

01;05

## Физическая модель влияния надразмерных примесей на радиационное упрочнение $\alpha$ -сплавов железа

© В.В. Рыбин, Ю.В. Трушин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 5 февраля 1997 г.

В статье сформулирована физическая модель влияния надразмерных примесей на особенности образования радиационных дефектов в облученных нейтронами сплавах железа для низких и высоких температур облучения. Проведено сравнение полученных теоретических выражений для радиационного упрочнения при разных температурах с имеющимися экспериментальными данными. Для низких температур получено удовлетворительное согласие, что позволило оценить один из микроскопических параметров примесных атомов — относительную величину размера области влияния примесных атомов. Для высоких температур облучения предсказан характер поведения радиационного упрочнения сплава с надразмерными примесями в зависимости от размера последних.

Экспериментальные исследования влияния надразмерных примесей W, Ti, Ta, Nb и др. на радиационное упрочнение ( $\Delta\sigma$ )  $\alpha$ -сплавов железа показали [1–2], что при высоких температурах облучения ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) величина  $\Delta\sigma$  ниже, нежели при низких температурах ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ). В настоящей работе предлагается физическая модель такого снижения, основанная на кинетике радиационных точечных дефектов при различных температурах в присутствии примесей большого радиуса.

Взаимная рекомбинация вакансий и межузельных атомов снижает суммарное количество радиационных дефектов, а значит и величину радиационного упрочнения  $\Delta\sigma$ , которое зависит от концентрации оставшихся радиационных дефектов, тормозящих дислокации [3–5]. Надразмерные примеси, создавая вокруг себя поля сжимающих напряжений, способствуют при облучении, аналогично когерентным предвыделениям [6–9], дополнительному выходу межузельных атомов из областей их влияния (А) в области I между примесями. Тем самым создаются условия для усиления рекомбинации вакансий и межузельных атомов в области I. Кроме того, надразмерные примеси ( $j$ ) могут захватывать

вакансии ( $v$ ) и образовывать с ними комплексы вакансия–примесь ( $vj$ ). Таким образом, часть вакансий может быть связана в неподвижные комплексы, являющиеся стопорами для движения дислокаций. Однако при повышенных температурах такие комплексы могут диссоциировать, высвобождая вакансии. При этом рекомбинация в областях I должна еще более усилиться, а примеси (в среднем) остаются свободными от вакансий и будут вносить в торможение дислокаций вклад, характерный для исходного необлученного материала.

Рассмотрим случай нейтронного облучения сплава при низких температурах ( $T_1 = 323$  К). При этом полагаем, что: 1) вакансии ( $v$ ) неподвижны и захватываются примесями, образуются комплексы вакансия–примесь ( $vj$ ); 2) подвижные межузельные атомы ( $i$ ) рекомбинируют с вакансиями; 3) из сжатых областей A около примесей межузельные атомы выходят в область I; 4) комплексы  $vj$  являются стоками для межузельных атомов.

Для скоростей генерации  $g_k^I$  (в области I) межузельных атомов ( $k = i$ ) и вакансий ( $k = v$ ) запишем (см. [9–11]) в силу предположения 3)

$$g_i^I = g + \delta_i, \quad g_v^I = g, \quad (1)$$

где  $g$  — скорость генерации пар Френкеля в недеформированном материале,  $\delta_i$  описывает дополнительный выход межузельных атомов из областей A в область I:

$$\delta_i = \vartheta_j \delta_{vj}^A; \quad \delta_{vj}^A = g \cdot (r_{Fe}/R_{vj})^\beta;$$

$$\vartheta_{vj} = \int V(R'_A) f(R'_A) dR'_A = V(R_A) \rho_n C_j = (4\pi/3)(R_{vj}^3 - r_{Fe}^3) \rho_n C_j \quad (2)$$

— объемная доля областей A,  $V(R_A)$  — объем и  $f(R_A)$  — функция распределения по размерам областей A радиусом

$$R_{vj} = r_{Fe} + \Delta r_j + r_{vj}^c = r_{Fe} [1 + (\Delta r_j + r_{vj}^c)/r_{Fe}] \quad (3)$$

для комплексов вакансия–примесь,  $r_{Fe}$  — радиус атома железа,  $\Delta r_j = r_j - r_{Fe}$ ,  $r_j$  — радиус примеси сорта  $j$ ,  $r_{vj}^c$  — размер области влияния комплекса вакансия–примесь сорта  $j$ ,  $C_j$  — относительная концентрация примесей сорта  $j$ ,  $\rho_n$  — ядерная плотность матрицы,  $\beta$  — показатель степени. Величину  $\delta_i$  можно представить как

$$\delta_i = g \varphi_{vj}, \quad \varphi_{vj} = (\pi/2) C_j \frac{\Delta r_j + r_{vj}^c}{r_{Fe}} [1 + (\Delta r_j + r_{vj}^c)/r_{Fe}]^{1-\beta}. \quad (4)$$

Поскольку при дозах облучения порядка  $\Phi \approx 10^{21} \text{ н см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  (т. е. для времен облучения  $\approx 10^8 \text{ с}$ ) радиационное упрочнение  $\Delta\sigma(\Phi)$  выходит на стационарные значения, то можно полагать, что концентрации дефектов  $C_k$  также стационарны.

