

01,19

Модель зернограничной самодиффузии в α - и β -фазах титана и циркония

© В.Н. Чувильдеев, А.В. Семенычева[¶]

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

[¶] E-mail: avsemenycheva@gmail.com

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2016 г.
В окончательной редакции 4 мая 2016 г.)

Предложена модель процесса зернограничной самодиффузии в металлах, испытывающих фазовые переходы в твердом состоянии. В основе модели лежат идеи и подходы теории неравновесных границ зерен. Показано, что область применения основных соотношений этой теории может быть расширена, и они могут быть использованы для расчета параметров зернограничной самодиффузии в высокотемпературной и низкотемпературной фазах металлов с фазовым переходом. На основе построенной модели проведен расчет энергий активации зернограничной самодиффузии в титане и цирконии и дано объяснение их аномально низких значений в низкотемпературной фазе. Рассчитанные значения энергий активации зернограничной самодиффузии хорошо согласуются с экспериментом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-13-00066).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43942.118

1. Введение

Титан и цирконий являются перспективными конструкционными материалами, которые широко используются в атомной отрасли, а также находят применение в медицине [1–5]. Диффузионные свойства титана и циркония достаточно хорошо экспериментально изучены [6–10], однако до сих пор в их теоретическом описании остаются пробелы.

Широко известен тот факт, что энергия активации объемной самодиффузии Q в титане и цирконии аномально мала. „Для того чтобы объяснить малую величину Q было высказано несколько предположений: большой вклад путей ускоренной диффузии; наличие избыточных вакансий, обусловленных примесями; механизмы внедрения и т. д. Все эти результаты были исключены на основе экспериментальных данных“ [11]. Аналогичная картина наблюдается еще для восьми металлов, испытывающих одно или несколько фазовых превращений при переходе от гексагональной плотноупакованной или гранецентрированной кубической (ГЦК) к объемно центрированной кубической (ОЦК) решетке [11]. В связи с этим было сделано предположение, что наблюдаемые аномалии связаны с указанными переходами, однако теоретическая модель самодиффузии в таких материалах до настоящего времени не создана.

Меньше внимания в литературе уделяется тому факту, что такого рода аномалия наблюдается и в величине энергий активации зернограничной самодиффузии в α -фазах титана и циркония. В обычных плотноупакованных решетках энергия активации зернограничной самодиффузии, выраженная в безразмерной форме Q_b/kT_m ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана,

T_m — температура плавления), имеет величину порядка 9–11 [12–15]. В α -титане и цирконии она существенно ниже и составляет 6 и 7 соответственно. В то же время в высокотемпературных β -фазах титана и циркония энергия активации зернограничной самодиффузии имеет обычную для ОЦК-металлов величину 9.6 и 10.4 соответственно. Модель, позволяющая теоретически объяснить и рассчитать указанные аномальные значения Q_b , в литературе отсутствует.

По нашему мнению, расчет значений Q_b в α - и β -фазах может быть проведен с помощью использования подходов теории неравновесных границ зерен [16]. Трудность прямого применения этой теории заключается в том, что она развита для однофазных материалов. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы, используя идеи теории неравновесных границ зерен, разработать модель расчета энергии активации зернограничной самодиффузии для металлов с фазовыми переходами и рассчитать параметры зернограничной самодиффузии в титане и цирконии.

2. Основные соотношения теории неравновесных границ зерен

В соответствии с [16] большеугловая граница зерна представляет собой систему островков кристаллической (S) и аморфной (L) фаз. Для описания структурного состояния границы используется параметр α — относительный свободный объем. Он характеризует объемную долю областей границы, занятых островками L -фазы. Его величина может быть вычислена по формуле $\alpha = V_b/\Delta V_m$, где V_b — свободный объем границы,

определяемый экспериментально, ΔV_m — скачок объема при плавлении. „Кристаллическая“ S -фаза границы характеризуется „нулевым“ свободным объемом, и ее энергия близка к энергии дефекта упаковки в кристалле. Аморфная L -фаза имеет структуру переохлажденного расплава. Ее свободный объем соответствует свободно-му объему расплава $\Delta V_A = \Delta V_m$. Однако термодинамические свойства L -фазы, очевидно, отличаются от свойств жидкого металла. В частности, ее конфигурационная энтропия в силу равенства величин свободного объема соответствует конфигурационной энтропии расплава, а колебательная энтропия при $T \neq T_m$ приближенно соответствует колебательной энтропии твердой фазы. В работе [16] вводится предположение, что островки L -фазы имеют форму цилиндров радиусом $r_L \approx b$, высота которых соответствует толщине границы зерна $\delta = 2b$ (b — вектор Бюргерса) и радиуса. Поскольку для большинства металлических материалов $\Delta V_m \approx 5\%$, $V_b \approx 1.5\text{--}2\%$, в рамках описываемой модели именно L -фаза образует островки, а большую часть объема границы занимает S -фаза. Вследствие хаотического распределения островков L -фазы в границе произвольный островок L -фазы, вообще говоря, не соприкасается с соседним L -островком, и диффузионный массоперенос в такой структуре затруднен, так как имеющие высокую диффузионную проницаемость L -области окружены S -областями, имеющими низкую диффузионную проницаемость. При термических флуктуациях размер произвольного L -островка может спонтанно увеличиться и достичь такого значения, при котором он может соприкоснуться с соседним островком L -фазы [16]. Диффузионный массоперенос вещества в границе при таком соприкосновении L -островков определяется параметрами массопереноса в аморфной фазе границы. В связи с этим энергию активации зернограницной самодиффузии Q_b можно представить как сумму энергии активации самодиффузии в аморфной фазе Q_A и энтальпии Q_1 образования флуктуации, при которой возможно соприкосновение L -островков

