ДС. В физике твердого тела или геологии используются также  $T - p$  ДС. Эти факты указывают на то, сколь малое число различных типов ДС используются в настоящее время в научных исследованиях из 15 возможных типов ДС, построенных на плоскости в различных координатах, не говоря уже о трехмерных ДС.

## 15.4 Различные трактовки системы уравнений равновесия двух фаз

### 15.4.1. Физическая трактовка

С физической точки зрения первое уравнение системы (15.27) можно рассматривать как равенство *химических сил* для  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз, приложенных к точкам  $x^\alpha$  и  $x^\beta$ . При этом под химической силой для  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазы понимается *разность химических потенциалов* компонентов соответствующей фазы (аналитическим определением химической силы для  $\alpha$ -фазы является величина  $\frac{\partial G^\alpha}{\partial x}$ ). Учитывая первое уравнение системы (15.27), второе уравнение системы (15.27) можно переписать в следующем виде

$$\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} (x^\beta - x^\alpha) = G^\beta(x^\beta) - G^\alpha(x^\alpha). \quad (15.30)$$

Левую часть уравнения (15.30) можно трактовать как работу химической силы на действительном *химическом перемещении* от начальной точки  $x^\alpha$  до конечной точки  $x^\beta$ , т.е. на длине коноды  $(x^\beta - x^\alpha)$ , тогда как правую часть уравнения (15.30) можно трактовать как разность термодинамических потенциалов Гиббса равновесной двухфазной системы вычисленных в разных точках этого *химического перемещения*. В этом случае физическая трактовка уравнения (15.30) состоит в том, что работа равновесных химических сил на всей длине двухфазной  $(\alpha + \beta)$ -коноды равна разности потенциалов Гиббса, вычисленных между двумя точками, соответствующими началу и концу этого химического перемещения. Таким образом, условия равновесия двух фаз обобщают известные положения теоретической механики на случай химического равновесия:

1) *равновесие* достигается при *равенстве сил*:

*механических*, когда давления равновесных фаз равны

$$p^\alpha(x^\alpha) = p^\beta(x^\beta); \quad (15.31)$$

*термических*, когда температуры для равновесных фаз равны

$$T^\alpha(x^\alpha) = T^\beta(x^\beta); \quad (15.32)$$

и *химических* сил для равновесных фаз, что выражается в виде равенства *градиентов* термодинамических потенциалов Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз по составам соответствующих фаз, т.е. в виде первого уравнения системы (15.27);

2) работа, произведенная потенциальной силой на всем перемещении, равна разности потенциалов, вычисленных в точках, соответствующих началу и концу этого перемещения, т.е. между концами двухфазной коноды.

#### **15.4.2. Геометрическая трактовка**

Рассмотрим пространство  $G(x) - x$ . Первое уравнение системы (15.27) описывает равенство наклонов прямой, касающейся кривой  $G^\alpha(x)$  в точке  $x^\alpha$ , и прямой, касающейся кривой  $G^\beta(x)$  в точке  $x^\beta$  со-

ответственно. Второе уравнение системы (15.27) описывает равенство свободных членов для соответствующих прямых, касающихся кривых  $G^\alpha(x)$  и  $G^\beta(x)$  в точках  $x^\alpha$  и  $x^\beta$  соответственно. Таким образом, система уравнений (15.27) соответствует описанию общей касательной к двум кривым  $G^\alpha(x)$  и  $G^\beta(x)$  в точках  $x^\alpha$  и  $x^\beta$  соответственно.

### 15.4.3. Химическая трактовка

Выразим *химические потенциалы* компонентов для любой из фаз, например, для  $\alpha$ -фазы, бинарной системы через *мольный потенциал* Гиббса этой фазы и его производную по составу. Известно, что мольный потенциал Гиббса выражается через химические потенциалы компонентов в следующем виде

$$G^\alpha(x) = x_A G_A^\alpha + x_B G_B^\alpha = (1-x)G_A^\alpha + xG_B^\alpha. \quad (15.33)$$

Здесь  $G_A^\alpha$  и  $G_B^\alpha$  согласно современным международным обозначениям являются *парциальными* мольными потенциалами Гиббса компонентов  $A$  и  $B$ , которые равны химическим потенциалам компонентов для  $\alpha$ -фазы. (см. например, [13]). Первое соотношение в (15.33) записано в симметричных переменных, через мольные доли компонентов  $A$  и  $B$ ; тогда как второе соотношение в (15.33) представлено через независимую переменную – мольную долю второго компонента, так как для закрытой системы имеем

$$x_A = 1 - x_B \equiv 1 - x, \quad x_B \equiv x. \quad (15.34)$$

Возьмем частную производную от  $G^\alpha(x)$  по составу, тогда из (15.33) получим

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} = G_B^\alpha - G_A^\alpha. \quad (15.35)$$

Разрешим систему уравнений (15.34) и (15.35) относительно парциальных мольных потенциалов Гиббса (или химических потенциалов) компонентов  $A$  и  $B$

$$G_A^\alpha = G^\alpha(x) - x \frac{\partial G^\alpha}{\partial x}, \quad G_B^\alpha = G^\alpha(x) - (1-x) \frac{\partial G^\alpha}{\partial x}. \quad (15.36)$$

Используя соотношение (15.35) и его аналог для производной от мольного термодинамического потенциала Гиббса  $\beta$ -фазы по составу, можем переписать первое уравнение системы (15.27) в следующем виде

$$(G_B^\alpha - G_A^\alpha) \Big|_{x^\alpha} = (G_B^\beta - G_A^\beta) \Big|_{x^\beta}. \quad (15.37)$$

Используя первое соотношение из (15.36) и его аналог для химического потенциала компонента  $A$  для  $\beta$ -фазы, можно переписать второе уравнение системы (15.27) в виде

$$(G_A^\alpha) \Big|_{x^\alpha} = (G_A^\beta) \Big|_{x^\beta}. \quad (15.38)$$

Последнее равенство химических потенциалов компонента  $A$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз позволяет представить систему уравнений равновесия (15.27) в традиционной форме в виде равенств химических потенциалов компонентов  $A$  и  $B$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [1]:

$$\begin{aligned} (G_A^\alpha) \Big|_{x^\alpha} &= (G_A^\beta) \Big|_{x^\beta}, \\ (G_B^\alpha) \Big|_{x^\alpha} &= (G_B^\beta) \Big|_{x^\beta}. \end{aligned} \quad (15.39)$$

Таким образом, система уравнений равенств парциальных мольных термодинамических потенциалов Гиббса компонентов  $A$  и  $B$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз – система (15.39), эквивалентна системе уравнений равновесия фаз в форме (15.27).

## 15.5. Разделение задачи на две

Удобно представить мольный термодинамический потенциал Гиббса для любой фазы (например,  $\alpha$ -фазы) в следующем виде

$$\begin{aligned} G^\alpha(x, T, p) &= G_{\text{ид}}^\alpha(x, T, p) + G_{\text{изб}}^\alpha(x, T, p) = \\ &= {}^{id} G^\alpha(x, T, p) + {}^E G^\alpha(x, T, p). \end{aligned} \quad (15.40)$$

Согласно правой части первого равенства мольный потенциал Гиббса разбит на две составляющие: первая часть  $G_{\text{ид}}^\alpha(x, T, p)$  соответствует *идеальной* части потенциала Гиббса, которая описывается хорошо известным соотношением (15.41)

$$G_{\text{ид}}^\alpha(x, T, p) = x_A G_A^\alpha(T, P) + x_B G_B^\alpha(T, P) + RT \{x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\} =$$

$$= (1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\alpha(1, T, P) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\}. \quad (15.41)$$

В (15.41) первое соотношение записано в симметричных переменных  $x_A$  и  $x_B$ , тогда как второе соотношение записано как функция независимой переменной  $x = x_B$ , функции  $G^\alpha(0, T, p)$  и  $G^\alpha(1, T, p)$  описывают зависимости мольных термодинамических потенциалов Гиббса компонентов  $A$  и  $B$  соответственно для  $\alpha$ -фазы от температуры и давления (при значениях  $x$  равных 0 и 1 соответственно). В уравнении (15.40)  $G_{\text{изб}}^\alpha(x, T, p)$  – избыточная часть мольного термодинамического потенциала Гиббса для  $\alpha$ -фазы, зависящая от состава, температуры и давления.

Правая часть второго уравнения в (15.41) записана в обозначениях, соответствующих международным стандартам, верхние левые индексы обозначают: *id* – сокращение от *ideal*, *E* – сокращение от *excess*, а  ${}^E G^\alpha(x, T, P)$  называют *избыточной энергией* Гиббса смешения для  $\alpha$ -фазы). Указанная терминология получила за последние годы широкое применение в международной научной литературе. Записывая аналогичное соотношение для мольного термодинамического потенциала Гиббса для  $\beta$ -фазы и подставляя (15.40)–(15.41) и его аналоги для  $\beta$ -фазы в систему уравнений равновесия (15.27) после несложных преобразований получим систему (15.42):

$$\left\{ \begin{aligned} RT \ln \left\{ \frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right\} &= G^\beta(0, T, p) - G^\alpha(0, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ x^\beta \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta} - x^\alpha \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \bigg|_{x^\alpha} \right\}, \\ RT \ln \left\{ \frac{x^\alpha}{x^\beta} \right\} &= G^\beta(1, T, p) - G^\alpha(1, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ (1-x^\beta) \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta} - (1-x^\alpha) \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \bigg|_{x^\alpha} \right\}, \end{aligned} \right. \quad (15.42)$$



в результате получим

$$\left\{ \begin{aligned} RT \ln \left\{ \frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right\} &= \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(0, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ x^\beta \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \bigg|_{x^\beta} - x^\alpha \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \bigg|_{x^\alpha} \right\} \\ RT \ln \left\{ \frac{x^\alpha}{x^\beta} \right\} &= \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(1, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ (1-x^\beta) \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \bigg|_{x^\beta} - (1-x^\alpha) \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \bigg|_{x^\alpha} \right\}, \end{aligned} \right. \quad (15.43)$$

где функции

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(0, T, p) &= G^\beta(0, T, p) - G^\alpha(0, T, p), \\ \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(1, T, p) &= G^\beta(1, T, p) - G^\alpha(1, T, p) \end{aligned} \quad (15.44)$$

описывают разности между термодинамическими потенциалами Гиббса  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазами 1-го и 2-го компонентов соответственно для системы  $A-B$ . Таким образом, как следует из системы (5.5)–(5.8), для описания правых частей уравнений (5.5) и (5.6) необходимо решить две задачи:

1) описать термодинамику фазовых переходов чистых компонентов, т.е. построить зависимость разности молярных термодинамических потенциалов Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз как первого, так и второго компонентов в зависимости от температуры и давления или описать функции (15.44);

2) описать избыточные термодинамические потенциалы Гиббса для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз сплавов в зависимости от состава, температуры и давления и их производные по составу  ${}^E G^\alpha(x, T, p)$  и  ${}^E G^\beta(x, T, p)$ .

При фиксированном давлении эти задачи упрощаются, а именно, требуются построить: 1) температурные зависимости разности потенциалов Гиббса между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами как первого, так и второго компонентов; 2) избыточные термодинамические потенциалы Гиббса для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз сплавов в зависимости от состава и температуры.

## 15.6. Термодинамическая теория фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов

Преобразуем обычные соотношения для потенциала Гиббса (или энергии Гиббса) любой фазы чистого компонента (ради краткости, индекс фазы пока будем опускать)

$$G(T, p) = H(T, p) - TS(T, p). \quad (15.44)$$

Используем эквивалентные определения для теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p(T, p) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (15.45)$$

Интегрируя второе равенство в соотношениях (15.45) по  $T$  при условии  $p = \text{const}$ , получим

$$H(T) - H(0) = \int_{S(0)}^{S(T)} T dS. \quad (15.46)$$

Преобразуем правую часть уравнения (15.46)

$$\int T dS = S^* T \int_0^T S(T) dT.$$

Подставляя последнее соотношение в уравнение (15.46), получим

$$H(T) = H(0) + S^* T - \int_0^T S(T) dT. \quad (15.47)$$

Подставляя полученное уравнение (15.47) в (15.44), получаем уравнение для мольной энергии Гиббса чистого компонента

$$G(T) = H(0) - \int_0^T S(T) dT. \quad (15.48)$$

Следует отметить существенное различие между соотношениями (15.41) и (15.48): если согласно соотношения (15.41) мольная энергия Гиббса выражается через две функции, зависящие от температуры (от энтальпии и энтропии), то согласно соотношению (15.48) температурную зависимость энергии Гиббса можно выразить через единственную постоянную (при постоянном давлении) –

энтальпию при 0 К и одну температурно зависящую функцию - через определенный интеграл от энтропии, вычисленный от 0 К до текущей температуры. В общем случае соотношение (15.48) верно при любом фиксированном значении давления как параметра системы, т.е.

$$G(T, p_0) = H(0, p_0) - \int_0^T S(T, p_0) dT. \quad (15.49)$$

Применяя соотношения (15.48) можно записать разность между мольными энергиями Гиббса различных, например,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в зависимости от температуры

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \equiv G^{\beta}(T) - G^{\alpha}(T) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) - \int_0^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT, \quad (15.50)$$

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) \equiv H^{\beta}(0) - H^{\alpha}(0) \quad (15.51)$$

есть разность между нулевыми энтальпиями  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами чистого компонента, а

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \equiv S^{\beta}(T) - S^{\alpha}(T) \quad (15.52)$$

есть разность между температурными зависимостями энтропий  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз чистого компонента. В точке фазового перехода  $T^{\alpha \rightarrow \beta}$  мольные энергии Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз равны, т.е.

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) = 0, \quad (15.53)$$

тогда, как следует из (15.50), получаем, что разность энтальпий при 0 К между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами чистого компонента равна

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) = \int_0^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT. \quad (15.54)$$

Геометрически это соотношение означает, что разность энтальпий при 0 К между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами чистого компонента (рис. 15.1, левая шкала по оси ординат) равна площади между двумя кривыми  $S^{\beta}(T)$  и  $S^{\alpha}(T)$ , построенными в координатах энтропия–температура (рис. 15.1, правая шкала по оси ординат).

Преобразуем уравнение (15.50). В левой части уравнения разобьем отрезок интегрирования на два интервала от 0 до  $T^{\alpha \rightarrow \beta}$  и от

$T^{\alpha \rightarrow \beta}$  до  $T$ , затем подставим в него полученное соотношение (15.54), в результате получим

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT. \quad (15.55)$$

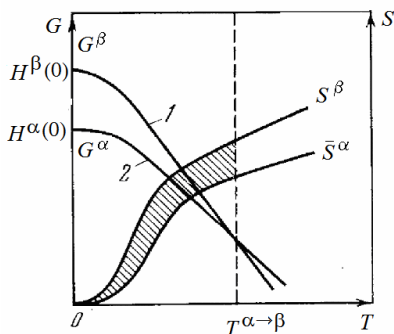


Рис. 15.1 Зависимости термодинамических потенциалов Гиббса ( $G$ ) и энтропий ( $S$ ) в зависимости от температуры для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз чистого компонента

Учитывая связь между энтропией и *изобарической теплоемкостью*, представим соотношения (15.54) и (15.55) через двукратные интегралы

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) = \int_0^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} dT \int_0^T \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT, \quad (15.54a)$$

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^T dT \int_0^T \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}(T) d \ln T. \quad (15.55a)$$

Таким образом, разность нулевых энтальпий между двумя фазами можно выразить через двукратный интеграл от разности температурных зависимостей изобарических теплоемкостей двух фаз, проинтегрированных вначале по логарифму от температуры, а затем на интервале температур от нуля до температуры фазового перехода согласно соотношению (15.54a). Рассматривая давление как параметр, из уравнения (15.49) аналогичным образом получаем обобщения соотношений (15.54) и (15.55) в виде:

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0, p) = \int_0^{T^{\alpha \rightarrow \beta}(p)} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T, p) dT, \quad (15.56)$$

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T, p) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}(p)}^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T, p) dT. \quad (15.57)$$

Полученные уравнения в настоящем параграфе являются точными и не зависят от используемых моделей и различных приближений, которыми мы в дальнейшем будем пользоваться. Отметим, что соотношения (15.56) и (15.57) весьма полезны для описания влияния давления на температуру фазового перехода первого рода чистых компонентов.

Следует отметить, что в настоящее время используются три подхода для расчета термодинамических свойств различных фаз чистых компонентов: 1) феноменологический; 2) физико-эмпирический; 3) первопринципный.

### 15.7. Феноменологический метод описания фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов

Введем безразмерный малый параметр

$$\tau = (T / T^{\alpha \rightarrow \beta}) - 1 \ll 1, \quad (15.58)$$

который соответствует тому, что мы рассматриваем температурный интервал в окрестности температуры  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  фазового перехода  $T^{\alpha \rightarrow \beta}$  чистого компонента. Очевидно, что если  $T = T^{\alpha \rightarrow \beta}$ , то  $\tau = 0$ . Далее из (15.58) следует, что  $dT = T^{\alpha \rightarrow \beta} d\tau$ .

Разложим подинтегральную функцию в (15.55) в ряд по малому параметру  $\tau$  в окрестности температуры  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  фазового перехода  $T^{\alpha \rightarrow \beta}$  чистого компонента

$$\begin{aligned} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) &= \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \left\{ \partial(\Delta S) / \partial \tau \right\}_{\tau=0} \tau + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \partial^2(\Delta S) / \partial \tau^2 \right\}_{\tau=0} \tau^2 + \dots \end{aligned} \quad (15.59)$$

Ограничимся для малых значений  $\tau$  линейным членом разложения по  $\tau$ , тогда из (15.59) получаем

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \left\{ \partial(\Delta S) / \partial \tau \right\}_{\tau=0} \tau. \quad (15.60)$$

Подставляя соотношение (15.60) в подинтегральную часть уравнения (15.55), после интегрирования получаем

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = -\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) T^{\alpha \rightarrow \beta} \tau \left\{ 1 + \left[ \frac{1}{2} \frac{[C_p]^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}} \right]_{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \tau \right\}. \quad (15.61)$$

Здесь

$$[C_p]^{\alpha \rightarrow \beta} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \{ C_p^\beta(T^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta T) - C_p^\alpha(T^{\alpha \rightarrow \beta} - \Delta T) \} \quad (15.62)$$

– разность теплоемкостей двух фаз, определенная в окрестности температуры фазового перехода, причем когда эта малая окрестность стремится к нулю. Иными словами, это разность разносторонних пределов температурных зависимостей теплоемкостей двух фаз, определенных в точке фазового перехода чистого компонента.  $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$  – это скачок энтропии при температуре  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода  $T^{\alpha \rightarrow \beta}$  чистого компонента.

Соотношение (15.61) показывает, что зависимость разности между энергиями Гиббса двух фаз от температуры является квадратичной. Рассмотрим условия, когда эта зависимость может описываться линейной функцией от температуры. Очевидно, что последнее верно при условии, что выполняется неравенство

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} * \tau^{\alpha \rightarrow \beta} \ll 1, \quad (15.63)$$

где

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} = (1/2) \{ [C_p]^{\alpha \rightarrow \beta} / \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \}_{T^{\alpha \leftrightarrow \beta}} \quad (15.64)$$

есть параметр нелинейности.

Очевидно, что неравенство (15.63) справедливо в трех случаях:

- 1) когда  $B$  мало, но  $\tau$  любое,
- 2) когда  $B$  любая ограниченная величина, но  $\tau$  – малая величина,
- 3) когда и  $B$  мало, и  $\tau$  мало.

Случай 3) не представляет практического интереса. Поэтому ключевой величиной является параметр нелинейности. Согласно результатам работы [7] показано, что 35 химических элементов имеют значения параметра нелинейности  $B = (1/2) \div 2$ . Таким образом, только при выполнении условия (15.63) справедливо линейное приближение, т.е.

$$\begin{aligned}\Delta G_1^{\alpha \rightarrow \beta}(T) &= -\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})T^{\alpha \rightarrow \beta}\tau = \\ &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) - T\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}).\end{aligned}\quad (15.65)$$

Нижний индекс “1” указывает на то, что температурная зависимость разности энергий Гиббса между двумя фазами записана лишь в первом приближении по  $\tau$ .

Величины  $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$ ,  $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$  соответствуют энтальпии и энтропии  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода чистого компонента; их принято в научной литературе называть параметрами стабильности. Поскольку эти величины используются лишь для описания температурной зависимости разности энергий Гиббса двух различных фаз лишь только в первом приближении по  $\tau$ , а температурная зависимость разности энергий Гиббса между различными фазами в общем случае является более сложной, чем линейная зависимость, поэтому целесообразно обобщить или расширить определение параметров стабильности, включая в них не только разности энтальпий и энтропий при температуре фазового перехода, но и величины *разности теплоемкостей* различных фаз при температуре фазового перехода, определенной согласно соотношения (15.62), но также и разности первых температурных производных от теплоемкостей различных фаз, определенных по разные стороны относительно температуры фазового перехода чистого компонента, а именно,

$$\left[ \frac{\partial(C_p)}{\partial T} \right]_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{\alpha \rightarrow \beta} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial(C_p^{\beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta T))}{\partial T} - \frac{\partial(C_p^{\alpha}(T^{\alpha \rightarrow \beta} - \Delta T))}{\partial T} \right\}$$

и более высоких температурных производных от теплоемкостей различных фаз, определенных также по разные стороны относительно температуры фазового перехода чистого компонента.

Таким образом, в общем случае, когда параметр нелинейности  $V$  не является малой величиной, температурная зависимость разности энергий Гиббса между конкурирующими фазами чистого компонента описывается либо квадратичной, либо более сложной функцией от температуры.

## 15.8. Методы расчета параметров стабильности чистых компонентов

К числу важнейших вспомогательных характеристик, необходимых для расчета ДС и термодинамических свойств сплавов двойных и многокомпонентных систем, принадлежат температуры и термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия и др.) фазовых превращений чистых компонентов. При этом значения параметров стабильности должны быть известны как для стабильных, так и метастабильных фаз компонентов. Термодинамические характеристики фазовых переходов между стабильными фазами могут быть определены в прямом эксперименте, и к настоящему времени они известны для большинства стабильных фаз простых веществ. Параметры стабильности *виртуальных фаз* чистых компонентов, отсутствующие на равновесных ДС, могут быть оценены различными методами.

1. Оценка с использованием полуэмпирических подходов - путем экстраполяции кривых сосуществования пар фаз на  $T$ - $p$  фазовых диаграммах к нулевому значению давления. Например, экстраполяцией кривых  $\omega$ /ВСС (английский термин ВСС соответствует ОЦК фазе) равновесий на  $T$ - $p$  фазовых диаграммах Ti, Zr, Hf к нулевому значению давления возможно получить температуры  $\omega \rightleftharpoons$ ВСС фазовых переходов  $T_{\text{Ti}}^{\omega \rightarrow \text{ВСС}}$ ,  $T_{\text{Zr}}^{\omega \rightarrow \text{ВСС}}$ ,  $T_{\text{Hf}}^{\omega \rightarrow \text{ВСС}}$ . Как следует из рис. 15.2, путем экстраполяции к нулевому значению давления получаем температуру  $\omega \rightleftharpoons L$  виртуального фазового перехода для Zr  $T_{\text{Zr}}^{\omega \rightarrow \text{ВСС}} \approx 900$  К.

Отметим, что  $\omega$ -фаза изоморфна  $\delta$ -фазе, которая существует на  $T$ - $x$  ДС системы уран-цирконий (см. рис.15.2,б).

2. Зная параметры стабильности для смежных фазовых переходов компонентов, можно аналитически или численно вычислить как температуры фазовых переходов, так и параметры стабильности. Например, для железа по термодинамическим характеристикам для ГЦК $\rightleftharpoons$ ОЦК (или  $\gamma \rightleftharpoons \delta$ ) и ОЦК $\rightleftharpoons$ L (или  $\delta \rightleftharpoons L$ ) фазовых переходов можно определить параметры стабильности для ГЦК $\rightleftharpoons$ L (или  $\gamma \rightleftharpoons L$ ) фазового перехода железа.



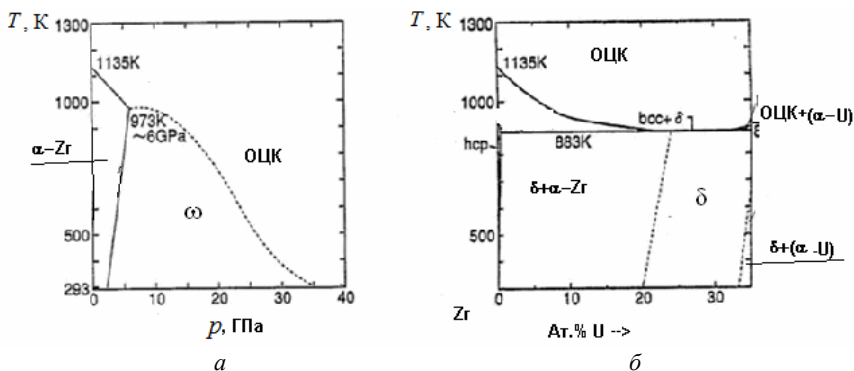


Рис.15.2. Фрагмент фазовой диаграммы в координатах  $T$ - $p$  для чистого Zr (а) между тремя фазами (ОЦК, ГПУ и  $\omega$ -фазой);  $\omega$ -фаза изоморфна  $\delta$ -фазе, которая существует на  $T$ - $x$  ДС системы U-Zr (б)

3. Оценка путем геометрической экстраполяции фазовых границ соответствующего равновесия на  $T$ - $x$  ДС бинарных систем; например, графической экстраполяцией фазовых границ ГЦК/L равновесия  $T$ - $x$  ДС системы Ni-Cr к чистому хрому Л.Кауфман определил  $T_{Cr}^{FCC \rightarrow L} = 860$  K.

4. Оценка путем аналитической экстраполяции фазовых границ соответствующего равновесия на  $T$ - $x$  диаграммах различных бинарных систем. Например, аналитической графической экстраполяцией фазовых границ ГЦК/L равновесия  $T$ - $x$  ДС систем Ni-Cr, Ni-Co, Ni-Pt, Ni-Au к чистому хрому авторы [А.Л. Удовский, В.Н. Кузнецов] определили  $T_{Cr}^{FCC \rightarrow L} = 1487$  K (рис. 15.3).

5. Путем применения физико-эмпирических моделей (модель Дебая, учет ангармонизма в квазигармоническом приближении) можно оценить физические характеристики (температуру Дебая, коэффициент электронной теплоемкости, произведение среднего объемного коэффициента термического расширения на параметр Грюнайзена) и, следовательно, параметры стабильности виртуальных фазовых переходов. Например, в работе [8] так были оценены эти физические характеристики для ОЦК фазы урана.

6. Оценка с помощью неэмпирических квантово-механических расчетов.

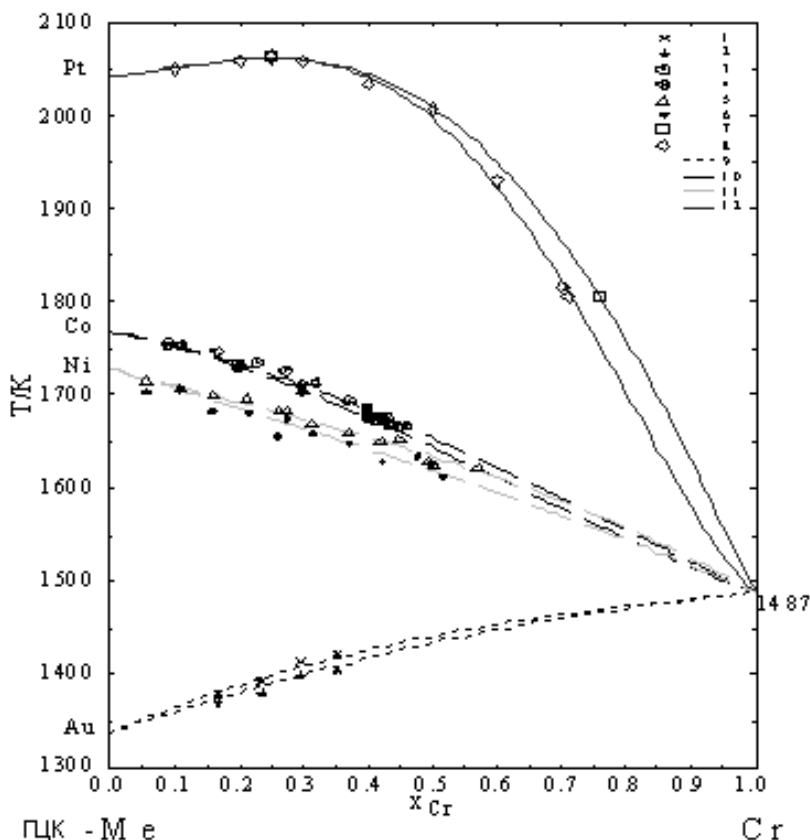


Рис.15.3. Результаты совместных экстраполяционных расчетов фазовых границ равновесия расплав – ГЦК растворы в системах (ГЦК Me) – Cr для получения температуры виртуального ГЦК $\leftrightarrow$ L фазового перехода хрома (А.Л.Удовский, В.Н.Кузнецов). Точки (1– 8) – экспериментальные данные по литературным источникам; 9–12 – результаты расчетов ликвидусов и ГЦК-солидусов в бинарных системах Au-Cr, Ni-Cr, Co-Cr и Pt-Cr соответственно

Рассмотрим применение полученных соотношений (15.55) и (15.61) для определения температуры виртуального фазового перехода 1-го рода чистого компонента, который имеет несколько фаз в твердом состоянии. Например, рассмотрим задачу по определению параметров стабильности и температуры фазового перехода  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ , если известны экспериментальные термодинамические данные для  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и  $\beta \leftrightarrow \gamma$  фазовых переходов этого же элемента. Такая за-

дача возникает, если необходимо определить температуру плавления ГЦК-фазы железа и параметры стабильности виртуального ГЦК $\Leftrightarrow L$  фазового перехода железа, исходя из известных экспериментальных данных по ГЦК $\Leftrightarrow$  ОЦК (или  $\gamma \Leftrightarrow \delta$ ) и ОЦК $\Leftrightarrow L$  (или  $\delta \Leftrightarrow L$ ) фазовым переходам железа.

Итак, пусть известны параметры стабильности для  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  и  $\beta \Leftrightarrow \gamma$  фазовых переходов некоторого элемента, которые позволяют описать температурные зависимости разности энергий Гиббса между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, а также между  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазами этого элемента, тогда согласно соотношению (15.55) можно записать

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \equiv G^{\beta}(T) - G^{\alpha}(T) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT, \quad (15.66)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \gamma}(T) \equiv G^{\gamma}(T) - G^{\beta}(T) = - \int_{T^{\beta \rightarrow \gamma}}^T \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T) dT. \quad (15.67)$$

Складывая первые равенства (точнее, тождества) соотношений (15.66) и (15.67) и меняя местами верхние и нижние пределы интегралов в правых частях вторых равенств соотношений (15.66) и (15.67), получаем

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) \equiv G^{\gamma}(T) - G^{\alpha}(T) = - \int_T^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT + \int_T^{T^{\beta \rightarrow \gamma}} \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T) dT. \quad (15.68)$$

Полученное соотношение (15.68) является точным. Левая часть соотношения (15.68) согласно определению (15.50) является  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T)$ . В точке, где происходит пересечение температурных зависимостей энергий Гиббса  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, функция  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T)$  равна нулю или, иными словами, корень функции  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T)$  является температурой  $\alpha \Leftrightarrow \gamma$  фазового перехода.