Решая систему стационарных балансных уравнений (см., например, [9–11]) для концентраций вакансий ( $C_v^I$ ), межузельных атомов ( $C_i^I$ ), примесей ( $C_j^I$ ) и комплексов вакансия–примесь ( $C_{vj}^I$ ), можно показать, что почти все надразмерные примеси связаны в комплексы с вакансиями, т. е.

$$C_{vj}^I \approx \rho_n C_j. \quad (5)$$

Таким образом, при температуре  $T_1$  в качестве дефектов, образовавшихся при облучении и на которых дислокации будут дополнительно тормозиться, следует рассматривать следующие: комплексы вакансия–примесь ( $k = vj$ ), вакансии ( $k = v$ ) и межузельные атомы ( $k = i$ ). Следовательно, суммарная концентрация радиационных дефектов будет

$$\sum_k C_k^I = C_{vj}^I + C_v^I + C_i^I. \quad (6)$$

В случае высоких температур  $T_2 = 573 \text{ К}$  будем полагать, что: 1) вакансии неподвижны; 2) вакансии не образуют устойчивых комплексов с надразмерными примесями из-за диссоциации при высокой температуре;<sup>1</sup> 3) вакансии и межузельные атомы рекомбинируют при встрече; 4) из сжатых областей А (как и при  $T_1$ ) межузельные атомы выходят в область I.

С учетом стационарности, как и в случае низких температур, получим следующие соотношения для концентраций

$$C_i(T_2) = \frac{D_v(T_2)k_v^2}{D_i(T_2)k_i^2} C_v(T_2) + \frac{g\varphi_j}{D_i(T_2)k_i^2}, \quad (7)$$

$$C_v(T_2) = \frac{k_i^2}{2\mu} (1 - \varphi_j \alpha_2) \left[ \sqrt{1 + \frac{4\alpha_2(1 + \varphi_j)}{(1 - \varphi_j \alpha_2)^2}} - 1 \right] - \frac{g\varphi_j}{D_v(T_2)k_v^2}, \quad (8)$$

где  $D_k$  — коэффициент диффузии дефектов сорта  $k$  ( $k = i, v$ ),  $k_k^2$  — сумма сил стоков для дефектов типа  $k$ ,  $\mu = 4\pi r_R$ ,  $r_R$  — радиус спонтанной

<sup>1</sup> Тогда радиус области А будет  $R_j = r_{\text{Fe}} + \Delta r_j + r_j^c$ , где  $r_j^c$  — размер области влияния примесного атома сорта  $j$ .

рекомбинации вакансий и межузельных атомов,

$$\alpha_2 = \mu g / D_v(T_2) k_v^2 k_i^2,$$

$$\varphi_j = (\pi/2) C_j \frac{\Delta r_j + r_j^c}{r_{Fe}} [1 + (\Delta r_j + r_j^c) / r_{Fe}]^{1-\beta} \text{ (ср. (4)).} \quad (9)$$

Следовательно, суммарная максимальная концентрация радиационных дефектов при высоких температурах  $T_2$  составляет

$$\sum_k C_k = C_v + C_i. \quad (10)$$

В сравнении со случаем низких температур (см. (6)) суммарная концентрация (10) значительно меньше из-за усиления рекомбинации "освободившихся" от примесей вакансий с межузельными атомами, дополнительно выходящими из областей А влияния надразмерных примесей.

Для величины радиационного упрочнения  $\Delta\sigma$  как функции абсолютной концентрации  $C_k$  стопоров типа  $k$  были получены аналитические зависимости  $\Delta\sigma \sim (C_k)^n$ , где величина показателя  $n < 1$ . В ряде работ [12–15]  $n = 1/2$ , в некоторых (например, [16–20])  $n = 1/3$ .

Воспользуемся следующим выражением для величины суммарного напряжения, которое необходимо преодолеть дислокациям при движении через поле стопоров различных типов  $k$

$$\sigma = Gb \sum_k \alpha_k (C_k R_k)^n, \quad (11)$$

где  $\alpha_k$  — коэффициент, учитывающий мощность стопоров типа  $k$ ,  $R_k$  — размер (или радиус) области, занимаемой стопором типа  $k$ ,  $G$  — модуль сдвига материала,  $b$  — вектор Бюргерса.