$$Q_b = Q_A + Q_1. \quad (1)$$

2.1. Расчет энергии активации самодиффузии в границах зерен. Свободная энергия флуктуации Q_1 , необходимая для соприкосновения L -островков, складывается из свободной энергии, необходимой для аморфизации S -области границы, окружающей исходный островок L -фазы, и свободной энергии, необходимой для образования поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза вокруг нового островка L -фазы критического размера.

Выражение для Q_1 по аналогии с [16] можно записать в следующем виде:

$$Q_1 = \lambda' \rho^S(T_m)(V^* - V^0) - \gamma_0(s_S^* - s_S^0) + \gamma_{S/L}^0(s_S^* - s_S^0), \quad (2)$$

где λ' — теплота, необходимая для аморфизации островка S -фазы границы, $\rho^S(T_m)$ — плотность кристаллического материала при температуре плавления, V^* —

объем островка L -фазы критического размера, V^0 — первоначальный объем островка L -фазы, γ_0 — энергия S -фазы границы, s_S^* и s_S^0 — полная площадь поверхности нового и исходного L -островков соответственно, $\gamma_{S/L}^0$ энтальпия поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза.

Оценим величину λ' . В случае „настоящего плавления“ эта величина соответствует значению удельной теплоты плавления (λ), определяемой по формуле

$$\lambda = (\Delta S_m^{\text{conf}} + \Delta S^{\text{osc}}) T_m, \quad (3)$$

где ΔS_m^{conf} — изменение конфигурационной энтропии, ΔS^{osc} — изменение колебательной энтропии при переходе жидкость/кристалл. В соответствии с [16] величина изменения конфигурационной энтропии может быть вычислена по формуле

$$\Delta S_m^{\text{conf}} = 3 \ln \left(\frac{\beta T_m + \Delta V_m / V_s}{\beta T_m} \right), \quad (4)$$

где β — коэффициент объемного расширения материала.

Величина изменения колебательной энтропии определяется по формуле

$$\Delta S^{\text{osc}} = \Delta c_p, \quad (5)$$

где Δc_p — разность удельных теплоемкостей при переходе из твердого состояния в жидкое.

Как уже отмечалось, обеспечивающий самодиффузию процесс аморфизации границ зерен характеризуется лишь изменением величины конфигурационной энтропии и отличается от „классического плавления“ отсутствием скачка величины колебательной энтропии. Поскольку в соответствии с принятым предположением величины свободного объема в аморфной фазе и расплаве совпадают ($\Delta V_A = \Delta V_m$), также равны и соответствующие значения изменения конфигурационной энтропии по сравнению с аналогичной величиной в твердом состоянии. Таким образом, с учетом (4) и (5) величина λ' может быть вычислена по формуле

$$\lambda' = \Delta S_A^{\text{conf}} T_m = \Delta S_m^{\text{osc}} T_m = \lambda - \Delta c_p. \quad (6)$$

В соответствии с [16] для оценки величины критического радиуса островка L -фазы r^* вводится параметр α^* , характеризующий критическое значение объемной доли L -фазы, при котором хаотически распределенные островки будут контактировать друг с другом с достаточно большой вероятностью: $\alpha^* = 0.5$ [17]. Согласно [16], критический размер островка r^* может быть выражен через значение относительного свободного объема границы следующим образом:

$$r^* = r_L \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

В этом случае выражение (1) можно записать в виде

$$\frac{Q_b}{kT_m} = \frac{Q_A}{kT_m} + \frac{(r_l)^2}{\Gamma} \times \left[\frac{W_1}{kT_m} \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) + \frac{W_2}{kT_m} \left(\left(\frac{\alpha^*}{\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right) \right], \quad (8)$$

где

$$\frac{W_1}{kT_m} = 2\pi \left(\frac{(\lambda - \Delta c_p)\rho^s(T_m)\Gamma\delta}{2kT_m} + \frac{\gamma'_{S/L}\Gamma}{kT_m} - \frac{\gamma_0\Gamma}{2kT_m} \right),$$

$$\frac{W_2}{kT_m} = 4\pi \left(\frac{\gamma'_{S/L}\Gamma}{kT_m} \right), \quad (9)$$

где λ удельная теплота плавления, γ_0 — величина свободной энергии S -фазы границы, Γ — нормирующий множитель, вычисляемый по формуле

$$\Gamma = 1.2\Omega^{2/3}, \quad (10)$$

где Ω — атомный объем.