Таким образом,

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \int_T^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT + \int_T^{T^{\beta \rightarrow \gamma}} \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T) dT = 0. \quad (15.69)$$

Параметры стабильности для  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода выражаются через параметры стабильности  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  фазовых переходов этого компонента, так как

$$\begin{aligned}\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &\equiv H^{\gamma} - H^{\alpha} = H^{\gamma} - H^{\beta} + H^{\beta} - H^{\alpha} = \\ &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}), \\ \Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &\equiv S^{\gamma} - S^{\alpha} = S^{\gamma} - S^{\beta} + S^{\beta} - S^{\alpha} = \\ &= \Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}).\end{aligned}$$

Следует отметить, что при этом значения параметров стабильности (разности энтальпий и энтропий между соответствующими фазами в зависимости от температуры) для  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  фазовых переходов этого компонента должны быть определены при температуре  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода (!) по формулам

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_p^{\beta}(T) - C_p^{\alpha}(T)\} dT, \quad (15.70)$$

$$\Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + \int_{T^{\beta \rightarrow \gamma}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_p^{\gamma}(T) - C_p^{\beta}(T)\} dT, \quad (15.70a)$$

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_p^{\beta}(T) - C_p^{\alpha}(T)\} d \ln T, \quad (15.71)$$

$$\Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + \int_{T^{\beta \rightarrow \gamma}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_p^{\gamma}(T) - C_p^{\beta}(T)\} d \ln T. \quad (15.72)$$

Все полученные до сих пор соотношения (15.66)–(15.72) являются точными. Теперь применим разные приближения для вычисления температуры  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода.

1. Рассмотрим приближение, когда разностями теплоемкостей конкурирующих фаз можно пренебречь, т.е. когда параметры нелинейности равны нулю:

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[C_p]^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}} \right\}_{T^{\alpha \leftarrow \beta}} = 0 \quad (15.73)$$

и

$$B^{\beta \rightarrow \gamma} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[C_p]^{\beta \rightarrow \gamma}}{\Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}} \right\}_{T^{\beta \leftarrow \gamma}} = 0. \quad (15.74)$$

Тогда разность энтальпий и разность энтропий между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами также не зависит от температуры, поэтому

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}), \quad (15.75)$$

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}). \quad (15.76)$$

В этом случае температура  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода равна

$$T^{\alpha \rightarrow \gamma} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma})}{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma})}. \quad (15.77)$$

2. Рассмотрим приближение, когда разностями теплоемкостей конкурирующих фаз нельзя пренебречь, т.е. когда параметры нелинейности не равны нулю и порядка единицы:

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[C_p]^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}} \right\}_{T^{\alpha \leftarrow \beta}} \neq 0 \quad (15.78)$$

и

$$B^{\beta \rightarrow \gamma} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[C_p]^{\beta \rightarrow \gamma}}{\Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}} \right\}_{T^{\beta \leftarrow \gamma}} \neq 0. \quad (15.79)$$

Тогда разность энтальпий и разность энтропий между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами зависит от температуры согласно соотношениям (15.69)–(15.72). Раскладывая подинтегральные функции в соотношениях (15.69)–(15.72) в ряды по малым параметрам  $\tau^{\alpha \rightarrow \beta}$ ,  $\tau^{\beta \rightarrow \gamma}$  в окрестностях температур  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  фазовых переходов и ограничиваясь нулевыми членами разложений, после интегрирования получаем параметры стабильности  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода при температуре  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\ &+ [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma} - T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\ &+ \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma} - T^{\beta \rightarrow \gamma}), \end{aligned} \quad (15.80)$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &= \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\
&+ [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} \ln(T^{\alpha \rightarrow \gamma} / T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\
&+ \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} \ln(T^{\alpha \rightarrow \gamma} / T^{\beta \rightarrow \gamma}).
\end{aligned} \tag{15.81}$$

Таким образом, температурная зависимость разности энергий Гиббса между  $\alpha$ - и  $\gamma$ - фазами равна

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) - T \Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) = \\
&= \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) - [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} * T^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) - \\
&- [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} * T^{\beta \rightarrow \gamma} - T \{ \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) - \\
&- [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} (1 + \ln T^{\alpha \rightarrow \beta}) - [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} (1 + \ln T^{\beta \rightarrow \gamma}) \} - \\
&- T (\ln T * \{ [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} + [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} \}).
\end{aligned}$$

Корень зависимости  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) = 0$  определяет температуру  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  фазового перехода. Таким образом, полученные соотношения (15.80) и (15.81) и поиск корня полученной зависимости  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) = 0$  завершают получение параметров стабильности и температуры  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  виртуального фазового перехода.

## 15.9. Определения структуры и фазы

Понятие структуры является более общим<sup>1</sup>, чем понятие фазы<sup>2</sup>. С точки зрения термодинамики, структура (в том числе *кристаллографическая структура*) – это совокупность материальных подсистем частиц, термодинамические свойства которых одинаково связаны с параметрами состояния или, другими словами, описываются одним и тем же *фундаментальным уравнением*

$$dG = -Sdt + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i N_i. \tag{15.82}$$

Например, сплавы с ОЦК кристаллической структурой могут расслаиваться на две фазы: ОЦК' и ОЦК'' структурой более обо-

<sup>1</sup> Физическое материаловедение. Т.1. – М.: МИФИ, 2007. Пп. 1.1.3, 1.4.

<sup>2</sup> Там же, п. 3.3.1.

гащенной, например: ОЦК' и ОЦК'' по концентрации каким-либо компонентом. Но для термодинамического описания этой ситуации достаточно рассмотреть одну зависимость энергии Гиббса как функцию аргументов состава, температуры и давления, т.е. нет никакой необходимости рассматривать две функции энергии Гиббса для  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -фаз. Например, расслоение расплавов систем Ме–О на металлическую и оксидную фазы расплава можно описывать единой зависимостью мольной энергии Гиббса от состава расплава, температуры и давления.

Введение понятия кристаллографической структуры является существенным, поскольку для каждой структуры можно записать свое фундаментальное уравнение типа (15.82), но при этом любая структура может расслаиваться один или более число раз на фазы различного состава, но с одной и той же структурой. Короче говоря, число структур столько же, сколько имеем фундаментальных уравнений, и наоборот.

*Фаза* – совокупность материальных подсистем частиц, для которых, во-первых, термодинамические свойства описываются одним и тем же фундаментальным уравнением, во-вторых, фазы обладают границами раздела, на которых происходит разрыв всех физических свойств (параметра кристаллической решетки, модулей упругости, коэффициента термического расширения и др.).

Фазы могут быть различных типов<sup>1</sup>: 1) фазы переменного состава; например, жидкая фаза, фаза с кристаллической решеткой ГЦК или ОЦК; 2) фазы постоянного состава или строго стехиометрические химические соединения; 3) фазы со сложной структурой и имеющие несколько подрешеток, например, типа CsCl или типа NaCl.

В связи с этим отметим, что система (15.27) описывает случай равновесия между двумя фазами переменного состава. В случае равновесия двух фаз, одна из которых, например,  $\alpha$ -фаза, является фазой переменного состава, а другая фаза, например,  $\beta$ -фаза, является фазой постоянного состава ( $x_0^\beta$ ), эта система уравнений рав-

---

<sup>1</sup>Физическое материаловедение. Т.1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.3.1.

новесия должна быть модифицирована и для этого случая она выродится в одно уравнение (15.83).

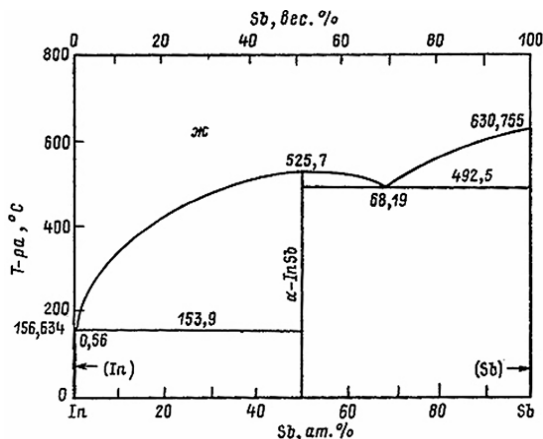


Рис. 15.4. Фазовая диаграмма системы индий–сурьма

В качестве примера на рис. 15.4 изображена фазовая диаграмма системы In-Sb, которая содержит химическое соединение InSb. В простейшем приближении без учета области гомогенности этого соединения его можно рассматривать как стехиометрическое соединение состава  $\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ . Тогда равновесие между жидкой фазой и этим стехиометрическим соединением может описываться уравнением

$$G^{\alpha}(x^{\alpha}) - (x^{\alpha} - x_0^{\beta}) \left. \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x} \right|_{x^{\alpha}} = G^{\beta}(x_0^{\beta}), \quad (15.83)$$

поскольку в этом приближении энергия Гиббса этого соединения зависит только от температуры, тогда как состав этого соединения остается постоянным и равным  $x_0^{\beta} = 0,5$ .

Отметим относительность понятий структуры и фазы в зависимости от уровня наших знаний. Так, в принципе единым уравнением состояния может также описываться расслоение твердого раствора, обладающего кристаллической структурой, состоящей из двух подрешеток. В одной подрешетке может происходить расслоение (*расслоение в отдельной подрешетке*), тогда как другая подрешетка при этом может быть заполнена атомами только одно-



го сорта. Например, характерно расслоение твердого раствора  $\text{Th}_{1-x}\text{C}_x$  со структурой типа NaCl, в которой атомы металла (Th) размещаются в узлах ГЦК – подрешетки (рис. 15.5), а другая подрешетка – подсистема октаэдрических пор – занята атомами металлоида (C), при своем заполнении может расслоиться на две подсистемы, одна из которых в виде неупорядоченного раствора атомов углерода и структурных вакансий, а другая – в виде почти заполненной подсистемы монокарбида тория, обладающей небольшим числом структурных октаэдрических пустот или вакансий.

Таким образом, металлическая подрешетка может оставаться полностью заполненной атомами тория, а заполнение металлоидной подрешетки может привести к расслоению и/или к образованию двух фаз, одна из которых приводит к образованию твердого раствора внедрения углерода в ГЦК фазе тория, а другая фаза – к возникновению химического соединения – достехиометрического монокарбида тория  $\text{ThC}_{1-x}$ .

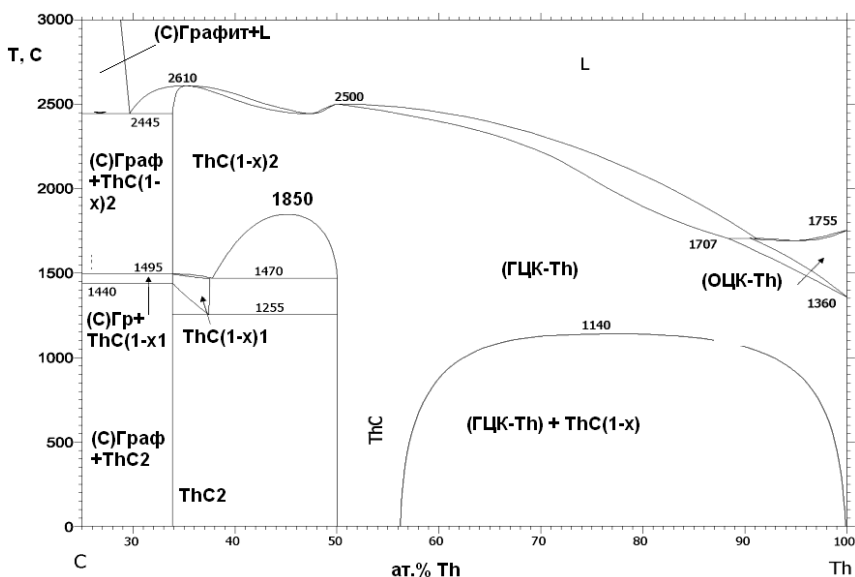


Рис.15.5. Диаграмма состояния системы C-Th.

Выше критической температуры карбидная фаза монокарбида достехиометрического состава может непрерывно перейти в твердый раствор углерода в ГЦК фазе тория. Таким образом, фаза переменного состава (твердый раствор внедрения углерода в ГЦК фазе тория) и соединение монокарбида тория нестехиометрического состава со структурой типа NaCl могут описываться единым фундаментальным уравнением состояния, хотя с традиционной точки зрения мы как-будто имеем дело с двумя различными структурами: ГЦК и NaCl. В то же время, имея единое уравнение состояния, эти две структуры (ГЦК твердый раствор внедрения и нестехиометрический ThC) могут получаться как разные решения или разные фазы в рамках модели, описывающей двухподрешеточный раствор, одна подрешетка которого заполняется атомами металла, а вторая может рассматриваться как неупорядоченный раствор атомов углерода и структурных вакансий по подсистеме октаэдрических межузлий ГЦК решетки.

### 15.10. Инвариантность решений системы уравнений фазового равновесия

**Теорема 15.1.** Система уравнений фазового равновесия и ее решение инвариантны относительно алгебраического сложения с мольными энергиями Гиббса 1-й ( $\alpha$ -) и 2-й ( $\beta$ -) фаз линейной функции по составу (15.84) с коэффициентами, произвольно зависящими от температуры и давления:

$$y = a(T, p)x + b(T, p) . \quad (15.84)$$

*Доказательство.* Пусть

$$\begin{aligned} \Phi^\alpha(x, T, p) &= G^\alpha(x, T, p) - y(x, T, p); \\ \Phi^\beta(x, T, p) &= G^\beta(x, T, p) - y(x, T, p). \end{aligned} \quad (15.85)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \partial \Phi^\alpha / \partial x \Big|_{x^\alpha} &= \partial G^\alpha / \partial x \Big|_{x^\alpha} - a(T, p); \\ \partial \Phi^\beta / \partial x \Big|_{x^\beta} &= \partial G^\beta / \partial x \Big|_{x^\beta} - a(T, p), \end{aligned} \quad (15.86)$$

где  $(x^\alpha, x^\beta)$  – решение системы уравнений фазового равновесия при постоянных температуре и давлении. Переноса  $a(T, p)$  из пра-

вых частей уравнений (15.86) в левые части, а затем, используя первое уравнение системы уравнений фазового равновесия, получаем

$$\partial\Phi^\alpha/\partial x \Big|_{x^\alpha} = \partial\Phi^\beta/\partial x \Big|_{x^\beta}. \quad (15.87)$$

Далее из соотношений (15.84)–(15.86) имеем

$$\begin{aligned} \Phi^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha(\partial\Phi^\alpha/\partial x) \Big|_{x^\alpha} &= G^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha(\partial G^\alpha/\partial x) \Big|_{x^\alpha} - b, \\ \Phi^\beta(x^\beta) - x^\beta(\partial\Phi^\beta/\partial x) \Big|_{x^\beta} &= G^\beta(x^\beta) - x^\beta(\partial G^\beta/\partial x) \Big|_{x^\beta} - b. \end{aligned} \quad (15.88)$$

Из соотношений (15.88) и второго уравнения системы уравнений фазового равновесия следует

$$\Phi^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha\partial\Phi^\alpha/\partial x \Big|_{x^\alpha} = \Phi^\beta(x^\beta) - x^\beta\partial\Phi^\beta/\partial x \Big|_{x^\beta}. \quad (15.89)$$

Соотношения (15.87) и (15.89) в сравнении с системой уравнений фазового равновесия доказывают теорему 15.1.

Доказанное свойство инвариантности системы уравнений фазового равновесия означает, что абсциссы точек касания  $x^\alpha$  и  $x^\beta$  общей касательной  $Y(x)$  к графику функций изотермоизобарических сечений поверхностей мольных энергий Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз совпадают с абсциссами точек касания общей касательной  $Y(x)$  к графикам функций  $\Phi^\alpha(x)$  и  $\Phi^\beta(x)$ , определенных согласно соотношений (15.85). Поэтому в силу доказанной теоремы можно от поверхностей мольных энергий Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз двухкомпонентной системы перейти к рассмотрению поверхностей мольных энергий Гиббса смешения  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $\Delta G^\alpha(x, T)$  и  $\Delta G^\beta(x, T)$ , выбрав в качестве системы отсчета либо в качестве стандартных состояний или  $\alpha$ -фазы обоих компонентов (1-го и 2-го):

$$\begin{aligned} \Delta G^\alpha(x, T, p) &= G^\alpha(x, T, p) - [(1-x)G^\alpha(0, T, p) + xG^\alpha(1, T, p)], \\ \Delta G^\beta(x, T, p) &= G^\beta(x, T, p) - [(1-x)G^\alpha(0, T, p) + xG^\alpha(1, T, p)]. \end{aligned} \quad (15.90)$$

Можно выбрать в качестве стандартных состояний  $\alpha$ -фазу 1-го компонента, чему соответствует равенство  $x = 0$ , и  $\beta$ -фазу 2-го компонента, чему соответствует равенство  $x = 1$ , тогда мольные энергии Гиббса смешения  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз относительно  $\alpha$ -фазы 1-го компонента и  $\beta$ -фазы 2-го компонента равны

$$\begin{aligned}\Delta G^\alpha(x, T, p) &= G^\alpha(x, T, p) - [(1-x)G^\alpha(0, T, p) + xG^\beta(1, T, p)], \\ \Delta G^\beta(x, T, p) &= G^\beta(x, T, p) - [(1-x)G^\alpha(0, T, p) + xG^\beta(1, T, p)].\end{aligned}\quad (15.91)$$

Для однозначного определения энергий Гиббса смешения обеих фаз, целесообразно ввести дополнительные индексы, которые указывают на то, относительно каких фаз обоих компонентов введены определения энергий Гиббса смешения. Тогда соотношения (15.91) примут вид

$$\Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha(x, T, p) = G^\alpha(x, T, p) - [(1-x)G^\alpha(0, T, p) + xG^\alpha(1, T, p)], \quad (15.90a)$$

$$\Delta^{\alpha\alpha} G^\beta(x, T, p) = G^\beta(x, T, p) - [(1-x)G^\alpha(0, T, p) + xG^\alpha(1, T, p)],$$

$$\Delta^{\alpha\beta} G^\alpha(x, T, P) = G^\alpha(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\beta(1, T, P)], \quad (15.91a)$$

$$\Delta^{\alpha\beta} G^\beta(x, T, P) = G^\beta(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\beta(1, T, P)].$$

Здесь первый верхний индекс над знаком дельта указывает на соответствующую фазу 1-го компонента, а второй индекс – на фазу 2-го компонента. Тогда в силу инвариантности система уравнений равновесия фаз может быть записана через мольные энергии Гиббса смешения обеих фаз, например, относительно  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз 1-го и 2-го компонентов соответственно, а именно,

$$\left. \begin{aligned} \Delta^{\alpha\beta} G^\alpha / \partial x \Big|_{x^\alpha} &= \Delta^{\alpha\beta} G^\beta / \partial x \Big|_{x^\beta} \\ \Delta^{\alpha\beta} G^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha \Delta^{\alpha\beta} G^\alpha / \partial x \Big|_{x^\alpha} &= \Delta^{\alpha\beta} G^\beta(x^\beta) - x^\beta \Delta^{\alpha\beta} G^\beta / \partial x \Big|_{x^\beta} \end{aligned} \right\} \quad (15.92)$$

В случае расслоения изоморфных растворов  $\alpha=\beta$ , и система уравнений равновесия фаз для мольной энергии Гиббса при постоянных  $T$  и  $p$  примет вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha / \partial x \Big|_{x_1^\alpha} &= \Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha / \partial x \Big|_{x_2^\alpha} \\ \Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha(x_1^\alpha) - x_1^\alpha \Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha / \partial x \Big|_{x_1^\alpha} &= \Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha(x_2^\alpha) - x_2^\alpha \Delta^{\alpha\alpha} G^\alpha / \partial x \Big|_{x_2^\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (15.93)$$

Решение системы (15.93)  $(x_1^\alpha, x_2^\alpha)$  – суть составы изоморфных фаз  $\alpha$ - структуры, фазы которой находятся в равновесии при постоянных температуре и давлении, а именно, обедненной ( $\alpha'$ ) и обогащенной ( $\alpha''$ ) фаз концентрацией какого-либо компонента. Здесь

$x_1^\alpha = x^{\alpha' / \alpha' + \alpha''}$ ,  $x_2^\alpha = x^{\alpha'' / \alpha'' + \alpha'}$ . Поскольку преобразование энергий Гиббса обеих фаз осуществляется с помощью линейной функции по составу, поэтому вторые производные от энергий Гиббса по составу совпадают со вторыми производными от преобразованных функций по составу, и, следовательно, сохраняется термодинамическая устойчивость составов равновесных фаз, вычисленных как решение системы уравнений (15.92) или системы (15.93), написанных для энергий Гиббса смешения фаз.

Полученные системы (15.92) и (15.93) для энергий Гиббса смешения особенно полезны для случая, когда зависимости энергий Гиббса как функции концентрации заданы неявно и приходится дифференцирование по составу проводить численно, поскольку обычно численные величины мольных энергий Гиббса смешения примерно на два – три порядка меньше, чем мольные энергии Гиббса при тех же значениях концентраций сплавов, поэтому получаемая точность первых производных от мольных энергий Гиббса смешения по составу выше в сравнении с первыми производными от мольных энергий Гиббса по составу.

Следует отметить, что теорема 15.1 указывает на степень неоднозначности решения обратной термодинамической задачи. Последняя состоит в вычислении термодинамических функций сплавов всех фаз рассматриваемой системы из экспериментально определенных фазовых границ диаграммы состояния. Оказывается, что эти функции могут быть определены с точностью до линейной функции (15.84). Для устранения этой неоднозначности следует знать экспериментальные значения термодинамических функций в зависимости от температуры и давления, по меньшей мере, для двух сплавов различных составов (по числу коэффициентов в (15.84)).

### **15.11. Инвариантность термодинамических функций смешения**

Из соотношений (15.90a) и (15.91a) следует инвариантность термодинамических функций смешения относительно алгебраического сложения с функцией (15.94)

$$\begin{aligned}\psi(x) &= x_A A + x_B B, \\ A, B &= \text{const},\end{aligned}\tag{15.94}$$

где  $x_A = 1 - x$ ,  $x_B = x$ .

Докажем это утверждение.

$$\Phi^\alpha(x, T, p) = G^\alpha(x, T, p) - \psi(x) = G^\alpha(x, T, p) - x_A A - x_B B. \quad (15.95)$$

Из соотношения (15.95) получаем

$$\begin{aligned}\Phi^\alpha(0, T, p) &= G^\alpha(0, T, p) - A, \\ \Phi^\alpha(1, T, p) &= G^\alpha(1, T, p) - B.\end{aligned}\tag{15.96}$$

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta\Phi^\alpha(x, T, p) &= \Phi^\alpha(x, T, p) - x_A \Phi^\alpha(0, T, p) - x_B \Phi^\alpha(1, T, p) = \\ &= \Phi^\alpha(x, T, p) - x_A [G^\alpha(0, T, p) - A] - x_B [G^\alpha(1, T, p) - B] = \\ &= \Delta G^\alpha(x, T, p).\end{aligned}\tag{15.97}$$

Полученное соотношение (15.97) доказывает утверждение. Физический смысл данного утверждения заключается в следующем. Полная внутренняя энергия любой кристаллической структуры при 0 К для любого химического элемента таблицы периодической системы элементов Д.И. Менделеева может быть в принципе рассчитана, например, квантово-механическим методом с точностью до постоянной. Поскольку в двухкомпонентную систему входят два элемента, то полная внутренняя энергия при 0 К может быть определена с точностью до линейной функции (15.94) с двумя постоянными величинами; первая константа обусловлена неопределенностью расчета полной внутренней энергии при 0 К для первого компонента, а вторая константа – второго компонента.

Большой шаг был бы сделан, если бы удалось хотя бы в принципе теоретически связать все постоянные для всех химических элементов Периодической таблицы Менделеева хотя бы для одной кристаллической структуры. Тогда бы удалось все константы свести к одной постоянной величине, например, для какой-либо кристаллической структуры водорода. В этом случае все постоянные для остальных химических элементов удалось бы выразить через эту единственную константу для водорода. Тем самым удалось бы в принципе разрешить термодинамическую проблему выбора произвольного стандартного состояния при образовании сплавов.

## 15.12. Обобщение правила равенства площадей Максвелла

Максвелл для однокомпонентных систем сформулировал *правило равенства площадей* для кривой  $p = p(V)$  в координатах  $p$ – $V$  для определения объемов равновесных жидкости и пара, как условие равновесия жидкой и газообразных фаз (рис. 15.6).

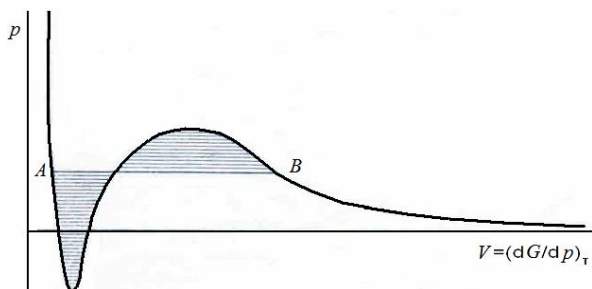


Рис. 15.6. Применение правила равенства площадей Максвелла и построение  $p$ – $V$  проекции трехмерной  $p$ – $V$ – $T$  фазовой диаграммы для двухфазного (жидкость – газ) равновесия для однокомпонентной системы [2]

Обобщим это правило Максвелла на двухкомпонентные системы, рассматривая зависимость градиента от мольной энергии Гиббса по составу, построенной в координатах  $\partial G/\partial x$ – $x$ . Отметим при этом, что график функции  $\partial G/\partial x$  строится в обобщенных тех же координатах (интенсивная переменная–сопряженная ей экстенсивная переменная), что и для однокомпонентных систем.

Однако следует отметить, что для однокомпонентных систем интенсивной переменной является  $p$ , а сопряженная ей экстенсивная переменная суть  $V = (\partial G/\partial p)_T$ , тогда как для двухкомпонентных систем при постоянных температуре и давлении интенсивной величиной является  $(\partial G/\partial x)_{T,p}$ , а экстенсивной величиной является мольная доля второго компонента  $x$ .

Рассмотрим систему уравнений равновесия фаз при постоянных температуре и давлении отдельно для двух случаев:

- расслоение  $\alpha$ -фазы на изоморфные  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -фазы;
- равновесие двух неизомерфных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

### 15.12.1. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай расслоения

Рассмотрим изотермическое сечение для поверхности мольной энергии Гиббса смешения  $\alpha$ -фазы  $\Delta G^\alpha(x, T_0)$  при условии, что при рассматриваемой температуре в бинарной системе происходит расслоение (рис. 15.7, а).

При  $T = T_0 = \text{const}$  образуем функцию

$$\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x, T_0) - (ax + b), \quad (15.98)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные коэффициенты при условии  $T = T_0 = \text{const}$ . Причем величина  $a$  численно равна тангенсу угла наклона общей касательной, проведенной к изотерме  $\Delta G^\alpha(x, T_0)$  (рис. 15.7, а), т.е.  $a = \text{tg}\varphi$ . Тогда

$$\partial\Phi/\partial x = \{\partial\Delta G^\alpha/\partial x\} - a. \quad (15.99)$$

На рис.15.7,б отложим по левой стороне оси ординат значения  $\partial\Delta G^\alpha/\partial x$ , а по правой стороне оси ординат будем откладывать значения функции  $\partial\Phi/\partial x$ . В соответствии с формулой (15.99) нулевое значение функции  $\partial\Phi/\partial x$  смещено относительно нулевого значения функции  $\partial\Delta G^\alpha/\partial x$  на величину  $a$ .

Таким образом, на рис.15.7,б мы имеем две системы координат: первая система координат  $\{\partial\Delta G^\alpha/\partial x\} - x$  и вторая система координат  $\{\partial\Phi/\partial x\} - x_1$ .

**Теорема 15.2.** Если горизонталь  $0x_1$  (рис. 15.8,б) проходит так, что площадь  $ABCA$  равна площади  $CDEC$ , то справедлива система уравнений равновесия фаз (15.93).

*Доказательство.* Из инвариантности 1-го уравнения системы (15.93) относительно преобразования (15.98) имеем в точках касания  $\xi_1$  и  $\xi_2$  общей касательной к изотерме  $\Delta G^\alpha(x, T_0)$  (рис.15.8), а в

пространстве  $\{\partial\Phi/\partial x\} - x_1$  справедливы уравнения  $\left. \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right|_{\xi_1} = 0$ ,

$\left. \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right|_{\xi_2} = 0$ . Тогда, как следует из соотношения (15.99), получаем



$$\left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} = \left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2} = a.$$

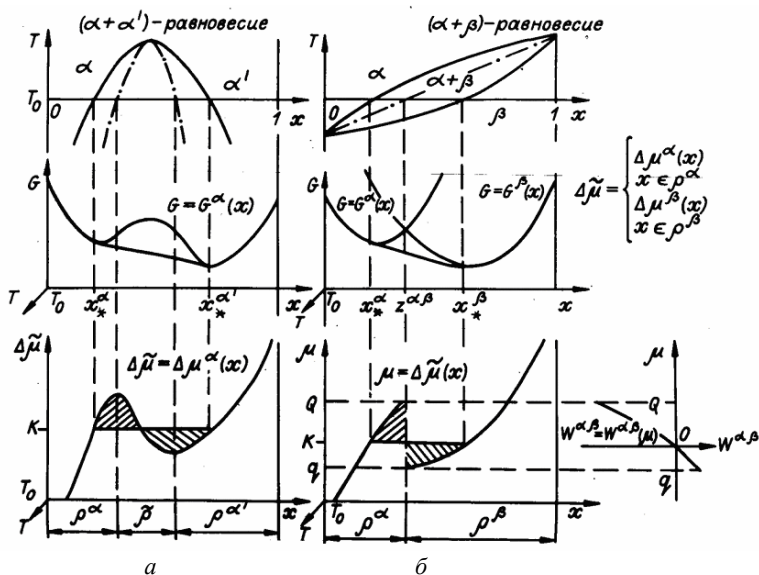


Рис.15.7. Геометрическая иллюстрация правила равенства площадей Максвелла (заштрихованные площади):  
 а – для изоморфных растворов; б – для конкурирующих структур

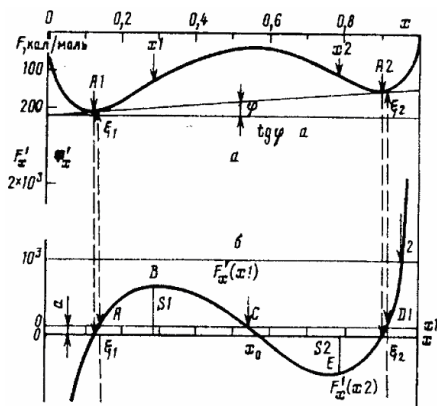


Рис.15.8. К доказательству правила равенства площадей Максвелла для случая расслоения изоморфных растворов в бинарных системах

Вычислим в новой системе координат в пространстве  $\{\partial\Phi/\partial x\} - x_1$  по отношению к старой системе координат  $\{\partial\Delta G^\alpha/\partial x\} - x$  площади  $ABCA$  и  $CDEC$ . Первая площадь  $ABCA$  равна

$$S_1 = \int_{\xi_1}^{x_c} \left[ \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right] dx = \int_{\xi_1}^{x_c} \left[ \frac{\partial\Delta G^\alpha}{\partial x} \right] dx - \int_{\xi_1}^{x_c} a dx = \Delta G^\alpha(x_c) - \Delta G^\alpha(\xi_1) - a(x_c - \xi_1).$$

Площадь  $CDEC$  равна

$$S_2 = - \int_{x_c}^{\xi_2} \left[ \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right] dx = - \{ \Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(x_c) - a(\xi_2 - x_c) \}.$$

Пусть  $S_1 = S_2$ , тогда

$$\Delta G^\alpha(x_c) - \Delta G^\alpha(\xi_1) - a(x_c - \xi_1) = \Delta G^\alpha(x_c) - \Delta G^\alpha(\xi_2) - a(x_c - \xi_2).$$

Откуда имеем

$$\Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1) = a(\xi_2 - \xi_1).$$

Таким образом, в старой системе координат  $F'_x - x$ , которая сдвинута относительно новой системы координат  $\Phi'_x - x_1$  на  $a$  единиц вниз по ординате, имеем

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{\partial\Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} = \frac{\partial\Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2} &= a, \\ \Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1) &= a(\xi_2 - \xi_1), \end{aligned} \right\} \quad (15.100)$$

что эквивалентно системе (15.93). Приведенное доказательство обобщает правило равенства площадей Максвелла, доказанное им для фазового равновесия *жидкость - пар* для однокомпонентных систем в координатах  $p-V$  [3], на случай расслоения изоморфных растворов в пространстве  $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = (\partial\Delta G/\partial x) - x$  (рис.15.7, а).

