

12,13,11

Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты

© П.Е. Львов¹, В.В. Светухин¹, А.В. Обухов²¹ Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия² ГНЦ „Научно-исследовательский институт атомных реакторов“,
Димитровград, Ульяновская обл., Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2010 г.
В окончательной редакции 10 июня 2010 г.)

Разработана модель фазового равновесия в бинарных сплавах с учетом образования фазовых выделений произвольного (в том числе нанометрового) размера. Показано, что фазовый состав сплавов существенно зависит от размера фазовых выделений, и в случае образования преципитатов нанометрового размера состав фаз может отличаться в несколько раз от состава макроскопических выделений.

Модель применена к расчету зависимости фазового состава некоторых бинарных сплавов (α -Fe–Cr при температуре $T = 773$ К и Zr–Nb при температуре $T = 853$ – 873 К) от размера выделений. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными других авторов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-02-92282-СИГ_а и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013.

1. Введение

Основной задачей материаловедения является создание сплавов с заданными эксплуатационными характеристиками [1–6]. Одним из факторов, влияющих на свойства многокомпонентных сплавов, является состав фаз и характер их распределения, обусловленный условиями термической (механической) обработки или эксплуатации [7–12]. В связи с этим разработка моделей, описывающих распределение фаз в многокомпонентных сплавах в условиях равновесия, является одной из основных задач термодинамики конденсированного состояния.

Особую роль в распределении фаз в многокомпонентных сплавах играет граница раздела фаз, что становится особенно заметным, если фазовые выделения характеризуются размером порядка нескольких нанометров, когда количества частиц, содержащихся на поверхности и в объеме выделения, сопоставимы между собой. Решение задачи построения модели границы раздела фаз для произвольного числа компонент раствора является весьма затруднительным, поэтому на практике обычно рассматривают простейший случай бинарных сплавов, для описания которых используется несколько подходов [13].

Чаще всего для анализа фазового состава бинарных сплавов применяется метод Гиббса в рамках приближения регулярных растворов. Одной из классических работ по изучению границы раздела фаз с помощью этого метода является работа Бекера [14], в которой получено соотношение для поверхностной энергии σ границы раздела фаз

$$\sigma = \sigma_0(x_B^\beta - x_B^\alpha)^2, \quad (1)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение на границе раздела фаз для чистых компонентов x_B^α , x_B^β — содержание

компонента B в α - и β -фазах соответственно. И хотя модель Бекера строилась для плоской границы раздела между двумя макроскопическими фазами, она достаточно часто применяется в современных исследованиях для изучения критических явлений в бинарных сплавах, содержащих сферические выделения второй фазы [13–16].

Другим подходом к описанию границы раздела фаз является подход, разработанный Ван-дер-Вальсом (ссылки на оригинальные работы приведены в [13]) и развитый в работах Кана–Хиларда [17]. В соответствии с этим подходом распределение вещества является непрерывной функцией координат, а поверхностная энергия выражается через соответствующий функционал состава. При этом межфазная граница характеризуется некоторой шириной, на протяжении которой происходит плавное изменение состава. В современной литературе данный подход получил существенное развитие и носит название метода функционала плотности и также часто применяется на практике для анализа фазовых равновесий [18,19].

Оба классических подхода обычно применяются для анализа фазовых равновесий вблизи критической температуры. Кроме того, считается, что при удалении от границы раздела фаз состав сплава стремится к составу соответствующей макроскопической фазы. Поэтому классические модели требуют некоторого обобщения для случая, когда размеры фазовых выделений малы.

В классической литературе достаточно хорошо изучены закономерности поведения состава твердых растворов, находящихся в состоянии равновесия с искривленной поверхностью фазового выделения. Для описания растворимости примесей над поверхностью выделения в литературе используется (см., например, [20]) соотно-

шение Гиббса–Томсона [21]

$$x_B^\alpha = x_B^{\alpha\infty} \exp\left(\frac{2\sigma v_0}{RkT}\right), \quad (2)$$

которое связывает состав α -фазы над искривленной поверхностью выделения (x_B^α) β -фазы, поверхностное натяжение σ , температуру T и радиус фазового выделения R . Это выражение может быть непосредственно применено только для случая однокомпонентного выделения, находящегося в состоянии равновесия с разбавленным твердым раствором. Вопрос о возможности использования формулы (1), которая получена для плоской границы раздела макроскопических фаз в соотношении Гиббса–Томсона (2), в случае сферических выделений малого размера в литературе не обсуждается.