В основном параметры, входящие в формулы (8), (9) являются справочными, кроме величины энтальпии поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза $\gamma'_{S/L}$, величины свободной энергии S -фазы границы γ_0 , а также величины энергии активации самодиффузии в аморфной фазе Q_A . Определим значения этих величин.

2.2. Вычисление энтальпии поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза границы. В соответствии с [16] свободная энергия поверхности жидкость—кристалл при температуре плавления $\gamma_{S/L}^m$ и энтальпия этой поверхности $\gamma'_{S/L}$ связаны следующим соотношением:

$$\gamma'_{S/L} = \gamma_{S/L}^m + T_m S_{S/L}, \quad (11)$$

где $S_{S/L}$ — энтропия поверхности жидкость—кристалл.

Выражение для $\gamma'_{S/L}$ имеет вид

$$\gamma'_{S/L} = \frac{2}{3} \frac{\Delta V_m}{V_S} \gamma_L^m, \quad (12)$$

где γ_S^m и γ_L^m — свободная энергия поверхностей кристалла и расплава при температуре плавления T_m соответственно.

Согласно [16], энтропия межфазной поверхности жидкость—кристалл $S_{S/L}$ может быть выражена через термодинамические параметры процесса плавления следующим образом:

$$S_{S/L} \approx \frac{2}{3} [\Delta S_m^{\text{conf}} + \Delta S^{\text{osc}}]. \quad (13)$$

Поскольку аморфная фаза границы существует при температурах, значительно меньших температуры плавления, ее термодинамические свойства, как уже было отмечено, отличаются от свойств расплава, и при расчетах необходимо учитывать только вклад конфигурационной энтропии, величина которой рассчитывается по формуле (4). Таким образом, энтропия межфазной поверхности аморфная фаза/кристаллическая фаза границы определяется выражением

$$S'_{S/L} = \frac{2}{3} \Delta S_A^{\text{conf}} = \frac{2}{3} \Delta S_m^{\text{conf}} = 2 \ln \left[\frac{\beta T_m + \Delta V_m / V_S}{\beta T_m} \right]. \quad (14)$$

Если предположить, как и выше, что свободный объем аморфной фазы соответствует свободному объему расплава и свободная энергия поверхности аморфной фазы и расплава при температуре плавления совпадают, то, принимая во внимание формулу (12), можно сделать предположение, что энергия поверхности раздела жидкость—кристалл равна энергии поверхности кристаллическая фаза/аморфная фаза ($\gamma'_{S/L} = \gamma_{S/L}^m$). В этом случае выражение для энтальпии образования поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза может быть записано в следующем виде:

$$\gamma'_{S/L} = \gamma_{S/L}^m + T_m S'_{S/L}. \quad (15)$$

2.3. Вычисление свободной энергии твердой фазы (S -фазы) границы. Для вычисления величины свободной энергии S -фазы границы используем общую формулу [16]

$$\gamma_0 = \frac{\gamma_b + (T/T_m)S_b - \alpha(2(\lambda - \Delta c_p) + 6(\gamma'_{S/L} - (T/T_m)S'_{S/L}))}{1 - \alpha}, \quad (16)$$

где величина энтропии S_b границы зерна определяется выражением [16]

$$\frac{S_b b^2}{k} = 6\alpha \gamma'_{S/L} - (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) - \alpha \ln \alpha. \quad (17)$$

Для вычисления свободной энергии границ $\gamma_b(T)$ при температуре T можно воспользоваться эмпирическим соотношением [16]

$$\gamma_b(T) = \frac{G(T)b}{24}. \quad (18)$$

где $G(T)$ — модуль сдвига при соответствующей температуре.