**Следствие 1.** Точки касания  $\xi_2$  и  $\xi_1$  общей касательной

$$Y(x) = ax + b = \Delta G^\alpha(\xi_1) + a(x - \xi_1) = \Delta G^\alpha(\xi_2) + a(x - \xi_2),$$

где  $a = \left. \frac{\partial\Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} = \left. \frac{\partial\Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2}$ , являются абсциссами точек минимума

функции  $\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x, T_0) - (ax + b)$ . Справедливость этого утверждения следует из системы уравнений фазового равновесия, представленных в виде

$$\left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} = \frac{\Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1)}{\xi_2 - \xi_1} = a, \quad (15.101)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2} = \frac{\Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1)}{\xi_2 - \xi_1} = a,$$

и переписанных следующим образом

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} - a &= \left. \frac{\partial \Delta \Phi^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} = 0, \\ \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2} - a &= \left. \frac{\partial \Delta \Phi^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (15.102)$$

Уравнения (15.102) являются условиями для нахождения точек локальных минимумов для функции  $\Phi(x)$ , поскольку интервалы вогнутости и выпуклости, т.е. совокупности значений аргумента  $x \in [a, b]$ , для которых выполняются условия  $\left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right| > 0$ , инвариантны относительно линейного преобразования (15.98), то справедливы достаточные условия локальных минимумов функции  $\Phi(x)$  в точках  $\xi_1$  и  $\xi_2$

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{\xi_1} > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \Delta G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{\xi_2} > 0. \quad (15.103)$$

**Следствие 2.** Значения функции  $\Phi(x)$ , определенной согласно (15.98),

$$\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x) - Y(x),$$

где

$$Y(x) = \Delta G^\alpha(\xi_1) + a(x - \xi_1) = G^\alpha(\xi_2) + a(x - \xi_2)$$

и величина  $a$  удовлетворяет соотношениям (15.101), в точках  $\xi_1$  и  $\xi_2$  равны нулю.

*Доказательство.* Действительно, из условия равенства площа-

дей  $\int_{\xi_1}^{x_c} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = - \int_{x_c}^{\xi_2} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx$  следует, что

$$\int_{\xi_1}^{x_c} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \int_{x_c}^{\xi_2} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = 0 \quad (15.104)$$

или интеграл по замкнутому контуру  $ABCDEA$  (рис.15.7,б) равен нулю. Из соотношения (15.104) получаем

$$\Phi(\xi_1) = \Phi(\xi_2). \quad (15.105)$$

Из определения функции  $\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x) - Y(x)$  находим

$$\Phi(\xi_1) = \Delta G^\alpha(\xi_1) - Y(\xi_1) = \Delta G^\alpha(\xi_1) - [\Delta G^\alpha(\xi_1) + a(\xi_1 - \xi_1)] = 0. \quad (15.106)$$

Таким образом, из соотношений (15.105) и (15.106), получаем

$$\Phi(\xi_1) = \Phi(\xi_2) = 0, \quad (15.107)$$

что и требовалось доказать.

В результате систему уравнений фазового равновесия по отысканию точек касания общей касательной к кривой  $\Delta G^\alpha(x)$  мы трансформировали в две системы

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{\xi_1} &= 0, \\ \Phi(\xi_1) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (15.108)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{\xi_2} &= 0, \\ \Phi(\xi_2) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (15.109)$$

по отысканию точек локальных минимумов искомой функции  $\Phi(x)$ . По теореме 15.1 абсциссы точек касания общей касательной к графику функции  $\Delta G^\alpha(x)$  совпадают с абсциссами точек локальных минимумов к графику функции  $\Phi(x)$ .

### **15.12.2. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай равновесия двух неизоморфных растворов**

Система уравнений равновесия для неизоморфных растворов, т.е. когда  $\alpha \neq \beta$ , имеет вид при постоянных температуре и давлении

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x_*^\alpha} &= \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x_*^\beta} = k, \\ \Delta G^\alpha(x_*^\alpha) - \Delta G^\beta(x_*^\beta) &= k(x_*^\alpha - x_*^\beta). \end{aligned} \right\} \quad (15.110)$$

Решение системы (15.110) при  $(T, p) = \text{const}$  обозначим как  $(x_*^\alpha, x_*^\beta)$ . Введем точку  $z^{\alpha\beta}$ , являющейся пересечением кривых  $G^\alpha(x)$  и  $G^\beta(x)$ , т.е. являющейся решением уравнения (15.111)

$$G^\alpha(x) = G^\beta(x). \quad (15.111)$$

Обозначим

$$\Delta\mu^\alpha = \mu_2^\alpha - \mu_1^\alpha = \frac{\partial G^\alpha}{\partial x}, \quad \Delta\mu^\beta = \mu_2^\beta - \mu_1^\beta = \frac{\partial G^\beta}{\partial x}. \quad (15.112)$$

Тогда система (15.110) примет вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu^\alpha(x_*^\alpha) &= \Delta\mu^\beta(x_*^\beta) = k, \\ \int_{x_*^\alpha}^{z^{\alpha\beta}} \{\Delta\mu^\alpha(x) - k\} dx &= - \int_{z^{\alpha\beta}}^{x_*^\beta} \{\Delta\mu^\beta(x) - k\} dx \end{aligned} \right\} \quad (15.113)$$

В самом деле, первое уравнение системы (15.113) следует из первого уравнения системы (15.110) и уравнений (15.112). Докажем эквивалентность второго уравнения системы (15.113) второму уравнению системы (15.110). Подставим в подинтегральные соотношения уравнения (15.112) и учтем, что величина  $k$ , как следует из условий непрерывности химических потенциалов на одно/двухфазных границах ДС, является постоянной величиной на всем отрезке коноды. Вычисляя интегралы, находим

$$G^\alpha(x) \Big|_{x_*^\alpha}^{z^{\alpha\beta}} - k(z^{\alpha\beta} - x_*^\alpha) = G^\beta(x) \Big|_{x_*^\beta}^{z^{\alpha\beta}} - k(z^{\alpha\beta} - x_*^\beta)$$

или

$$G^\alpha(z^{\alpha\beta}) - G^\alpha(x_*^\alpha) + k * (x_*^\alpha) = G^\beta(z^{\alpha\beta}) - G(x_*^\beta) + k(x_*^\beta).$$

Учитывая, что

$$G^\alpha(z^{\alpha\beta}) = G^\beta(z^{\alpha\beta}), \quad (15.114)$$

получаем

$$G^\alpha(x_*^\alpha) - k * x_*^\alpha = G^\beta(x_*^\beta) - k * x_*^\beta,$$

что и требовалось доказать.

С геометрической точки зрения второе уравнение системы (15.113) выражает равенство площадей, заключенных:

1) между кривой  $\Delta\mu^\alpha(x)$  и постоянной  $k$  на отрезке концентраций  $x_*^\alpha \leq x \leq z^{\alpha\beta}$ ,

2) между постоянной  $k$  и кривой  $\Delta\mu^\beta(x)$  на отрезке концентраций  $z^{\alpha\beta} \leq x \leq x_*^\beta$ .

Для удобства обозначим

$$\tilde{G} = \begin{cases} G^\alpha(x), & 0 \leq x \leq z^{\alpha\beta}, \\ G^\beta(x), & z^{\alpha\beta} \leq x \leq 1. \end{cases} \quad (15.115)$$

Тогда, согласно соотношениям (15.112) и (15.115), получаем

$$\frac{\partial \tilde{G}}{\partial x} = \Delta\tilde{\mu}(x) = \begin{cases} \Delta\mu^\alpha(x), & 0 \leq x \leq z^{\alpha\beta}, \\ \Delta\mu^\beta(x), & z^{\alpha\beta} \leq x \leq 1. \end{cases} \quad (15.116)$$

В этом случае второе уравнение системы (15.113) примет следующий вид

$$\int_{x_*^\alpha}^{x_*^\beta} \{\Delta\tilde{\mu}(x) - k\} dx = 0. \quad (15.117)$$

Таким образом, соотношение (15.117) является аналитическим представлением обобщенного “правила площадей Максвелла” в

координатах  $\Delta\tilde{\mu} \equiv \frac{\partial \tilde{G}}{\partial x} - x$  для случая равновесия двух неизоморфных фаз. Система уравнений (15.113) или система, образованная 1-ым уравнением из системы (15.113) и уравнением (15.117), позволяет перейти от поиска решения системы (15.110) к поиску решения уравнения (15.117), в котором  $k$  и пределы интегрирования в (15.117)  $x_*^\alpha, x_*^\beta$ , зависящие от значения  $k$ , определяются, как решение первых двух уравнений системы (15.113).

Таким образом, после вычисления значения  $k$ ,  $x_*^\alpha(k), x_*^\beta(k)$  можно искать корень, определенной в виде (15.118) функции только от одного аргумента  $k$

$$W^{\alpha\beta}(k) = G^{\alpha}(x^{\alpha}(k)) - G^{\beta}(x^{\beta}(k)) - k * \{x^{\alpha}(k) - x^{\beta}(k)\}, \quad (15.118)$$

где  $x^{\alpha}(k)$ ,  $x^{\beta}(k)$  – корни соответствующих уравнений

$$\begin{aligned} \Delta\mu^{\alpha}(x^{\alpha}) &= k, \\ \Delta\mu^{\beta}(x^{\beta}) &= k. \end{aligned} \quad (15.119)$$

Обращаем внимание на то, что, во-первых, в (15.118) и (15.119) значение  $k$  является фиксированным и одним и тем же, и, во-вторых, что значения  $x^{\alpha}$ ,  $x^{\beta}$  являются решениями уравнений (15.119), но не решением системы (15.113). Поэтому, чтобы отличить решения уравнений (15.119) от решений системы (15.113), к решению системы (15.113) добавляется в качестве нижних индексов звездочка (\*). С геометрической точки зрения уравнение (15.118) представляет собой разность двух площадей заключенных:

1) между кривой  $\Delta\mu^{\alpha}(x)$  и постоянной  $k$  на отрезке концентраций  $x^{\alpha}(k) \leq x \leq z^{\alpha\beta}$ ,

2) между постоянной  $k$  и кривой  $\Delta\mu^{\beta}(x)$  на отрезке концентраций  $z^{\alpha\beta} \leq x \leq x^{\beta}(k)$ .

Определим область допустимых значений переменной  $k$ . Из рассмотрения рис. 15.7 следует, что максимальное значение  $k$  определяется из уравнения (15.120)

$$k_{\max} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\alpha}}{\partial x} \right|_{z^{\alpha\beta}}, \quad (15.120)$$

а минимальное значение  $k$  определяется из уравнения (15.121)

$$k_{\min} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\beta}}{\partial x} \right|_{z^{\alpha\beta}}. \quad (15.121)$$

Определим поведение функции  $W^{\alpha\beta}(k)$  в области допустимых значений ее аргумента  $k$ . Когда  $k = k_{\max}$ , тогда, как следует из рис. 15.7,  $x^{\alpha}(k_{\max}) = z^{\alpha\beta}$  и площадь, заключенная между кривой  $\Delta\mu^{\alpha}(x)$  и постоянной  $k$  на отрезке концентраций  $\{x^{\alpha}(k_{\max}) = z\} \leq x \leq z^{\alpha\beta}$ ,

который вырождается до одной точки, равна нулю. Следовательно, как следует из определения (15.118) функции  $W^{\alpha\beta}(k)$

$$W^{\alpha\beta}(k_{\max}) = -G^{\beta}[x^{\beta}(k_{\max})] - k_{\max} * [z^{\alpha\beta} - x^{\beta}(k_{\max})] < 0, \quad (15.122)$$

т.е. значение функции  $W^{\alpha\beta}(k)$  на максимальной границе области допустимых значений  $k$  имеет отрицательное значение.

Тогда как при минимальном значении  $k = k_{\min}$ , как следует из рис. 15.7  $x^{\beta}(k_{\min}) = z^{\alpha\beta}$  и площадь, заключенная между постоянной  $k$  и кривой  $\Delta\mu^{\beta}(x)$  на отрезке концентраций  $z^{\alpha\beta} \leq x \leq \{x^{\beta}(k_{\min}) = z^{\alpha\beta}\}$ , который вырождается до одной точки, равна нулю. В этом случае функция

$$W^{\alpha\beta}(k_{\min}) = G^{\alpha}[x^{\alpha}(k_{\min})] - (k_{\min}) * [x^{\alpha}(k_{\min})] > 0 \quad (15.123)$$

и имеет положительное значение на минимальной границе области допустимых значений для переменной  $k$ .

Таким образом, в области допустимых значений функция  $W^{\alpha\beta}(k)$  является монотонной функцией и изменяет свой знак с отрицательного значения при  $k = k_{\max}$  на положительное значение при  $k = k_{\min}$ . Поэтому применяя процедуру дихотомии (или метод деления отрезка пополам) к поиску корня функции  $W^{\alpha\beta}(k)$  на отрезке  $k \in \{k_{\max}, k_{\min}\}$  можно с наперед заданной точностью найти корень функции

$$W(k_*) = 0. \quad (15.124)$$

Тем самым с любой наперед заданной точностью можно вычислить корни системы уравнений равновесия (15.113)  $(x_*^{\alpha}, x_*^{\beta})$ , а следовательно, и корни искомой системы уравнений (15.110).

### 15.13. У-алгоритм расчета кривой расслоения на $T$ - $x$ фазовой диаграмме

Сначала сделаем замечания общего характера.

1. Будем опираться в расчете на поиск (вычисление) инвариантных элементов относительно линейного преобразования мольной энергии Гиббса, а именно на поиске точек перегиба (для случая



расслоения) и на точках пересечения мольных энергий Гиббса как функций состава для неизоморфных фаз.

2. Поскольку аргумент мольной энергии Гиббса является безразмерной переменной, а мольная энергия Гиббса имеет размерность энергии, то целесообразно также рассматривать в расчетах мольную энергию Гиббса в единицах  $RT$ , т.е. описывать мольную энергию Гиббса и ее производные по составу также в безразмерных единицах. Ради удобства введем обозначения:

$$g^a(x) = \frac{\Delta G^a(x)}{RT}, \quad \partial g^a / \partial x = \frac{\{\partial \Delta G^a(x) / \partial x\}}{RT}, \quad (15.125)$$

$$\partial^2 g^a / \partial x^2 = \frac{\{\partial^2 \Delta G^a(x) / \partial x^2\}}{RT}, \quad w(k) = W(k) / RT.$$

3. Точности расчетов погрешностей корня функции

$$y_0 = y(x_0) = 0 \quad (15.126)$$

в окрестности корня  $x_0$  для аргумента  $\delta x$  и для функции  $y(x_0 + \delta x)$

$$\delta x = \delta y / \{\partial y / \partial x\} \big|_{x_0} \quad (15.127)$$

должны быть согласованы между собой по формуле. Эта формула следует из разложения в ряд Тейлора функции

$$y(x_0 + \delta x) = y(x_0) + \left\{ (\partial y / \partial x) \big|_{x_0} \right\} \delta x, \quad (15.128)$$

$$y(x_0 + \delta x) - y(x_0) = \delta y$$

относительно точки (корня)  $x_0$  при условии, что  $\delta x / x_0 \ll 1$  и отклонения значения функции от своего нулевого значения – формула (15.126).

Поскольку система уравнений равновесия и ее решения инвариантны относительно преобразования мольной энергии Гиббса путем алгебраического сложения с ней линейной функции по составу с произвольно зависящими от температуры коэффициентами, поэтому в качестве входных данных для расчета кривой расслоения на ДС в координатах  $T$ – $x$  бинарной системы достаточно знать параметры взаимодействия, описывающие избыточную часть мольной энергии Гиббса в зависимости от состава и температуры.

Рассмотрим алгоритм расчета кривой расслоения на  $T$ – $x$  ДС поэтапно.

1. Фиксируем значение температуры  $T = T_0$ .
2. Определяем безразмерную функцию от энергии смешения Гиббса

$$f^{(0)}(x) = \frac{\Phi^{(0)}(x)}{RT_0} = \frac{\Delta G^a(x)}{RT_0}. \quad (15.129)$$

3. Производим отделение корней системы уравнений фазового равновесия, являющихся составами равновесных фаз  $x^{\alpha'}$ ,  $x^{\alpha''}$ , для чего вычисляем абсциссы точек перегибов, т.е. находим корни уравнения

$$\frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} = 0, \quad (15.130)$$

которые равны  $x_{\text{inf}}^{(1)}, x_{\text{inf}}^{(2)}$  (нижний индекс – сокращение от английского слова inflection или point of inflection – точка перегиба). Также вычисляем погрешности расчетов как для аргументов (или составов) для точек перегибов, так и погрешности расчетов нулевых значений для вторых производных в точках перегибов

$$\begin{aligned} \delta x_{\text{inf}}^{(1)} &= \delta \left\{ \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right\} / \left\{ \frac{\partial^3 f^{(0)}}{\partial x^3} \right\} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(1)}}, \\ \delta x_{\text{inf}}^{(2)} &= \delta \left\{ \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right\} / \left\{ \frac{\partial^3 f^{(0)}}{\partial x^3} \right\} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(2)}}. \end{aligned} \quad (15.131)$$

Важно, что если точность вычислений нулевых значений вторых производных от безразмерной энергии смешения Гиббса в точках перегиба можно задавать, например:

$$\delta \left\{ \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right\} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(1)}} = 10^{-8}, \quad (15.132)$$

то, с учетом точности расчетов составов для точек перегибов

$$\delta x_{\text{inf}} = \min \{ \delta x_{\text{inf}}^{(1)}; \delta x_{\text{inf}}^{(2)} \} \quad (15.133)$$

должна быть, по крайней мере, получена на порядок более точно, чем заданная (по соображениям физических и материаловедческих задач) точность расчетов составов равновесных фаз. Например, точность расчетов малых по содержанию примесей, но важных

ввиду существенного изменения ряда физических свойств может накладывать ограничения на расчетную точность точек перегиба, а последняя с учетом формул (15.133) и (15.132) – диктовать изменение входной точности расчетов нулевых значений вторых производных от безразмерной энергии Гиббса смешения по составу – правая часть в уравнении (15.132).

При значениях  $x = x_{\text{inf}}^{(1)}, x = x_{\text{inf}}^{(2)}$  функция  $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \frac{\partial g^{\alpha}(x)}{\partial x}$  имеет экстремумы; обозначим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \Big|_{x_{\text{inf}}^{(1)} - \delta x_{\text{inf}}} &= \frac{\partial g^{\alpha}(x)}{\partial x} \Big|_{x_{\text{inf}}^{(1)} - \delta x_{\text{inf}}} = Q, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \Big|_{x_{\text{inf}}^{(2)} + \delta x_{\text{inf}}} &= \frac{\partial g^{\alpha}(x)}{\partial x} \Big|_{x_{\text{inf}}^{(2)} + \delta x_{\text{inf}}} = q. \end{aligned} \right\} \quad (15.134)$$

Интервал значений  $\{q < 0, Q > 0\}$  определяет область допустимых значений для функции  $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \frac{\partial g^{\alpha}(x)}{\partial x}$ , которая позволяет определить решения первого уравнения из системы уравнений равновесия фаз.

4. Локализуем области допустимых значений, внутри которых расположены составы равновесных фаз  $x^{\alpha'}$ ,  $x^{\alpha''}$ .

4.1. Вычисляем нижнюю границу области допустимых значений для  $x^{\alpha'}$ , т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - q = 0, \quad (15.135)$$

который равен  $x_{\text{min}}^{\alpha'}$ , а также погрешности как для аргумента, так и для функции для нижней границы области допустимых значений для  $x_{\text{min}}^{\alpha'}$

$$\delta x_{\text{min}}^{\alpha'} = \delta \{ \partial f^{(0)} / \partial x \} / \{ \partial^2 f^{(0)} / \partial x^2 \} \Big|_{x_{\text{min}}^{\alpha'}}. \quad (15.136)$$

Таким образом, область допустимых значений для  $x^{\alpha'}$  – суть отрезок  $[x_{\min}^{\alpha'} + \delta x_{\min}^{\alpha'}; x_{\inf}^{(1)} - \delta x_{\inf}]$ . Анализ границ этого интервала показывает, что погрешности границ области допустимых значений для  $x^{\alpha'}$  должны быть рассчитаны по крайней мере на порядок более точно, чем точность расчетного состава  $x^{\alpha'}$ .

4.2. Вычисляем верхнюю границу области допустимых значений для  $x^{\alpha''}$ , т.е. корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - Q = 0, \quad (15.137)$$

равный  $x^{\alpha''}$ , а также погрешности как для аргумента, так и для функции для верхней границы области допустимых значений для  $x^{\alpha''}$ :

$$\delta x_{\max}^{\alpha''} = \delta \{ \partial f^{(0)} / \partial x \} / \{ \partial^2 f^{(0)} / \partial x^2 \} \Big|_{x_{\max}^{\alpha''}}. \quad (15.138)$$

Таким образом, область допустимых значений для  $x^{\alpha''}$  – это отрезок  $[x_{\inf}^{(2)} + \delta x_{\inf}; x_{\max}^{\alpha''} - \delta x_{\max}^{\alpha''}]$ .

5. Вычисляем величину

$$k_1 = \frac{Q + q}{2}, \quad (15.139)$$

которая является угловым коэффициентом в линейной функции при преобразовании (15.98) в первом цикле, что отражено в виде нижнего индекса.

6. Вычисляем значения составов равновесных фаз в первом цикле, как точки минимума преобразованной функции или как корни уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 = 0, \quad \text{где } x_1^{\alpha'} \in [x_{\min}^{\alpha'}; x_{\inf}^{(1)}]; \\ \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 = 0, \quad \text{где } x_1^{\alpha''} \in [x_{\inf}^{(2)}; x_{\max}^{\alpha''}]. \end{aligned} \quad (15.140)$$

Таким образом, вычисленные значения  $x^{\alpha'}$  и  $x^{\alpha''}$  зависят от значения  $k_1$  как от параметра.

7. Проверим выполнение второго уравнения из системы уравнений равновесия фаз. Вычислим значение функции  $w(k_1)$ , определенной соотношением

$$w(k_1) = g^\alpha(x^{\alpha'}(k_1)) - g^\alpha(x^{\alpha''}(k_1)) - k_1 \{x^{\alpha'}(k_1) - x^{\alpha''}(k_1)\}. \quad (15.141)$$

Определим знак значения функции  $w(k_1)$ .

7.1. Если

$$w(k_1) < 0, \quad (15.142)$$

то корень функции  $w(k_1)$  лежит на интервале значений  $k \in (k_1, q)$ .

Следовательно, интервал значений  $k$  можно переопределить как

$$Q = k_1, \quad q = q. \quad (15.143)$$

7.2. Если

$$w(k_1) > 0, \quad (15.144)$$

то корень функции  $w(k_1)$  лежит на интервале значений  $k \in (Q, k_1)$ .

Следовательно, интервал значений  $k$  можно переопределить как

$$Q = Q, \quad q = k_1. \quad (15.145)$$

8. Переходим на второй цикл вычисления значения  $k$ , которое определяется по формуле (15.139), однако используем новые значения для  $Q$  и  $q$ , определенные в п. 7.1 или 7.2 алгоритма, при этом присваиваем новое значение переменной цикла  $i = i + 1$ :

$$k_2 = \frac{Q + q}{2}. \quad (15.146)$$

9. Затем переходим к п. 6. Вычисляем значения составов равновесных фаз во втором цикле, как точки минимума вновь преобразованной функции или как корни уравнений (15.147)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, \quad \text{для } x_1^{\alpha'}(k_2) \in [x_{\min}^{\alpha'}; x_{\inf}^{(1)}]; \\ \frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, \quad \text{для } x^{\alpha''}(k_2) \in [x_{\inf}^{(2)}; x_{\max}^{(\alpha'')}] \end{aligned} \quad (15.147)$$

10. Проверяем выполнение всех критериев выполнения выхода из цикла по  $k$ .

10.1. Условия непрерывности градиентов от мольной энергии Гиббса смешения между однофазными и двухфазными состояниями на первом и втором концах коноды  $x^{\alpha'}(k_1)$ ,  $x^{\alpha''}(k_1)$  приводят к следующим неравенствам

$$\begin{aligned} \text{mod}\left\{\partial g^{\alpha'} / \partial x \Big|_{x^{\alpha'}(k_2)}, -\frac{g^{\alpha'}[x^{\alpha'}(k_1)] - g^{\alpha''}[x^{\alpha''}(k_1)]}{x^{\alpha'}(k_1) - x^{\alpha''}(k_1)}\right\} < \varepsilon_k^{\alpha'}; \\ \text{mod}\left\{\partial g^{\alpha''} / \partial x \Big|_{x^{\alpha''}(k_2)}, -\frac{g^{\alpha'}[x^{\alpha'}(k_1)] - g^{\alpha''}[x^{\alpha''}(k_1)]}{x^{\alpha'}(k_1) - x^{\alpha''}(k_1)}\right\} < \varepsilon_k^{\alpha''}. \end{aligned} \quad (15.148)$$

10.2. Чтобы сумма погрешностей вычислений двух концов коноды не превышала заданной погрешности (например, равной сумме погрешностей определяемых экспериментально методом микрорентгеноспектрального анализа составов равновесных фаз)

$$\text{mod}(x_{i+1}^{\alpha''} - x_i^{\alpha'}) + \text{mod}(x_{i+1}^{\alpha'} - x_i^{\alpha'}) \leq 2\varepsilon_x. \quad (15.149)$$

11. Если критерии (15.148) и (15.149) выполняются, то сохраняются значения вычисленных составов равновесных фаз ( $x_{i+1}^{\alpha'}$ ,  $x_{i+1}^{\alpha''}$ ) и расчетная процедура переходит к п. 12. Если один из критериев (15.148) и (15.149) не выполняется, тогда переходим к п. 7.

Таким образом, применяем вычислительную процедуру деления отрезка ( $q, Q$ ) пополам (или метод дихотомии) до тех пор, пока не будет вычислена конода с заданной точностью при фиксированной температуре.

12. Организуем цикл (внешний) по температуре, т.е. переходим к п. 1 и повторяем всю процедуру по пп. 2–11.

### **15.14. У-алгоритм расчета равновесия двух неизоморфных растворов на $T$ – $x$ фазовой диаграмме**

Поскольку система уравнений равновесия двух неизоморфных растворов и ее решения инвариантны относительно преобразования мольных энергий Гиббса этих фаз путем алгебраического сложения с ними линейной функции по составу с произвольно зави-

сящими от температуры коэффициентами, поэтому в качестве входных данных для расчета кривых равновесия на  $T$ – $x$  ДС бинарной системы необходимо знать как параметры стабильности обоих чистых компонентов для двух рассматриваемых фаз, так и параметры взаимодействия, описывающих избыточные части мольных энергий Гиббса обеих фаз в зависимости от состава и температуры. Ради простоты, будем рассматривать случай, когда обе зависимости  $G^\alpha(x, T)$  и  $G^\beta(x, T)$  обладают монотонными первыми производными по составу во всем рассматриваемом диапазоне температур. Случай, когда любая из рассмотренных функций обладает точками перегиба, рассмотрен в предыдущем параграфе.

В добавление к обозначениям для термодинамических функций для  $\alpha$ -фазы, представленным в виде формул (15.125), введем аналогичные обозначения для термодинамических функций для  $\beta$ -фазы

$$\begin{aligned} g^\beta(x) &= \frac{\Delta G^\beta(x)}{RT}, \quad \partial g^\beta / \partial x = \frac{\{\partial \Delta G^\beta(x) / \partial x\}}{RT}, \\ \partial^2 g^\beta / \partial^2 x &= \frac{\{\partial^2 \Delta G^\beta(x) / \partial x^2\}}{RT}, \\ W^{\alpha\beta}(k) &= \Delta G^\alpha[x^\alpha(k)] - \Delta G^\beta[x^\beta(k)] - k\{x^\alpha(k) - x^\beta(k)\}, \\ w^{\alpha\beta}(k) &= W^{\alpha\beta}(k) / RT. \end{aligned} \quad (15.150)$$

В отличие от п. 3 параграфа 15.13 вместо процедуры поиска точек перегиба, отделяющих концы двухфазной коноды, мы введем процедуру вычисления точек пересечения двух кривых, соответствующих концентрационным зависимостям энергий смешения Гиббса для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз при фиксированном значении температуры, т.е. процедуру вычисления корня (в более общем случае – корней)  $z^{\alpha\beta}$  уравнения

$$g^\beta(x) - g^\alpha(x) = 0, \quad (15.151)$$

а также расчет погрешностей как для аргумента, так и для функций в вычисленной точке  $z^{\alpha\beta}$ , где равны мольные энергии смешения обеих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, зависящие от состава

$$\begin{aligned} \delta z^\alpha &= \delta g^\alpha(z^{\alpha\beta}) / \{\partial g^\alpha / \partial x\} \Big|_{z^{\alpha\beta}}, \\ \delta z^\beta &= \delta g^\beta(z^{\alpha\beta}) / \{\partial g^\beta / \partial x\} \Big|_{z^{\alpha\beta}}. \end{aligned} \quad (15.152)$$

Используя результаты расчета точки  $z^{\alpha\beta}$  и ее рассчитанные погрешности, определим новую функцию

$$\tilde{g}(x) = \begin{cases} g^{\alpha}(x), & x \leq z^{\alpha\beta} - \delta z^{\alpha}; \\ g^{\beta}(x), & x \geq z^{\alpha\beta} + \delta z^{\beta}. \end{cases} \quad (15.153)$$

Теперь рассмотрим подробнее алгоритм расчета кривых равновесия двух неизоморфных растворов на  $T$ - $x$  фазовой диаграмме поэтапно.

1. Фиксируем значение температуры  $T = T_0$ .
2. Производим отделение корней системы уравнений фазового равновесия, являющихся составами равновесных фаз  $x^{\alpha}, x^{\beta}$ , для чего вычисляем абсциссу точки пересечения  $z^{\alpha\beta}$  зависимостей  $\Delta G^{\alpha}(x)$  и  $\Delta G^{\beta}(x)$ , т.е. находим корни уравнения (15.151)

Пусть корень уравнения (15.151) есть  $z^{\alpha\beta}$ .

3. Определим область допустимых значений, внутри которой может изменяться величина  $k$ , т.е. когда будет выполняться первое уравнение системы (15.110). Для этого вычислим значения первых производных от безразмерных энергий смешения по составу для обеих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в точке  $z^{\alpha\beta}$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z} &= \frac{\partial \tilde{g}(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z} = \frac{\partial g^{\alpha}(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z} = Q, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z} &= \frac{\partial \tilde{g}(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z} = \frac{\partial g^{\beta}(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z} = q \end{aligned} \right\} \quad (15.154)$$

где

$$f^{(0)}(x) = \frac{\Phi^{(0)}(x)}{RT_0} = \frac{\tilde{G}(x)}{RT_0} = \tilde{g}(x), \quad (15.155)$$

$$\varepsilon_z = \min \{ \delta z^{\alpha}, \delta z^{\beta} \}, \quad (15.156)$$

причем  $\delta z^{\alpha}, \delta z^{\beta}$  вычисляются по формулам (15.152).

В соотношении (15.154) указано, что значения первых производных от мольных энергий смешения обеих фаз по составу берутся в точке пересечения этих зависимостей с учетом вычисленной



погрешности  $\varepsilon_z$ , несколько левее (на малую величину  $\varepsilon_z$ ) для  $\alpha$ -фазы и несколько правее (на малую величину  $\varepsilon_z$ ) по отношению к точке  $z^{\alpha\beta}$  для  $\beta$ -фазы. Интервал значений  $\{q, Q\}$  определяет область допустимых значений для функции  $\frac{\partial \tilde{g}(x)}{\partial x}$ , которая позволяет оп-  
ределить решения первого уравнения системы уравнений равнове-  
сия фаз.

