

УДК 539.219.3 : 539.217.1

© 1990

ВЛИЯНИЕ УПРУГОЙ АНИЗОТРОПИИ НА РОСТ ПОР В ОБЛУЧЕННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

А. А. Васильев, М. Д. Корольков, А. И. Мельжер

Исследовано влияние упругой анизотропии кристаллов кубической симметрии на рост пор под облучением. С учетом упругого взаимодействия вакансий и межузельных атомов со сферической порой получены выражения для их стационарных концентраций, а также скорости диффузионного роста поры. Показано, что в кристаллах с отрицательным параметром анизотропии образование поры предпочтительно по отношению к межузельным атомам, а в кристаллах с положительным параметром — по отношению к вакансиям. Проведено качественное сравнение результатов с экспериментальными данными, позволяющее заключить, что для ряда металлов и сплавов наблюдается корреляция склонности к образованию пор под облучением со значением параметра упругой анизотропии.

Анализ литературы показывает, что в существующей теории радиационного набухания металлических материалов практически не учитывается их кристалличность и обусловленная этим анизотропия упругих свойств. В то же время имеются данные [1, 2], которые свидетельствуют о зависимости набухания от характера упругой анизотропии металлов. Кроме того, с упругой анизотропией связано одно из важных взаимодействий в ансамбле пор — упругодиффузионное [3], которое может вносить существенный вклад в формирование решетки пор и наблюдаемое насыщение набухания при больших дозах облучения [4].

Настоящая работа представляет собой первую часть исследования роли упругой анизотропии кубических кристаллов в процессе образования и роста пор под облучением и посвящена росту одиночных пор. Во второй части будут представлены результаты изучения упругодиффузионного взаимодействия в ансамбле пор.

1. Определяющие уравнения

Будем считать, что основной вклад в диффузионный рост пор вносят потоки одиночных вакансий v и межузельных атомов i . В этом случае для скорости роста сферической поры радиуса R можно записать выражение [5]

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\Omega}{4\pi R^2} \int_S (\mathbf{j}_v - \mathbf{j}_i) \cdot \mathbf{n} dS, \quad (1)$$

Ω — атомный объем; \mathbf{j}_v , \mathbf{j}_i — векторы плотности потоков дефектов; \mathbf{n} — орт внешней нормали к поверхности поры. Интегрирование в (1) проводится по поверхности поры S . Таким образом, для определения скорости роста поры необходимо рассчитать плотности потоков точечных дефектов вблизи ее поверхности, которые в свою очередь определяются их концентрациями в этой области. К решению данной задачи мы переходим.

В простейшем случае изотропной диффузии плотность потоков точечных дефектов \mathbf{j}_α ($\alpha = v, i$) выражается через их химический потенциал μ_α следующим образом [6]:

$$\mathbf{j}_\alpha = (-D_\alpha C_\alpha / \Omega T) \nabla \mu_\alpha, \quad (2)$$

D_α — коэффициент диффузии; C_α — атомная концентрация дефектов типа α ; T — абсолютная температура в энергетических единицах. Стационарная плотность потоков дефектов в условиях облучения должна удовлетворять условию неразрывности

$$\nabla \mathbf{j}_\alpha = G_\alpha - a_r C_i C_p, \quad (3)$$

G_α — скорость производства дефектов в единице объема; a_r — коэффициент взаимной рекомбинации вакансий и межузельных атомов. Воспользовавшись известным выражением для химического потенциала точечных дефектов в кристалле с напряжениями [2, 6], из (2), (3) получим систему связанных дифференциальных уравнений для концентраций

$$-\frac{D_\alpha}{\Omega} \Delta C_\alpha - \frac{D_\alpha}{\Omega T} \nabla (C_\alpha \nabla U_\alpha) = G - a_r C_i C_p, \quad (4)$$

где U_α — энергия взаимодействия дефекта с полем напряжений. Записывая (4), мы пренебрегли зависимостью коэффициентов диффузии от напряжений.