2.4. Расчет энергии активации самодиффузии в аморфной фазе границ зерен. Как показано в [16], дырочные модели и модели, основанные на понятии свободного объема, при описании процесса диффузии в жидкостях или аморфных структурах имеют много общего. В обеих моделях элементарным актом диффузионного переноса является „прыжок атома“ в возникшую рядом с ним „дырку“. По Френкелю, для такого прыжка необходимо вырезать в жидком континууме „дырку“, имеющую объем, равный объему атома Ω [18]. Это требует значительных энергетических затрат (около 20 в безразмерных единицах). Флуктуация, имеющая столь высокую энергию, оказывается крайне маловероятной. Поэтому в работе [16] предложен иной подход к расчету энергии образования „дырки“ в расплаве. Наличие избыточного свободного объема жидкости ΔV_m означает, что каждый атом расплава занимает объем V_L , превышающий объем V_S , занимаемый атомом в плотноупакованном кристалле, на величину ΔV_m . Можно предположить, что при кристаллизации кластера из N атомов происходит „высвобождение“ свободного объема ΔV_N . Оно может произойти в виде образования

отдельных „дырок“ различного объема от ΔV до $N\Delta V$. При некотором числе атомов в кристаллизующемся кластере $N = N^{**}$ может возникнуть „дырка“, размер которой будет равен объему вакансии Ω , образование которой необходимо для диффузионного перескока атома. В этом случае энергия активации самодиффузии в расплаве будет определяться энергией спонтанной кристаллизации комплекса из N^{**} атомов. При расчете свободной энергии такой флуктуации должно быть учтено, что ее энтальпия определяется, с одной стороны, затратами энергии на образование поверхности раздела жидкость–кристалл вокруг возникшего твердого кластера, а с другой — выделением энергии в объеме кластера кристаллизации. Как показано в [16], если кристаллизующийся комплекс имеет сферическую форму и радиус r^{**} , при $F^{**} < 1.5b$ вкладом упругой энергии можно пренебречь. В этом случае энтальпию образования кристаллической области сферической формы радиуса r^{**} в расплаве можно записать в виде

$$\frac{Q_L}{kT_m} = 4\pi \left(\frac{\gamma_{S/L}^0 \Gamma}{kT_m} \right) \frac{(r^{**})^2}{\Gamma} - \frac{4}{3} \pi \frac{(r^{**})^3}{\Omega} \left(\frac{\lambda \rho^L(T_m) \Omega}{kT_m} \right), \quad (19)$$

где $\gamma_{S/L}^0$ — энтальпия поверхности раздела жидкость–кристалл, $\rho^L(T_m)$ — плотность жидкого металла при температуре плавления.

При оценке разности химических потенциалов атома в кристаллической и жидкой фазах предполагается, что разность изобарных теплоемкостей твердой и жидкой фаз остается постоянной и не зависит от температуры.

Для вычисления радиуса кристаллизующегося комплекса используется формула [16]

$$r^{**} = \sqrt[3]{\Delta V_m / V_S} r_{at}, \quad (20)$$

где r_{at} — атомный радиус.

Учитывая описанные выше различия в термодинамических свойствах расплава и аморфной фазы, выражение (19) при расчете энергии активации самодиффузии в L -фазе (Q_A) следует переписать в виде

$$\frac{Q_A}{kT_m} = 4\pi \left(\frac{\gamma_{S/L}^0 \Gamma}{kT_m} \right) \frac{(r^{**})^2}{\Gamma} - \frac{4}{3} \pi \frac{(r^{**})^3}{\Omega} \left(\frac{(\lambda - \Delta c_p) \rho^L(T_m) \Omega}{kT_m} \right). \quad (21)$$

3. Расчет энергии активации зернограничной самодиффузии в металлах с $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовым переходом (ГПУ \rightarrow ОЦК)

Рассмотрим сначала механизм активации зернограничной самодиффузии в β -фазе. Как уже отмечалось, граница зерен β -фазы состоит из островков аморф-

ной β -фазы (L^β -островки) и островков твердой β -фазы (S^β -островки). Для вычисления энергии активации самодиффузии в β -фазе можно использовать формулы (8) и (9), подставляя значения параметров, соответствующие этой фазе:

$$\frac{Q_b^\beta}{kT_m} = \frac{Q_A}{kT_m} + \frac{(r_L)^2}{\Gamma^\beta} \times \left[\frac{W_1}{kT_m} \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) + \frac{W_2}{kT_m} \left(\left(\frac{\alpha^*}{\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right) \right], \quad (22)$$

$$\frac{W_1}{kT_m} = 2\pi \left(\frac{(\lambda - \Delta c_p) \rho^\beta(T_m) \Gamma^\beta - \delta}{2kT_m} + \frac{\gamma_{\beta/L}^0 \Gamma^\beta}{kT_m} - \frac{\gamma_0^\beta \Gamma^\beta}{2kT_m} \right),$$

$$\frac{W_2}{kT_m} = 4\pi \left(\frac{\gamma_{\beta/L}^0 \Gamma^\beta}{kT_m} \right). \quad (23)$$