4. Локализуем области допустимых значений, внутри которых  
расположены составы равновесных фаз  $x^\alpha, x^\beta$ :

4.1. Вычисляем нижнюю границу области допустимых значений  
для  $x^\alpha$ , т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - q = 0, \quad (15.157)$$

равный  $x_{\min}^\alpha$ , таким образом, область допустимых значений для  $x^\alpha$   
– отрезок  $[x_{\min}^\alpha + \varepsilon_{x_{\min}^\alpha}; z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z]$ , где погрешность вычисления корня  
уравнения  $\varepsilon_{x_{\min}^\alpha}$  должна быть согласована с погрешностью вычис-  
ления нулевого значения функции (15.157) в точке  $x_{\min}^\alpha$  согласно  
формуле

$$\varepsilon_{x_{\min}^\alpha} = \left\{ \frac{\delta \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - q \right)}{\left( \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_{\min}^\alpha}. \quad (15.158)$$

4.2. Вычисляем верхнюю границу области допустимых значе-  
ний для  $x^\beta$ , т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - Q = 0, \quad (15.159)$$

равный  $x_{\max}^\beta$ ; таким образом, область допустимых значений для  
 $x^\beta$  – отрезок  $[z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z; x_{\max}^\beta - \varepsilon_{x_{\max}^\beta}]$ , где погрешность вычисления

корня уравнения  $\varepsilon_{\beta_{x_{\max}}}$  должна быть согласована с погрешностью вычисления нулевого значения функции (15.159) в точке  $\varepsilon_{\beta_{x_{\max}}}$  согласно формуле

$$\varepsilon_{\beta_{x_{\max}}} = \left\{ \frac{\delta \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - Q \right)}{\left( \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{\beta_{x_{\max}}} . \quad (15.160)$$

5. Вычисляем величину

$$k_1 = \frac{Q + q}{2}, \quad (15.161)$$

которая равна угловому коэффициенту в линейной функции при преобразовании (15.98) в первом цикле, что отражено в виде нижнего индекса.

6. Вычисляем значения составов равновесных фаз в первом цикле, как точки минимума преобразованной функции или как корни уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} \equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 &= 0, & x_1^\alpha &\in [x_{\min}^\alpha + \varepsilon_{x_{\min}^\alpha}, z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z]; \\ \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} \equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 &= 0, & x_1^\beta &\in [z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z; x_{\max}^\beta - \varepsilon_{x_{\max}^\beta}]. \end{aligned} \quad (15.162)$$

Корни уравнений (15.162)  $x_1^\alpha$  и  $x_1^\beta$  также вычисляются с некоторыми погрешностями  $\varepsilon_{x_1^\alpha}$  и  $\varepsilon_{x_1^\beta}$ , которые должны быть согласованы с погрешностью вычисления нулевых значений функций в (15.162) в точках  $x_1^\alpha$  и  $x_1^\beta$  согласно формул

$$\varepsilon_{x_1^\alpha} = \left\{ \frac{\delta \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 \right)}{\left( \frac{\partial^2 g^{(\alpha)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_1^\alpha}, \quad (15.163)$$

$$\varepsilon_{x_1^\beta} = \left\{ \frac{\delta \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 \right)}{\left( \frac{\partial^2 g^{(\beta)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_1^\beta}. \quad (15.164)$$

Таким образом, вычисленные значения в первом приближении  $x_1^\alpha$  и  $x_1^\beta$  зависят от значения  $k_1$  как от параметра.

7. Вновь проверим выполнение второго уравнения из системы уравнений равновесия фаз. Для этого вычислим значение функции  $w(k_1)$ , определенной соотношениями (15.118) и (15.150):

$$w(k_1) = g^\alpha(x^\alpha(k_1)) - g^\beta(x^\beta(k_1)) - k_1 \{x^\alpha(k_1) - x^\beta(k_1)\}. \quad (15.165)$$

Определим знак значения функции  $w(k_1)$ .

7.1. Если

$$w(k_1) < 0, \quad (15.166)$$

то корень функции  $w(k_1)$  лежит на интервале значений  $k \in (k_1, q)$ . Следовательно, интервал значений  $k$  можно переопределить следующим образом,

$$Q = k_1, \quad q = q. \quad (15.167)$$

7.2. Если

$$w(k_1) > 0, \quad (15.168)$$

то корень функции  $w(k_1)$  лежит на интервале значений  $k \in (Q, k_1)$ . Следовательно, новый интервал значений  $k$  можно переопределить как

$$Q = Q, \quad q = k_1. \quad (15.169)$$

8. Переходим на второй цикл определения значения  $k$ , которое определяется по формуле (15.161), однако используются новые значения для  $Q$  и  $q$ , определенные в п. 7.1 или 7.2 алгоритма, при этом присваиваем новое значение переменной цикла  $i = i + 1$ ,

$$k_2 = \frac{Q + q}{2}. \quad (15.170)$$

9. Затем переходим к п. 6. Вычисляем значения составов равновесных фаз во втором цикле, как точки минимума вновь преобразованной функции или как корни уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, & x_2^\alpha &\in [x_{\min}^\alpha + \varepsilon_{x_{\min}^\alpha}; z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z], \\ \frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, & x_2^\beta &\in [z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z; x_{\max}^\beta - \varepsilon_{x_{\max}^\beta}].\end{aligned}\quad (15.171)$$

10. Проверяем *критерии* выполнения выхода из *внутреннего цикла* по  $k$ .

10.1. Выполнение условий непрерывности химических потенциалов компонентов при переходе из однофазных областей фазовой диаграммы в двухфазную область на обоих концах  $(\alpha+\beta)$ -коноды:

$$\begin{aligned}\text{mod}\{\partial g^\alpha / \partial x|_{x^\alpha(k_2)} - \frac{g^\alpha[x^\alpha(k_1)] - g^\beta[x^\beta(k_1)]}{x^\alpha(k_1) - x^\beta(k_1)}\} &< \varepsilon_k^\alpha; \\ \text{mod}\{\partial g^\beta / \partial x|_{x^\beta(k_2)} - \frac{g^\alpha[x^\alpha(k_1)] - g^\beta[x^\beta(k_1)]}{x^\alpha(k_1) - x^\beta(k_1)}\} &< \varepsilon_k^\beta.\end{aligned}\quad (15.172)$$

10.2. Второе условие выхода из *внутреннего цикла* по “ $k$ ” – проверка точности вычислений концов  $(\alpha + \beta)$ -коноды при разных значениях  $k$ , что особенно важно при расчете фазовых границ с разной степенью точности в целях необходимости расчетов очень малой растворимости одного из компонентов в другом компоненте, например, чрезвычайно малой растворимости 1-го компонента во втором:

$$\begin{aligned}\text{mod}[x^\beta(k_{i+1}) - x^\beta(k_i)] &< \varepsilon_x^\beta, \\ \text{mod}[x^\alpha(k_{i+1}) - x^\alpha(k_i)] &\leq \varepsilon_x^\alpha.\end{aligned}\quad (15.173)$$

11. Если критерии (15.172) и (15.173) выполняются, то сохраняются значения вычисленных составов равновесных фаз  $(x_{i+1}^\alpha, x_{i+1}^\beta)$ . Если один из критериев (15.172) и (15.173) не выполняется, тогда переходим к п. 7, то есть продолжаем цикл по “ $k$ ”. Таким образом, применяем вычислительную процедуру деление отрезка  $(q, Q)$  пополам (или *метод дихотомии*) до тех пор, пока не будет вычислена  $(\alpha+\beta)$ -конода с заданной точностью при фиксированной температуре.

12. Организуем *внешний цикл* по температуре, т.е. переходим к п. 1 и повторяем всю процедуру по пп. 2–11.

### 15.15. Пример применения У-алгоритма к расчету фазовой диаграммы системы Al–Si

На рис.15.9 и 15.10 приведены результаты расчетов фазовой диаграммы системы Al–Si как в обычном представлении во всем диапазоне концентраций (рис.15.9), так и фрагмент фазовой диаграммы этой системы для сплавов богатых кремнием (рис.15.10), увеличенный в 5000 раз в сравнении с масштабом рис.15.9.

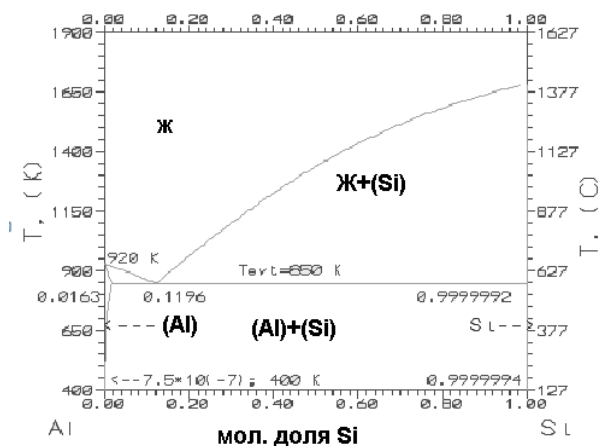


Рис.15.9. Оптимизированная ДС системы Al–Si, рассчитанная с применением У-алгоритма, включая жидкую фазу, растворы с ГЦК решеткой на основе алюминия и растворы на основе кремния с кристаллической решеткой алмаза

На рис. 15.10 представлены кривая солидуса, имеющая ретроградный вид, а также кривая растворимости алюминия в кремнии, кристаллическая решетка которого изоморфна решетке алмаза. На рис. 15.9 указаны значения растворимостей алюминия в кремнии как при температуре эвтектики (850 K), равной  $x_{Si} = 0,9999992$  или  $x_{Al} = 0,0000008$  т.е.  $8 \cdot 10^{-5}$  ат.% Al, а также при температуре 400 K близкой комнатной температуре и равной  $x_{Si} = 0,9999994$  или  $x_{Al} = 0,0000006$ , т.е.  $6 \cdot 10^{-5}$  ат.% Al.

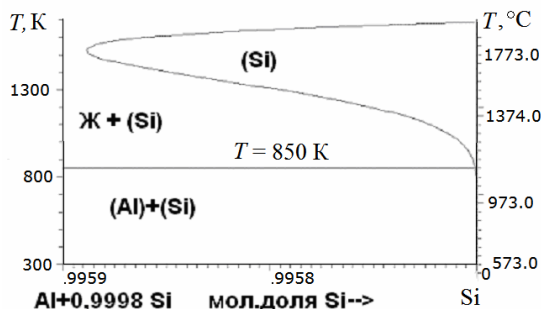


Рис.15.10. Фрагмент ДС системы Al–Si, рассчитанной с применением У-алгоритма, включая растворы на основе кремния с кристаллической решеткой алмаза в области составов 99,98 – 100,00 ат.% Si

Из анализа результатов расчетов ретроградной кривой солидуса (рис.15.9) следует:

1) отношение максимальных растворимостей кремния в алюминии и алюминия в кремнии при температуре эвтектики различается  $x_{\text{Si}}(T_{\text{эвт}})/x_{\text{Al}}(T_{\text{эвт}}) = 0,0163/(1 - 0,999\,999\,9) = 1,63 \cdot 10^5$ , примерно на 5 порядков (!);

2) наличие примеси алюминия в кремнии в количестве превышающем  $10^{-4}$  ат.% Al приводит к изменению температуры плавления почти в 2 раза по сравнению с чистым кремнием ( $T_{\text{эвт}}/T_{\text{Si}}^{D \leftrightarrow L} = (847,9/1687) = 0,502$ ).

Полученные результаты свидетельствуют о том, насколько важен учет различия примесей в обоих компонентах системы и их влияние на существенное изменение физических свойств материалов в зависимости от их чистоты! Поэтому с методической точки зрения важно учитывать различные критерии при расчетах фазовых диаграмм. С точки зрения точности расчетов важно учитывать различие погрешностей расчетов для разных концов коноды в системах, которые образуются компонентами, имеющими разнопорядковые величины растворимостей. В рассмотренной системе Al–Si различие погрешностей для рассчитываемых кривых сольвусов равно отношению вторых производных от энергий смешения по составу для ГЦК фазы на основе Al и алмазной фазы на основе кремния, вычисленных в соответствующих точках для разных кон-

цов двухфазной  $\{\text{ГЦК}+(\text{D-Si})\}$ -коноды. Эта величина равна примерно  $10^5$  (по порядку), что указывает на важность автономных компьютерных программ, базирующихся на сходящемся алгоритме расчетов, который был рассмотрен в п. 15.14.

### 15.16. Уравнения для одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовых границ $T$ - $x$ , $p$ - $x$ диаграмм состояний в дифференциальных формах

Перепишем систему уравнений равновесия двух фаз, выделив явно, что составы равновесных фаз параметрически зависят от температуры и давления как внешних параметров,

$$\left. \begin{aligned} G^{\alpha'}_x[T, p, x^{\alpha}(T, p)] &= G^{\beta'}_x[T, p, x^{\beta}(T, p)] \\ G^{\alpha}[T, p, x^{\alpha}(T, p)] - x^{\alpha}(T, p)G^{\alpha'}_x[T, p, x^{\alpha}(T, p)] &= \\ &= G^{\beta}[T, p, x^{\beta}(T, p)] - x^{\beta}(T, p)G^{\beta'}_x[T, p, x^{\beta}(T, p)] \end{aligned} \right\} \quad (15.174)$$

Здесь  $G^{\alpha}(x)$  и  $G^{\beta}(x)$  – мольные энергии Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз,  $x^{\alpha}(T, p)$  и  $x^{\beta}(T, p)$  – концы  $(\alpha + \beta)$ -фазной коноды, зависящие от температу-

ры и давления,  $G^{\alpha'}_x = \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x}$  и т.д. Продифференцируем уравнения

системы (15.1) при постоянном давлении вдоль фазовых границ  $x^{\alpha}(T)$  и  $x^{\beta}(T)$   $T$ - $x$  ДС по температуре, опуская, краткости ради, значения аргументов, при которых вычисляются соответствующие производные:

$$\left. \begin{aligned} (G^{\alpha})''_{xT} + (G^{\alpha})''_{xx} (x^{\alpha})'_T &= (G^{\beta})''_{xT} + (G^{\beta})''_{xx} (x^{\beta})'_T, \\ (G^{\alpha})'_T - x^{\alpha}(G^{\alpha})''_{xT} - x^{\alpha}(G^{\alpha})''_{xx} (x^{\alpha})'_T &= \\ &= (G^{\beta})'_T - x^{\beta}(G^{\beta})''_{xT} - x^{\beta}(G^{\beta})''_{xx} (x^{\beta})'_T. \end{aligned} \right\}$$

Перепишем полученную систему относительно неизвестных

$$(x^{\alpha})'_T = \left( \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T} \right)_p, \quad (x^{\beta})'_T = \left( \frac{\partial x^{\beta}}{\partial T} \right)_p,$$

$$\left. \begin{aligned} (G^\alpha)''_{xx}(x^\alpha)'_T - (G^\beta)''_{xx}(x^\beta)'_T &= (G^\beta)''_{xT} - (G^\alpha)''_{xT}, \\ x^\alpha (G^\alpha)''_{xx}(x^\alpha)'_T - x^\beta (G^\beta)''_{xx}(x^\beta)'_T &= \\ &= \{(G^\alpha)'_T - x^\alpha (G^\alpha)''_{xT}\} - \{(G^\beta)'_T - x^\beta (G^\beta)''_{xT}\}. \end{aligned} \right\} \quad (15.175)$$

Все производные берутся на соответствующих  $\alpha/\alpha+\beta$  и  $\beta/\alpha+\beta$  фазовых границах  $T$ - $x$  ДС. Систему (15.175) можно разрешить относительно температурных наклонов  $\alpha/\alpha+\beta$  и  $\beta/\alpha+\beta$  фазовых границ  $T$ - $x$  ДС при условии выполнения неравенства

$$(x^\alpha - x^\beta) \{[(G^\alpha)''_{xx}]|_{x^\alpha}\} \{[(G^\beta)''_{xx}]|_{x^\beta}\} \neq 0. \quad (15.176)$$

Допустим, что условие совместности (15.176) справедливо. Тогда решение линейной системы относительно неизвестных  $(x^\alpha)'_T, (x^\beta)'_T$  дает уравнения для температурных наклонов  $\alpha/\alpha+\beta$  и  $\beta/\alpha+\beta$  фазовых границ  $T$ - $x$  ДС при условии  $p = \text{const}$ :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p &= \frac{(G^\beta)'_T|_{x^\beta} - (G^\alpha)'_T|_{x^\alpha} - (G^\alpha)'_{xT}|_{x^\alpha}(x^\beta - x^\alpha)}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}(x^\beta - x^\alpha)}, \\ \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right)_p &= \frac{(G^\beta)'_T|_{x^\beta} - (G^\alpha)'_T|_{x^\alpha} - (G^\beta)'_{xT}|_{x^\beta}(x^\beta - x^\alpha)}{(G^\beta)''_{xx}|_{x^\beta}(x^\beta - x^\alpha)}. \end{aligned} \right\} \quad (15.177)$$

В уравнениях (15.177) записано явно, в каких точках вычисляются первые и вторые производные от мольных энергий Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Впервые уравнения (15.177) получил Ван-дер-Ваальс, поэтому их часто называют *дифференциальными уравнениями Ван-дер-Ваальса*. Возьмем вторую полную производную по температуре от системы (15.154) при условии  $p = \text{const}$  и полученную систему, ради компактности, запишем в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2}\right) \left(-\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2}\right) \\ \left(x^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2}\right) \left(-x^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 x^\alpha}{\partial T^2} \\ \frac{\partial^2 x^\beta}{\partial T^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \left(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right) \\ p_2 \left(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right) \end{pmatrix}. \quad (15.178)$$



Здесь в правой части стоят полиномы

$$p_1\left(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right) = B_2 - A_2,$$

$$p_2\left(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right) = \left[ \frac{-\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)^2 + B_2 x^\beta \right] - \left[ \frac{-\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)^2 + A_2 x^\alpha \right],$$

где

$$A_2 = \left( \frac{\partial^3 G^\alpha}{\partial x \partial T^2} \right) \Big|_{x^\alpha} + 2 \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial^3 G^\alpha}{\partial x^2 \partial T} \right) \Big|_{x^\alpha} + \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial^3 G^\alpha}{\partial x^3} \right) \Big|_{x^\alpha}, \quad (15.179)$$

$$B_2 = \left( \frac{\partial^3 G^\beta}{\partial x \partial T^2} \right) \Big|_{x^\beta} + 2 \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial^3 G^\beta}{\partial x^2 \partial T} \right) \Big|_{x^\beta} + \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial^3 G^\beta}{\partial x^3} \right) \Big|_{x^\beta}. \quad (15.180)$$

Очевидно, что условие разрешимости системы (15.178), или иными словами, условие, при котором система (15.178) имеет решение, также совпадает с неравенством (15.176). При выполнении неравенства получаем уравнения для кривизн  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границ  $T$ - $x$  ДС:

$$\frac{\partial^2 x^\alpha}{\partial T^2} = \frac{C_2 - A_2 (x^\beta - x^\alpha)}{(G^\alpha)''_{xx} \Big|_{x^\alpha} (x^\beta - x^\alpha)}, \quad (15.181)$$

$$\frac{\partial^2 x^\beta}{\partial T^2} = \frac{C_2 - B_2 (x^\beta - x^\alpha)}{(G^\beta)''_{xx} \Big|_{x^\beta} (x^\beta - x^\alpha)},$$

где

$$C_2 = \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial T^2} \right) \Big|_{x^\beta} - \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} \right) \Big|_{x^\alpha} - \left\{ \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta} \right\} \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) + \left\{ \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha} \right\} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right). \quad (15.182)$$

Рассмотрим случаи, когда условие разрешимости (15.176) для систем (15.175) и (15.178) не выполняется. В этих случаях на фазо-

вых границах  $T$ - $x$  ДС возникают особенности. Поэтому такие точки будем называть *особыми точками*. Анализ показывает, что к особым точкам относятся:

1) чистый компонент как предельный случай разбавленных растворов;

2) *точка равных концентраций* (или *точка азеотропа*);

3) *критическая точка 1-го порядка*, когда  $\alpha = \beta$  (например, критическая точка кривой распада изоморфных твердых растворов);

4) *критическая точка 2-го порядка*, когда  $\alpha \neq \beta$  (например, в системе  $Fe-Cr$  в критической точке происходит фазовый переход порядок  $\Leftrightarrow$  беспорядок, например, фазовый переход  $\sigma$ -фаза  $\Leftrightarrow$   $\alpha$ -фаза);

5) *точка перегиба*, возникающая из-за близости метастабильной критической точки к стабильной одно/двухфазной фазовой границе  $T$ - $x$  ДС (например, в системе  $Cr-Ni$  точка перегиба на кривой растворимости никеля в хроме или на ОЦК/ОЦК+ГЦК фазовой границе  $T$ - $x$  ДС).

### **15.17. О непрерывности энтальпии, энтропии, объема и химических потенциалов компонентов на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах $T$ - $x$ диаграммы состояния**

В данном разделе рассматривается поведение всех первых производных (энтропии, объема и первой производной от потенциала Гиббса по составу) от равновесной мольной энергии Гиббса по его аргументам (температуры, давления и состава), а также всех термодинамических функций, которые от них зависят (энтальпии и химических потенциалов компонентов), на одно/двухфазных типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовых границах ДС, построенных в координатах  $T$ - $x$  либо  $p$ - $x$ . Подставляя первое уравнение системы (15.174) во второе уравнение этой же системы, получим

$$\begin{aligned} G^{\alpha}[T, p, x^{\alpha}(T, p)] - G^{\beta}[T, p, x^{\beta}(T, p)] = \\ = G^{\alpha}_x[T, p, x^{\alpha}(T, p)]\{x^{\alpha}(T, p) - x^{\beta}(T, p)\} \end{aligned} \quad (15.183)$$

Положим  $p = \text{const}$ , что эквивалентно тому, что мы рассматриваем изобарическое сечение  $T$ - $p$ - $x$  ДС, а именно, имеем дело с  $T$ - $x$  ДС. В этом случае при условии, что длина коноды не равна нулю, из соотношения (15.183) получаем уравнение непрерывности на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе ДС

$$\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha(T)} = \frac{G^\alpha[T, x^\alpha(T)] - G^\beta[T, x^\beta(T)]}{x^\alpha(T) - x^\beta(T)} \bigg|_{x^\alpha(T)} = \left. \frac{\partial G^{\alpha+\beta}}{\partial x} \right|_{x^\alpha(T)}. \quad (15.184)$$

Последнее равенство в соотношениях (15.184) следует из линейной зависимости мольной энергии Гиббса двухфазной ( $\alpha + \beta$ )-системы как функции состава при условии постоянства температуры и давления, как внешних параметров. Соотношение (15.184) доказывает непрерывность первой производной от равновесной энергии Гиббса по составу в любой точке  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС.

Очевидно, что аналогичное соотношение непрерывности

$$\left. \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta(T)} = \frac{G^\alpha[T, x^\alpha(T)] - G^\beta[T, x^\beta(T)]}{x^\alpha(T) - x^\beta(T)} \bigg|_{x^\beta(T)} = \left. \frac{\partial G^{\alpha+\beta}}{\partial x} \right|_{x^\beta(T)}. \quad (15.185)$$

справедливо и на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС. Разумеется, что полученные соотношения непрерывности (15.184) и (15.185) справедливы как для  $\alpha/\alpha + \beta$ , так и для  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границ  $p$ - $x$  ДС.

Получим соотношение непрерывности энтропии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС. Отправной точкой является зависимость мольной энергии Гиббса двухфазной системы от своих аргументов (состава сплава, температуры и давления). Учитывая, что мольная энергия Гиббса равновесной двухфазной системы зависит от температуры, состава сплава и составов равновесных фаз, которые в свою очередь являются функциями температуры, вычислим полную производную от равновесной энергии Гиббса двухфазной системы по температуре при условии постоянства давления.

$$-S^{\alpha+\beta} = \left( \frac{dG^{\alpha+\beta}}{dT} \right)_{p,x} = \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) G^\alpha + \alpha \left( \frac{dG^\alpha}{dT} \right)_{p,x} + \left( \frac{d\beta}{dT} \right) G^\beta + \beta \left( \frac{dG^\beta}{dT} \right)_{p,x} =$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \{G^\alpha(x^\alpha) - G^\beta(x^\beta)\} + \alpha \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial T} \right)_{p,x} + \alpha \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p + \\
&\quad + \beta \left( \frac{\partial G^\beta}{\partial T} \right)_{p,x} + \beta \left( \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right)_{x^\beta} \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p.
\end{aligned}$$

Здесь было использовано нормирующее соотношение для долей фаз  $\alpha + \beta = 1$ , из которого следует  $d\alpha = -d\beta$ , а также взяты полные производные по температуре от мольных энергий Гиббса для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, находящиеся в равновесии друг с другом вдоль  $\alpha/\alpha + \beta$ , так и для  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границ ДС, которые параметрически зависят в общем случае от температуры и давления, и которые являются функциями только температуры при условии постоянства давления. Учитывая определение доли  $\alpha$ -фазы и дифференцируя его по температуре, получаем

$$\left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{p,x} = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{p,x} = \frac{\alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p + \beta \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p}{x_\beta - x^\alpha}. \quad (15.186)$$

Продолжим наш вывод: подставляя соотношение (15.186), а также используя первое уравнение системы уравнений равновесия фаз (15.174) и соотношения непрерывности (15.184) и (15.185), получаем

$$\begin{aligned}
S^{\alpha+\beta} \{T, x, x^\alpha(T), x^\beta(T)\} &= \alpha S^\alpha(T, x^\alpha(T)) + \beta S^\beta(T, x^\beta(T)) - \\
&\quad \frac{\{G^\alpha(x^\alpha) - G^\beta(x^\beta)\}}{x^\alpha - x^\beta} \left\{ \alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p + \beta \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \right\} + \\
&\quad - \left\{ \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} \left\{ \alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p + \beta \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \right\} \right\} = \\
&= \alpha S^\alpha(T, x^\alpha(T)) + \beta S^\beta(T, x^\beta(T)). \quad (15.187)
\end{aligned}$$

Когда при фиксированной температуре состав сплава совпадает с составом одной из равновесных фаз, например, когда  $x = x^\alpha$ , тогда

$\alpha = 1, \beta = 0$ , и, как следует из соотношения (15.187), мы получаем соотношение непрерывности энтропии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС

$$S^{\alpha+\beta}\{T, x^{\alpha}(T)\} = S^{\alpha}\{T, x^{\alpha}(T)\}. \quad (15.188)$$

Аналогично, когда  $x = x^{\beta}$ , тогда  $\alpha = 0, \beta = 1$ , и, как следует из соотношения (15.187), мы получаем уравнение непрерывности энтропии на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС

$$S^{\alpha+\beta}\{T, x^{\beta}(T)\} = S^{\beta}\{T, x^{\beta}(T)\}. \quad (15.189)$$

Таким образом, концентрационные зависимости энтропии со стороны однофазной и со стороны двухфазной областей  $T$ - $x$  ДС сшиваются непрерывно. Из непрерывности энергии Гиббса и энтропии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС следует условие непрерывности энтальпии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС

$$\begin{aligned} H^{\alpha+\beta}\{T, x^{\alpha}(T)\} &= G^{\alpha+\beta}\{T, x^{\alpha}(T)\} + TS^{\alpha+\beta}\{T, x^{\alpha}(T)\} = \\ &= G^{\alpha}\{T, x^{\alpha}(T)\} + TS^{\alpha}\{T, x^{\alpha}(T)\} = H^{\alpha}\{T, x^{\alpha}(T)\}. \end{aligned} \quad (15.190)$$

Аналогично, выполняется условие непрерывности энтальпии на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС

$$H^{\alpha+\beta}\{T, x^{\beta}(T)\} = H^{\beta}\{T, x^{\beta}(T)\}. \quad (15.191)$$

Таким образом, при пересечении фигуративной точкой одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границ  $T$ - $x$  ДС, что соответствует нагреванию сплава и переходу его из однофазного состояния, например, переход его из  $\alpha$ -фазовой области, в двухфазное состояние, например, в  $(\alpha + \beta)$ -область, или наоборот переходу из двухфазного состояния в однофазное состояние, не происходит ни поглощения (ни выделения) тепла! В общем случае выполняются условия непрерывности на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС, как для энтропии

$$S^{\alpha+\beta}\{T, p, x^{\alpha}(T, p)\} = S^{\alpha}\{T, p, x^{\alpha}(T, p)\}, \quad (15.192)$$

так и для энтальпии

$$H^{\alpha+\beta}\{T, p, x^{\alpha}(T, p)\} = H^{\alpha}\{T, p, x^{\alpha}(T, p)\}. \quad (15.193)$$

Аналогичным образом, дифференцируя мольную энергию Гиббса двухфазной системы по давлению при условии постоянства

температуры и состава сплава, и, проводя соответствующие выкладки, получаем выражение для мольного объема двухфазной системы

$$V^{\alpha+\beta}(T, p, x, x^\alpha, x^\beta) = \alpha(x, x^\alpha, x^\beta) V^\alpha(T, p, x^\alpha) + \beta(x, x^\alpha, x^\beta) V^\beta(T, p, x^\alpha), \quad (15.194)$$

для  $x^\alpha \leq x \leq x^\beta$ . Когда состав сплава совпадает с  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границей  $T - p - x$  ДС, тогда выполняется условия непрерывности объема на этой фазовой границе

$$V^{\alpha+\beta}\{T, p, x^\alpha(T, p)\} = V^\alpha\{T, p, x^\alpha(T, p)\}. \quad (15.195)$$

Аналогичное соотношение непрерывности выполняется и на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T - p - x$  ДС

$$V^{\alpha+\beta}\{T, p, x^\beta(T, p)\} = V^\beta\{T, p, x^\beta(T, p)\}. \quad (15.196)$$

Таким образом, при пересечении *фигуративной точкой* одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  (или  $\beta/\alpha + \beta$ ) фазовой границы  $T - p - x$  ДС, что соответствует нагреванию сплава и переходу его из однофазного состояния, например, переход его из  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазовой области, в двухфазное состояние, например в  $(\alpha + \beta)$ -область, или, наоборот, переходу из двухфазного состояния в однофазное состояние, не происходит скачка объема.

Наконец, учитывая определения химических потенциалов компонентов

$$G_A = G - x \frac{\partial G}{\partial x}, \quad G_B = G + (1 - x) \frac{\partial G}{\partial x},$$

непрерывность мольной энергии Гиббса и ее первой производной по составу (соотношение (15.184) на одно/двухфазных границах ДС, получаем условия непрерывности химических потенциалов компонентов  $A$  и  $B$  для системы  $A - B$  на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  (или  $\beta/\alpha + \beta$ ) фазовой границе  $T - p - x$  ДС

$$G_A^{\alpha+\beta}\{T, p, x^\alpha(T, p)\} = G_A^\alpha\{T, p, x^\alpha(T, p)\}, \quad (15.197)$$

$$G_B^{\alpha+\beta}\{T, p, x^\alpha(T, p)\} = G_B^\alpha\{T, p, x^\alpha(T, p)\}. \quad (15.198)$$

Таким образом, в настоящем разделе мы показали, что мольная энергия Гиббса, а также все ее первые производные по ее аргумен-

там (энтропия, объем, первая производная от энергии Гиббса по составу), а также все функции, которые выражаются через них (энтальпия, химические потенциалы компонентов) непрерывны на одно/двухфазных типа  $\alpha/\alpha + \beta$  или  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах  $T$ - $p$ - $x$  ДС.

**15.17.1. О непрерывности функций смешения (энтальпии смешения, энтропии смешения, объема смешения) на  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах  $T$ - $x$  диаграммы состояния**

Покажем, что на одно/двухфазных типа  $\alpha/\alpha + \beta$  или  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах  $T$ - $p$ - $x$  ДС непрерывны не только энтальпия, энтропия и объем, но и соответствующие функции смешения, т.е. изменения соответствующих функций, полученные при образования сплавов, например, энтальпия смешения, которая измеряется в калориметре, когда образуется сплав из соответствующих долей компонентов системы.

