

05; 10; 12

© 1991

ОБ АНОМАЛЬНОМ МАССОПЕРЕНОСЕ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ

Р.А. В л а д и м и р с к и й

В работах [1, 2] описывается аномальный массоперенос в сплавах и металлических твердых растворах, возникающий под действием пучка электронов энергией свыше 1.5 МэВ и температуре образца порядка 600 °С. Интенсивность его на несколько порядков выше, чем в других экспериментах по радиационностимулированной диффузии.

Аномальный массоперенос приводит к накоплению на ближайших поверхностях примесей либо компонентов сплавов с исходной концентрацией меньшей 6–8 %. Накопление примесей происходит и на тыльной стороне образца при толщине последнего меньшей двойной глубины термализации электронов. Интенсивность массопереноса увеличивается с ростом температуры образца и энергии электронов в пучке. В большинстве случаев после слоя с повышенной концентрацией примесей следует слой с минимальной ее концентрацией. На краях образцов и выступах интенсивность массопереноса больше. В зоне, обогащенной основной примесью, имеются выделения с повышенной концентрацией других элементов. Перпендикулярно поверхности образца в углеродистых сталях могут располагаться цепочки выделений карбидов.

В многокомпонентных материалах, в частности в сталях, обогащенный слой создается вначале преимущественно одним из компонентов, затем в этом слое начинает возрастать концентрация других элементов. Так, из рис. 1, а видно, что обогащенный слой в стали 40X (исходный состав: хром – 0.9–1.1 %; никель до 0.4 %; марганец – 0.5–0.8 %; кремний – 0.17–0.37 %) создается за счет увеличения концентрации хрома с 1 до 70 %, кремния с 0.2 до 1.5 %. В последующем (рис. 1, б) в слое возрастает концентрация кремния до 3 %, восстанавливается исходная концентрация марганца.

При рассмотрении экспериментальных результатов необходимо дать объяснение высокой интенсивности массопереноса, зависимости его от энергии электронов, влияние на него предварительно сформированных на поверхности покрытий [2].

Рассмотрим перенос атомов различных элементов в 3-х компонентной системе, представляющей собой матрицу элемента А и примесные атомы замещения В и F с исходной концентрацией соответственно 1 и 0.1 % в направлении потока электронов. Следуя Маннингу [3], Лэму и др. [4] можно записать уравнения потоков

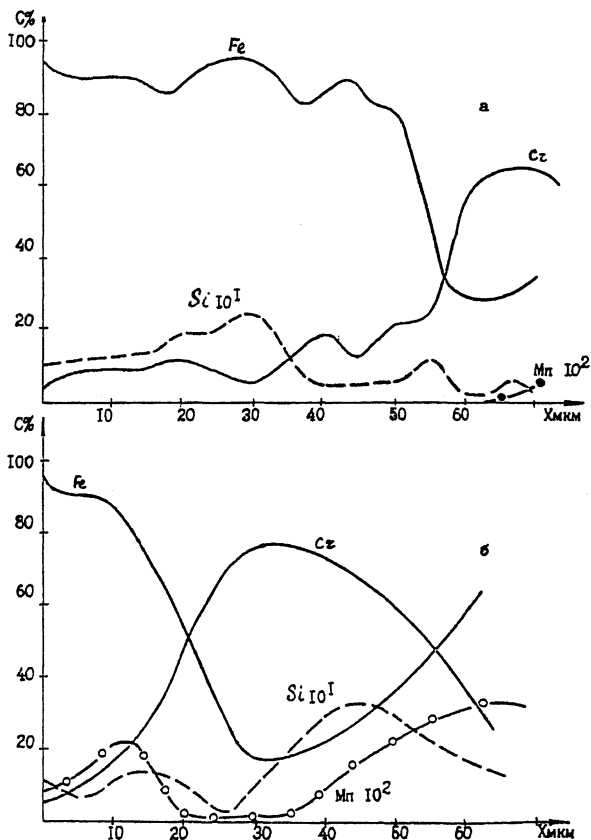


Рис. 1. Распределение элементов в стали 40X после облучения электронами энергией 4.2 МэВ при температуре 630 °С: а - время облучения $1.8 \cdot 10^3$ с, б - время облучения $7.2 \cdot 10^3$ с.

атомов в лабораторной системе координат в условиях существования градиентов температур и точечных дефектов

$$J_B = (D_A \cdot N_B + D_B \cdot N_A) \frac{\partial N_B}{\partial x} - \frac{N_A N_B N_V}{kT^2} (D_A^* E_A^m - D_B^* E_B^m) \frac{\partial T}{\partial x} + N_A N_B (D_A^* - D_B^*) \frac{\partial N_V^{nep}}{\partial x},$$

$$J_F = (D_A N_F + D_F N_A) \frac{\partial N_F}{\partial x} - \frac{N_A N_F N_B}{kT} (D_A^* E_A^m - D_F^* E_F^m) \frac{\partial T}{\partial x} + N_A N_F (D_A^* - D_F^*) \frac{\partial N_V^{nep(1)}}{\partial x},$$

где N_A, N_B, N_F, N_V^{nep} - мольные доли элементов и точечных дефектов; D_A, D_B, D_F - коэффициенты самодиффузии атомов; D_A^*, D_B^*, D_F^* - коэффициенты взаимодиффузии; E_A^m, E_B^m, E_F^m - энергии миграции атомов.