Предположим, что границы зерен в α -фазе состоят из островков аморфной α -фазы (L^α -островки) и островков твердой α -фазы (S^α -островки). Так как скачок объема при фазовом превращении $\alpha \rightarrow \beta$ в титане и цирконии очень мал ($< 0.7\%$) [19,20], в первом приближении можно предположить, что свободный объем границ в α - и β -фазах примерно одинаков. Из этого следует, что доля твердых и аморфных островков в границе практически не изменяется и области аморфной α -фазы переходят в области аморфной β -фазы, а S^α -островки переходят в S^β -островки. В этом случае процесс самодиффузии в границе зерна α -фазы может быть описан следующим образом: некоторая область границы α -фазы флуктуационно переходит в β -фазу, затем островок аморфной β -фазы увеличивается в размерах до соприкосновения с другим островком аморфной β -фазы. Таким образом, энергия активации самодиффузии в α -фазе складывается из двух слагаемых: энергии, необходимой для возникновения флуктуации, при которой некоторая часть границы α -фазы переходит в β -фазу (Q_2), и энергии активации зернограничной самодиффузии в β -фазе

$$Q_b^\alpha = Q_2 + Q_b^\beta. \quad (24)$$

Остановимся на первом слагаемом более подробно.

Рассмотрим флуктуацию перехода из α -фазы в β -фазу на базовом структурном элементе границы, представляющую собой пару твердый островок–аморфный островок. Для того чтобы рассчитать такой переход, необходимо оценить энергию фазового перехода, которая складывается из удельной теплоты полиморфного превращения, энергии поверхности раздела аморфная β -фаза/кристаллическая β -фаза, а также свободной энергии твердой β -фазы границы. По аналогии с (8), (9)

$$\frac{Q_2}{kT_m} = \frac{(r_L)^2}{\Gamma^\alpha} \left[\frac{W_1'}{kT_m} \left(\frac{\alpha^*}{\alpha'} - 1 \right) + \frac{W_2'}{kT_m} \left(\left(\frac{\alpha^*}{\alpha'} \right)^{1/2} - 1 \right) \right], \quad (25)$$

Таблица 1. Кристаллогеометрические параметры

Металл	r_{at}, m	$\Delta V_m/V_S$	$\Delta V_\beta/V_\alpha, \%$	b^β, m	b^α, m	Ω^β, m^3	Ω^α, m^3	Γ^β, m^2 (10)	Γ^α, m^2 (10)
Ti	$1.46 \cdot 10^{-10}$ [21] $1.45 \cdot 10^{-10}$ [19]	2.3	-0.30 [19] -0.55 [20]	$2.95 \cdot 10^{-10}$ [12]	$2.86 \cdot 10^{-10}$ [12]	$18.1 \cdot 10^{-30}$ [12]	$17.9 \cdot 10^{-30}$ [12]	$8.34 \cdot 10^{-20}$	$8.27 \cdot 10^{-20}$
Zr	$1.6 \cdot 10^{-10}$ [21]	2.5	-0.66 [20,22]	$3.13 \cdot 10^{-10}$ [23]	$3.23 \cdot 10^{-10}$ [23]	$23.5 \cdot 10^{-30}$ [23]	$23.3 \cdot 10^{-30}$ [23]	$9.95 \cdot 10^{-20}$	$9.86 \cdot 10^{-20}$

Примечание. r_{at} — атомный радиус, $\Delta V_m/V_S$ — изменение свободного объема при плавлении, $\Delta V_\beta/V_\alpha$ — изменение свободного объема при полиморфном превращении, b — вектор Бюргерса (верхний индекс соответствует типу фазы — α или β), Ω — атомный объем (верхний индекс соответствует типу фазы), Γ — нормирующий множитель, вычисляемый по формуле (10) (верхний индекс соответствует типу фазы). Представлены величины констант материалов из нескольких литературных источников. Жирным шрифтом здесь и далее выделены значения, которые были выбраны для использования в расчетах в настоящей работе. В круглый скобках здесь и далее указаны номера формул, с помощью которых были вычислены представленные значения.

Таблица 2. Термодинамические параметры

Металл	$T_{\alpha/\beta}, K$	T_m, K	$\lambda_{S/L}, J/kg$	$\lambda_{\alpha/\beta}, J/kg$	$c_p^L(T_m), J/(kg \cdot K)$	$c_p^\beta(T_m), J/(kg \cdot K)$	$\beta(T_m), K^{-1}$
Ti	1156 [12]	1944 [12]	$403.0 \cdot 10^3$ [24] $358.0 \cdot 10^3$ [19] $304.8 \cdot 10^3$ [25] $315.0 \cdot 10^3$ [13]	$-87.4 \cdot 10^3$ [19] $-83.0 \cdot 10^3$ [24] $-79.3 \cdot 10^3$ [25]	989.2 [26]	854.1 [26] 912.0 [20]	$35.6 \cdot 10^{-6}$ [27] $40.5 \cdot 10^{-6}$ [28] $34.5 \cdot 10^{-6}$ [29] $36.0 \cdot 10^{-6}$ [30]
Zr	1135 [12,19]	2133 [12]	$252.0 \cdot 10^3$ [31] $220.0 \cdot 10^3$ [32] $225.0 \cdot 10^3$ [24] $165.2 \cdot 10^3$ [25]	$-47.8 \cdot 10^3$ [25] $-42.2 \cdot 10^3$ [22]	467.0 [26]	392.0 [26]	$33.9 \cdot 10^{-6}$ [28] $29.1 \cdot 10^{-6}$ [30]