Пусть в системе  $A-B$  при некоторой фиксированной температуре термодинамически устойчивы компонент  $A$  в  $\alpha$ -фазе и компонент  $B$  в  $\beta$ -фазе. Тогда можно определить энтальпию, энтропию и объем смешения сплавов для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз относительно устойчивых  $\alpha$ -фазы компонента  $A$  и  $\beta$ -фазы компонента  $B$  по соответствующим формулам:

$$\Delta H^{\alpha}(x) = H^{\alpha}(x) - \{(1-x)H_A^{\alpha} + xH_B^{\beta}\}, \quad (15.199)$$

$$\Delta H^{\beta}(x) = H^{\beta}(x) - \{(1-x)H_A^{\alpha} + xH_B^{\beta}\}, \quad (15.200)$$

$$\Delta S^{\alpha}(x) = S^{\alpha}(x) - \{(1-x)S_A^{\alpha} + xS_B^{\beta}\}, \quad (15.201)$$

$$\Delta S^{\beta}(x) = S^{\beta}(x) - \{(1-x)S_A^{\alpha} + xS_B^{\beta}\}, \quad (15.202)$$

$$\Delta V^{\alpha}(x) = V^{\alpha}(x) - \{(1-x)V_A^{\alpha} + xV_B^{\beta}\}, \quad (15.203)$$

$$\Delta V^{\beta}(x) = V^{\beta}(x) - \{(1-x)V_A^{\alpha} + xV_B^{\beta}\}, \quad (15.204)$$

где  $H_A^{\alpha}$ ,  $S_A^{\alpha}$ ,  $V_A^{\alpha}$  – энтальпия, энтропия и объем компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе,  $H_B^{\beta}$ ,  $S_B^{\beta}$ ,  $V_B^{\beta}$  – энтальпия, энтропия и объем компонента  $B$  в  $\beta$ -фазе.

$\beta$ -фазе. Из линейности функций энергии Гиббса и энтропии двухфазной системы в зависимости от долей фаз следует

$$\begin{aligned} H^{\alpha+\beta}(x) &= G^{\alpha+\beta}(x) + TS^{\alpha+\beta}(x) = \\ &= \alpha G^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta G^{\beta}(x^{\beta}) + T\{\alpha S^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta S^{\beta}(x^{\beta})\} = \\ &= \alpha\{G^{\alpha}(x^{\alpha}) + TS^{\alpha}(x^{\alpha})\} + \beta\{G^{\beta}(x^{\beta}) + TS^{\beta}(x^{\beta})\} = \\ &= \alpha H^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta H^{\beta}(x^{\beta}). \end{aligned} \quad (15.205)$$

Выразим  $H^{\alpha}(x)$  и  $H^{\beta}(x)$  из соотношений (15.199) и (15.200) и подставим их в правую часть уравнения (15.205), после учета нормирующего соотношения для долей фаз  $\alpha + \beta = 1$ , получим

$$H^{\alpha+\beta}(x) = \alpha \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\beta}(x^{\beta}) + H_A^{\alpha} + (\alpha x^{\alpha} + \beta x^{\beta})(H_B^{\beta} - H_A^{\alpha}). \quad (15.206)$$

Когда состав сплава совпадает с составом  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы, т.е. когда  $x = x^{\alpha}$ , тогда доля  $\alpha$ -фазы равна 1, а доля  $\beta$ -фазы равна 0, поэтому из формулы (15.206) получаем

$$H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha}(x^{\alpha}) + (1 - x^{\alpha})H_A^{\alpha} + x^{\alpha}H_B^{\beta}. \quad (15.207)$$

С другой стороны, выразим энтальпию смешения двухфазных сплавов относительно энтальпии компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе и компонента  $B$  в  $\beta$ -фазе

$$\overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha+\beta}(x) = H^{\alpha+\beta}(x) - \{(1 - x)H_A^{\alpha} + xH_B^{\beta}\}, \quad (15.208)$$

сравним с аналогичными определениями энтальпий смешения для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (соотношения (15.199) и (15.200)). При условии, что  $x = x^{\alpha}$ , из (15.208) находим

$$H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) + \{(1 - x^{\alpha})H_A^{\alpha} + x^{\alpha}H_B^{\beta}\}. \quad (15.209)$$

Из условия непрерывности энтальпии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе следует равенство левых частей соотношений (15.207) и (15.209), откуда следует условие непрерывности энтальпии смешения, определенной относительно энтальпии компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе и компонента  $B$  в  $\beta$ -фазе, на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе

$$\overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha}(x^{\alpha}). \quad (15.210)$$

Аналогичные соотношения непрерывности справедливы для энтропии смешения и объема смешения



$$\Delta S^{\alpha+\beta}(x^\alpha) = \Delta S^\alpha(x^\alpha), \quad \Delta V^{\alpha+\beta}(x^\alpha) = \Delta V^\alpha(x^\alpha), \quad (15.211)$$

определенных соответственно относительно энтропий и объемов компонента  $A$  в  $\alpha$ -фазе и компонента  $B$  в  $\beta$ -фазе, на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС. Очевидно, что на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС также справедливы соотношения непрерывности для энтальпии смешения, энтропии смешения и объема смешения.

Таким образом, независимо от выбора стандартных состояний для компонентов, образующих химическую систему, условия непрерывности энтальпии, энтропии и объема справедливы на  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах как  $T$ - $x$ , так и  $T$ - $p$ - $x$  ДС.

### **15.18. Одно/двухфазные $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовые границы $T$ - $x$ - $p$ диаграмм состояний двухкомпонентных систем как поверхности скачков всех вторых производных от равновесной мольной энергии Гиббса системы**

В настоящем разделе выводятся соотношения для скачков парциальных энтропий, энтальпий и объемов компонентов, концентрационных наклонов энтропии, энтальпии, объемов, скачков интегральной изобарической теплоемкости, изотермической сжимаемости, объемного коэффициента термического расширения, второй производной от мольной энергии Гиббса по составу, происходящих на одно/двухфазных границах типа  $\alpha/\alpha + \beta$  или  $\beta/\alpha + \beta$  фазовые границы  $T$ - $p$ - $x$  ДС закрытых двухкомпонентных систем. В целях систематизации рассмотрим поведение всех элементов матрицы гессиана от мольной энергии Гиббса по его аргументам

$$GesG(T, p, x) = \left\| \begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} & \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial x} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} & \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial p} & \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} -\frac{C_p}{T} \dots \alpha_V V \dots - \frac{\partial S}{\partial x} \\ \alpha_V V \dots - \chi_T V \dots \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial S}{\partial x} \dots \frac{\partial V}{\partial x} \dots \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \end{array} \right\|. \quad (15.212)$$

При переходе от первой матрицы ко второй использованы определения изобарической теплоемкости ( $C_p$ ), коэффициента объемного термического расширения ( $\alpha_p$ ), изотермической сжимаемости ( $\chi_N$ ). Остальные определения для энтропии и объема были введены ранее. Кроме того, в (15.212) были использованы свойства коммутруемости для смешанных производных

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x} = \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial x} = \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial p}. \quad (15.213)$$

### **15.18.1. Уравнения для скачков концентрационного наклона энтропии и парциальных энтропий компонентов**

Уравнение для скачка концентрационного наклона энтропии на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС можно получить двумя способами. Первым способом – из уравнения для температурного наклона  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p &= \frac{(G^\beta)'_T|_{x^\beta} - (G^\alpha)'_T|_{x^\alpha} - (G^\alpha)''_{xT}|_{x^\alpha}}{(x^\beta - x^\alpha) (G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}} = \\ &= \frac{\left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} - \frac{S^\beta(x^\beta) - S^\alpha(x^\alpha)}{(x^\beta - x^\alpha)}}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}} = \frac{\left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} - \left( \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x} \right)_{x^\alpha}}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}}. \end{aligned}$$

Откуда

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv \left( \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x} - \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} = - \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha}. \quad (15.214)$$

Вторым способом можно получить соотношение (15.214) путем дифференцирования по температуре при постоянном давлении уравнения непрерывности для концентрационного наклона производной от мольной энергии Гиббса на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС (соотношение (15.184)) вдоль этой границы, учитывая, что вторая производная по составу от мольной энергии Гиббса двух-

фазной системы равна нулю, в силу линейной концентрационной зависимости  $G^{\alpha+\beta}(x)$ . Учитывая, что  $\left. \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x} \right|_{x^{\alpha}(T)} = f\{T, x^{\alpha}(T)\}$ , т.е.

является сложной функцией от температуры (иными словами, зависит от температуры и состава  $\alpha$ -фазы, который в свою очередь зависит от температуры), поэтому получаем

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha+\beta})}{\partial T \partial x} \right|_{x^{\alpha}} + \left\{ \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha+\beta})}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} \right\} \left( \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T} \right)_p = \\ = \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha})}{\partial T \partial x} \right|_{x^{\alpha}} + \left\{ \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha})}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} \right\} \left( \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

или

$$\left. \frac{\partial^2(G^{\alpha+\beta})}{\partial T \partial x} \right|_{x^{\alpha}} = \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha})}{\partial T \partial x} \right|_{x^{\alpha}} + \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} \right\} \left( \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T} \right)_p. \quad (15.215)$$

Отсюда, вводя те же обозначения, которые введены в виде тождества в соотношении (15.214), получаем

$$\left[ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} + \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left( \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (15.216)$$

Из соотношения (15.216) непосредственно получаем уравнение для скачка концентрационного наклона энтропии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС – соотношение (15.214). Поскольку величина скачка концентрационного наклона энтропии по составу на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС не инвариантна относительно замены компонентов в системе  $A-B$  на систему  $B-A$ , т.е. она при замене  $x \Rightarrow (1-x)$  изменяет знак, поэтому она неизмерима непосредственно в термодинамических экспериментах. Действительно в термодинамических экспериментах измеряют либо парциальные (химические потенциалы, парциальные энтальпии), либо интегральные (энтальпии образования, теплоемкость) термодинамические величины. Парциальные мольные энергии Гиббса или химические потенциалы компонентов связаны с мольной энергией Гиббса следующим соотношением

$$G(x, T, p) = x_A G_A(x, T, p) + x_B G_B(x, T, p) \equiv \\ \equiv (1 - x) G_A(x, T, p) + x_B G_B(x, T, p). \quad (15.217)$$

В (15.217) учтено, что для закрытой системы  $x_B = x$ , и  $x_A = 1 - x$ . Отсюда, дифференцируя соотношение (15.217) по мольной доле второго компонента, получаем

$$\frac{\partial G}{\partial x} = G_B(x, T, p) - G_A(x, T, p). \quad (15.218)$$

Разрешая систему уравнений (15.217)–(15.218) относительно парциальных мольных энергий Гиббса компонентов, устанавливаем взаимосвязь между парциальными энергиями Гиббса компонентов и интегральной энергией Гиббса в виде соотношений:

$$G_A(x, T, p) = G(x, T, p) - x \frac{\partial G}{\partial x}, \quad (15.219)$$

$$G_B(x, T, p) = G(x, T, p) + (1 - x) \frac{\partial G}{\partial x}. \quad (15.220)$$

Аналогичным образом связаны между собой парциальные энтальпии и энтропии компонентов с соответствующими интегральными энтальпией и энтропией, например, для  $\alpha$ -фазы:

$$H_A^\alpha(x, T, p) = H^\alpha(x, T, p) - x \frac{\partial H^\alpha}{\partial x}, \quad (15.221)$$

$$H_B^\alpha(x, T, p) = H^\alpha(x, T, p) + (1 - x) \frac{\partial H^\alpha}{\partial x}, \quad (15.222)$$

$$S_A^\alpha(x, T, p) = S^\alpha(x, T, p) - x \frac{\partial S^\alpha}{\partial x}, \quad (15.223)$$

$$S_B^\alpha(x, T, p) = S^\alpha(x, T, p) + (1 - x) \frac{\partial S^\alpha}{\partial x}. \quad (15.224)$$

Аналогично, учитывая взаимосвязь химических потенциалов компонентов или парциальных мольных энергий Гиббса компонентов и мольной энергии Гиббса для двухфазной, например,  $(\alpha + \beta)$ -области в виде соотношений (15.219) и (15.220), получаем из них для  $(\alpha + \beta)$ -области соотношения между парциальными энтальпиями и энтропиями компонентов с интегральными энтальпиями и энтропиями соответственно

$$H_A^{\alpha+\beta}(x, T, p) = H^{\alpha+\beta}(x, T, p) - x \frac{\partial H^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.225)$$

$$H_B^{\alpha+\beta}(x, T, p) = H^{\alpha+\beta}(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial H^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.226)$$

$$S_A^{\alpha+\beta}(x, T, p) = S^{\alpha+\beta}(x, T, p) - x \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.227)$$

$$S_B^{\alpha+\beta}(x, T, p) = S^{\alpha+\beta}(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.228)$$

для  $x \in (x^\alpha, x^\beta)$ , где  $x$  – состав сплава, расположенного внутри двухфазной области. Вычтем из уравнения (15.227) уравнение (15.223) и, взяв эту разность в пределе на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС, учитывая условие непрерывности энтропии на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС, получаем значение скачка парциальной энтропии компонента  $A$  на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС в виде

$$[S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv (S_A^{\alpha+\beta} - S_A^\alpha)_{x^\alpha} = -x^\alpha \left( \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x} - \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} \equiv -x^\alpha \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}. \quad (15.229)$$

Аналогичным путем получаем соотношение для скачка парциальной энтропии компонента  $B$  на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС

$$[S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv (S_B^{\alpha+\beta} - S_B^\alpha)_{x^\alpha} = (1-x^\alpha) \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}. \quad (15.230)$$

Отношение скачков парциальных энтропий компонентов  $A$  и  $B$  на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС описывается соотношением (15.231)

$$\frac{[S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{[S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}} = -\frac{x^\beta}{1-x^\alpha}. \quad (15.231)$$

Подстановка соотношения (15.214) в уравнения (15.229) и (15.230) дает величины скачков парциальных энтропий первого и второго компонентов  $A$  и  $B$  на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС

$$[S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = x^\alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}, \quad (15.232)$$

$$[S_B]_x^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = -(1 - x^\alpha) \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}. \quad (15.233)$$

Отметим, что уравнения (15.232) и (15.233) для скачков парциальных энтропий компонентов при инверсии компонентов, т.е. замене  $x \Rightarrow (1 - x)$  остаются инвариантными. Скачок парциальной энтропии компонента  $A$  или компонента  $B$  на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС можно получить непосредственно из эксперимента по температурной зависимости химического потенциала компонента  $A$  или мольной энергии Гиббса этого компонента  $G_A(T)$  при пересечении *фигуративной точкой* этой фазовой границы ДС.

В силу условий термодинамической устойчивости имеем  $\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha} > 0$ , следовательно, выполняется условие совместности для

температурных наклонов фазовых границ  $\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p$  и  $\left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p$ . По-

этому знак наклона  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС при температуре  $T_0$ , при которой происходит пересечение *фигуративной точкой* этой фазовой границы ДС при нагреве или охлаждении сплава, как это следует из соотношения (15.232), совпадает по знаку со скачком парциальной энтропии 1-го компонента и противоположен по знаку со скачком парциальной энтропии 2-го компонента, как это следует из соотношения (15.233).

Таким образом, соотношения (15.232) и (15.233) позволяют проводить непосредственную экспериментальную проверку как составов, так и наклонов одно/двухфазных типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовых границ  $T$ - $x$  ДС. Иначе говоря, соотношения (15.232) и (15.233) позволяют устанавливать согласованность в качественном отношении между наклонами одно/двухфазных границ  $T$ - $x$  ДС и скачками температурных наклонов химических потенциалов компонентов на этих фазовых границах  $T$ - $x$  ДС в зависимости от температуры.

Наоборот, зная  $T$ - $x$  ДС, можно по ней и с использованием соотношений (15.232) и (15.233) судить о знаке скачков парциальных энтропий компонентов, а, следовательно, и энтальпий компонентов при пересечении фигуративной точкой одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС. Например, если из экспериментальной  $T$ - $x$  ДС известно, что наклон фазовой границы  $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p > 0$ ,

то в соответствии с соотношением (15.232) имеем  $S_A^{\alpha+\beta}\big|_{x^\alpha(T_0)} > S_A^\alpha\big|_{x^\alpha(T_0)}$

в точке  $\{x^\alpha(T_0), T_0\}$  и, следовательно, в однофазной области температурный наклон химического потенциала компонента  $A$  изменяется более круто, чем в однофазной области в окрестности точки

$\{x^\alpha(T_0), T_0\}$ , поскольку  $\left(\frac{\partial G_A^{\alpha+\beta}}{\partial T}\bigg|_{x^\alpha(T_0)}\right) < \left(\frac{\partial G_A^\alpha}{\partial T}\bigg|_{x^\alpha(T_0)}\right)$ , тогда как для

химического потенциала компонента  $B$  наоборот. В случае отрицательного наклона одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС ситуация прямо противоположна описанной выше.

### **15.18.2. Уравнение для скачка изобарической теплоемкости**

Соотношение для скачка изобарической теплоемкости на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС легко получить, дифференцируя условие непрерывности энтропии на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС по температуре при постоянном давлении и используя соотношение (15.214)

$$\begin{aligned} [C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &= -T^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p \left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = \\ &= T^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2}\right)\bigg|_{x^\alpha} \geq 0, \end{aligned} \quad (15.234)$$

где

$$[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = (C_p^{\alpha + \beta} - C_p^\alpha) \Big|_{x^\alpha} . \quad (15.235)$$

Знак неравенства в соотношении (15.234) следует как в силу условия термодинамической стабильности

$$\left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha} > 0, \quad (15.236)$$

так и ввиду положительности квадратичной зависимости от температурного наклона  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС. Поэтому теплоемкость в окрестности  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС со стороны двухфазной области больше или равна (в случае, когда наклон  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС равен нулю, а именно,

когда  $\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p = 0$ ) теплоемкости со стороны однофазной области и

не зависит от знака наклона  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС, т.е.

$$C_p^{\alpha + \beta} \{T, x^\alpha(T)\} \geq C_p^\alpha \{T, x^\alpha(T)\}. \quad (15.237)$$

Аналогичным образом из соотношения непрерывности энтропии на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС дифференцированием по температуре при постоянном давлении получаем

$$\begin{aligned} [C_p]_{x^\beta}^{\beta \rightarrow \alpha + \beta} &= -T \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\beta}^{\beta \rightarrow \alpha + \beta} = \\ &= T \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta} \geq 0. \end{aligned} \quad (15.238)$$

Из общих соображений следует, что, когда встречаются пологие участки одно/двухфазных фазовых границ  $T$ - $x$  ДС в средней части составов диаграммы состояния, где функция  $\left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha}$  огра-

ничена, т.е. там, где  $\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p^{-1} \rightarrow \infty$ , величина скачка теплоемкости



$[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \rightarrow \infty$ . При приближении к чистым компонентам, т.е. ко-

гда  $x^\alpha \rightarrow 0$  или  $x^\alpha \rightarrow 1$ , функция  $\left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha} \rightarrow \infty$ . Поскольку тем-

пературный наклон  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС является ограниченной величиной, поэтому величина скачка теплоемкости

$[C_p]_{x^\alpha(T) \rightarrow 0}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \rightarrow \infty$ .

На рис. 15.11 в качестве примера приведены экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости сплавов различных составов системы Bi-Sn, опубликованные в [13]. Результаты экспериментов иллюстрируют тот факт, что значение теплоемкости сплавов, находящихся в двухфазном состоянии (Ж+Bi) и (Ж+Sn) превышает значения теплоемкости сплавов, находящихся в однофазном состоянии (расплав или раствор на основе олова) в окрестности одно/двухфазной границы (или ликвидуса, или солидуса или сольвуса). На рисунке видны скачки изобарической теплоемкости на кривых ликвидуса, солидуса и сольвуса; последнее можно видеть на температурных зависимостях теплоемкости для сплавов составов  $\text{Bi}_{0,02}\text{Sn}_{0,98}$ ,  $\text{Bi}_{0,03}\text{Sn}_{0,97}$  и  $\text{Bi}_{0,06}\text{Sn}_{0,94}$  в области температур 120–140 °C.

Таким образом, экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости сплавов системы Bi-Sn подтверждают теоретические результаты,

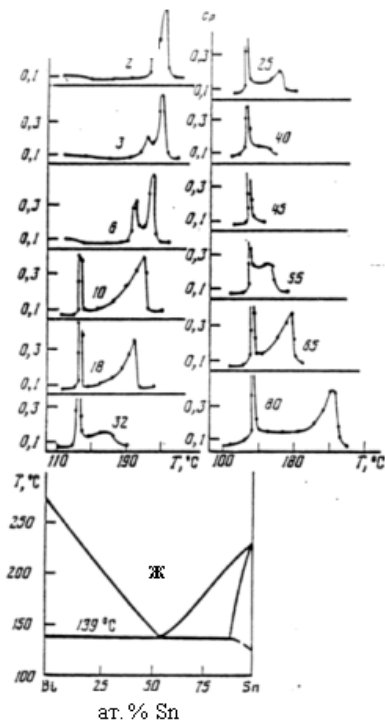


Рис. 15.11. Экспериментальные данные по температурным зависимостям изобарической теплоемкости сплавов системы Bi-Sn (цифры у кривых соответствуют содержанию Bi, ат.%)

что теплоемкость в гетерогенной области превышает значения теплоемкости сплавов, находящихся в гомогенной (однофазной) области как в окрестности ликвидуса, так и солидуса.

### **15.18.3. Уравнения для скачков концентрационного наклона объема и парциальных объемов компонентов**

Получим уравнение для скачка концентрационного наклона объема на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $p$ - $x$  ДС или изотермического сечения  $T$ - $p$ - $x$  фазовой диаграммы. Дифференцируя по  $p$  при условии постоянной температуры уравнение непрерывности концентрационной производной от равновесной мольной энергии Гиббса на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $p$ - $x$  ДС получим

$$\left. \frac{\partial^2 G^{\alpha+\beta}}{\partial x \partial p} \right|_{x^\alpha} = \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x \partial p} \right|_{x^\alpha} + \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\} \left\{ \left. \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right|_T \right\} \quad (15.239)$$

и, учитывая определение объема, из (15.239) получаем соотношение для скачка объема

$$\left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv \left( \frac{\partial V^{\alpha+\beta}}{\partial x} - \frac{\partial V^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} = \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\}. \quad (15.240)$$

Принимая во внимание определения парциальных объемов компонентов для однофазных и двухфазных областей (аналогичных соотношениям для определения парциальных энтропий компонентов (15.223)–(15.224) для однофазных и двухфазных областей (15.223)–(15.224) и (15.227) – (15.228) соответственно), из соотношения (15.240) получаем выражения для скачков парциальных объемов компонентов, происходящих на одно/двухфазной типа  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $p$ - $x$  ДС

$$\begin{aligned} [V_A]^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &= -x^\alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\}, \\ [V_B]^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &= (1 - x^\alpha) \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\}. \end{aligned} \quad (15.241)$$

В отличие от скачков парциальных энтропий компонентов, описываемых соотношениями (15.232) и (15.233), знак скачка парциального объема 1-го компонента противоположен знаку наклона  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС, тогда как знак скачка парциального объема 2-го компонента совпадает по знаку с наклоном  $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T$  фазовой границы ДС.

#### 15.18.4. Уравнение для скачка изотермической сжимаемости

Получим уравнение для скачка изотермической сжимаемости  $\chi_T$  на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе диаграммы состояния путем дифференцирования уравнения непрерывности объема (15.195) по давлению вдоль  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС при постоянной температуре, учитывая, что состав  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $p$ - $x$  ДС меняется в зависимости от давления. Для однокомпонентных систем определение изотермической сжимаемости описывается формулой

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

тогда как зависимость объема вдоль  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $p$ - $x$  ДС является сложной функцией давления, т.е. как  $V^\alpha\{p, x^\alpha(p)\}$ , так и  $V^{\alpha+\beta}\{p, x^\alpha(p)\}$ . Поэтому определения для изотермической сжимаемости как однофазных, так и двухфазных сплавов в окрестности  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $p$ - $x$  ДС должны описываться в виде полных производных от объема по давлению,

$$\chi_T^\alpha(x^\alpha - \varepsilon) = - \left\{ \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha - \varepsilon)} \left( \frac{dV^\alpha\{p, x^\alpha(p)\}}{dp} \right) \right\}_{T, \varepsilon \rightarrow 0}, \quad (15.242)$$

$$\chi_T^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon) = - \left\{ \frac{1}{V^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon)} \left( \frac{dV^{\alpha+\beta}\{p, x^\alpha(p)\}}{dp} \right) \right\}_{T, \varepsilon \rightarrow 0}. \quad (15.242a)$$

Учитывая, что состав  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы  $p$ - $x$  ДС при постоянной температуре параметрически зависит от давления, в результате вычислений получаем

$$\begin{aligned} [\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} &\equiv (\chi_T^{\alpha + \beta} - \chi_T^\alpha)_{x^\alpha} = \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha)} \left\{ \left( \frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial V^{\alpha + \beta}}{\partial p} \right)_T \right\} = \\ &= \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha)} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left( \frac{\partial V^\alpha}{\partial x} \right)_T - \left( \frac{\partial V^{\alpha + \beta}}{\partial x} \right)_T \right\}_{x^\alpha} = \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha)} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T^2 \left\{ \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right\}_{x^\alpha} \geq 0. \end{aligned} \quad (15.243)$$

Из полученного соотношения (15.243) следует, что изотермическая сжимаемость двухфазных сплавов в окрестности  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС при постоянной температуре больше или равна (в случае  $\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T = 0$ ) изотермической сжимаемости однофазных сплавов в окрестности  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС

$$\chi_T^{\alpha + \beta}(x^\alpha) \geq \chi_T^\alpha(x^\alpha). \quad (15.244)$$

Иными словами, объемный изотермический модуль (поскольку  $K_T = \chi_T^{-1}$ ) двухфазных сплавов всегда меньше или равен изотермическому объемному модулю однофазных сплавов, находящихся в окрестности  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС:

$$K_T^{\alpha + \beta}(x^\alpha) \leq K_T^\alpha(x^\alpha). \quad (15.245)$$

С практической точки зрения, следует отметить следующее. Поскольку гетерогенные сплавы являются более мягкими в окрестности  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС, чем однофазные сплавы, то механическую обработку сплавов целесообразно проводить в двухфазном состоянии, поскольку при квазистатическом нагружении, когда сплавы успевают прийти в равновесное или квазиравновесное состояние, требуется затратить меньше механических усилий в сравнении с механической обработкой сплавов, находящихся в однофазном состоянии. Однако времени на осуществление механической обработки требуется затратить больше для двухфазных сплавов в сравнении с однофазными сплавами для приведения первых в равновесное или в квазиравновесное состояние.

В качестве примера на рис. 15.12 показаны концентрационные зависимости упругих постоянных  $C_{11}$  и  $C_{44}$ , измеренные на монокристаллах сплавов системы Ni–Al, как в ГЦК фазе (или в  $\gamma$ -фазе), так и в  $\gamma'$ -фазе со структурой  $L_{12}$  при комнатной температуре.

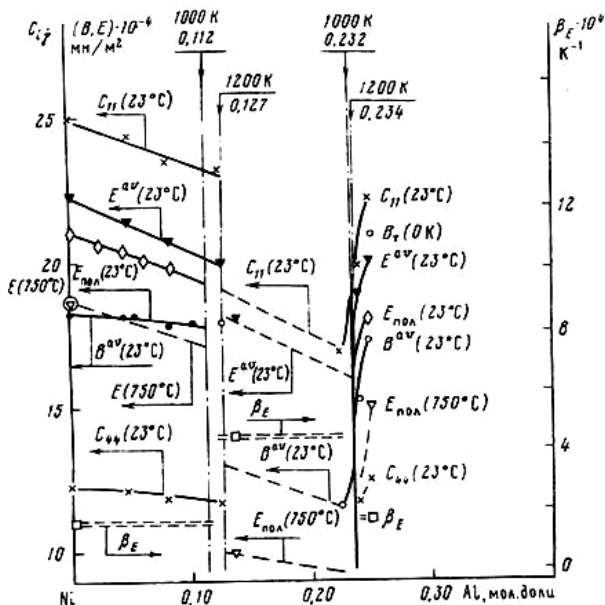


Рис. 15.12. Концентрационные зависимости модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{44}$ , измеренных на монокристаллах при 23 °С; усредненных по ним модуля Юнга ( $E^{av}$ ) и объемного модуля ( $B^{av}$ ), а также модуля Юнга ( $E_{poly}$ ), полученного на поликристаллических сплавах как при 23 °С, так и при 750 °С; температурного коэффициента модуля Юнга  $\beta_E = -\partial \ln E / \partial T$  для сплавов системы Ni–Al, находящихся в однофазных областях (ГЦК растворы ( $\gamma$ -фаза) и  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза)) и в двухфазной области ( $\gamma + \gamma'$ )

Из этих экспериментальных данных вычислены усредненные значения модуля Юнга  $E^{av}$  и объемного модуля упругости  $B^{av} = \chi_T^{-1}$  при 23 °С. На рис. 15.12 приведены также данные по модулю Юнга, полученные на поликристаллических  $\gamma$ -фазных сплавах при 23 и при 750 °С. Вертикальными линиями на рисунке изображены одно/двухфазные  $\gamma/\gamma + \gamma'$  и  $\gamma'/\gamma + \gamma'$  фазовые границы диа-

граммы состояния системы Ni–Al при 1000 и 1250 °С. Из анализа приведенных экспериментальных данных по упругим свойствам сплавов видно, что сплавы в двухфазном состоянии обладают более низкими значениями упругих модулей, чем однофазные сплавы как при 23 °С, так и при 750 °С в окрестности вышеуказанных границ сольвуса  $\gamma/\gamma+\gamma'$  и  $\gamma'/\gamma+\gamma'$  системы Ni–Al в соответствии с полученными теоретическими результатами (15.245).

### **15.18.5. Уравнение для скачка объемного коэффициента термического расширения**

Получим уравнение для скачка объемного коэффициента термического расширения сплавов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ – $x$  ДС при постоянном давлении путем дифференцирования уравнения непрерывности объема (15.195) по температуре вдоль  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы, учитывая, что состав  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T$ – $x$  ДС изменяется в зависимости от температуры. Для однокомпонентных систем определение изотермической сжимаемости описывается формулой в виде частной производной от объема по температуре при фиксированном (постоянном) давлении, т.е. в виде формулы

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Для двухкомпонентных систем (в отличие от однокомпонентных) зависимость объема вдоль  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T$ – $x$  ДС при постоянном давлении является сложной функцией температуры, т.е. как  $V^\alpha\{T, x^\alpha(T)\}$ , так и  $V^{\alpha+\beta}\{T, x^\alpha(T)\}$ . Поэтому определения для объемного коэффициента термического расширения как однофазных, так и двухфазных сплавов в окрестности  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T$ – $x$  ДС при постоянном давлении должны описываться в виде полных производных от объема по температуре. Причем сплавы должны находиться либо только в однофазном, либо в двухфазном состоянии

$$\alpha_V^\alpha(x^\alpha - \varepsilon) = - \left\{ \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha - \varepsilon)} \left( \frac{dV^\alpha\{T, x^\alpha(T)\}}{dT} \right)_P \right\}_{\varepsilon \rightarrow 0}, \quad (15.246)$$

$$\alpha_V^{\alpha+\beta}(x^\alpha - \varepsilon) = - \left\{ \frac{1}{V^{\alpha+\beta}(x^\alpha - \varepsilon)} \left( \frac{dV^{\alpha+\beta}\{T, x^\alpha(T)\}}{dT} \right)_P \right\}_{\varepsilon \rightarrow 0}. \quad (15.246a)$$

Учитывая уравнение (15.240) для скачка концентрационного наклона объема на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе ДС, получаем соотношение для скачка объемного коэффициента термического расширения

$$\begin{aligned} V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &\equiv V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V^{\alpha+\beta}(x^\alpha) - \alpha_V^\alpha(x^\alpha)] = \\ &= - \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_P \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = - \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right\}_{x^\alpha}. \end{aligned} \quad (15.247)$$

Отметим важное обстоятельство, которое следует из первого соотношения уравнений (15.247) для скачка объемного коэффициента термического расширения, происходящего на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС, выражающегося из произведения температурного наклона  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы ДС и скачка концентрационного наклона мольного объема на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе ДС. А именно, если известны концентрационные зависимости объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и  $T$ - $x$  ДС бинарной системы, то в силу непрерывности объемов как  $\alpha/\alpha + \beta$ , так и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах ДС, можно вычислить концентрационную зависимость объема двухфазных сплавов  $V^{\alpha+\beta}(x)$  при некоторой фиксированной температуре  $T_0$ , а следовательно, и концентрационный наклон объема двухфазных сплавов

$$\frac{\partial V^{\alpha+\beta}}{\partial x} = \frac{V^\beta(x^\beta(T_0)) - V^\alpha(x^\alpha(T_0))}{(x^\beta(T_0) - x^\alpha(T_0))},$$

который не зависит от состава двухфазных сплавов. Затем можно вычислить скачок концентрационного объема на любой одно/двухфазной границе при той же температуре  $T_0$ , например, на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС. Наконец, из экспериментальных данных для  $T$ - $x$  ДС можно найти температурный наклон  $\alpha/\alpha + \beta$

фазовой границы  $T$ - $x$  ДС при фиксированной температуре  $T_0$ . В результате не производя измерений, можно из полученных расчетных данных вычислить скачок объемного коэффициента термического расширения на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС при фиксированной температуре  $T_0$ .