Для сплава с надразмерными примесями  $j$  при температуре  $T_1$  с учетом (6) имеем

$$\Delta\sigma_j(T_1) = \sigma_j(T_1) - \sigma_j^0(T_1), \quad (12)$$

где

$$\sigma_j^0(T_1) = \sigma_{Fe}^0(T_1) + \alpha_j Gb (\rho_n C_j R_j)^n,$$

$$\sigma_j(T_1) = \sigma_{Fe}^0(T_1) + \alpha_{vj} Gb (C_{vj}^I R_{vj})^n + Gb \sum \alpha_k (C_k^I R_k)^n, \quad k = v, i. \quad (13)$$

Тогда из (11) с учетом (5) и (6) запишем

$$\Delta\sigma_j(T_1) = \alpha_{vj}GbB_1C_j^n \left[1 + (\Delta r_j + r_j^c)/r_{Fe}\right]^n + Gb \sum_k \alpha_k (C_k^1 R_k)^n (C_k^1/C_k^c)^n, \quad (14)$$

где

$$B_1 = (r_{Fe}\rho_n) \left[ (1 + \Delta r_{vj}^c/R_j)^n - \alpha_j/\alpha_{vj} \right]. \quad (15)$$

Выделяя из (14) выражение для радиационного упрочнения  $\Delta\sigma_{Fe}(T_1)$  железа при температуре  $T_1$  и тех же предположениях, что и для сплава, запишем

$$\Delta\sigma_j(T_1) \approx \Delta\sigma_{Fe}(T_1) + \alpha_{vj}GbB_1C_j^n \left[1 + (\Delta r_j + r_j^c)/r_{Fe}\right]^n. \quad (16)$$

Проведя аналогичные преобразования для случая высокой температуры, имеем

$$\Delta\sigma_j(T_2) \approx \Delta\sigma_{Fe}(T_2) - \alpha_v GbB_2 C_v'^n \frac{\Delta r_j + r_j^c}{r_{Fe}} \left[1 + (\Delta r_j + r_j^c)/r_{Fe}\right]^{1-\beta}, \quad (17)$$

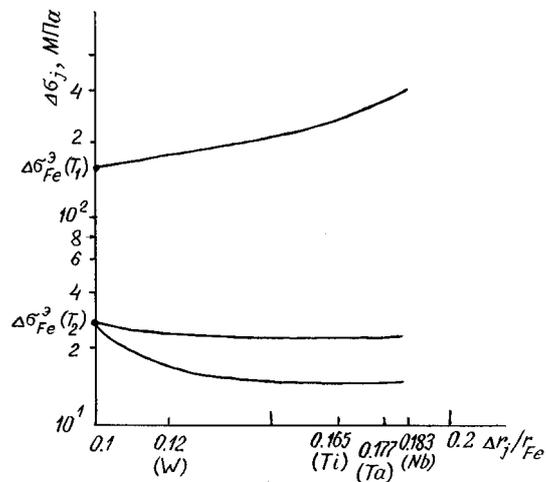
где  $C_v'$  — концентрация вакансий в чистом железе при высокотемпературном облучении,

$$B_2 = (\pi/2)n\sqrt{\alpha_2 r_{Fe}^n C_j}.$$

Сравнение численных значений радиационного упрочнения сплава при низких температурах по (16) (при  $n = 1/2$ ) с экспериментальными данными [1,2] дает возможность оценить величины  $r_{vj}^c$  (см. (3)), усредняя по концентрациям  $C_j$ . Значения  $r_{vj}^c/a$  приведены в таблице ( $a = 2r_{Fe}$  — диаметр атома Fe).

Относительные величины изменений размеров областей влияния  $r_{vj}^c/a$  комплексов вакансия-примесь

$j$	W	Ti	Ta	Nb
$\Delta r_j/a$	0.423	0.426	0.436	0.440



Зависимость радиационного упрочнения  $\Delta\sigma_j$  сплава от величины  $\Delta r_j/r_{Fe}$  (относительной разности радиусов атомов примеси и железа) для низких ( $T_1 = 323$  К) и высоких ( $T_2 = 573$  К) температур для сплавов с надразмерными примесями  $j = W, Ti, Ta, Nb$  ( $\Delta\sigma_{Fe}^3(T_1)$  и  $\Delta\sigma_{Fe}^3(T_2)$  — экспериментальные значения радиационного упрочнения чистого железа для температур  $T_1$  и  $T_2$ ).

Пример зависимости  $\Delta\sigma_j$  от  $\Delta r_j = r_j - r_{Fe}$  (см. (3)) приведен на рисунке для  $T_1$  по (16) и для  $T_2$  по (17) при  $C_j = 0.6 \cdot 10^{-2}$ .