Примечание. $T_{\alpha/\beta}$ — температура полиморфного превращения, T_m — температура плавления, $\lambda_{S/L}$ — удельная теплота плавления, $\lambda_{\alpha/\beta}$ — удельная теплота полиморфного превращения, $c_p^L(T_m)$ — удельная теплоемкость расплава при температуре плавления, $c_p^\beta(T_m)$ — удельная теплоемкость β -фазы при температуре плавления, $\beta(T_m)$ — коэффициент объемного расширения при температуре плавления.

Таблица 3. Плотность, энергия поверхности и упругие модули

Металл	$\rho^L(T_m), kg/m^3$	$\rho^S(T_m), kg/m^3$	$\rho^\beta(T_{\alpha/\beta}), kg/m^3$	$\rho^\alpha(T_{\alpha/\beta}), kg/m^3$	$\gamma_L^m, J/m^2$	$\gamma_S^m, J/m^2$	$G^\beta(T_{\alpha/\beta}), N/m^2$	$G^\alpha(T_{\alpha/\beta}), N/m^2$
Ti	$4.12 \cdot 10^3$ [26,27] $4.15 \cdot 10^3$ [33]	$4.26 \cdot 10^3$ [26]	$4.37 \cdot 10^3$ [26] $4.32 \cdot 10^3$ [19]	$4.38 \cdot 10^3$ [26] $4.35 \cdot 10^3$ [19]	1.390 [19,29]	1.444 [19] 1700 [13] 1.65 [6]	$1.5 \cdot 10^{10}$ [23]	$2.5 \cdot 10^{10}$ [23]
Zr	$6.0 \cdot 10^3$ [34] $5.6 \cdot 10^3$ [33]	$6.2 \cdot 10^3$ [34]	$6.40 \cdot 10^3$ [19] $6.34 \cdot 10^3$ [22]	$6.50 \cdot 10^3$ [19] $6.35 \cdot 10^3$ [22] $6.36 \cdot 10^3$ [26]	1.4 [19]	1.498 [19]	$1.7 \cdot 10^{10}$ [23]	$1.8 \cdot 10^{10}$ [23]

Примечание. $\rho^L(T_m)$ — плотность расплава при температуре плавления, $\rho^S(T_m)$ — плотность β -фазы при температуре плавления, $\rho^\beta(T_{\alpha/\beta})$ — плотность β -фазы при температуре полиморфного превращения, $\rho^\alpha(T_{\alpha/\beta})$ — плотность α -фазы при температуре полиморфного превращения, γ_L^m — свободная энергия поверхности расплава при температуре плавления, γ_S^m — свободная энергия поверхности кристалла при температуре плавления, $G^\beta(T_{\alpha/\beta})$ — модуль сдвига β -фазы при температуре полиморфного превращения, $G^\alpha(T_{\alpha/\beta})$ — модуль сдвига α -фазы при температуре полиморфного превращения.

Таблица 4. Параметры, необходимые для вычисления энергии активации самодиффузии в аморфной L -фазе Q_A

Металл	$\left(\frac{(\lambda - \Delta c_p T_m) \rho^S(T_m) \Omega^\beta}{k T_m} \right)^*$	$\frac{\gamma_{S/L}^m \Gamma^\beta}{k T_m}$ (12)	$\frac{S'_{S/L} \Gamma^\beta}{k}$ (14)	$\frac{\gamma_{S/L}^0 \Gamma^\beta}{k T_m}$ (15)	r^{**}, m (20)	$\frac{Q_A}{k T_m}$ (21)
Ti	0.68	0.065	0.57	0.635	$5 \cdot 10^{-10}$	3.8
Zr	0.70	0.080	0.60	0.680	$5.50 \cdot 10^{-10}$	5.0

*Первое слагаемое в скобках в выражении для W_1/kT_m , см. формулу (9).