Таким образом, развитие термодинамики конденсированного состояния требует построения модели, описывающей как состав самих фазовых выделений, так и матрицы в зависимости от температуры и размера фазовых выделений. Конечной целью построения такой модели, по всей видимости, должно стать определение условий образования и состава метастабильных наноразмерных фаз в многокомпонентных (бинарных) сплавах [22,23].

Следует отметить, что в последние годы существенно расширилось количество экспериментальных данных по изучению распределения фаз в промышленно значимых сплавах, содержащих наноразмерные фазовые выделения. Особый интерес здесь представляют сплавы Fe–Cr и Zr–Nb, которые имеют широкое применение в атомной технике благодаря их повышенной радиационной стойкости, обусловленной выделением частиц второй фазы [1–6].

В большинстве работ образующиеся в сплавах Fe–Cr и Zr–Nb преципитаты считаются приближенными к составу, определяемому с помощью диаграмм фазового равновесия [7–12]. С другой стороны, последние исследования свидетельствуют о зависимости фазового состава этих сплавов от размера выделений. Результаты работы [3] и последние исследования, проведенные в ОАО „ГНЦ НИИАР“, выявляют существенную зависимость фазового состава системы от размера фазовых выделений для этих сплавов, при этом состав выделений малого размера в несколько раз отличается от состава макроскопических фаз.

Целью настоящей работы является создание модели фазового равновесия в бинарных сплавах на основе методов классической термодинамики регулярных растворов для случая образования выделений малого (нанометрового) размера. Кроме того, полученные теоретические результаты должны быть применены к описанию наблюдаемых в эксперименте зависимостей фазового состава сплавов от размера фазовых выделений на примере систем Fe–Cr и Zr–Nb.

2. Термодинамика образования наноразмерных преципитатов в бинарных сплавах

Рассмотрим бинарный сплав, состоящий из атомов сорта A и B . Предположим, что атомы сорта A образуют α -фазу (матрицу), в которой растворены атомы сорта B в виде дефектов замещения и находятся преципитаты (выделения β -фазы). Состав матрицы и преципитатов определяется условиями термодинамического равновесия и характером взаимодействия между компонентами сплава.

Будем считать, что преципитаты состоят из N_A и N_B атомов сорта A и B соответственно. Свободная энергия преципитата, погруженного в матрицу, равна

$$G^\beta = G_{\text{bonds}}^\beta - kT \ln\left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}\right), \quad (3)$$

где G_{bonds}^β — энергия связей между атомами, находящимися в преципитате, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Предположим, что взаимодействие между частицами преципитата характеризуется средними энергиями парного взаимодействия: g_{AA} , g_{BB} , g_{AB} .

Для расчета энергии связей G_{bonds}^β будем опираться на вероятностный подход [24,25], обычно используемый в термодинамике регулярных растворов [14,26]. Будем полагать, что граница раздела между преципитатом и матрицей является достаточно резкой, а атомы преципитата (A или B) соседствуют только с атомами сорта A

$$\begin{aligned} G_{\text{bonds}}^\beta = & g_{AA} \frac{z}{2} \frac{(N_A)^2}{N_A + N_B} + g_{AB} \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B} + g_{BB} \frac{z}{2} \frac{(N_B)^2}{N_A + N_B} \\ & + z_S N_A^S \left(g_{AA} - g_{AA} \frac{N_A}{N_A + N_B} - g_{AB} \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \\ & + z_S N_B^S \left(g_{AB} - g_{AB} \frac{N_A}{N_A + N_B} - g_{BB} \frac{N_B}{N_A + N_B} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где z_S — количество связей атома, находящегося на поверхности преципитата, с атомами матрицы, N_A^S и N_B^S — количества атомов сорта A и B на поверхности преципитата. В случае необходимости формула (2) может быть легко обобщена на случай произвольного количества компонент сплава.