Нелинейность системы (4), обусловленная рекомбинационным членом, существенно затрудняет ее аналитическое решение. Поэтому вслед за авторами [7, 8] положим, что объемная генерация и рекомбинация дефектов влияют на их потоки к порам только за счет изменения средних концентраций вдали от пор $C_{\alpha\infty}$, которые будем считать заданными. В этом случае для кристалла с одной порой задача сводится к решению двух одно-типных независимых уравнений вида

$$\Delta C_\alpha + (1/T) \nabla (C_\alpha \nabla U_\alpha) = 0 \quad (5)$$

с граничными условиями, заданными на поверхности поры и на бесконечности

$$C_\alpha|_{r=R} = C_{\alpha R}, \quad C_\alpha|_{r \rightarrow \infty} = C_{\alpha\infty}, \quad (6)$$

$C_{\alpha R} = C_{\alpha 0} e(2q_\alpha \gamma \Omega / RT)$ — равновесная концентрация дефектов типа α вблизи поверхности поры; $C_{\alpha 0}$ — термодинамически равновесная концентрация дефектов вдали от стоков; γ — удельная поверхностная энергия; $q_i = -1$; $q_p = +1$; r — расстояние от центра поры, расположенного в начале координат.

Остановимся на энергии взаимодействия точечных дефектов с порой в кристалле U_α . Как показано в [2], основной вклад в эту энергию вносит размерное взаимодействие, обусловленное дилатацией решетки вокруг дефекта

$$U_\alpha(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r}) \Delta \Omega_\alpha, \quad (7)$$

где $\sigma(\mathbf{r})$ — давление, создаваемое порой в точке с радиус-вектором \mathbf{r} ; $\Delta \Omega_\alpha$ — дилатационный объем дефекта типа α . В упругоанизотропном кубическом кристалле давление, создаваемое порой радиуса R с центром в начале координат, задается формулой [9]

$$\sigma = -\frac{\xi \gamma (1 + \nu) R^2}{2(1 - 2\nu)} \frac{\left(3 - 5 \sum_{i=1}^3 n_i^2\right)}{r^3}, \quad (8)$$

$\sigma \equiv \sigma(\mathbf{r})$; $\xi = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) / C_{11}$ — параметр упругой анизотропии, выраженный через упругие модули материала $C_{i,jr}$; ν — коэффициент Пуассона; $n_i = x_i / r$ — направляющие косинусы вектора в кубических осях кристалла.

С учетом (7) уравнения (5) приводятся к виду

$$\Delta C_\alpha + (\Delta \Omega_\alpha / T) \nabla (C_\alpha \nabla \sigma) = 0. \quad (9)$$

Отметим, что дрейфовый член в (9) многими авторами записывается в упрощенном виде $(\Delta \Omega_\alpha / T) \Delta C_\alpha \nabla \sigma$ [2, 8]. Такая запись правомерна только в тех

случаях, когда σ является гармонической функцией координат ($\Delta \sigma = 0$). Как следует из (8), в нашем случае это требование не выполняется.

2. Концентрация дефектов вокруг поры

Подставив (8) в (5) и опустив индекс α , получим следующую систему уравнений для искомых концентраций:

$$\Delta C + \xi \beta \nabla \left\{ C \nabla \frac{\left(3 - 5 \sum_{i=1}^3 n_i^{\dagger} \right)}{r^3} \right\} = 0, \\ C|_{r=R} = C_R, \quad C|_{r \rightarrow \infty} = C_{\infty}, \quad (10)$$

$\beta = -\gamma(1+\nu)R^2 \Delta \Omega / 2(1-2\nu)T$. Решение задачи (10) будем искать в виде ряда $C = C_0 + \xi C_1 + \dots$ по степеням параметра анизотропии, считая его малым ($\xi \ll 1$). Нулевое приближение соответствует изотропному случаю, в котором решение имеет вид

$$C_0 = C_{\infty} + \eta R/r, \quad (11)$$

где $\eta = C_R - C_{\infty}$. Для приближения первого порядка получим следующую задачу:

$$\Delta C_1 = -\xi \beta \nabla \left\{ C_0 \frac{\left(3 - 5 \sum_{i=1}^3 n_i^{\dagger} \right)}{r^3} \right\}, \\ C_1|_{r=R} = 0, \quad C_1|_{r \rightarrow \infty} = 0. \quad (12)$$

Решение (12) можно построить, используя разложение правой части уравнения по полиномам Лежандра $Y_m(\theta)$.¹ Таким образом, получим

$$C_1 = \frac{3}{8} \eta \beta R \left(3 - 5 \sum_{i=1}^3 n_i^{\dagger} \right) \left(\frac{R}{r^5} - \frac{1}{r^4} \right). \quad (13)$$