Таблица 5. Параметры, необходимые для вычисления теоретических значений энергии активации зернограничной самодиффузии в β -фазе (Q_b^β) и α -фазе (Q_b^α), и экспериментальные значения энергии активации зернограничной самодиффузии в β -фазе ($Q_b^{\beta(\text{exp})}$) и α -фазе ($Q_b^{\alpha(\text{exp})}$)

Металл	$\frac{\gamma_b^\beta \Gamma}{kT_m}$ (18)	$\frac{S_b^\beta \Gamma^\beta}{k}$ (17)	$\frac{\gamma_0^\beta \Gamma^\beta}{kT_m}$ (16)	α^*	$\frac{Q_b^\beta}{kT_m}$ (22), (23)	$\frac{Q_b^{\beta(\text{exp})}}{kT_m}$	$\left(\frac{(\lambda^{\beta/L} - \Delta c_p T_m + \lambda^{\alpha/\beta}) \rho^S(T_m) \Omega^\beta}{kT_m} \right)^{**}$	$\frac{\gamma_b^\alpha \Gamma^\alpha}{kT_m}$ (18)	$\frac{\gamma_0^\alpha \Gamma^\alpha}{kT_m}$ (16)	$\frac{Q_b^\alpha}{kT_m}$ (27)	$\frac{Q_b^{\alpha(\text{exp})}}{kT_m}$
Ti	0.56	2.0	0.4	0.37	8.5	9.5 [23,35]	0.70	1.0	1.64	6.0	6.0 [23]
Zr	0.68	2.2	0.4	0.37	9.7	10.4 [23]	0.66	0.8	1.20	8.0	7.0 [23]

* α — относительный свободный объем границ зерен, подгоночный параметр (см. текст).

** Третье слагаемое в выражении (16) при замене $(\lambda - \Delta c_p)$ на $(\lambda^{\alpha/\beta} + (\lambda - \Delta c_p))$ для вычисления свободной энергии S -фазы границы в низкотемпературной модификации γ_0^α (см. текст).

где

$$\begin{aligned} \frac{W_1'}{kT_m} &= 2\pi \left(\frac{\lambda^{\alpha/\beta} \rho^\alpha(T_{\alpha/\beta}) \Gamma^\alpha \delta}{2kT_m} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\gamma_{\beta S/\beta L}'^0 - \gamma_{\alpha S/\alpha L}'^0) \Gamma^\alpha}{kT_m} - \frac{(\gamma_0^\alpha - \gamma_0^\beta) \Gamma^\alpha}{2kT_m} \right), \\ \frac{W_2'}{kT_m} &= 4\pi \left(\frac{(\gamma_{\beta S/\beta L}'^0 - \gamma_{\alpha S/\alpha L}'^0) \Gamma^\alpha}{kT_m} \right), \end{aligned} \quad (26)$$

$\lambda^{\alpha/\beta}$ — удельная теплота полиморфного превращения, α' — свободный объем α -фазы границы, $\Gamma = 1.2(\Omega^\alpha)^{2/3}$, Ω^α — атомный объем в α -фазе.

Введем некоторые упрощающие предположения. Как уже упоминалось выше, в виду малости скачка объема при полиморфном превращении можно считать, что свободный объем α -фазы границы совпадает со свободным объемом β -фазы, т.е. $\alpha' = \alpha$. Поскольку изменение энтальпии поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза зависит в первую очередь от изменения объема (см. формулы (12), (14), (15)), можно считать, что в этом случае энтальпия поверхности раздела аморфная β -фаза/кристаллическая β -фаза примерно равна энтальпии поверхности раздела аморфная α -фаза/кристаллическая α -фаза: $\gamma_{\beta S/\beta L}'^0 \approx \gamma_{\alpha S/\alpha L}'^0$. В этом случае формулы (25), (26) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{Q_b^\alpha}{kT_m} &= \frac{Q_b^\beta}{kT_m} + \frac{(r_L)^2}{\Gamma^\alpha} \left[2\pi \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{\lambda^{\alpha/\beta} \rho^\alpha(T_{\alpha/\beta}) \Gamma^\alpha \delta}{2kT_m} - \frac{(\gamma_0^\alpha - \gamma_0^\beta) \Gamma^\alpha}{2kT_m} \right) \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

4. Расчет энергии активации зернограничной самодиффузии в титане и цирконии

Для расчета энергии активации зернограничной самодиффузии в титане и цирконии применим следующую процедуру. Сначала рассчитаем энергию активации са-

модиффузии в аморфной фазе границы зерна Q_A . Затем, используя полученное значение, вычислим энергию активации зернограничной самодиффузии в высокотемпературной β -фазе Q_b^β , после чего в соответствии с предложенной моделью найдем эту величину для α -фазы Q_b^α .

Для вычисления энергии активации самодиффузии в L -фазе в титане и цирконии в соответствии с (21) необходимо найти энтальпию поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза $\gamma_{S/L}'^0$ и определить радиус кристаллизующейся области r^{**} . В соответствии с (15) для вычисления $\gamma_{S/L}'^0$ необходимо найти энергию поверхности жидкость/кристалл при температуре плавления $\gamma_{S/L}^m$ и энтропию поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза $S_{S/L}'$. Для вычисления этих величин воспользуемся формулами (12) и (13). Радиус кристаллизующегося комплекса можно найти с помощью выражения (20). Необходимые для расчетов значения параметров приведены в табл. 1–3.