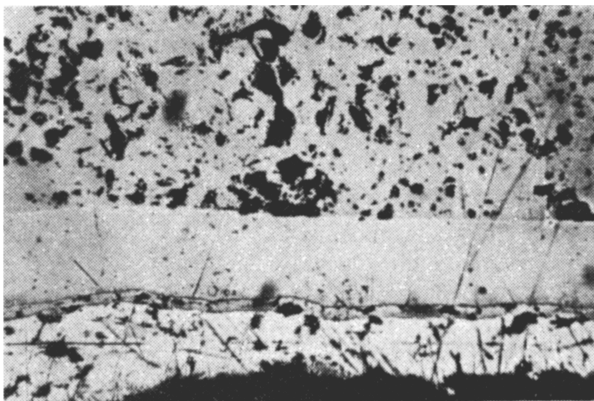


Рис. 2. Микрофотография приповерхностной области образца из стали 5ХНМ, облученной электронами энергией 4.2 МэВ при температуре 580 °С в течении $3 \cdot 10^3$ с.

При воздействии пучка быстрых электронов, когда градиенты температур достигают 1000 K/cm [1, 2], а скорость образования дефектов 10^{-8} с^{-1} , можно пренебречь третьим членом уравнения ввиду его малости. При облучении ионами и нейтронами, когда градиенты температуры малы, можно пренебречь вторым членом в правой части.

Решение системы уравнений массопереноса показывает, что в поверхностных слоях можно ожидать накопления атомов примеси с эффективным коэффициентом диффузии $10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Этому способствует движение комплексов межузельный атом – атом примеси и вакансии – атом примеси устойчивых до температур 700–800 °С. Образование их происходит после образования пары Френкеля, если межузельный атом перейдет во вторую либо третью координационную сферу. В этом случае вероятность встречи вакансии и межузельного атома с атомом примеси на 3–4 порядка выше вероятности встречи друг с другом из-за большей концентрации примесей. Вероятность же перехода межузельного атома за первую координационную сферу коррелирует с энергией электронов в пучке.

Скорость массопереноса атомов В и F различна из-за различий в коэффициентах взаимодиффузии, энергий миграций, вероятности образования комплексов, энергии связи в них и т.п. Вследствии этого на поверхности образца либо вблизи ее при накоплении достаточной концентрации одной из примеси происходит образование новой фазы, на границе которой из-за меньшей концентрации третьего элемента равновесная концентрация примеси В будет меньше, чем исходная концентрация ее в образце.

Образованию новой фазы помимо термодиффузии атомов и диффузии комплексов могут способствовать процессы окисления поверхности, избежать которого очень трудно, а также процессы обезугле-

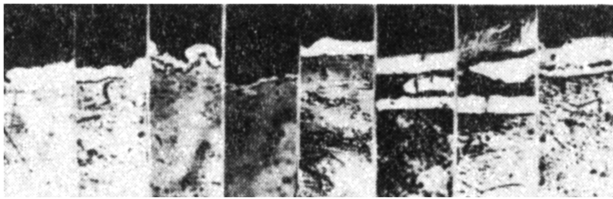


рис. 3. Микрофотографии приповерхностных областей образцов из стали 5ХНМ, облученных электронами энергией 4.2 МэВ при температуре 600 °С в течении соответственно а - 30 мин; б - 45 мин; в - 60 мин; г - 75 мин; д - 90 мин; е - 150 мин; ж - 165 мин; з - 180 мин.

роживания в сталях. Факт образования новой фазы подтверждается металлографическими исследованиями (рис. 2), а также экспериментами по облучению образцов многокомпонентных систем, на поверхность которых предварительно наносится слой элемента, который содержится в массе образца [2]. В этом случае эффективная скорость массопереноса его резко возрастает за счет сведения к минимуму инкубационного периода образования новой фазы.

Аномальный массоперенос конкретного элемента прекратится, когда в массе образца его концентрация станет меньше равновесной. Это может произойти как за счет роста слоя новой фазы и соответствующего обеднения близлежащих слоев вплоть до глубины образца, соответствующей максимуму поглощаемой дозы, так и за счет диффузии в слой новой фазы более медленно диффундирующей примеси F . В этом случае должен начаться процесс подрастворения слоя за счет диффузии примеси B в глубину образца, а затем и отток примеси. То есть, в этом случае возможны колебания в концентрации элементов B и F в плоскости, параллельной поверхности образца. По крайней мере, результаты некоторых экспериментов можно трактовать подобным образом. На рис. 3 приведены микрофотографии шлифов образцов стали 5ХНМ, облученной потоком электронов энергией 4.2 МэВ при температуре около 600 °С. Видно, что слой новой фазы достигает максимума, а затем уменьшается практически до нуля и вновь увеличивается.

Процессы возникновения и растворения новой фазы могут влиять на образование сегрегаций при воздействии других видов облучения, при которых главную роль будет играть градиент концентрации точечных дефектов и, следовательно, инкубационный период будет существенно больше.

В заключение хочется выразить исключительную признательность сотрудникам ХФТИ В.В. Слезову, Э.А. Резниченко и другим за плодотворное обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Владимирский Р.А., Лившиц В.Б., Паюк В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 6. С. 112.
- [2] Владимирский Р.А., Лившиц В.Б., Паюк В.А., Плотников С.В., Кузьминых В.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 5. С. 128.
- [3] Manning J. // Acta metallurg. 1967. N 15. P. 817.
- [4] Lam N.Q., Wiederlich H., Okamoto P.R. // Progress in Material Science. 1985. N 29. P. 45-50.

Поступило в Редакцию
6 июня 1991 г.