Полагая, что преципитат имеет сферическую форму, можно определить количество атомов N_A^S и N_B^S , находящихся на поверхности.

$$N_A^S = \frac{\alpha N_A}{(N_A + N_B)^{1/3}}, \quad N_B^S = \frac{\alpha N_B}{(N_A + N_B)^{1/3}}. \quad (5)$$

Здесь использована связь между числом атомов, находящихся на поверхности сферического преципитата $N^S = \alpha(N_A + N_B)^{2/3}$, α — параметр, определяемый типом кристаллической решетки.

После несложных преобразований формула (1) с помощью (2) и (3) может быть преобразована к окончательному выражению

$$G^\beta = \frac{z}{2} g_{AA} \frac{(N_A)^2}{N_A + N_B} + g_{AB} \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B} + \frac{z}{2} g_{BB} \frac{(N_B)^2}{N_A + N_B} + z_s (g_{AA} - g_{AB}) \frac{\alpha N_A N_B}{(N_A + N_B)^{4/3}} + z_s (g_{AB} - g_{BB}) \frac{\alpha N_B^2}{(N_A + N_B)^{4/3}} - kT \ln \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right). \quad (6)$$

Если рассматриваемая система находится в условии термодинамического равновесия, тогда выполняется условие равенства химических потенциалов для атомов обоих сортов внутри преципитата и в матрице [27]

$$\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha, \quad \mu_B^\beta = \mu_B^\alpha.$$

Химические потенциалы μ_A^β и μ_B^β представляют собой свободную энергию G^β в расчете на один атом соответствующего сорта и могут быть вычислены с помощью соотношений

$$\mu_B^\beta = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial N_B} \right), \quad \mu_A^\beta = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial N_A} \right). \quad (7)$$

Вычисляя производные (7) с помощью формулы (6), получим выражения для химических потенциалов атомов в β -фазе

$$\mu_A^\beta = \frac{z}{2} g_{AA} + \Omega (x_B^\beta)^2 + \frac{\alpha z_s a}{3zR} \left\{ z (g_{AB} - g_{AA}) x_B^\beta - 8\Omega (x_B^\beta)^2 \right\} + kT \ln x_A^\beta, \quad \mu_B^\beta = \frac{z}{2} g_{BB} + \Omega (x_A^\beta)^2 + \frac{\alpha z_s a}{3zR} \left\{ 2z (g_{AB} - g_{BB}) + z (3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB}) x_A^\beta - 8\Omega (x_A^\beta)^2 \right\} + kT \ln x_B^\beta. \quad (8)$$

Здесь мы ввели стандартное обозначение параметра квазихимического взаимодействия $\Omega = z(2g_{AB} - g_{AA} - g_{BB})/2$ и радиус кластера R

$$R = a(N_A + N_B)^{1/3}, \quad a = \left(\frac{3v_0}{4\pi z'} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

где v_0 — объем элементарной ячейки, z' — количество атомов в элементарной ячейке.

Химические потенциалы μ_A^α и μ_B^α могут быть записаны с помощью традиционных выражений теории твердых растворов [14]

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^{\alpha 0} + kT \ln \gamma_B^\alpha x_B^\alpha, \quad \mu_A^\alpha = \mu_A^{\alpha 0} + kT \ln \gamma_A^\alpha x_A^\alpha, \quad (10)$$

где x_A^α, x_B^α — концентрации атомов сорта A и B в α -фазе, $\mu_{A,B}^{\alpha 0}$ — стандартные химические потенциалы атомов и $\gamma_{A,B}^\alpha$ — коэффициенты активности компонентов сплава в α -фазе.

Следует отметить, что в общем случае свободная энергия α -фазы G^α может быть определена аналогично G^β с помощью подсчета энергии однородного регулярного раствора и энергии, полученной при замещении связей вдоль поверхности преципитатов. В этом случае представленный подход будет приводить к формулам для поверхностного натяжения, согласующимся с работой [14], однако анализ фазового состава будет требовать рассмотрения ансамбля преципитатов различного размера и решения задачи о минимизации свободной энергии бинарного сплава [28].