Из рисунка и формул (16) и (17) видно, что при низких температурах радиационное упрочнение сплава  $\Delta\sigma_j(T_1)$  растет с повышением размера примесных атомов, поскольку с увеличением размера последние все более интенсивно захватывают вакансии в области сжатия. Это приводит, как следует из нашей модели, к образованию стопоров для дислокаций в виде комплексов вакансия–примесь.

При повышенных температурах такие комплексы не образуются из-за высокой степени их диссоциации. Однако, чем примесь больше по размеру, тем более сильное сжимающее упругое поле она создает вокруг себя (области А). А значит примесь сильнее ”выталкивает” из своего окружения межузельные атомы, которые при этом дополнительно поступают в область I между атомами примесей. Тем самым происходит усиление рекомбинации межузельных атомов со свободными вакансиями, которые при высоких температурах не связаны в комплексы

с примесями. В силу такой аномальной рекомбинации концентрации радиационных дефектов снижаются, а радиационное упрочнение падает, причем тем больше, чем больше размер примесных атомов. На рисунке продемонстрированы зависимости радиационного упрочнения  $\Delta\sigma_j(T_2)$  для двух значений показателя степени  $\beta$  (см. (9)):  $\beta = 1$  и  $\beta = 2$ . Показатель степени  $\beta$  отвечает за характер спада зависимости упругого поля надразмерной примеси с расстоянием. Видно, что чем медленнее спадает сжимающее поле примеси, тем сильнее снижается радиационное упрочнение сплава.

Таким образом, в работе сформулирована физическая модель влияния надразмерных примесей на особенности образования радиационных дефектов в облученных нейтронами сплавах железа для низких ( $T_1$ ) и высоких ( $T_2$ ) температур облучения. Проведено сравнение полученных теоретических выражений для радиационного упрочнения при разных температурах с имеющимися экспериментальными данными. Для низких температур получено удовлетворительное согласие, что позволило оценить один из микроскопических параметров примесных атомов — относительную величину  $r_{vj}^c/a$  размеров области влияния примесных атомов. Для высоких температур облучения предсказан характер поведения радиационного упрочнения сплава с надразмерными примесями в зависимости от размера последних.

## Список литературы

- [1] Николаев В.А., Рыбин В.В. Вопросы материаловедения, 1995. В. 1. С. 40.
- [2] Nikolaev V.A., Rybin V.V. In: Effects of Radiation on Materials, 1st Int. Symposium, Eds. D.S. Gelles, P.K. Nanstad, A.S. Kumar, E.A. Little, ASTM, USA. 1996. P. 3–24.
- [3] Seeger A. In: Radiation Damage in Solids, Vienna, IAEA. 1962. P. 531.
- [4] Fleischer R.L. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 3504.
- [5] Koppelaar T.J., Arsenault R.I. // Metal. Rev. 1971. V. 16. N 157. P. 175.
- [6] Паршин А.М., Трушин Ю.В. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 9. С. 561.
- [7] Орлов А.Н., Паршин А.М., Трушин Ю.В. // ЖТФ. 1983. Т. 53. В. 12. С. 2367.
- [8] Орлов А.Н., Самсонидзе Г.Г., Трушин Ю.В. // ЖТФ. 1986. Т. 56. В. 7. С. 1311.
- [9] Трушин Ю.В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 2. С. 226.
- [10] Трушин Ю.В. // ЖТФ. 1992. Т. 62. В. 4. С. 1.
- [11] Trushin Yu.V. Theory of Radiation Processes in Metal Solid Solutions, Nova Science Publishers Inc., New York. 1996. 405 p.

- [12] *Wilson J.C.* In: Proc. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, v. 5, New York. 1958. P. 43.
- [13] *Diehl J.* In: Radiation Damage in Solids, v. 1, Vienna (IAEA). 1963. P. 129.
- [14] *Blewitt T.H., Arenberg C.A., Klank A.C., Scott T.* In: Proc. Int. Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals, 1968, Julich. V. 2. P. 547.
- [15] *Little E.A.* // Ind. Metal. Rev. 1976. V. 21(3). P. 25.
- [16] *Blewitt T.H., Coltman R.R., Jamison R.E., Redman J.K.* // J. Nucl. Materials. 1960. V. 2. P. 277.
- [17] *Holmes D.K.* In: The Interaction of Radiation with Solids, Amsterdam. 1964. P. 147.
- [18] *Young I.E.W., Sherrill F.A.* // Canad. J. Phys. 1967. V. 45. N 2. P. 757.
- [19] *Thompson D.O.* In: Proc. Sympos. "The Interaction between Dislocations and Point Defects", UKAEA, AERE-R-5944, Part IV, 1968. P. 152.
- [20] *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* // ФММ. 1976. Т. 41. С. 925.