На рис. 15.13 приведены результаты акустических измерений резонансных частот продольных колебаний в зависимости от температуры для сплавов различных составов системы титан–молибден, исследованной И.И.Новиковым [14] при различных температурах, а именно, температурный коэффициент резонансных частот  $\partial F/\partial T$ .

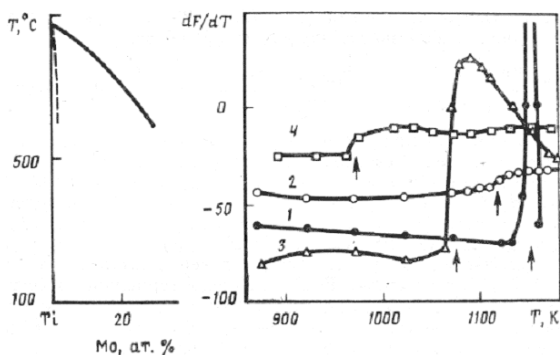


Рис. 15.13. Экспериментальные данные [26] по влиянию фазовых границ диаграммы состояния системы Ti–Mo (слева) на зависимость температурной производной продольных резонансных частот  $\partial F/\partial T$  ( $F$ , Гц) от температуры ( $T$ , К) для титана (кривая 1) и его сплавов Ti+2,5 ат.% Мо (кривая 2), Ti+10 ат.% Мо (кривая 3) и Ti+20 ат.% Мо (кривая 4)

На рисунке видно, что при переходе сплавов через  $\beta/\beta + \alpha$  фазовую границу ДС системы Ti–Mo происходят скачки  $\partial F/\partial T$ , т.е. скачок температурного коэффициента модуля Юнга  $E$ , а с учетом связи  $\partial E/\partial T$  с коэффициентом термического расширения ( $E(T) = E(\theta_D)(1 - 2\alpha_v\gamma_G T)$ , где  $\theta_D$  – температура Дебая и  $\gamma_G = -\partial(\ln\theta_D)/\partial(\ln V)$  – параметр Грюнрайзена), происходит скачок коэффициента объемного термического расширения на  $\beta/\beta + \alpha$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС.



### 15.18.6. Уравнения для скачков парциальных энтальпий компонентов

Получим соотношения для скачков парциальных энтальпий компонентов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС. Эти соотношения следуют из условий непрерывности химических потенциалов компонентов или парциальных энергий Гиббса компонентов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС, а также из соотношений для скачков парциальных энтропий компонентов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ - $x$  ДС, в результате находим, что

$$[H_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = T^{\alpha/\alpha+\beta} [S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = T^{\alpha/\alpha+\beta} x^\alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_P \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}, \quad (15.249)$$

$$[H_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = T^{\alpha/\alpha+\beta} [S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = -T^{\alpha/\alpha+\beta} (1-x^\alpha) \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_P \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}. \quad (15.250)$$

Здесь  $T^{\alpha/\alpha+\beta}$  – температура, соответствующая пересечению фигуративной точкой  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС, т.е. при таком значении температуры, когда состав сплава  $x$  совпадает со значением  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T$ - $x$  ДС

$$x = x^\alpha(T^{\alpha/\alpha+\beta}) \equiv x^{\alpha/\alpha+\beta}(T).$$

На рис. 15.14–15.15 приведены экспериментальные данные по зависимости значений ЭДС или изменений химического потенциала алюминия как функции температуры  $\Delta G_{Al}^{L+Si}(T)$  для сплавов различных составов в системе алюминий–кремний парциальных энтальпии  $\Delta H_{Al}^{L+Si}(T)$ , энтропии  $\Delta S_{Al}^{L+Si}(T)$  и теплоемкости  $\Delta C_{P,Al}^{L+Si}(T)$  алюминия в этой двухфазной области.

В качестве примера полученных в разд. 15.18 соотношений для скачков для различных физических свойств, происходящих на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ - $p$ - $x$  бинарной системы, на рис. 15.16 приведены результаты расчетов влияния давления на кривую ОЦК/ОЦК+ГЦК сольвуса фазовой диаграммы системы Ni–Cr.

Для реализации этой процедуры сначала были проведены согласованные оптимизационные расчеты фазовой диаграммы совместно с измеренными экспериментально термодинамическими свойствами сплавов этой системы, тем самым решена обратная термоди-

намическая задача. Затем были построены концентрационные зависимости параметров решеток как для ГЦК фазы, так и для ОЦК растворов. Далее были рассчитаны концентрационные зависимости мольных объемов как для ГЦК, так и для ОЦК фаз. Затем путем введения малого параметра, равного отношению давления к объемному модулю упругости  $\rho = p/B$ , проведено разложение в ряд Тейлора в окрестности точки  $\rho = 0$  и с использованием формулы (15.240) рассчитаны составы равновесной ОЦК фазы при давлениях  $p = 50$  и  $100$  кбар.

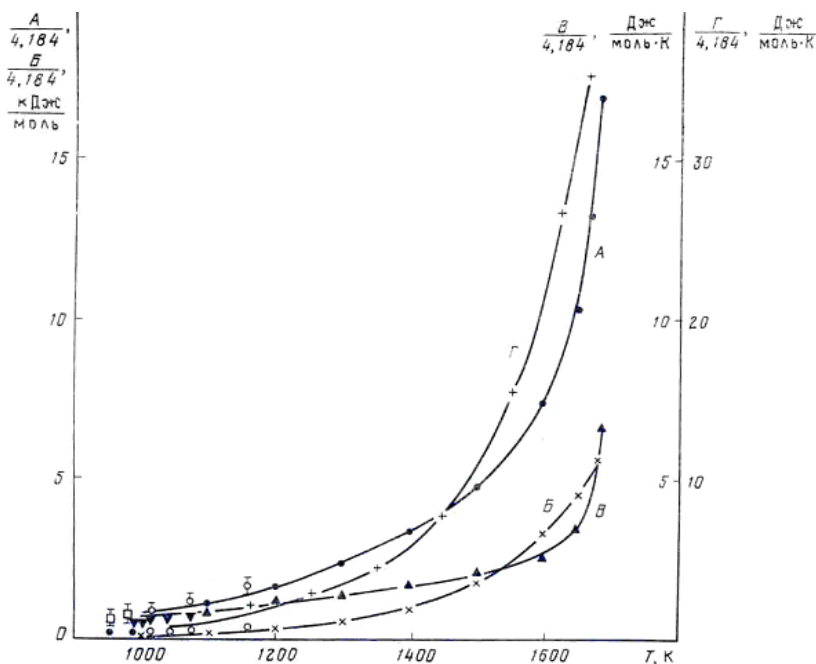


Рис. 15.14. Сопоставление расчетных (кривые) и экспериментальных (○) данных температурных зависимостей химического потенциала алюминия  $\Delta G_{Al}^{L+Si}(T)$ , парциальных энтальпий алюминия  $\Delta H_{Al}^{L+Si}(T)$ , энтропии  $\Delta S_{Al}^{L+Si}(T)$  и теплоемкости  $\Delta C_{p, Al}^{L+Si}(T)$  сплавов двухфазной области (L+Si) (по левой шкале ординат приведены результаты для кривых А и Б, по правой шкале — для кривых В и Г)

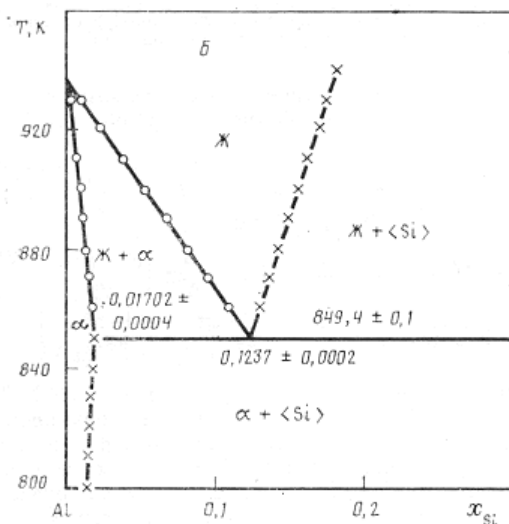


Рис. 15.15. Результаты термодинамических расчетов фрагмента диаграммы состояния системы Al-Si для сплавов богатых алюминием в сопоставлении с экспериментальными данными [16]

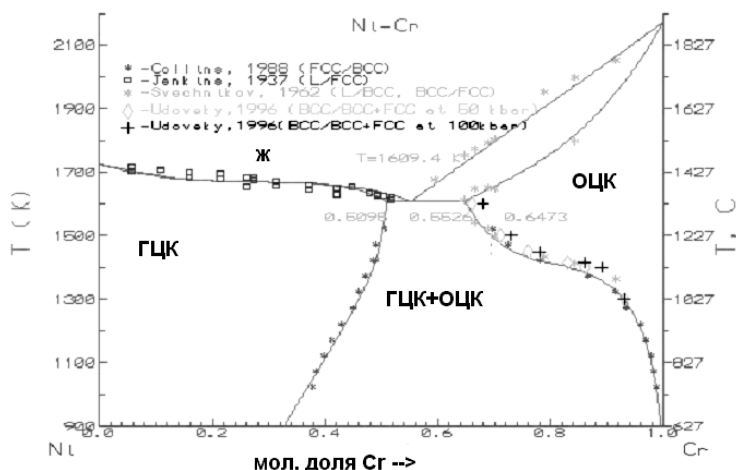


Рис. 15.16. Изменение ОЦК/(ОЦК+ГЦК) фазовой границы диаграммы состояния системы Ni-Cr под действием давления 50 и 100 кбар

## 15.19. Обобщенные соотношения Эренфеста на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовых границах $T$ – $p$ – $x$ диаграмм состояния бинарных систем

### 15.19.1. Непрерывность гессиана и его алгебраических дополнений от энергии Гиббса по его аргументам на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T$ – $p$ – $x$ диаграммы состояния

Запишем разность значений детерминантов матрицы Гесса для равновесной мольной Гиббса бинарной системы между двухфазными и однофазными состояниями сплава, расположенными по разные стороны  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T$ – $p$ – $x$  ДС бинарной системы

$$\begin{aligned} & \det\{Ges(G^{\alpha+\beta}(x^\alpha(T, p)) - Ges(G^\alpha(x^\alpha(T, p)))\} = \\ & = \det \left\{ \begin{array}{ccc} -\frac{[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{T} & V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & -\left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \\ V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & -V^\alpha(x^\alpha)[\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & \left[\frac{\partial V}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \\ -\left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & \left[\frac{\partial V}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & -\left.\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2}\right|_{x^\alpha} \end{array} \right\}. \quad (15.251) \end{aligned}$$

В соотношении (15.251) элементами матрицы являются величины, например, первый элемент

$$-\frac{[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{T} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{C_p^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon) - C_p^\alpha(x^\alpha - \varepsilon)}{T} \right\}, \quad (15.252)$$

т.е. от соответствующей функции (например, изобарической теплоемкости), взятой в двухфазной области в окрестности одно/двухфазной границы ДС вычитается аналогичная функция, вычисленная в окрестности той же границы, но со стороны однофазной области.

Учитывая полученные в п. 15.18 соотношения для скачков теплоемкости  $[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$ , объемного коэффициента термического расширения  $[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$ , изотермической сжимаемости  $[\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$ , концен-

традиционных наклонов энтропии  $\left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$  и объема  $\left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p} = \frac{\left[ S_A \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\left[ S_B \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p (1 - x^\alpha)} = \frac{\left[ C_p \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p^2 T^{\alpha/\alpha + \beta}} = \frac{\left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T} = \\
 & = - \frac{\left[ V_A \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T x^\alpha} = \frac{\left[ V_B \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T (1 - x^\alpha)} = \frac{V^\alpha(x^\alpha) \left[ \chi_T \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T^2} = - \frac{V^\alpha(x^\alpha) \left[ \alpha_p \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T} = \\
 & = - \frac{1}{x^\alpha} \left( \frac{\partial G_A^\alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x^\alpha} = \frac{1}{(1 - x^\alpha)} \left( \frac{\partial G_B^\alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x^\alpha} = \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \Big|_{x^\alpha} > 0.
 \end{aligned}
 \tag{15.253}$$

Подставим соотношения (15.253) вместо элементов матрицы (15.251), в результате вычислений получим

$$\begin{aligned}
 & \det[Ges G(x^\alpha(T, p))]^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = \\
 & = \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^\alpha} \right)^3 \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T^2 \det \begin{pmatrix} -1 \dots -1 \dots 1 \\ -1 \dots -1 \dots 1 \\ 1 \dots 1 \dots -1 \end{pmatrix} = 0.
 \end{aligned}
 \tag{15.254}$$

Таким образом, соотношение (15.254) доказывает непрерывность детерминанта матрицы Гесса от равновесного потенциала Гиббса двухфазных систем на одно/двухфазных границах  $T$ - $p$ - $x$  ДС. Вычислим детерминанты главных алгебраических дополнений матрицы Гесса

$$\det \{ A_{11}^{\alpha + \beta} - A_{11}^\alpha \} = \det \left\| \begin{array}{cc} -V^\alpha \left[ \chi_T^\alpha \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} & \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \\ \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} & \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \Big|_{x^\alpha} \end{array} \right\| = 0, \tag{15.255}$$

$$\det \{ A_{22}^{\alpha+\beta} - A_{22}^{\alpha} \} = \det \left\| \begin{array}{cc} \frac{[C_P]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{T} & - \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \\ - \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} \end{array} \right\| = 0, \quad (15.256)$$

$$\det \{ A_{33}^{\alpha+\beta} - A_{33}^{\alpha} \} = \det \left| \begin{array}{cc} \frac{[C_P]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{T} & V^{\alpha}(x^{\alpha}) [\alpha_V]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \\ V^{\alpha}(x^{\alpha}) [\alpha_V]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & - V^{\alpha}(x^{\alpha}) [\chi_T]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \end{array} \right| = 0. \quad (15.257)$$

### 15.19.2. Обобщенные соотношения Эренфеста

Из уравнения (15.257) непосредственно получаем уравнение Эренфеста (15.258)

$$[C_P]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} [\chi_T]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = TV^{\alpha}(x^{\alpha}) \{ [\alpha_V]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \}^2, \quad (15.258)$$

которое связывает скачки изобарической теплоемкости, изотермической сжимаемости и объемного коэффициента термического расширения. Это соотношение было впервые получено Эренфестом, но при постулировании, что он рассматривал фазовые переходы 2-го рода. Тогда как здесь это соотношение следует из условия непрерывности детерминанта одного из алгебраических дополнений (15.257) матрицы Гесса от равновесной энергии Гиббса на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ - $p$ - $x$  ДС двухкомпонентной системы. Другие соотношения получаются из условий непрерывности детерминантов алгебраических дополнений (15.256) и (15.257)

$$V^{\alpha} \left[ \chi_T^{\alpha} \right]_{T, x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} = \left\{ \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \right\}^2, \quad (15.259)$$

$$\left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} = T \left\{ \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \right\}^2. \quad (15.260)$$

Соотношения (15.258)–(15.260) мы будем называть обобщенными соотношениями Эренфеста на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T$ – $p$ – $x$  ДС. Аналогичные соотношения могут быть получены из равенств нулю оставшихся трех детерминантов разностей алгебраических дополнений матриц Гесса между двухфазным и однофазным состояниями сплавов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовых границах  $T$ – $p$ – $x$  ДС.

$$\det\{A_{12}^{\alpha+\beta} - A_{12}^{\alpha}\} = 0, \quad \det\{A_{23}^{\alpha+\beta} - A_{23}^{\alpha}\} = 0, \\ \det\{A_{31}^{\alpha+\beta} - A_{31}^{\alpha}\} = 0. \quad (15.261)$$

Отсюда следуют три дополнительных обобщенных соотношения Эренфеста

$$V^{\alpha}(x^{\alpha})[\alpha_V]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x^2} \right|_{x^{\alpha}} \right\} = - \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}, \quad (15.262)$$

$$[C_p]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = TV^{\alpha}(x^{\alpha})[\alpha_V]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}, \quad (15.263)$$

$$[\alpha_V]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = [\chi_T^{\alpha}]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left[ \frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^{\alpha}}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}. \quad (15.264)$$

Таким образом, мы доказали непрерывность детерминанта матрицы Гесса от равновесного потенциала Гиббса двухфазных систем и всех его алгебраических дополнений на одно/двухфазных границах  $T$ – $p$ – $x$  ДС. Все обобщенные соотношения Эренфеста (15.258)–(15.260), (15.262)–(15.264) являются следствием условий непрерывности детерминантов матрицы Гесса и его алгебраических дополнений на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовых границах  $T$ – $p$ – $x$  ДС двухкомпонентной системы.

Последнее утверждение демонстрирует эквивалентность обобщенных соотношений Эренфеста и уравнений непрерывности детерминанта матрицы Гесса от равновесного потенциала Гиббса двухфазных систем на одно/двухфазных границах  $T$ – $p$ – $x$  ДС двухкомпонентной системы и ее алгебраических дополнений. Однако изложенный метод в отличие от вывода Эренфеста непосредственно обобщается на случай  $n$ -компонентных систем ( $n > 2$ ). При этом, учитывается, что частные производные по составу от энтро-

пии, объема для бинарной системы заменяются на градиенты по вектору состава, а вторая производная от энергии Гиббса – на квадратную матрицу, элементами которой являются все вторые производные от энергии Гиббса по независимым концентрациям компонентов  $n$ -компонентной закрытой системы. При этом независимые концентрации компонентов являются контравариантными составляющими ковариантного базиса, орты которого совпадают с ребрами правильного  $(n - 1)$ -мерного правильного симплекса составов для закрытой  $n$ -компонентной системы.

### **15.20. Интегральные изобарическая теплоемкость, изотермическая сжимаемость, коэффициент термического расширения двухфазных двухкомпонентных сплавов**

Получим уравнение для теплоемкости для двухфазных сплавов, расположенных, например, в  $(\alpha + \beta)$ -области  $T$ - $x$  фазовой ДС. Для этого продифференцируем по температуре при условии постоянства давления выражение для энтропии двухфазной  $(\alpha + \beta)$ -области

$$\begin{aligned} C_p^{\alpha+\beta}(x, T) &= T \left( \frac{dS^{\alpha+\beta}}{dT} \right)_P = T \left\{ \frac{d\alpha}{dT} S^\alpha(x^\alpha(T)) + \alpha \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial T} \right)_{|x^\alpha} + \alpha \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{|x^\alpha} \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right) \right\} + \\ &+ \frac{d\beta}{dT} S^\beta(x^\beta(T)) + \beta \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial T} \right)_{|x^\beta} + \beta \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial x} \right)_{|x^\beta} \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \Bigg\} = \\ &= T \left\{ \frac{\partial \alpha}{\partial T} [S^\alpha(x^\alpha(T)) - S^\beta(x^\beta(T))] \right\} + \alpha C_p^\alpha(x^\alpha) + \beta C_p^\beta(x^\beta) + T \left\{ \alpha \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} + \beta \frac{\partial S^\beta}{\partial x} \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right\}. \end{aligned}$$

Здесь использованы определения теплоемкостей  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и нормирующее соотношение на доли фаз. Вычислим первую производную от доли  $\alpha$ -фазы по температуре, исходя из определения доли  $\alpha$ -фазы,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{1}{x^\beta - x^\alpha} \left( \alpha \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} + \beta \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \quad (15.265)$$

и подставим соотношение (15.265) в вышестоящую формулу.



Учитывая взаимосвязь скачков концентрационных наклонов от энтропии на  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах с температурными наклонами  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границ  $T$ - $x$  ДС – соотношение (15.214) и его аналог для  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границы из соотношения (15.266) находим искомое соотношение для теплоемкости двухфазных сплавов

$$C_p^{\alpha+\beta}(x, T) = \alpha C_p^\alpha(x^\alpha) + C_p^\beta(x^\beta) + T \left\{ \alpha \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha} + \beta \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta} \right\}. \quad (15.266)$$

Учитывая соотношения для скачков теплоемкости на  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах ДС перепишем полученное соотношение следующим образом

$$C_p^{\alpha+\beta}(x, T) = \alpha \{ C_p^\alpha(x^\alpha) + [C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \} + \beta \{ C_p^\beta(x^\beta) + [C_p]_{x^\beta}^{\beta \rightarrow \alpha+\beta} \}, \quad (15.267)$$

где вторые слагаемые внутри фигурных скобок представляют собой величины скачков теплоемкости на  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границах ДС (см. соотношение (15.234) для  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границы диаграммы состояния). Учитывая соотношение (15.235) и его аналог для  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границы диаграммы состояния, перепишем соотношение (15.267) в следующем виде

$$C_p^{\alpha+\beta}(x, T) = \alpha C_p^{\alpha+\beta}(x^\alpha) + \beta C_p^{\alpha+\beta}(x^\beta). \quad (15.268)$$

Полученное соотношение (15.268) указывает на то, что при условии постоянной температуры концентрационная зависимость теплоемкости двухфазных сплавов в пределах двухфазной области фазовой диаграммы является линейной функцией состава сплава, т.е. при условии, что состав сплава удовлетворяет неравенству  $x^\alpha(T) < x < x^\beta(T)$ . Тогда как температурная зависимость теплоемкости сплава фиксированного состава, расположенного в двухфазной области, является сложной функцией, а именно, эта зависимость является суперпозицией

1) двух вкладов, равных сумме теплоемкости  $\alpha$ -фазы, состав которой равен составу этой же фазы, находящейся в равновесии с  $\beta$ -

фазой, а также величине скачка теплоемкости на  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовой границе ДС,

2) двух вкладов, равных сумме теплоемкости  $\beta$ -фазы, состав которой равен составу этой же фазы, находящейся в равновесии с  $\alpha$ -фазой, а также величине скачка теплоемкости на  $\beta/\alpha + \beta$  фазовой границе ДС.

Аналогичным образом, дифференцируя по  $p$  и  $T$  уравнение для объема гетерогенной области, например, для  $(\alpha + \beta)$ -области, получаем соответственно соотношение для изотермической сжимаемости

$$\begin{aligned} & \chi_T^{\alpha+\beta}(T, p, x)(V^{\alpha+\beta}) = \\ & = \alpha \left\{ V^\alpha(x^\alpha) \chi_T^\alpha(x^\alpha) + \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha} \right\} + \\ & + \beta \left\{ V^\beta(x^\beta) \chi_T^\beta(x^\beta) + \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (15.269)$$

и для объемного коэффициента термического расширения

$$\begin{aligned} & \alpha_V^{\alpha+\beta}(T, p, x) V^{\alpha+\beta}(T, p, x) = \\ & = \alpha \left\{ V^\alpha(x^\alpha) \alpha_V^\alpha(x^\alpha) - \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha} \right\} + \\ & + \beta \left\{ V^\beta(x^\beta) \alpha_V^\beta(x^\beta) + \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial x^\beta}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (15.270)$$

В соотношениях (15.269) и (15.270)  $V^{\alpha+\beta}(T, P, x)$  описывается, как объем двухфазных сплавов, зависящий линейно от состава при условиях постоянства температуры и давления. В отличие от теплоемкости зависимости сжимаемости и объемного коэффициента термического расширения от состава для двухфазных сплавов при постоянных температуре и давлении являются дробно-линейными функциями, но отнюдь не линейными функциями состава!

## 15.21. Анализ трехфазных равновесий в двухкомпонентных системах. Расчет энтальпии трехфазной реакции $T$ - $p$ - $x$ диаграммы состояния

Рассмотрим равновесие трех неизоморфных  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фаз в двухкомпонентной системе между компонентами  $A$  и  $B$  при температуре  $T_0$  и постоянном давлении  $p$ , составы которых суть  $x^\alpha$ ,  $x^\beta$ ,  $x^\gamma$ , где  $x$  – мольная доля второго компонента  $B$ . В точках  $(x^\alpha, T_0)$ ,  $(x^\beta, T_0)$ ,  $(x^\gamma, T_0)$  попарно пересекаются одно/двухфазные фазовые границы  $T$ - $x$  ДС

$$\left. \begin{aligned} x^{\alpha/\alpha+\beta}(T_0) &= x^{\alpha/\alpha+\gamma}(T_0) = x^\alpha \\ x^{\beta/\beta+\alpha}(T_0) &= x^{\beta/\beta+\gamma}(T_0) = x^\beta \\ x^{\gamma/\gamma+\alpha}(T_0) &= x^{\gamma/\gamma+\beta}(T_0) = x^\gamma \end{aligned} \right\}. \quad (15.271)$$

Будем рассматривать трехфазную реакцию типа  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ . Тогда под энтальпией трехфазной реакции будем понимать разность между энтальпией сплава  $\gamma$ -фазы состава  $x^\gamma$ , получающейся в результате трехфазной реакции при температуре несколько превышающей температуру трехфазной реакции, т.е. при температуре  $T_0 + \delta T$ , и энтальпией сплава того же состава  $\tilde{x} = x^\gamma$ , находящегося в двухфазном  $(\alpha + \beta)$ -состоянии при температуре, немного не достигающей температуры трехфазной реакции, т.е. при температуре  $T_0 - \delta T$ , при условии, что  $\delta T \rightarrow 0$ . Аналитически это запишется следующим образом

$$\left[ H(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \{ H^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - H^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0 - \delta T) \}. \quad (15.272)$$

В случае, когда  $\gamma$  – фаза соответствует жидкой фазе ( $L$ ), то  $x^L = x_e^L$  – состав эвтектической точки. Тогда соотношение (15.272) описывает теплоту плавления сплава эвтектического состава. Иными словами, это та теплота, которая поглощается сплавом эвтектического состава, когда он переходит из двухфазного  $(\alpha + \beta)$ -состояния в однофазное жидкое состояние при постоянной темпе-

ратуре  $T_0$  или наоборот, это та теплота, которая выделяется при полном затвердевании жидкого сплава эвтектического состава при постоянной температуре  $T_0$  и при условиях, обеспечивающих достижение фазового равновесия. Таким образом, с практической точки зрения такие сплавы можно рассматривать, как аккумуляторы тепловой энергии.

Из условий равновесия трех  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фаз при постоянной температуре  $T_0$  и давлении следует, что мольная энергия Гиббса  $\gamma$ -фазы состава  $x^\gamma$ , равна мольной энергии Гиббса двухфазной ( $\alpha + \beta$ )-смеси, того же состава. Аналитически это запишется следующим образом

$$G^\gamma(x^\gamma, T_0) = G^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0). \quad (15.273)$$

Отсюда следует, что

$$\left[ H(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = T_0 \left[ S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma}, \quad (15.274)$$

где

$$\left[ S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - S^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0 - \delta T) \right\} \quad (15.275)$$

– скачок энтропии при фазовой реакции  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  или фазовом переходе 1-го рода, который претерпевает сплав состава  $x^\gamma$  при температуре этого фазового перехода  $T_0$ . (Отметим, что при записи фазовых реакций принято с левой стороны реакции записывать ту фазу, которая термодинамически стабильна при температуре, несколько превышающей температуру фазовой реакции, а справа стороны реакции – те фазы, которые термодинамически стабильны при температуре, несколько меньшей, чем температура фазовой реакции.)

Из соотношений (15.272)–(15.275) следует, что фазовый переход  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  – это фазовый переход 1-го рода.

Возвращаясь к соотношениям (15.274) и (15.275), видим, что расчет скачка энтропии  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  фазового перехода по существу решает задачу о термодинамическом расчете теплоты этой трех-

фазной  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$  реакции. Для расчета  $[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma}$  выразим энтропию  $(\alpha + \beta)$ -фазного сплава состава  $\tilde{x} = x^\gamma$  через энтропии  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, находящихся в равновесии с  $\gamma$ -фазой при температуре  $T_0$ . Тогда соотношение (15.275) примет следующий вид

$$\begin{aligned} [S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \{S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - S^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0 - \delta T)\} = \\ &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \{S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - [\alpha(\tilde{x}, x^\alpha(T_0 - \delta T), x^\beta(T_0 - \delta T)) * S^\alpha(x^\alpha(T_0 - \delta T)) + \\ &+ \beta(\tilde{x}, x^\alpha(T_0 - \delta T), x^\beta(T_0 - \delta T)) * S^\beta(x^\beta(T_0 - \delta T))]\} = \\ &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - \left[ \frac{x^\beta - \tilde{x}}{x^\beta - x^\alpha} S^\alpha(x^\alpha(T_0 - \delta T)) + \frac{\tilde{x} - x^\alpha}{x^\beta - x^\alpha} S^\beta(x^\beta(T_0 - \delta T)) \right] \right\}. \end{aligned}$$

После несложных преобразований полученное соотношение примет вид

$$\begin{aligned} [S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ (\tilde{x} - x^\alpha) \left[ \frac{S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - S^\alpha(x^\alpha, T_0 - \delta T)}{x^\gamma - x^\alpha} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{S^\beta(x^\beta, T_0 - \delta T) - S^\alpha(x^\alpha, T_0 - \delta T)}{x^\beta - x^\alpha} \right] \right\} \Bigg|_{\tilde{x}=x^\gamma} \end{aligned} \quad (15.276)$$

После перехода к пределу получаем

$$[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \left\{ (\tilde{x} - x^\alpha) \left[ \frac{S^\gamma(x^\gamma, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\gamma - x^\alpha} - \frac{S^\beta(x^\beta, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\beta - x^\alpha} \right] \right\} \Bigg|_{\tilde{x}=x^\gamma}. \quad (15.277)$$

Здесь в квадратных скобках стоит разность концентрационных наклонов энтропий для  $(\alpha + \gamma)$ - и  $(\alpha + \beta)$ -областей ДС при температуре трехфазного равновесия  $T_0$ , которые можно вычислить воспользовавшись дифференциальными уравнениями Ван-дер-Ваальса для наклонов  $\alpha/\alpha + \beta$  и  $\alpha/\alpha + \gamma$  фазовых границ  $T - x$  ДС.

Разрешая указанные выше дифференциальные соотношения относительно  $\left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha}$  и приравнивая их друг другу при температуре

$T_0$  в силу соотношений (15.271), получим

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} &= \frac{S^\beta(x^\beta, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\beta - x^\alpha} + \left( \frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\beta}}{\partial T} \right) \left( \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right) = \\ &= \frac{S^\gamma(x^\gamma, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\gamma - x^\alpha} + \left( \frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\gamma}}{\partial T} \right) \left( \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right) \end{aligned} \quad (15.278)$$

Из соотношений (15.276) и (15.278) следует, что скачок энтропии для сплава состава  $\tilde{x} = x^\gamma$  при фазовом переходе  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  равен

$$\begin{aligned} [S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} &= (x^\gamma - x^\alpha) \left\{ \left[ \left( \frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\beta}}{\partial T} \right) - \left( \frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\gamma}}{\partial T} \right) \right] \left( \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right) \right\} \equiv \\ &\equiv (x^\gamma - x^\alpha) a_p \left( \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right) \end{aligned} \quad (15.279)$$

Таким образом, скачок энтропии для сплава состава  $\tilde{x} = x^\gamma$  при фазовом переходе  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  равен произведению длины  $(\alpha + \gamma)$ -коноды на разность предельных наклонов  $\alpha/\alpha + \gamma$  и  $\alpha/\alpha + \beta$  фазовых границ  $T$ - $x$  ДС в точке  $x^\alpha(T_0)$ , удовлетворяющей условию (15.271).