Из соотношений (8–10) следуют окончательные выражения, которые позволяют определять состав обеих фаз, находящихся в состоянии термодинамического равновесия

$$x_A^\beta = X_A^\beta(T) \exp \left(-\frac{3z_s \alpha a}{3z k T R} \left[z (g_{AB} - g_{AA}) x_B^\beta - 8\Omega (x_B^\beta)^2 \right] \right), \\ x_B^\alpha = X_B^\alpha(T) \exp \left(\frac{z_s \alpha a}{3z k T R} \left[2z (g_{AB} - g_{BB}) + z (3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB}) x_A^\beta - 8\Omega (x_A^\beta)^2 \right] \right). \quad (11)$$

В формулах (11) введены зависимости состава преципитатов и матрицы для макроскопических кристаллов (т.е. при $R \rightarrow \infty$)

$$X_A^\beta(T) = x_A^\alpha \gamma_A^\alpha \exp \left(-\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} g_{AA} - \mu_A^{\alpha 0} + \Omega (x_B^\beta)^2 \right] \right), \\ X_B^\alpha(T) = \frac{x_B^\beta}{\gamma_B^\alpha} \exp \left(-\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} g_{BB} - \mu_B^{\alpha 0} + \Omega (x_A^\beta)^2 \right] \right),$$

которые для упрощения дальнейшего анализа будем считать независимыми от размера преципитатов, а их значения будем определять с помощью диаграмм фазового равновесия для макроскопических систем.

Следует отметить, что зависимость x_B^α от радиуса R (11) для случая однокомпонентных преципитатов ($x_A^\beta = 0$) переходит в формулу Гиббса–Томсона (2), применяемую в литературе для описания состава матрицы над поверхностью однокомпонентных фазовых выделений.

Для последующих расчетов формулы (11) удобно преобразовать к параметрическому виду

$$R(x_B^\beta, T) = \frac{\alpha z_s}{3z} \frac{z (g_{AB} - g_{AA}) x_B^\beta - 8\Omega (x_B^\beta)^2}{kT \ln \left(\frac{X_A^\beta(T)}{1 - x_B^\beta} \right)}, \quad (12)$$

$$x_B^\alpha(x_B^\beta, T) = X_B^\alpha(T) \exp \left(\frac{z_s \alpha a}{3z k T R(x_B^\beta, T)} \left[2z (g_{AB} - g_{BB}) + z (3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB}) x_A^\beta - 8\Omega (x_A^\beta)^2 \right] \right). \quad (13)$$

В формулах (12) и (13) введены функции растворимости для макроскопических кристаллов $X_B^\alpha(T)$ и $X_A^\beta(T)$, определяемые из диаграмм фазового равновесия.

Следует заметить, что изменение состава преципитатов и матрицы в зависимости от размера преципитатов может иметь две принципиально отличные друг от друга зависимости, соответствующие гетерогенному и гомогенному характеру зарождения частиц второй фазы [29]. Реализация того или иного механизма зависит от характера взаимодействия между частицами и может быть связана с изменением знака числителя в формуле (12). Переход от одного механизма к другому удобно связывать с параметром

$$\eta = z(g_{AB} - g_{AA}) - 8\Omega X_B^\beta. \quad (14)$$

Если параметр $\eta > 0$, то наноразмерные преципитаты в основном состоят из атомов сорта B (гомогенное зарождение). Если $\eta < 0$, то наноразмерные преципитаты состоят из атомов обоих сортов, причем концентрация атомов сорта x_A^β может многократно превышать состав, определяемый по диаграммам фазового равновесия $X_A^\beta(T)$ (гетерогенное зарождение).

3. Влияние типа кристаллической решетки на основные параметры модели

Основными параметрами разработанной выше модели, зависящими от типа кристаллической решетки, являются α , z_S и z . Для их определения было проведено моделирование преципитатов различного размера, соответствующих некоторым типам решетки (ГЦК, ОЦК и ГПУ). Для расчета проводилось послойное заполнение оболочек преципитатов радиусом R , который принимался равным расстоянию между центром преципитата и наиболее удаленным от него атомом.