Окончательное решение системы (5) с граничными условиями (6) можно записать так:

$$C_{\alpha} = C_{\alpha \infty} + \frac{\eta_{\alpha} R}{r} + \frac{3}{8} \xi \eta_{\alpha} \beta_{\alpha} R \left(3 - 5 \sum_{i=1}^3 n_i^{\dagger} \right) \left(\frac{R}{r^5} - \frac{1}{r^4} \right). \quad (14)$$

3. Влияние упругой анизотропии кубических кристаллов на рост пор под облучением

Рассмотрим теперь скорость роста поры в облучаемом кристалле. Можно показать, что выражение для скорости роста поры имеет вид ²

¹ Решение вспомогательной задачи: $\Delta \psi = Y_m(\theta)/r^l$, $\psi|_{r=R} = 0$, $\psi|_{r \rightarrow \infty} = 0$ имеет вид

$$\psi_m^{\dagger}(\theta, r) = \frac{Y_m(\theta)}{(l-2)(l-3) - m(m+1)} \left\{ \frac{1}{r^{l-2}} - \frac{1}{R^{l-m-3} r^{m+1}} \right\}.$$

² При вычислении интегралов по поверхности поры в (1) использовали формулы

$$\oint_S \mathbf{n} \nabla \left(\frac{n_i^{\dagger}}{r^l} \right) dS = -\frac{4\pi}{R^{l-1}} \frac{l}{k+1}, \quad \oint_S \mathbf{n} \nabla \left(\frac{n_i}{r^2} \ln \frac{r}{R} \right) dS = \frac{2\pi}{R},$$

$$\oint_S \nabla \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \frac{n_i^{\dagger}}{r^l} dS = -\frac{4\pi}{R^{l-1}} \frac{l+2}{k+2} E, \quad \oint_S \nabla \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \frac{n_i}{r^2} \ln \frac{r}{R} dS = \frac{1}{R} E,$$

где \mathbf{e}_i — базисные векторы ортогональной системы координат; E — единичный тензор второго ранга.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Omega}{R} \left[(D_i \eta_i - D_v \eta_v) - \frac{\xi \gamma (1 + \nu)}{4(1 - 2\nu)TR} (D_i \eta_i \Delta \Omega_i - D_v \eta_v \Delta \Omega_v) \right], \quad (15)$$

где $\eta_i = C_{iR} - C_{i\infty} \approx -C_{i\infty}$; $\eta_v = C_{vR} - C_{v\infty}$. Первое слагаемое в квадратных скобках совпадает с известным выражением, определяющим скорость роста пор в изотропном материале [5], а второе описывает влияние анизотропии. Поскольку в металлах $\Delta \Omega_v < 0$, $\Delta \Omega_i > 0$, то в условиях облучения ($\eta_i < 0$, $\eta_v < 0$) выражение $D_i \eta_i \Delta \Omega_i - D_v \eta_v \Delta \Omega_v$ отрицательно. Поэтому окончательный знак второго слагаемого в (15) определяется знаком параметра анизотропии ξ .

Отклонение стоков от нейтральности, с точки зрения склонности к поглощению точечных дефектов разного типа ($\alpha = v, i$), характеризуется с помощью коэффициентов асимметрии поглощения [8, 10]. Для сферической поры радиуса R эти коэффициенты определяются выражением

$$Y_\alpha = J_\alpha / 4\pi R D_\alpha \eta_\alpha, \quad (16)$$

где $J_\alpha = -\int_S j_\alpha n dS$ — поток дефектов через поверхность поры. Коэффициенты асимметрии поглощения не зависят от «термодинамических сил» η_α и подвижности дефектов D_α , а определяются только характером их взаимодействия со стоками. Из (1), (15), (16) можно получить

$$Y_\alpha = 1 - \xi \frac{\gamma (1 + \nu) \Delta \Omega_\alpha}{4(1 - 2\nu)TR}. \quad (17)$$

В изотропном материале $\xi = 0$ пора является нейтральным стоком, $Y_i = Y_v$. В кристалле пора становится предпочтительной по отношению к одному из типов дефектов, который характеризуется параметром [10]

$$B = \frac{Y_i}{Y_v} = \left[1 - \xi \frac{\gamma (1 + \nu) \Delta \Omega_i}{4(1 - 2\nu)TR} \right] / \left[1 - \xi \frac{\gamma (1 + \nu) \Delta \Omega_v}{4(1 - 2\nu)TR} \right]. \quad (18)$$

Из (18) следует, что в кристаллах с отрицательным параметром анизотропии поры предпочтительны по отношению к межузельным атомам (B ($\xi < 0$) > 1), а в кристаллах с положительным параметром — по отношению к вакансиям (B ($\xi > 0$) < 1). К аналогичному выводу приходят авторы [2], однако в [2] явного выражения для параметра B не получено. Из (18) видно, что при больших радиусах пор и высоких температурах роль упругой анизотропии в процессе роста пор под облучением мала ($B \rightarrow 1$ при $TR \rightarrow \infty$) и их можно считать нейтральными стоками. Для пор малого радиуса влияние упругой анизотропии может быть существенным.