Аналогичным образом можно получить соотношение для скачка энтропии для сплава состава  $\tilde{x} = x^\gamma$  при фазовом переходе  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$

$$\begin{aligned} [S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} &= \\ &= (x^\beta - x^\gamma) \left\{ \left[ \left( \frac{\partial x^{\beta/\beta+\gamma}}{\partial T} \right) - \left( \frac{\partial x^{\beta/\alpha+\beta}}{\partial T} \right) \right] \left( \left. \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right|_{x^\beta} \right) \right\} \equiv \\ &\equiv (x^\beta - x^\gamma) b_p \left( \left. \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right|_{x^\beta} \right) \end{aligned} \quad (15.280)$$

Таким образом, теплота трехфазной реакции  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$  для сплава состава  $\tilde{x} = x^\gamma$  равна

$$[H(\tilde{x} = x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} =$$

$$= T_0(x^\gamma - x^\alpha) a_p \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha} = T_0(x^\beta - x^\gamma) b_p \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta}, \quad (15.281)$$

где

$$a_p = \left[ \left( \frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\beta}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\gamma}}{\partial T} \right)_p \right] \Big|_{x^\alpha(T_0)}, \quad (15.282a)$$

$$b_p = \left[ \left( \frac{\partial x^{\beta/\beta+\gamma}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial x^{\beta/\alpha+\beta}}{\partial T} \right)_p \right] \Big|_{x^\beta(T_0)} \quad (15.282б)$$

– это разности предельных наклонов  $\alpha/\alpha + \gamma$  и  $\alpha/\alpha + \beta$ , а также  $\beta/\beta + \gamma$  и  $\beta/\alpha + \beta$  фазовых границ  $T$ – $x$  ДС в точках  $(x^\alpha(T_0), T_0)$  и  $(x^\beta(T_0), T_0)$ , удовлетворяющих условию (15.271).

Для случая фазового перехода сплава, расположенного на общей части  $(\alpha + \beta)$ - и  $(\alpha + \gamma)$ -конод, скачок энтропии при переходе сплава из  $(\alpha + \gamma)$ -области ДС в фазовую  $(\alpha + \beta)$ -область ДС равен

$$\begin{aligned} [S(\tilde{x}, T_0)]_{\substack{\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma \\ \tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}}^{\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma} &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \{ S^{\alpha+\gamma}(\tilde{x}, T_0 + \delta T) - S^{\alpha+\beta}(\tilde{x}, T_0 - \delta T) \} = \\ &= \left\{ S^\alpha(x^\alpha) + \frac{S^\gamma(x^\gamma) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\gamma - x^\alpha} (\tilde{x} - x^\alpha) \right\} - \left\{ S^\alpha(x^\alpha) + \frac{S^\beta(x^\beta) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\beta - x^\alpha} (\tilde{x} - x^\alpha) \right\} = \\ &= (\tilde{x} - x^\alpha) \left\{ \frac{S^\gamma(x^\gamma) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\gamma - x^\alpha} - \frac{S^\beta(x^\beta) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\beta - x^\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (15.283)$$

Поэтому из соотношений (15.274), (15.276) и (15.283) получаем взаимосвязь между теплотой фазового перехода типа  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$  и теплотой фазовой реакции типа  $(\alpha + \gamma) \Leftrightarrow (\alpha + \beta)$

$$\begin{aligned} [H(x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} &= T_0 [S(x^\gamma, T_0)]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ &= T_0 \frac{x^\gamma - x^\alpha}{\tilde{x} - x^\alpha} [S(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma} = \\ &= \frac{x^\gamma - x^\alpha}{\tilde{x} - x^\alpha} [H(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma}. \end{aligned} \quad (15.284)$$

Таким образом, зная  $T$ - $x$  ДС, измерив для сплава любого состава  $\tilde{x}$ , расположенного на общей части двух  $(\alpha + \beta)$ - и  $(\alpha + \gamma)$ -фазных конод при температуре  $(\alpha + \gamma) \leftrightarrow (\alpha + \beta)$  фазового перехода, теплоту этого фазового перехода  $[H(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma}$  и используя соотношение (15.284), можно вычислить теплоту фазовой реакции  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ .

Кроме того, из соотношения (15.284) следует, что теплота  $(\alpha + \gamma) \Leftrightarrow (\alpha + \beta)$  фазового перехода изменяется линейно в зависимости от состава сплава от нулевого значения теплоты до максимального значения, когда состав сплава совпадает с составом либо эвтектической (эвтектоидной) точки для реакции  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ , либо с составом перитектической (перитектоидной) точки для реакции типа  $\alpha + \beta \Leftrightarrow \gamma$ .

Аналитически получим правило для “треугольника Таммана” о том, что теплота фазового превращения сплава, происходящего при нонвариантном превращении,

$$[\Delta H(x^\gamma, T_0)]^{\gamma \Leftrightarrow \alpha+\beta} = T_0 \begin{cases} a_p(x - x^\alpha) * \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha}, x^\alpha \leq x \leq x^\gamma, i = \alpha + \beta \\ = a_p(x^\gamma - x^\alpha) * \left( \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha}, i = \gamma \\ = b_p(x^\beta - x^\gamma) * \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right)_{x^\beta}, i = \gamma \\ = b_p(x^\beta - x) * \left( \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right)_{x^\beta}, x^\gamma \leq x \leq x^\beta, i = \beta + \gamma \end{cases} \quad (15.285)$$

Из соотношений (15.285) видно, что теплота трехфазной реакции типа  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$  или типа  $\alpha + \beta \Leftrightarrow \gamma$  в зависимости от состава сплава изменяется линейно от нулевых значений при  $x = x^\alpha$  или  $x = x^\beta$  до максимального значения при  $x = x^\gamma$ . Тем самым соотношения (15.285) термодинамически обосновывают хорошо известный “треугольник Таммана”, который строится на основании различных длин остановок на кривых охлаждения (нагревания) спла-



вов различных составов, соответствующих наличию трехфазной коноды. То же самое относится и к скачку объема на трехфазной коноде.

Таким образом, показано, что  $T$ - $p$ - $x$  ДС представляет собой совокупность регулярных фазовых границ, соответствующих двум типам поверхностей равновесия в трехмерном пространстве:

а) поверхностей – носителей скачков первых производных от равновесной энергии Гиббса, происходящих на трехфазных конодах, в точках азеотропов (или точек равных концентраций) и в точках фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов,

б) поверхностей носителей разрывов типа конечного скачка для всех вторых производных от равновесной энергии Гиббса системы на границах типа  $\alpha/\alpha + \beta$ . Однако на этих границах остаются непрерывными детерминанты матрицы Гессе и ее всех алгебраических дополнений.

На фазовых границах первого типа происходят фазовые переходы 1-го рода, а на фазовых границах второго типа происходят фазовые переходы 2-го рода в рамках теории фазовых переходов Эренфеста. Таким образом, эти утверждения позволяют обобщить классификацию фазовых переходов Эренфеста с диаграмм состояния однокомпонентных систем на двухкомпонентные системы. Эта классификация обобщена на случай многокомпонентных систем.

## 15.22. Прямые и обратные задачи

Для компьютерного проектирования новых материалов часто необходимо знать поведение термодинамических свойств (например, химических потенциалов компонентов) в многокомпонентной системе, в частности в бинарной системе, в зависимости от состава и температуры. Необходимые термодинамические свойства зачастую приходится вычислять, поскольку объем известной экспериментальной информации даже по фазовым диаграммам бинарных систем на порядок и более превосходит объем экспериментальной информации по термодинамическим свойствам этих систем. В связи с этим возникает необходимость решать обратные задачи.

Под *обратной задачей* понимается вычисление термодинамических свойств в зависимости от состава и температуры как для однофазных, так и для многофазных областей бинарной системы исходя из экспериментальных данных по фазовым границам ДС.

Под *прямой задачей* понимается расчет фазовой диаграммы в предположении, что зависимости мольных энергий Гиббса всех фаз, находящихся в системе, как функции состава и температуры известны.

В силу инвариантности системы уравнений равновесия и ее решения (см. п. 15.10) относительно алгебраического сложения с мольными энергиями Гиббса всех фаз системы линейной функции по составу с коэффициентами, произвольно зависящими от температуры и давления, поэтому решение обратной задачи не является однозначным. Чтобы сделать решение обратной задачи однозначным, необходима некоторая минимальная информация по термодинамическим свойствам сплавов. (Эта ситуация аналогична задаче решения дифференциального уравнения, например, первого порядка, для которой необходимо знать начальные условия.) Отмеченное замечание носит принципиальный характер. Минимальная термодинамическая информация, которая необходима для решения обратной задачи, может быть получена либо с помощью первопринципных квантово-механических расчетов, либо из эксперимента.

Для практической реализации решения обратной задачи необходимо иметь автономные компьютерные программы для расчетов как фазовых диаграмм (различных ее фрагментов: куполов расщепления, равновесия между фазами переменного состава, равновесия между фазой переменного и постоянного составов, химическим соединением строго стехиометрического состава), так и термодинамических свойств в зависимости от состава или от температуры для сплавов, расположенных либо в однофазной, либо двухфазной области диаграммы состояния. В свою очередь, автономные компьютерные программы могут быть созданы лишь на основе сходящихся алгоритмов расчета для решения различных вариантов систем уравнений фазовых равновесий. Сходящиеся алгоритмы расчетов описаны выше в п. 15.13 и 15.14.

Рассмотрим простейший пример по формулировке решения обратной задачи. Пусть известны из эксперимента набор составов

равновесных двух  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $x_{\text{exp}}^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i)$  и  $x_{\text{exp}}^{\beta/\alpha+\beta}(T_i)$  при различных значениях температур и энтальпии смешения для одной из фаз, например, для  $\alpha$ -фазы, для ряда составов, измеренные при фиксированном значении температуры  $\Delta H^\alpha(x_j)$ . Построим функцию цели  $\chi^2$ , которая является обобщением метода наименьших квадратов и в которой роль статистических весов невязок играют погрешности разнородных экспериментальных данных

$$\chi^2(A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta) = \left\{ \sum_{i=1}^{n^\alpha} \left[ \frac{x_{\text{cal}}^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i) - x_{\text{exp}}^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i)}{\Delta x_{\text{exp}}^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i) + \left( \partial x_{\text{exp}}^{\alpha/\alpha+\beta}(T) / \partial T \right) \Big|_{T_i} \Delta T_i} \right]^2 + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{n^\beta} \left[ \frac{x_{\text{cal}}^{\beta/\alpha+\beta}(T_i) - x_{\text{exp}}^{\beta/\alpha+\beta}(T_i)}{\Delta x_{\text{exp}}^{\beta/\alpha+\beta}(T_i) + \left( \partial x_{\text{exp}}^{\beta/\alpha+\beta}(T) / \partial T \right) \Big|_{T_i} \Delta T_i} \right]^2 + \sum_{j=1}^{n_H} \left[ \frac{\Delta H_{\text{cal}}^\alpha(x_j) - \Delta H_{\text{exp}}^\alpha(x_j)}{\delta(\Delta H_{\text{exp}}^\alpha(x_j))} \right]^2 \right\} / (N - p - 1) \quad (15.286)$$

где  $N = n^\alpha + n^\beta + n_H$  – общее число экспериментальных точек как для фазовых границ  $\alpha/\alpha+\beta$  и  $\beta/\alpha+\beta$   $T$ - $x$  ДС, так и для числа составов сплавов, для которых измерена энтальпия смешения,  $p$  – общее число независимых параметров взаимодействия  $A_{ij}^\alpha$  и  $A_{ij}^\beta$ , которые описывают избыточные энергии Гиббса для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в рамках феноменологических моделей

$${}^E G^\alpha(x, T) = x(1-x) \sum_{i=1}^{n^\alpha} x^{i-1} \sum_{j=1}^{m^\alpha} A_{ij}^\alpha * T^{j-1}, \quad (15.287)$$

$${}^E G^\beta(x, T) = x(1-x) \sum_{i=1}^{n^\beta} x^{i-1} \sum_{j=1}^{m^\beta} A_{ij}^\beta * T^{j-1}. \quad (15.288)$$

Минимизация функции цели в пространстве независимых параметров взаимодействия, мерность которого равна  $p = n^\alpha * m^\alpha + n^\beta * m^\beta$  (в частном случае, в случае применимости моделей регулярных растворов для обеих фаз  $n^\alpha = m^\alpha = 1$ ,  $n^\beta = m^\beta = 1$ ,  $p = 2$ ), позволяет найти искомые избыточные энергии Гиббса обе-

их фаз, а следовательно, и полные термодинамические потенциалы Гиббса обеих фаз в зависимости от состава и температуры. Отметим, что в знаменателях для слагаемых, стоящих под знаками сумм, стоят погрешности экспериментальных данных. Таким образом, мы получаем безразмерные невязки, поэтому мы можем включить в функцию цели различные *разнородные экспериментальные данные*, полученные различными экспериментальными методами и обладающие различной размерностью:

1) составы равновесных фаз, измеренные с помощью локального спектрального рентгеновского анализа на отожженных и затем закаленных сплавах;

2) температуры фазовых границ, измеренные с помощью методов термического и дифференциального термического анализом;

3) температуры невариантных равновесий;

4) границ растворимости, полученные путем рентгеновских определений параметров кристаллических решеток на отожженных и затем закаленных сплавах различных составов (по излому концентрационных зависимостей параметров кристаллических решеток как для однофазных, так и для двухфазных сплавов) ;

5) значения химических потенциалов компонентов, полученных с помощью методов эдс или упругости пара;

6) энтальпии смешения, измеренные с помощью калориметра;

7) температурные зависимости теплоемкости сплавов, измеренные как для однофазных, так и для многофазных состояний;

8) парциальных энтальпий растворения в зависимости от состава сплавов;

9) по скачкам коэффициентов термического расширения, происходящим на одно/двухфазных границах диаграмм состояний, измеренных с помощью дилатометра на сплавах в твердом состоянии;

10) по величинам скачков энтальпии, происходящим при температурах невариантных реакций, которые можно получать по величинам “площадок” на кривых нагрева (кривых охлаждения) измеренным методом термического анализа.

Отметим, что погрешности составов фаз на отожженных и затем закаленных двухфазных сплавах могут зависеть как от погрешно-

стей измерений методом *МРСА* (*микрорентгеноспектральный анализ*), так и погрешности поддержания температуры, при которой проводился отжиг сплавов, особенно, если время отжига было достаточно продолжительным (несколько сотен часов). Это обстоятельство учитывается тем, что погрешности по составу фаз и погрешности измерения температуры являются зависимыми. Поскольку одно/двухфазная граница диаграммы состояния зависит от температуры как от параметра, то разлагаем эту зависимость в ряд Тейлора по малому параметру ( $\Delta T/T$ , где  $\Delta T$  – погрешность измерения или поддержания постоянной температуры  $T$ ). При этом температурный наклон одно/двухфазной границы диаграммы состояния можно вычислить с использованием дифференциального уравнения Ван-дер-Вальса, поскольку, как правило, из эксперимента его величина неизвестна.

Размерность пространства, в котором проводится минимизация функции цели, можно понизить путем использования уравнений связи между зависимыми и независимыми параметрами взаимодействия; например, используя равенство нулю второй и третьей производной по составу от энергии Гиббса для растворов в критической точке купола расслоения жидких или твердых растворов (например, ОЦК растворы в системах U-Zr, Zr-Nb, U-Nb).

Использование функции цели в виде (15.286) позволяет также отобрать наиболее оптимальную модель путем сравнения минимальных значений функции цели, построенной как функции от числа параметров взаимодействия (см. уравнения (15.287) и (15.288)). Наименьшее значение функции цели, выбранное среди набора минимальных значений функции цели для различных моделей, позволяет отобрать оптимальную модель.

Для реализации процедуры минимизации функции цели можно применять различные алгоритмы с учетом ограничений (метод прямого поиска, градиентные методы, методы вторых производных), которые учитывают топологию фазовой диаграммы, например, наличие критических точек, точек равных концентраций, ретроградного солидуса, точек перегиба на одно/двухфазных границах ДС и др. особенностей фазовой диаграммы. Учет таких ограничений, которые могут быть выражены либо в виде равенств, либо в

виде неравенств, приводит к наличию ограничивающих поверхностей в пространстве независимых параметров взаимодействия, что позволяет использовать оптимизационные процедуры с регулировкой величины шага для проведения оптимизационных процедур для ускорения вычислительного процесса.

### **15.23. Термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных материалов**

С получением стабильных многослойных многофункциональных материалов следует ожидать значительного прогресса в атомной энергетике (коррозионно стойкие к теплоносителю покрытия), аэрокосмической технике (жаростойкие покрытия на жаропрочных сплавах), в традиционных и новых областях науки и техники (например, судостроении, автомобилестроении, медицине, многослойных рентгеновских зеркалах для исследования космического пространства).

В качестве простейшего примера рассмотрим частично исследованную проблему создания многофункциональных материалов на основе жаропрочных никелевых сплавов для лопаток газотурбинных авиационных двигателей. Известно, что основные требования к этим материалам заключаются в том, что они должны быть жаропрочными и жаростойкими, а также стабильными. Жаропрочность сплавов на основе никеля создается за счет двухфазной структуры этих материалов, включающих интерметаллидную фазу на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с кристаллической структурой  $\text{L}_{12}$  (изоморфной структуре  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) и металлическую фазу, представляющую собой ГЦК неупорядоченный раствор алюминия и других легирующих элементов (вольфрам, молибден и др.) в никеле, которые упрочняют его и интерметаллидную фазу. Для увеличения жаростойкости этого двухфазного сплава его легируют хромом, поскольку оксид хрома термодинамически устойчив при достаточно высоких температурах в отличие от оксидов никеля, молибдена и вольфрама, которые диссоциируют в интервале температур 500–700 °С.

Для решения задачи создания жаропрочного и одновременно жаростойкого материала пытаются на жаропрочный двухфазный

материал наносить жаростойкое покрытие. Однако, в процессе эксплуатации этого двухслойного материала возникает проблема химической несовместимости подложки и покрытия, что приводит к изменению состава и, как следствие, свойств покрытия из-за диффузионных процессов.

Для решения проблемы химической совместимости между покрытием и подложкой в работах был разработан термодинамический подход и применение ионных технологий для создания стабильных многофункциональных многослойных материалов. Основная идея предлагаемого подхода заключается в следующем. Так как материал состоит из подложки и покрытия, то каждый слой представляет собой сплав определенного химического состава, соответствующий некоторой фигуративной точке различных химических подсистем (одна подсистема для подложки, другая подсистема для покрытия), может рассматриваться как многофазная система, находящаяся в химическом равновесии.

Отметим, что в этом случае рассматривается многокомпонентная система, которая включает (объединяет) в себя химические подсистемы, которые содержат составы, как для подложки, так и для покрытия. При этом различные фазы многофазной многокомпонентной системы присутствуют в виде различных конструктивных слоев, а именно, одна фаза (или две фазы) присутствуют в подложке, тогда как другая фаза (другие фазы), отличная от фаз находящихся в подложке, присутствует в покрытии. Иными словами, разные фазы, обладающие одинаковыми химическими свойствами, но разными физическими свойствами, “разнесены” геометрически в различные места материала (ряд фаз, которые обладают высокими жаропрочными свойствами, используем в качестве подложки, а другие фазы, обладающими высокими жаростойкими свойствами, размещаем на поверхности). Таким образом, были спроектированы и созданы неоднородные двухслойные материалы, в которых подложка и покрытие химически совместимы друг с другом, поскольку градиенты химических потенциалов компонентов между разными слоями равны нулю и тем самым отсутствуют причины для химического взаимодействия слоев.

Предложенное компьютерное проектирование и реализованная технология включает следующие этапы.

1. Исходя из практических целей первоначально выбирается рабочее значение температуры  $T_0$  или температурный интервал  $(T_0 \pm \Delta T)$ , внутри которого должен работать многослойный материал, и химическая система, которая должна содержать подсистемы, включающие составы как подложки, так и покрытия.

2. Осуществляется сбор опубликованных экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам различных бинарных, тройных и более компонентных подсистем, включающих все химические подсистемы для обоих проектируемых материалов для подложки и покрытия; при этом целесообразно использовать уже существующие базы данных либо для первичных экспериментальных данных, либо для значений параметров стабильности и параметров взаимодействия для различных подсистем исследуемой химической системы.

3. Осуществляется самосогласованные оптимизированные термодинамические расчеты фазовых диаграмм всех подсистем, а именно, проводится решение обратных задач по вычислению термодинамических свойств всех фаз, представляющих практический интерес, в зависимости от состава и температуры; в качестве примера на рис. 15.17 приведены результаты оптимизационного расчета фазовой диаграммы системы Ni-Cr.

При этом в качестве входных данных используются экспериментальные данные как по фазовым равновесиям (точки на рис. 15.17), так и термодинамические свойства по энтальпии смешения для сплавов в твердом состоянии (рис. 15.18) и значения химических потенциалов хрома и никеля в зависимости от состава для расплавов (рис. 15.19). Значения разнородных экспериментальных данных используются для формирования функции цели (аналогично формулам типа (15.286)–(15.288), как для парных равновесий, так и для равновесий всех трех фаз в системе никель-хром, полученных различными авторами с использованием различных экспериментальных методик. Кроме того, оцениваются погрешности различных экспериментальных данных, которые также используются для формирования функции цели.



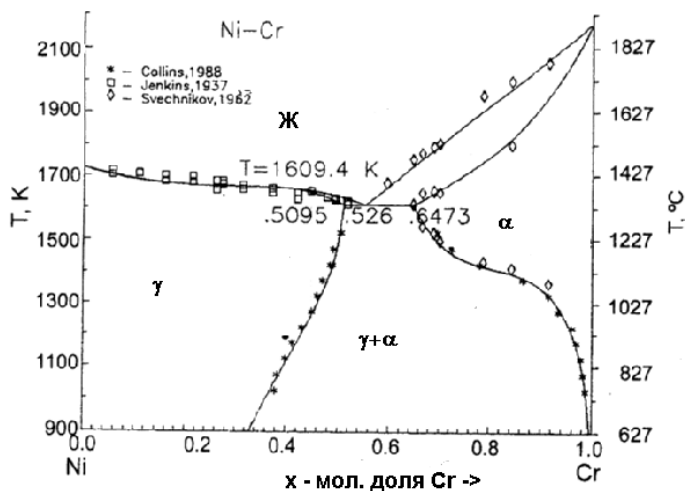


Рис. 15.17. Сопоставление экспериментальных данных и результатов оптимизационного расчета фазовой диаграммы системы никель-хром согласованного с экспериментальными данными по термодинамическим свойствам сплавов (энтальпии смешения для ГЦК и ОЦК растворов и химические потенциалы компонентов расплавов), измеренными разными авторами с использованием различных экспериментальных методов

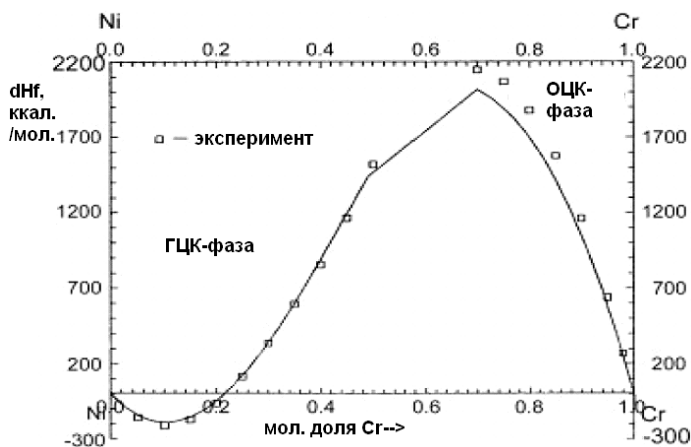


Рис.15.18. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных по энтальпии смешения ГЦК и ОЦК сплавов системы Ni-Cr

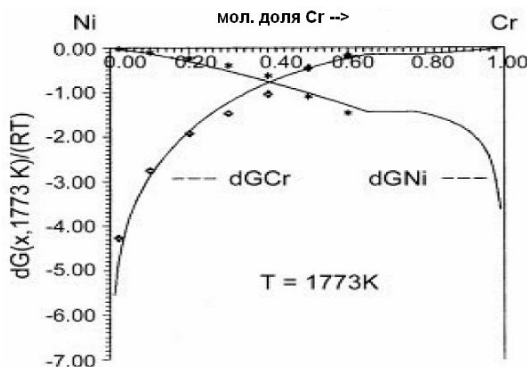


Рис. 15.19. Сопоставление рассчитанных и согласованных с фазовой диаграммой концентрационных зависимостей химических потенциалов никеля и хрома для расплавов системы Ni-Cr при 1773 К и экспериментальных данных, измеренных методом ЭДС, использованных в качестве входных данных для оптимизационных расчетов

4. По окончании процедуры оптимизации (минимизация функции цели в пространстве параметров взаимодействия для всех трех фаз – ГЦК, ОЦК-и жидкой) проводится тестирование рассчитанных термодинамических свойств в сравнении с экспериментальными данными, которые не были использованы в качестве входных данных для решения обратной задачи. На рис. 15.20 приведены результаты тестирования оптимизационных и согласованных расчетов по системе никель–хром в сравнении с результатами экспериментальных исследований по концентрационной зависимости химического потенциала хрома, полученных различными авторами в окрестности 1400 К.

5. После успешного тестирования рассчитываются (т.е. предсказываются) зависимости химических потенциалов всех компонентов для всех фазовых полей ДС как функции состава при различных значениях температуры, так и как функции температуры для различных фиксированных составах сплавов в окрестности выбранной рабочей температуры  $T_0$ . Для примера на рис. 15.21 и рис. 15.22 приведены рассчитанные температурные и концентрационные зависимости изменения химического потенциала хрома для сплавов различных составов и температур.

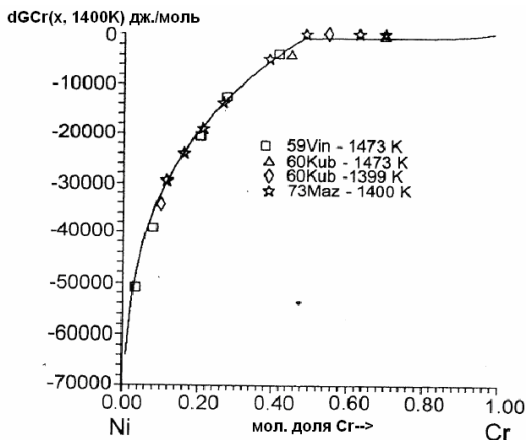


Рис.15.20. Сопоставление предсказанных расчетных и экспериментальных данных, полученных различными исследователями, значений химического потенциала хрома в зависимости от состава как для однофазных (ГЦК), так и двухфазных (ГЦК+ОЦК) состояний сплавов системы Ni-Cr при 1400 К

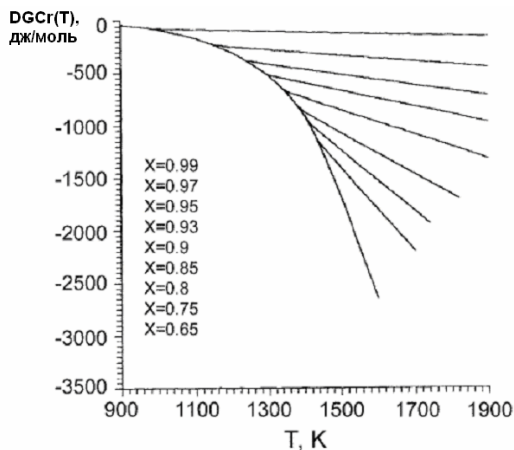


Рис. 15.21. Зависимости химических потенциалов хрома от температуры, вычисленных при различных значениях состава от  $X_{Cr}=0,99$  (верхняя кривая) вплоть до  $X_{Cr}=0,65$  (нижняя кривая). Кривая соответствует температурной зависимости химического потенциала хрома для двухфазных (ГЦК+ОЦК) сплавов системы Ni-Cr.

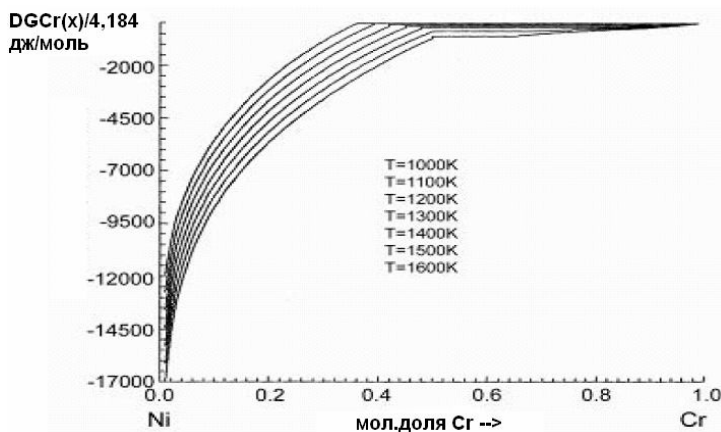


Рис. 15.22. Зависимости химических потенциалов хрома от состава, вычисленных при различных значениях температуры от 1000 К (верхняя кривая) вплоть до 1600 К (нижняя кривая)

6. Проводится анализ результатов расчетов и осуществляется выбор химических составов и фазовые структурные состояния как для подложки, так и для покрытия на основе рассчитанных и экспериментально полученных фазовых диаграмм и термодинамических свойств сплавов, а также из анализа температурных зависимостей химических потенциалов компонентов определяется температурный интервал стабильности многослойного материала.

7. Проводится выплавка сплавов отдельно для материалов подложки и для покрытия и проводится их термообработка при температуре  $T_0$ .

8. Осуществляется контроль фазового состояния и локальный химический состав после термообработки методами рентгеновского фазового анализа и МРСА, которые должны были обеспечить химическую совместимость обоих подготовленных материалов для подложки и покрытия.

9. Проводится выбор ионной технологии, например, ионно-пучковое перемешивание, или плазменный метод нанесения покрытия выбранного химического состава и структурно – фазового состояния.

10. Осуществляется нанесение покрытия на предварительно подготовленный материал подложки

11. Проводится термообработка полученного многослойного материала при температуре  $T_0$  и осуществляется контроль по глубине фазовых состояний и химического состава различных слоев многослойного материала; осуществляется термическая и химическая стабильность слоев при температуре  $T_0$  с последующим контролем локального химического состава слоев многослойного материала.

На рис. 15.23 приведены рассчитанные концентрационные профили по толщине покрытия после термообработки никель-хромовой подложки (содержание 47ат.% Cr) – хромовое покрытие, нанесенное методом вакуумного термического испарения.

На рис. 15.24 приведены экспериментальные данные по времени жизни хромовых покрытий (растворению хромового покрытия), нанесенные на подложки из чистого Ni-, (Ni-Cr)-, (Ni-Al-Cr)-сплавы.