Как было выявлено при расчетах, зависимости $\alpha(R)$ и $z_S(R)$ являются немонотонными и стремятся к постоянным значениям для больших радиусов (соответствующих нескольким десяткам тысяч атомов).

Следует отметить, что в настоящей работе непосредственно используется только комбинация параметров α и z_S : $\alpha(R)z_S(R)/z$. Как показывают расчеты (табл. 1), это значение слабо зависит от типа кристаллической решетки, а соответствующее значение $\alpha(R)z_S(R)/z$ практически не изменяется уже для преципитатов, содержащих

Таблица 1. Характеристики сферических преципитатов (10^4 – 10^5 атомов) для различных типов кристаллической решетки

Тип решетки	$\langle \alpha \rangle$	$\langle z_S \rangle$	z	$\left\langle \frac{\alpha(R)z_S(R)}{z} \right\rangle$
ОЦК	4.373 ± 0.027	2.412 ± 0.017	8	1.318 ± 0.004
ГПУ	4.999 ± 0.011	3.394 ± 0.007	12	1.414 ± 0.001
ГЦК	4.706 ± 0.031	3.459 ± 0.017	12	1.356 ± 0.003

несколько тысяч атомов. Такой вывод позволяет применять формулы (12) и (13) для сравнительно небольших преципитатов, имеющих размер порядка нанометра ($R > 1$ nm). Для преципитатов меньшего размера геометрический фактор $\alpha(R)z_S(R)/z$ характеризуется весьма близкими значениями, представленными в табл. 1, однако погрешность его определения несколько возрастает. Например, для преципитатов в альфа-железе размером $0.5 < R < 1$ nm $\alpha(R)z_S(R)/z = 1.33 \pm 0.11$. Таким образом, формулами (12) и (13) можно пользоваться и для совсем небольших преципитатов, содержащих порядка 100 атомов, при этом необходимо учитывать некоторую погрешность, связанную с определением геометрического фактора.

Сделанные выводы относительно независимости фазового равновесия от типа кристаллической решетки согласуются с результатами работы Смирнова [30], где была установлена независимость поверхностной энергии преципитатов (кластеров) от типа кристаллической решетки.

4. Расчет фазового состава сплавов Fe–Cr и Zr–Nb

Проведем расчет фазового состава с помощью разработанной выше модели для сплавов Fe–Cr и Zr–Nb, для которых имеются экспериментальные данные о зависимости фазового состава сплава от их размера.

В работе [3] подробно изучено изменение микроструктуры сплава Fe–20 at.%Cr в процессе термического отжига ($T = 773$ K) с помощью томографического атомного зондирования. Авторами определены зависимости концентрации, среднего радиуса преципитатов (α' -фаза), а также фазового состава сплава от времени отжига при температуре 773 K.

Экспериментальные данные по зависимости состава преципитатов от их размера в сплаве Zr–1 at.%Nb, отожженного при температуре 853–873 K, получены в ОАО „ГНЦ НИИАР“. Исследуемые образцы представляли собой фрагменты листового материала. Состав преципитатов был определен с помощью метода трансмиссионной электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-2000FXII и системы рентгеновского микроанализа EDAX GENESIS XM260 для проведения элементного анализа матрицы и выделений избыточных фаз. Элементный анализ проводился на частицах, экстрагированных из образцов с помощью лаково-угольных реплик. Относительные погрешности определения размера не превышали 5%, для состава — 1%.

Для расчета зависимостей фазового состава сплавов от размера выделений воспользуемся характеристиками взаимодействия между атомами сплава, заимствованными из литературы (табл. 2). Для определения энергии взаимодействия между атомами одного типа была использована энергия сублимации для чистых материа-

Таблица 2. Параметры взаимодействия между компонентами бинарных сплавов Fe–Cr и Zr–Nb

Параметр	Значение	Параметр	Значение
h_{FeFe} , eV	-1.072	h_{ZrZr} eV	-1.053
h_{CrCr} , eV	-1.025	h_{NbNb} eV	-1.262
h_{FeCr} , eV	-0.998	h_{ZrNb} eV	-0.0952
X_{Cr}^{α} at. %	90	X_{Nb}^{β} at. %	90
$X_{\text{Cr}}^{\alpha'}$ at. %	12	X_{Nb}^{α} at. %	0.008