4. Сравнение с экспериментом

Сопоставим полученные результаты с экспериментом. Практически важные кубические металлы можно выстроить в следующий ряд по убыванию параметра анизотропии: Cr (0.23), Nb (0.22), Mo (0.18), Ta (0.11), V (0.10), W (0.04), Al (-0.09), Ni (-0.57), α -Fe (-0.59), Cu (-0.64). Согласно нашим данным, в этом ряду склонность металлов к набуханию должна убывать. Такое заключение качественно согласуется с экспериментом. Например, известно, что α -Fe весьма устойчиво к образованию пор под облучением, а для Cr характерна противоположная тенденция [1].

Приведенные выше результаты, полученные для чистых металлов, видимо, можно перенести и на твердые растворы. В таблице приведены упругие модули и параметры анизотропии некоторых металлов и сплавов на их основе [11]. Как видно из таблицы, легирование молибдена рением значительно уменьшает параметр анизотропии, который становится равным нулю в сплаве Mo+27% Re. С нашей точки зрения это должно сопровождаться повышением стойкости к набуханию. Сравнение с экспериментом подтверждает такой вывод [12]. Аналогичная ситуация имеет место в случае твердых растворов Cu в Ni и Ni в Cu, для которых устойчивость к обра-

Упругие постоянные и параметр анизотропии некоторых металлов и сплавов ($T=300$ K). Содержание легирующих элементов дано в весовых процентах

Материал	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$\xi = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11}}$
	10^{11} н/м ²			
Mo	4.630	1.610	1.090	0.20
Mo+7Re	4.665	1.729	1.148	0.14
Mo+17Re	4.650	1.858	1.230	0.07
Mo+27Re	4.607	1.959	1.323	0.00
Ni	2.510	1.500	1.240	-0.57
Ni+7Cu	2.413	1.511	1.201	-0.62
Ni+20Cu	2.298	1.494	1.137	-0.64
Ni+46Cu	2.086	1.428	1.009	-0.65
Cu	1.700	1.225	0.758	-0.61
Cu+5Ni	1.701	1.219	0.773	-0.62
Cu+10Ni	1.724	1.226	0.791	-0.63
Cu+30Ni	1.891	1.319	0.896	-0.64

зованию пор под облучением возрастает с увеличением содержания второго компонента [13].

Таким образом, можно заключить, что для ряда металлов и сплавов, представляющих собой твердые растворы, наблюдается корреляция склонности к образованию пор под облучением со значением параметра упругой анизотропии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М. и др. Некоторые проблемы физики радиационных поврежденных металлов. Киев, 1979. 185 с.
- [2] Бородин В. А., Маничев В. М., Рязанов А. И. // ФММ. 1987. Т. 63. № 3. С. 435—443.
- [3] Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М., 1971. 344 с.
- [4] Krishan K. // Rad. Eff. 1982. V. 66. N 3—4. P. 121—155.
- [5] Максимов Л. А., Рязанов А. И. // ФММ. 1976. Т. 52. № 2. С. 284—291.
- [6] Предводителев А. А., Тяпунина Н. А., Зиненкова Г. М., Бушуева Г. В. Физика кристаллов с дефектами. М., 1986. 290 с.
- [7] Косевич А. М., Саралидзе З. К., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 4. С. 1073—1080.
- [8] Wolfer W. G., Ashkin M. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 2. P. 151—157.
- [9] Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М., 1963. 215 с.
- [10] Голубов С. И., Каишечкая Е. Н. // ЭВМ и моделирование дефектов в кристаллах. Л., 1982. С. 76—77.
- [11] Simons G., Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties. Cambridge, T. I. T. Press, 1971.
- [12] Rau R. C., Moteff J., Ladd R. L. // J. Nucl. Mater. 1971. V. 40. N 2. P. 233—235.
- [13] Maze D. J., Menzinger F. // J. Nucl. Mater. 1973. V. 48. N 1. P. 15—20.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступило в Редакцию
25 мая 1990 г.