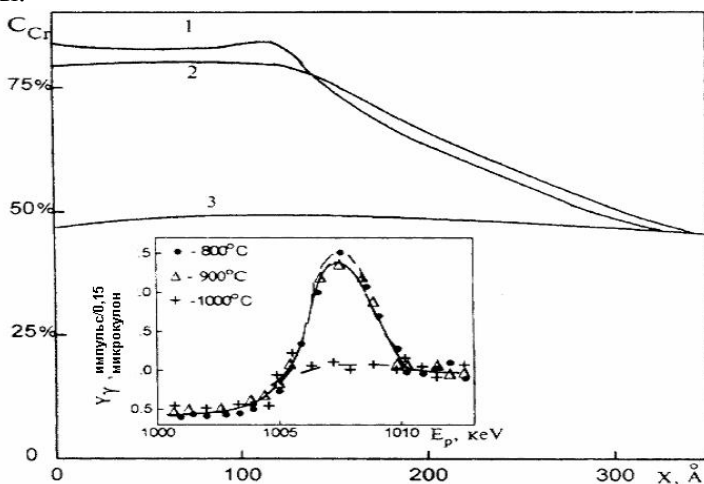


Рис. 15.23. Рассчитанные концентрационные профили по толщине покрытия после термообработки никель-хромовой подложки (содержание 47ат.% Cr) Кривые 1, 2 и 3 рассчитаны для термообработанных образцов в течение 1 ч при 800, 900 и 1000 °С соответственно. В нижнем левом углу представлены результаты экспериментов, полученные с применением метода ядерных реакций  $^{52}\text{Cr}(p,\gamma)^{53}\text{Mn}$

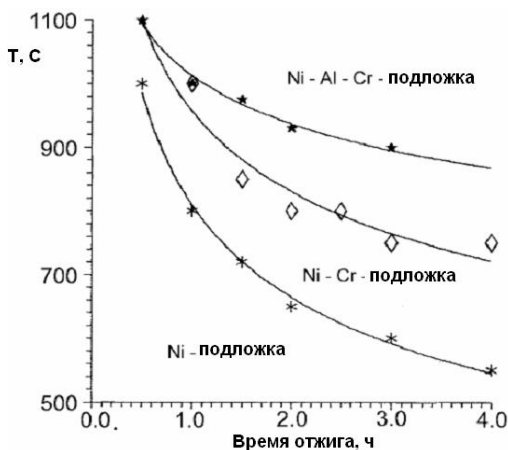


Рис. 15.24. Экспериментальные данные по времени жизни хромовых покрытий (растворению хромового покрытия), нанесенные на подложки из чистого Ni-, (Ni–Cr)-, (Ni–Al–Cr) –сплавы; кривые 1, 2 и 3 – результаты математической обработки

### Контрольные вопросы

1. Выведите соотношение для мольной энергии Гиббса двухфазной двухкомпонентной закрытой системы.
2. Дайте вывод системы уравнений двух фаз переменного состава в двухкомпонентных системах.
3. Дайте вывод системы уравнений равновесия между фазой переменного состава и фазой постоянного состава (химическим соединением стехиометрического состава) для двухкомпонентных систем.
4. Фазовые диаграммы в различных координатах: интенсивная переменная – экстенсивная переменная, интенсивная переменная – интенсивная переменная, экстенсивная переменная – экстенсивная переменная. Приведите примеры.
5. Дайте определения понятий структуры и фазы. Различные типы фаз. Равновесие двух фаз (общий и частный случаи).
6. Изложите различные трактовки системы уравнений равновесия двух фаз: физическая, геометрическая и химическая трактовки.
7. Рассмотрите разделение проблемы решения системы уравнений равновесия двух фаз на две задачи по описанию параметров стабильности и параметров взаимодействия.

8. Изложите различные подходы к описанию термодинамических свойств различных фаз чистых компонентов: а) феноменологический (параметры стабильности); б) физико-эмпирический; в) квантово-механический.

9. Дайте аналитическое описание и геометрическое представление термодинамической теории фазовых переходов первого рода чистых компонентов, включая согласованность между разностью энтальпий при 0 К и двойным интегралом для разности теплоемкости двух фаз в зависимости от температуры.

10. Дайте вывод для температурной зависимости разностей энергий Гиббса между двумя фазами в рамках феноменологической теории фазовых переходов первого рода чистых компонентов в окрестности температуры фазового перехода с использованием малого параметра.

11. Виртуальные фазовые переходы. Приведите примеры фазовых диаграмм бинарных систем, где необходимо знание термодинамических свойств для виртуальных фазовых переходов чистых компонентов. Изложите метод расчета термодинамических характеристик для виртуальных фазовых переходов, на примере Fe, Pu, Th, U, Zr.

12. Расскажите об использовании  $T$ - $p$  фазовых диаграмм чистых компонентов для расчетов параметров стабильности для виртуальных фазовых переходах чистых компонентов. Рассмотрите пример для  $\omega$ -фазы Zr.

13. Каким образом можно использовать расчеты  $T$ - $x$  фазовых диаграмм для определения параметров стабильности виртуальных фазовых переходов чистых компонентов.

14. В чем состоит необходимость расчета бездиффузионных фазовых диаграмм (с точки зрения моделирования и с практической точки зрения)? Как определить состав сплава для получения наиболее легким способом (наименьшая скорость охлаждения) металлического стекла на примере диаграммы эвтектического типа в бинарной системе, содержащей твердый раствор на базе одного из компонентов и химического соединения, обладающего областью гомогенности?

15. Расскажите о методе расчета бездиффузионных диаграмм состояния бинарных систем (на примерах систем U-Zr, Fe-Ni, Fe-Cr, Ti-Zr, Zr-Nb, U-Nb, U-Pu).

16. Докажите инвариантность системы уравнений равновесия фаз относительно преобразования Лежандра для энергий Гиббса обеих фаз.

17. Докажите обобщение правила “равенства площадей Максвелла” для диаграмм в координатах разность химических потенциалов компонентов – состав для бинарных систем:

- на примерах расслоения ОЦК растворов в системах Zr-Nb, U-Zr, U-Nb;

- на примере равновесия двух неизоморфных фаз в системах Fe-Ni (L/FCC), Fe-Cr(L/BCC), Ni-Cr (L/FCC, L/BCC, FCC/BCC), U-Pu (L/BCC).

18. Докажите инвариантность термодинамических функций смешения. Запишите термодинамические функции смешения расплавов относительно различных фаз чистых компонентов на примере системы Ni-Cr при температуре меньшей температур плавления обоих компонентов.

19. Изложите методы расчетов фазовых диаграмм бинарных систем. Метод минимизации энергии Гиббса двухфазной системы. Методы решения системы уравнений фазовых равновесий: метод Ньютона–Рафсона. Недостатки этих методов.

20. Изложите метод У-алгоритма, основанный на обобщении “правила площадей Максвелла”. Сравнение У-алгоритма и метода Ньютона–Рафсона. Об инвариантности У-алгоритма относительно используемых физических моделей фаз.

21. Докажите непрерывность энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, объема и химических потенциалов компонентов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T-x$  ДС; типы особых точек на фазовых границах  $T-x$  ДС. Матрица восприимчивости и детерминант устойчивости.

22. Доказать, что теплоемкость, коэффициент термического расширения (к.т.р.), сжимаемость, концентрационный наклон параметров кристаллических решеток, парциальные энтальпии и энтропии компонентов на  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границе  $T-x$  ДС имеют разрывы.

23. Установить взаимосвязь скачков теплоемкости, к.т.р., сжимаемости, концентрационных наклонов объемов (параметров кристаллических решеток сплавов), коэффициентов взаимной диффузии с наклонами  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовых границ  $T-p-x$  ДС.

24. Выведите обобщенные соотношения Эренфеста. Как их можно использовать для оценки скачка модуля объемной упругости в окрестности  $\alpha/\alpha+\beta$  фазовой границы  $T-x$  ДС используя результаты термодинамических расчетов для  $T-x$  ДС и экспериментальные данные по концентрационным зависимостям параметров решеток двух фаз?

25. Оценить изменение модулей упругости при изменении фазового состояния сплавов (пример пересечение границы ОЦК/ОЦК+ГПУ диаграммы состояния системы Zr-Nb).

26. Почему содержание примеси Al в кремнии в количестве  $10^{-4}$  ат.% приводит к изменению температуры плавления примерно в 2 раза (с 1685 до 850 K)?

27. Может ли сплав при нагревании от комнатной температуры до температуры ликвидуса претерпевать начало плавления два раза при различных температурах?



28. Вывести зависимость энтропии двухфазного сплава в зависимости от состава для бинарного сплава и от температуры.

29. Вывести зависимость объема двухфазного сплава в зависимости от состава сплава, температуры и давления.

30. Вывести зависимость энтальпии двухфазного сплава в зависимости от состава сплава, температуры и давления.

31. Вывести зависимость теплоемкости двухфазного сплава в зависимости от состава сплава, температуры и давления.

32. Вывести зависимость химических потенциалов компонентов для двухфазного сплава от состава сплава и температуры ( $T$ ).

33. Вывести зависимость к.т.р. для двухфазного сплава от состава сплава и  $T$ .

34. Описать метод расчета температурной зависимости химического потенциала железа в системе Fe-Ni для сплава фиксированного состава  $X_{Ni} = 10$  ат. % в интервале температур 1200–1800 К. Представить функциональный вид этой зависимости

35. Как будут изменяться сжимаемость и модули упругости сплава Zr-2,5% Nb в интервале температур от 300 до 1000 °С, если нагревание будет происходить очень медленно (квазистатически)? Представить графически функциональный вид этих зависимостей.

36. Где (в каком фазовом состоянии) лучше (более экономично) проводить механическую обработку (прокатку, волочение, экструзию) сплавов систем Fe-Cr, Fe-Ni, Ni-Cr, Zr-Nb, U-Mo, U-Nb и почему?

37. О поведении термодинамических свойств в окрестности особых точек  $T$ - $x$  ДС бинарных систем. Объяснить, почему фазовый переход 1-го рода чистых компонентов можно рассматривать, как предел двух фазовых переходов 2-го рода двухкомпонентных сплавов (в смысле Эренфеста).

38. Расскажите о ретроградном солидусе; поведении температурных зависимостей теплоемкости сплавов, плавящихся по ретроградному солидусу.

39. Равновесие трех фаз. Дайте вывод термодинамического метода расчета энтальпии невариантных реакций для  $T$ - $x$  и  $p$ - $x$  ДС. Докажите правомочность треугольника Таммана.

40. Выведите обобщение уравнений Клаузиуса–Клайперона на  $T$ - $p$ - $x$  ДС.

41. Дайте анализ и обобщение классификации Эренфеста для фазовых переходов на  $T$ - $p$ - $x$  ДС бинарных систем.

42. Опишите метод оценки составов фаз при невариантных равновесиях на  $T$ - $x$  ДС, происходящих в окрестности точек фазовых переходов чистых компонентов.

43. Выведите критерий применимости модели регулярных растворов для систем, обладающих областями несмешиваемости (системы Zr-Nb, U-Zr, U-Nb).

44. Модели регулярных и субрегулярных растворов. Методы оценки параметров взаимодействия моделей регулярных и субрегулярных растворов из термодинамических опытных данных.

45. Выведите критерий применимости модели регулярных растворов для бинарных систем, обладающих точкой равных концентраций (азеотропа). Подчиняются ли твердые растворы систем Fe-Ni (FCC), Fe-Cr (BCC), U-Pu (BCC) модели регулярных растворов?

46. Связать параметры модели субрегулярных растворов с координатами критической точки расслоения твердых растворов и применить полученные результаты к ОЦК растворам систем Zr-Nb, Zr-U. Представить графически поведение энтальпии смешения этих растворов в зависимости от состава.

47. Почему диффузия двухфазных сплавов не подчиняется “законам Фика”? Какие составы сплавы рациональнее подвергать термообработке?

48. Опишите принципы построения банков данных по термодинамическим свойствам и фазовым диаграммам бинарных систем; взаимосвязь поведения фазовых границ  $T$ - $x$  ДС в окрестности чистого компонента с его термодинамическими свойствами фазового перехода. Расскажите о согласованном описании экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям. Приведите примеры использования баз данных по диаграммам состояния и термодинамическим свойствам чистых компонентов и сплавов бинарных систем.

49. Дайте понятие о прямых и обратных задачах, о неоднозначности решения обратных задач. Объясните согласование разнородных экспериментальных данных (данные по термическому анализу, ДТА, рентгеновские данные по определению пределов растворимости по концентрационным зависимостям параметров кристаллических решеток сплавов, данные по скорости звука, данные по МРСА, данные по методу ЭДС, упругости пара, калориметрии, дилатометрии, к.т.р.).

50. Дайте понятие оптимизации и согласования разнородных экспериментальных данных. Объясните построение функции цели; учет ошибок экспериментальных данных; учет зависимости ошибок измерений химического состава фаз методом МРСА в отоженных многофазных сплавах и ошибок (вариаций) температуры отжига; учет топологических особенностей фазовых границ ДС. CALPHAD-метод. Дайте определение оптимальных моделей для согласования и оптимизированного описания ДС и термодинамических свойств бинарных систем.

51. Объясните критерий  $\chi^2$ ; согласование разнородных экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сплавов. Дайте определение статистических весов. Объясните учет ошибок (погрешностей) экспериментальных данных; независимые и связанные ошибки экспериментальных данных; уравнения связи между параметрами моделей, описывающих термодинамические функции различных фаз системы; учет топологии фазовых границ диаграмм состояний; методы минимизации (методы прямого поиска, градиентные методы); функции штрафов.

52. Вычисление оптимальных значений параметров моделей. Определение наиболее оптимальных моделей для согласования и оптимизированного описания фазовых диаграмм и термодинамических свойств сплавов бинарных систем.

53. Объясните физико-химические принципы создания стабильных многослойных многофункциональных материалов. Тестирование и прогнозирование термодинамических, структурных и физических свойств сплавов в однофазном и двухфазном состоянии. Расчет концентрационных и температурных зависимостей химических потенциалов компонентов. Пример: сплавы системы Ni-Cr. Компьютерное проектирование стабильных и химически совместимых двухслойных материалов. Как рассчитать составы подложки и покрытия, чтобы они были химически совместимы между собой? Как определить температурный интервал, в пределах которого двухслойный материал будет стабильным?

54. Объясните применение методов компьютерного проектирования материалов в физическом материаловедении. Проблема физической совместимости (по параметрам кристаллических решеток, по коэффициентам термического расширения, по модулям упругости) различных слоев в многослойных материалах (между покрытием и подложкой).

55. Расскажите о применении компьютерного проектирования для создания естественных эвтектических композиционных материалов. Применение расчетов моновариантных кривых в трехкомпонентных системах для получения естественных эвтектических композиционных материалов в системе Ni-Al-Mo.

56. Расскажите о применении ДС многокомпонентных систем для оценки возникновения продуктов химического взаимодействия контактирующих материалов, работающих длительное время при повышенных и высоких температурах. Пример: о продуктах химического взаимодействия между циркониевой оболочкой и ядерных топливом из  $\text{UO}_2$  в атомных реакторах типа ВВЭР и их влияние на ядерную безопасность.

## Список использованной литературы

1. Гиббс Дж. В. О равновесии гетерогенных веществ. // В кн.: Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982.
2. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
3. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Metallurgia, 1989.
4. Кауфман Л., Бернштейн Н. Расчет диаграмм с помощью ЭВМ. – М.: Мир, 1972.
5. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. – М.: Мир, 1978.
6. Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. – М.: Наука, 1985.
7. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных систем. – М.: Мир, 1990.
8. Удовский А.Л., Иванов О.С. К вопросу о зависимостях модулей упругости и дебаевской температуры от температуры, давления и концентрации. // В кн. Физико-химический анализ сплавов урана, тория и циркония. – М.: Наука, 1974. С.54-68.
9. Удовский А.Л. К термодинамической теории фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов. // В кн. Сплавы для атомной энергетики. – М.: Наука, 1979. С. 56–71.
10. Удовский А.Л. Термодинамические расчеты диаграмм состояния металлических систем. // В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. – Киев: ИПМ АН УССР, 1979. С. 36–81.
11. Удовский А.Л. Современное состояние и перспективы термодинамического расчета диаграмм состояния трех- и более компонентных металлических систем. // В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1981. С. 17–34.
12. Удовский А.Л. Аналитическая термодинамика фазовых равновесий многокомпонентных систем и ее применение к анализу и расчету диаграмм состояний. // В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. – Киев: Наукова Думка, 1984. С. 112–147.
13. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. – Харьков: Изд. ХГУ, 1961.
14. Белянин В.А., Новиков И.И., Проскурин В.Б. Исследование диаграммы состояния сплавов титан–молибден акустическим методом. // Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1981. С. 226.
15. Удовский А.Л. Физические основы компьютерного проектирования материалов. Учебное пособие. – Великий Новгород, 2005.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

**А**втомодельное решение 491  
Алгоритм Верле 509  
Алгоритм Метрополиса 537  
Амплитуда рассеяния 196, 201, 206, 218  
Аналитическая термодинамика фазовых равновесий 568  
Атомный фактор 206  
Аттрактор 556

**Б**азис кристаллической решетки 144  
Броуновское движение 552  
Брутто-состав сплава 570

**В**акансионные:  
кластеры 278, 331  
поры 278, 329, 331  
Вейвлет 558, 560  
Вектор:  
обратной решетки 208  
рассеяния 198, 206, 211  
четырёхмерный импульса-энергии 188

Взаимодействие:  
неупругое 145, 155  
упругое 145, 146, 152  
Виртуальная фаза 588  
Виртуальный фазовый переход 588, 589–591, 594

Внешний:  
параметр 572, 574, 627, 631  
цикл 618, 625

Возврат релаксации 422  
Волновая функция 196, 199, 204, 206  
Волновое число 196

Волновой вектор волны:  
падающей 196  
рассеянной 205

Выносливость 124  
предел (см. предел выносливости)  
Вычислительная термодинамика 658

Вычислительный (компьютерный, имитационный) эксперимент 474, 477

**Г**идродинамическая скорость звука 273

Глубина локализации 494

Граничные условия 508

**Д**войникование 67, 71  
направление 68

плоскости 68

Двухкомпонентная система 568, 569–575, 599, 602, 635, 637, 650

Двухмерная диаграмма 575

Двухфазная:

конода 574, 619, 627

система 569, 574, 631, 636

Двухфазный сплав фиксированного состава 572

Деформация:

горячая 87

пластическая 16

сдвиговая 20, 53

теплая 87

упругая 16

Диаграмма:

распада 156, 157

рассеяния 162, 163

состояния (ДС)

Динамический краудин 235, 238, 307

Дислокационный преференс 331, 412

Диссипация энергии 238

Дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса 628

Длина:

рассеяния 257

свободного пробега 146, 150, 487

Долговечность 102, 125

**Ж**аропрочность 88

**З**адача Стефана 496

Закон:

Гаука 29

косинуса 433

критических сдвиговых

напряжений 44

парности касательных

напряжений 18

сохранения массы 266

Фурье 487

Шмида (см. закон критических  
сдвиговых напряжений)

Закритический переход 276

Закрытая система 637, 640, 660

**И**деальная составляющая потенциала  
Гиббса 579

Избыточная часть мольного  
термодинамического потенциала  
Гиббса 580

Избыточная энергия Гиббса  
смешения 580

Изобарический разрез  $T$ – $p$ – $x$   
фазовой диаграммы 575

Импульсное приближение 185

Инвариантность системы уравнений  
равновесия фаз 598–600

Интеграл столкновений 259

Интегральные законы сохранения 408

Интенсивная переменная 603

Интерференционное уравнение 212

Итерационные методы 484

**К**аналирование:

аксиальное 224

плоскостное 224

Каскад столкновений:

высокоплотный 274, 275

низкоплотный 274, 275

плотный 258, 263, 274, 275

разреженный 258, 274, 275

Каскадная область повреждения 232,  
360

Каскадная функция 247, 253

Квазигармоническое приближение  
589

Кинетическое уравнение 260

Компьютерное материаловедение  
568

Компьютерное проектирование  
материалов 568

Конечно-разностные методы 485

Континуальный подход 263

Конфигуративная точка 571

Концентрация сплава 570

Корректно поставленная задача  
4853

Коэффициент:

интенсивности напряжений 111

Пуассона 32

радиационного роста 299, 300,  
302, 303

распыления 427

термического расширения

– объемный 650–654, 657

упругости 34

электронной теплоемкости 589

эрозии 427

эффективности передачи  
энергии 164, 193

эффективности смещения  
атомов 251

Критическая доза 445, 446

Критическая точка

1-го порядка 630

2-го порядка 630

Критический угол:

блокировки 230

каналирования 226, 227, 229

**М**аксимальная передаваемая  
энергия 165, 193

Малый параметр

Массовый коэффициент ослабления  
151

Математическое (компьютерное)  
моделирование 474

Матрица Гессе (гессияна) 637

Мгновенный источник тепла 489

Метод:

CALPHAD

вариационный 480

дихотомии 612, 618, 624

- молекулярной динамики 243, 480, 503
- Монте–Карло 480
- наименьших квадратов 671
- Ньютона
- Ньютона–Рафсона
- оптимизированного описания парциальных волн 198
- первопринципный согласованного описания 585
- феноменологический 585
- физико-эмпирический 585, 589
- функционала электронной плотности Эйлера 506
- Методы аппроксимации 484
- Минимальное расстояние сближения 154, 168, 169
- Минимальный выход 230
- Многослойный материал 676
- Модель:
  - Дебая 589
  - деформации поликристалла – Закса 80
  - Кохендорфера 80
  - Тейлора 80
- Изинга 543
- Кинчина–Пиза 248, 249
- Ломера 365
- Набарро–Херринга 98
- радиационного блистеринга – газового давления 450
- межпузырькового разрушения 454
- Модуль:
  - объемный изотермический 648
  - релаксированный 91
  - упругости 29, 34, 37
  - анизотропного тела 34
- Юнга (см. модуль упругости)
- Мольная доля компонента 603, 663
- Мольные доли фаз 570
- Мольный термодинамический потенциал Гиббса 572, 579
- двухфазной двухкомпонентной закрытой системы
- двухфазной системы 573
- фазы 578
- Момент импульса 166, 168
- Монокристалл 27, 62
- Напряжение:**
  - истинное 17
  - касательное 17
  - нормальное 17
  - разрушающее 108
  - отрывом 104
  - срезом 104
  - условное 18
  - циклические 123
- Независимая внутренняя переменная
- Независимая переменная 578
- Нейтроны деления 291
- Некорректно поставленная задача 486
- Нелинейной теплопроводности 490
- Непрерывность гессияна на одно/двухфазной границе ДС 656
- Непрерывность детерминанта алгебраических дополнений матрицы Гессе 656
- Нормирующее соотношение для закрытой бинарной системы
- Облучение:**
  - внешнее 149, 224
  - внутреннее 149, 229
- Обобщенное правило площадей Максвелла
- Обобщенные:
  - диаграммы
  - соотношения Эренфеста
- Обратная решетка 207
- Обратный эффект Киркендалла 355, 356
- Обусловленность вычислительной задачи 483, 484
- Одно/двухфазные фазовые границы диаграмм состояний
- Ориентация устойчивая 64
- Ориентированный пучок 227
- Осколки деления 291, 292
- Относительная кинетическая энергия 154, 168

Пара Френкеля 231, 232, 245  
 Параметр:  
   газовости 257  
   жеванности 301  
   распухания 319  
   фокусировки 236  
 Параметры:  
   виртуальных фазовых переходов  
   стабильности  
 Парциальная амплитуда рассеяния 201  
 Парциальный:  
   коэффициент диффузии 356, 358  
   мольный потенциал Гиббса  
   компонента  
   объем продуктов деления 326  
 Первично-выбитый атом 231  
 Пик смещения 263, 296  
 Плавающий потенциал 469  
 Плотность потока частиц 142, 143, 147, 197  
 Плохо обусловленная задача 484  
 Ползучесть 17, 88  
   высокотемпературная 92, 94  
   диффузионная 97  
   Кобла 100  
   кривая 92  
   неупругая обратимая 89  
   низкотемпературная  
   (логарифмическая) 92  
   предел (см. предел ползучести)  
   радиационная 103, 403, 404, 408  
   скорость 94, 100, 102  
   установившаяся стадия 94  
 Полная производная  
 Порог:  
   порообразования 336, 337  
   распухания 336  
 Пороговая функция 245  
 Пороговая энергия:  
   дефектообразования 244  
   смещения 246  
 Пороговый флюенс 398  
 Последствие упругое 90  
 Постоянная Кулона 180  
 Потенциал:  
   Бора 179, 297  
   Борна-Майера 179, 180  
   взаимодействия 160, 165, 176  
   жесткой сердцевины 169, 172  
   Кулона 178–180  
   Мольера 179  
   обрезанный 182  
   приближенный 181–183  
   степенной 173, 175, 180  
   Томаса–Ферми 178, 179  
 Поток тепла 487  
 Правило:  
   Коттрела-Стокса 86  
   площадей Максвелла  
   рычага  
   Холла–Петча (см. уравнение Холла–Петча)  
 Предел:  
   выносливости 125, 133  
   – огражденный 126  
   длительной прочности 102  
   ползучести 102  
   пропорциональности 22, 46  
   прочности 24  
   – условный 25  
   текучести 23, 47, 119  
   – верхний 81, 85  
   – нижний 77, 81  
   – условный 23  
   – физический 24  
   упругости 23, 47  
   усталости 126  
 Преобразования Лоренца 188  
 Приведенная (фиктивная) масса 145  
 Принцип Мизеса 75  
 Прицельный параметр (расстояние) 146, 147  
 Пробег:  
   векторный 146, 150  
   полный линейный 146, 150, 151  
   поперечный 150  
   проективный (проецированный) 146, 150, 152  
 Прогноз термодинамических свойств сплавов  
 Простая фокусировка 236



- Работа разрушения 379
- Радиационная:
  - гомогенизация 341, 344
  - ползучесть 289
  - эрозия 289, 427
- Радиационное:
  - охрупчивание 289, 372
  - высокотемпературное 387, 395
  - низкотемпературное 377
  - распухание 289, 298, 318
  - вакансионное 329
  - газовое 319
  - твердое 319, 326
  - упрочнение 371, 372
- Радиационно-индуцированная:
  - сегрегация 354
  - сепарация 359, 360
- Радиационно-стимулированные процессы 289, 362
- Радиационно-ускоренные:
  - диффузия 357, 365
  - разупорядочение 363, 364
  - упорядочение 363
- Радиационные дефекты 230, 289, 293
- Радиационный:
  - блистеринг 427, 443, 451
  - нагрев 256
  - рост 289, 298, 311
- Радиус:
  - жесткой сердцевины 169, 170
  - обрезания 182
  - экранирования 178
- Различные типы диаграмм состояний
- Разнородные экспериментальные данные
- Разрушающий свеллинг 321
- Разрушение:
  - вязкое (пластичное) 105, 107, 112
  - вязкость 112
    - интеркристаллитное (межзеренное)
  - критерий 110
  - отрывом 104
  - срезом 104
  - транскристаллитное (внутризеренное) 112
  - хрупкое 105, 107
- Распыление:
  - самораспыление 428
  - селективное 437
  - физическое 223, 428, 429
  - химическое 428, 439
- Рассеяние:
  - квантовое 153, 195
  - классическое 152
  - кулоновское 173
  - релятивистское 152, 187
  - S-рассеяние 203
- Режим с обострением 493
- Рекомбинационный объем 243
- Релаксация упругих напряжений 417
- Решение системы уравнений равновесия фаз
- Ряд Тейлора
- С**амопроизвольный распад 155, 157
- Сдвиг:
  - простой 20
  - чистый 21
- Сегрегация дефектов 278, 310
- Сечение рассеяния:
  - дифференциальное 146, 148, 171, 172
  - парциальное 149, 202
  - полное 146, 147, 171
  - частичное 149
- Симметричные переменные
- Система линейных уравнений:
  - равенств химических потенциалов
  - равновесия двух фаз (СУРФ)
  - компонентов
- Скачки свойств:
  - коэффициента термического расширения парциальной энтропии компонента
  - парциальной энтальпии компонента
  - сжимаемости
  - теплоемкости
  - энтальпии на трехфазной коноде
  - энтропии на трехфазной коноде
- Скольжение:
  - кристаллографическое 39

- направление 40
- пирамидальное 43
- плоскость 39
- призматическое 43
- система 41
- Скользющие соударения 181, 184
- Соотношение:
  - Эйлера 212, 214
  - Эренфеста
- Соппротивление:
  - временное 25
  - разрыву 25
- Сопряженные концы двухфазной коноды
- Состав фазы
- Состояние плосконапряженное
- Спектральная плотность потока частиц 143
- Спонтанная рекомбинация 233
- Структурный множитель интенсивности 212
- Структурный фактор 206, 207
- Сфера распространения 210
- Сходимость (вычислительного процесса)
  
- Т**екстура кристаллографическая 61, 71, 73, 122, 298
- Текучести:
  - зуб 22
  - площадка 22
  - предел (см. предел текучести)
- Телесный угол
- Температура:
  - Дебая
  - хрупко-вязкого перехода 114, 119, 379
- Температурный множитель интенсивности 220
- Тензор:
  - деформаций 21, 33
  - напряжений 18, 33
- Теория:
  - Бакли 310
  - Гонзера 307
  - Зигмунда 431
  
- Коттрелла 308
- неупругости 89
- Пью 305
- Сигля и Опинского 306
- Термический (тепловой) пик 263, 271, 293, 305
- Термодинамический потенциал Гиббса
- Термостойкость 135
- Топологическая размерность 549
- Тормозная способность вещества 151
- Точка азеотропа
- Точка перегиба
- Точка равных концентраций
- Трехмерная диаграмма
  
- У** – алгоритм расчета
- Углы рассеяния 146, 163, 165
- Ударная волна 272
- Униполярная дуга 469
- Упрочнение:
  - деформационное 54, 66, 86, 129
  - дислокационное 56
  - коэффициент 59, 85
  - радиационное 371, 372
  - текстурное 61, 65
- Уравнение:
  - Вейбулла 126
  - движения частицы 165, 167, 168
  - кинетическое 260
  - непрерывности 266
  - состояния 268, 269
  - Холла–Петча 77
  - Шредингера 196, 198
  - Эйлера 267
- Условный порог распухания 336
- Усталость 123
  - коррозионная 136
  - кривая 125
  - малоцикловая 126
  - многоцикловая 126
  - предел (см. предел усталости)
    - сопротивление в условиях ползучести 136
    - термическая 135
- Устойчивость решения 483

**Фазовая диаграмма** 275

Фазовый переход

1-го рода

Фактор Шмида

Фигуративная точка

Флакс 142

Флекинг 443, 445

Флюенс облучения 143

Фокусон 238, 307

Формула:

Вульфа–Брэгга 209

Резерфорда 174

Фрактальная размерность 547, 548

Фрактальные агрегаты 546, 557

Функция:

волновая 196

Лагранжа 167

Распределения 259

цели

экранирования 178–180

**Хаос** 557

Хаотический пучок 227

Характеристики излучения 142

Химическая:

сила

совместимость слоев материала

Химический потенциал

Химическое:

перемещение

соединение стехиометрического

состава

Хладноломкость 116

Хорошо обусловленная задача 484

**Центр инерции (масс)** 144, 145, 158

Центральные (лобовые) соударения

181, 185

**Частицы излучения** 141, 142, 146

Частная производная

Четырехмерный вектор 188

Число молей фазы

Число обусловленности 484

**Экстенсивная переменная**

Экстинкционная длина 220, 221

Электрическая постоянная 180

Элементарная ячейка решетки 143

Эмиссия чанков 438

Энергия:

возбуждения 253

дефекта упаковки 61

дополнительной фокусировки 242

передаваемая в столкновениях 146,

151, 163, 192

пороговая 428

распада 156

релятивистская 153

фокусировки 237

Энтальпия

Энтропия

Эрозия поверхности

Эффект:

Баушингера 128

блокировки 204, 230

жеванности 301

каналирования 204, 224, 229

Киркендалла 355

Портевена–Ле-Шателье 84

**Ячейка** 506

# ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

*Учебник для вузов в 6 томах*

Под общей ред. Б.А. Калина

## Том 4. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЧНОСТИ. РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев,  
А.Л. Удовский, В.Л. Якушин

Редактор *Е.Н. Кочубей*

---

Подписано в печать 17.11.2008.

Формат 60×84 1/16

Объем 43,5 п.л.      Уч. изд. л. 43,5.

Тираж 150 экз.

Изд. № 1/45.

Заказ

Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.  
Типография издательства «Тровант», г. Троицк Московской обл.