лов (Fe–Cr [31], Zr–Nb [32]). Энергия взаимодействия между атомами железа и хрома была определена с помощью энтальпии смещения [1] разупорядоченного сплава для состава $X_{\text{Cr}} = 50$ at. % : $\Omega = 4\Delta H_{\text{mix}}$. Энергия взаимодействия между атомами циркония и ниобия была получена с помощью энергии образования дефектов замещения в сплаве Zr–Nb, рассчитанной в работе [33].

Как было указано выше, в бинарных сплавах может реализовываться механизм либо гетерогенного, либо гомогенного зарождения. Критерием реализации того или иного механизма является изменение знака параметра η (14). Подстановка данных из табл. 2 приводит к значению $\eta < 0$ для обоих сплавов (Fe–Cr, Zr–Nb), что соответствует гетерогенному характеру зарождения. Именно такой характер зависимости состава преципитатов от их размера наблюдается в эксперименте.

На рис. 1 изображены зависимости фазового состава сплава Fe–Cr от среднего радиуса преципитатов, полученные с помощью формул (12) и (13) для параметров, приведенных в табл. 2. Определенные при расчетах составы макроскопических фаз X_{Cr}^{α} и $X_{\text{Cr}}^{\alpha'}$ (показаны в табл. 2) согласуются с данным других авторов [3]. Как видно из рисунка, разработанная модель, удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемую зависимость между составом преципитатов и матрицы от размера выделений. Некоторое различие имеется для преципитатов, образованных на ранних стадиях отжига, что может быть объяснено вкладом коагуляции в рост частиц α -фазы [3]. Можно ожидать, что преципитаты, образовавшиеся в процессе коагуляции, достигают равновесного состава в процессе отжига с некоторым опозданием, поэтому значения, получаемые в эксперименте на ранних стадиях отжига, должны быть несколько занижены по сравнению с равновесными значениями состава преципитатов, полученными в рамках настоящей работы. При расчетах варьировались параметры $X_{\text{Cr}}^{\alpha'}$ и X_{Cr}^{α} , полученные значения (табл. 2) несколько отличаются от значений, приводимых в литературе: $X_{\text{Cr}}^{\alpha} = 11\text{--}14$ at. % [3], $X_{\text{Cr}}^{\alpha'} = 86$ at. % [8].

На рис. 2 представлены результаты расчета фазового состава в сплаве Zr–Nb с помощью формул (10) и (11) для параметров, приведенных в табл. 2. При расчетах было определено также значение состава бета-ниобия для макроскопических выделений X_{Nb}^{β} (табл. 2). Полученное значение соответствует значениям, обычно

приводимым в литературе ($X_{\text{Nb}}^{\beta} = 85\text{--}90$ at. % [34]). Предельное значение состава матрицы для сплава X_{Nb}^{α} было определено с помощью диаграммы фазового равновесия [34].

Как следует из рис. 1 и 2, разработанная модель позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные по зависимости фазового состава сплавов Fe–Cr и Zr–Nb от размера выделений.

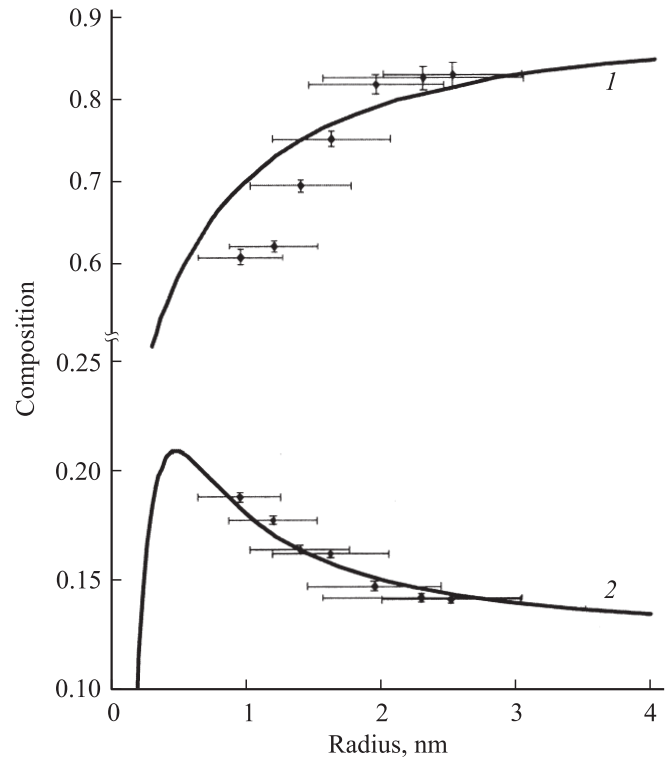


Рис. 1. Зависимость фазового состава в сплаве Fe–Cr от радиуса преципитатов при температуре $T = 773$ К: 1 — состав преципитатов, 2 — состав матрицы. Сплошная линия — расчет, точки — экспериментальные данные [3].

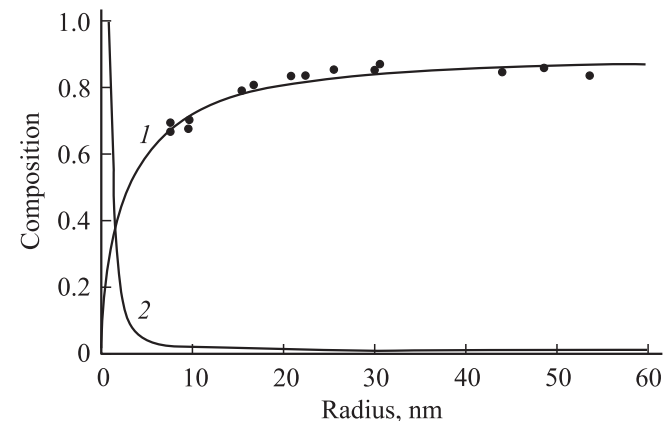


Рис. 2. Зависимость фазового состава сплава Zr–Nb от радиуса преципитатов при температуре 853–873 К: 1 — состав преципитатов (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет), 2 — состав матрицы (расчет).

Примечательно, что составы фаз в обоих случаях сближаются, что свидетельствует в пользу флуктуационного характера зарождения частиц второй фазы [29].

Следует отметить, что зависимости состава матрицы от размера фазовых выделений (для гетерогенного случая зарождения), полученные с помощью формул (12) и (13), имеют характерные точки, которые могут быть связаны с критическим размером и составом сплава, превышение которых приводит к устойчивому росту преципитатов [29].

Для сплава Fe–Cr критическому размеру и составу соответствует точка максимума [29] на зависимости состава матрицы от размера преципитатов (рис. 1). Количественно критический размер и состав сплава Fe–Cr оцениваются как $R_C = 0.5 \pm 0.1$ nm и $(X_{Cr}^a)_C = 21 \pm 1$ at. %.

Для сплава Zr–Nb точка экстремума состава $(X_{Cr}^a)_C$ соответствует физически недостижимому случаю $X_{Cr}^a > 1$, поэтому в качестве характерной точки, преодоление которой может приводить к устойчивому росту преципитатов, может быть выбрана точка, соответствующая совпадению составов фаз (точка пересечения кривых на рис. 2), которая характеризуется значениями $(X_{Cr}^a)_C = 38 \pm 1$ at. % и $R_C = 1.4 \pm 0.3$ nm.

5. Выводы

1) На основе теории регулярных растворов разработана модель фазового равновесия для двухкомпонентных бинарных сплавов, содержащих частицы второй фазы произвольного размера.

2) С помощью разработанной модели проведен расчет фазового равновесия для сплавов Fe–Cr и Zr–Nb. Доказано, что для обоих сплавов реализуется гетерогенный механизм зарождения частиц второй фазы, т. е. наноразмерные преципитаты содержат значительно больше атомов основного компонента сплава (железо и цирконий), чем это предсказывает диаграмма фазового равновесия. Расчетные зависимости фазового состава сплава от размера преципитатов согласуются с экспериментальными данными.

3) Результаты расчета зависимости фазового состава от размера преципитатов для сплавов Fe–Cr и Zr–Nb могут быть применены для моделирования изменения микроструктуры изготовленных из них изделий в процессе термического отжига, так как позволяют определить ряд кинетических коэффициентов, характеризующих рост преципитатов.

Список литературы

- [1] L. Malerba, A. Caro, J. Wallenius. *J. Nucl. Mater.* **382**, 112 (2008).
- [2] M. Matijasevic, A. Almazouzi. *J. Nucl. Mater.* **377**, 147 (2008).
- [3] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. *J. Nucl. Mater.* **384**, 96 (2009).

- [4] M.H. Mathon, Y. Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. Novion. *J. Nucl. Mater.* **312**, 236 (2003).
- [5] Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов, З.Е. Островский, В.К. Шамардин, А.В. Обухов, В.Н. Шишов, М.М. Перегуд, А.В. Никулина. Сб. тр. НИИАР **2**, 46 (2003).
- [6] B. Cox. *J. Nucl. Mater.* **336**, 331 (2005).
- [7] J.D. Robson. *J. Nucl. Mater.* **377**, 415 (2008).
- [8] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba. *J. Nucl. Mater.* **385**, 278 (2009).
- [9] G. Bonny, R.C. Pasianot, L. Malerba, A. Caro, P. Olsoon, M.Yu. Lavrentiev. *J. Nucl. Mater.* **385**, 268 (2009).
- [10] G. Bonny, D. Terentyev, V.L. Malerba, D. van Neck. *Phys. Rev. B* **79**, 104 207 (2009).
- [11] D. Terentyev, L. Malerba. *J. Nucl. Mater.* **329–333**, 1161 (2004).
- [12] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, *Computational Mater. Sci.* **42**, 107 (2008).
- [13] J.W.P. Schmelzer, J.Jr. Schmelzer, I.S. Gutzow. *J. Chem. Phys.* **112**, 3820 (2000).
- [14] R. Becker. *Annalen der Physik* **32**, 128 (1938).
- [15] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, J. Möller. *J. Chem. Phys.* **121**, 6900 (2004).
- [16] A.S. Abyzov, J.W.P. Schmelzer. *J. Chem. Phys.* **127**, 114 504 (2007).
- [17] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [18] V. Talanquer, D. W. Oxtoby. *J. Chem. Phys.* **104**, 1993 (1995).
- [19] E. Johannessen, J. Gross, D. Bedeaux. *J. Chem. Phys.* **129**, 184 703 (2008).
- [20] J.M. Strobel, K.-H. Heining, W. Moller. *Phys. Rev. B* **64**, 254 422 (2001).
- [21] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л.: (1975). 592 с.
- [22] В.В. Кошкин, В.В. Слезов. Письма в ЖТФ **30**, 9, 38 (2004).
- [23] И.Л. Аптекарь, Д.С. Каменецкая. В кн.: Математические проблемы фазовых равновесий. Отв. редакторы Г.В. Воронин, Г.А. Коковин. Наука, Новосибирск: (1983). С. 84.
- [24] Р.А. Свелин. Термодинамика твердого состояния. Металлургия, М.: (1968). 316 с.
- [25] И.Р. Пригожин. Теория растворов. Металлургия, М.: (1990). 360 с.
- [26] A.S. Clarke, R. Kapral, G.N. Patey. *J. Chem. Phys.* **101**, 2432 (1994).
- [27] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М.: (1964)ю 568 с.
- [28] С.В. Булярский, П.Е. Львов, В.В. Светухин. ЖТФ. **71**, 9, 9 (2001).
- [29] П.Е. Львов, В.В. Светухин. Письма в ЖТФ **35**, 22, 33 (2009).
- [30] Б.М. Смирнов. УФН **162**, 119 (1992).
- [31] M.I. Baskes. *Phys. Rev. B* **46**, 2727 (1992).
- [32] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [33] C. Domain. *J. Nucl. Mater.* **351**, 1 (2006).
- [34] А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. Энергоатомиздат, М.: (1994). 256 с.