Подставляя в (21) полученные значения (табл. 4), получим величину энергии активации самодиффузии в аморфной фазе границ зерен в титане ($Q_A/kT_m = 3.8$) и цирконии ($Q_A/kT_m = 5$).

Для вычисления энергии активации зернограничной самодиффузии Q_b в β -фазе воспользуемся формулами (22), (23). Экспериментальные данные о величине свободной энергии S -фазы границы γ_0^β отсутствуют, поэтому воспользуемся формулой (16). При этом для нахождения величины свободной энергии границы в β -фазе γ_b^β подставим в формулу (18) значения модуля сдвига в β -фазе при температуре полиморфного превращения $G^\beta(T_{\alpha/\beta})$. Единственным подгоночным параметром при таком рассмотрении остается величина свободного объема границ зерен в титане и цирконии. Поскольку эта величина для большинства металлов лежит в диапазоне $0.35 < \alpha < 0.45$ [16], примем, что эта величина в титане и цирконии одинакова и равна $\alpha = 0.37$.

Полученные значения для энергии активации зернограничной самодиффузии в β -титане и β -цирконии приведены в табл. 5. Для титана и циркония эта величина составляет 137 и 172 J/mol (в безразмерных единицах 8.5 и 9.7) соответственно.

Для вычисления энергии активации зернограничной самодиффузии в α -фазе титана и циркония воспользуемся соотношением (27). Для вычисления величины свободной энергии границы в α -фазе γ_b^α используем формулу (18), подставив в нее значение модуля сдвига в α -фазе при температуре полиморфного превращения $G^\alpha(T_{\alpha/\beta})$. Для вычисления свободной энергии S -фазы границы в низкотемпературной модификации γ_0^α воспользуемся формулой (16), подставив в нее вместо $(\lambda - \Delta c_p)$ сумму теплоты полиморфного превращения и удельной теплоты аморфизации $(\lambda^{\alpha/\beta} + (\lambda - \Delta c_p))$. Полученные значения параметров границ представлены в табл. 5. Значения энергии активации зернограничной самодиффузии в α -фазе титана и циркония, вычисленные с использованием указанных в табл. 1–5 значений параметров, составили 97 и 141 J/mol (в безразмерных величинах 6 и 8) соответственно.

5. Обсуждение

При построении модели зернограничной самодиффузии в металлах с фазовым переходом были использованы подходы теории неравновесных границ зерен. В соответствии с [16] граница описывается как совокупность островков твердой (S) и аморфной (L) фаз. Свойства S -фазы близки к свойствам кристаллического вещества, аморфная фаза по свойствам близка к переохлажденному расплаву. Однако ее термодинамические свойства отличаются от свойств жидкого металла. В частности, это различие состоит в том, что ее колебательная энтропия соответствует энтропии кристаллической фазы. Этот факт не был учтен в работе [16]. Проведенные в [16] без учета этого обстоятельства расчеты для ряда ГЦК- и ОЦК-металлов, не претерпевающих фазовых переходов, дали хорошее согласие с экспериментом, поскольку различие колебательной энтропии твердого и жидкого состояний в этих материалах весьма незначительно. Это проявляется в том, что скачок теплоемкости при плавлении в указанных материалах весьма мал (Δc_p). Однако в общем случае колебательная энтропия в твердой и жидкой фазах может существенно различаться. Вклад скачка теплоемкости особенно важен в металлах, претерпевающих фазовый переход в твердом состоянии. Учет этого вклада в настоящей работе позволил получить значения энергии активации зернограничной самодиффузии в высокотемпературной фазе титана и циркония, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Необходимо также отметить, что расчет величины энергии активации зернограничной самодиффузии в низкотемпературной фазе титана и циркония существенно упростило то обстоятельство, что величина скачка свободной энергии при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе в этих материалах оказалась весьма незначительной (0.3–0.5% в титане, 0.7% в цирконии). В связи с этим было сделано предположение, что размеры L -островков в α -фазе

титана и циркония примерно совпадают с размерами L -островков в их β -фазе. Это позволило не учитывать изменение энтальпии поверхности раздела аморфная фаза/кристаллическая фаза при полиморфном превращении и существенно упростило расчет величины Q_b^α .

6. Заключение

В работе описана модель зернограничной самодиффузии в металлах, испытывающих фазовые переходы в твердом состоянии. Получены выражения для расчета энергии активации зернограничной самодиффузии в α - и β -фазах титана и циркония с учетом изменения величины свободного объема и значения удельной теплоемкости при фазовом переходе. В соответствии с описанной моделью в титане $Q_b^\alpha = 97$ J/mol, $Q_b^\beta = 137$ J/mol, в цирконии $Q_b^\alpha = 141$ J/mol, $Q_b^\beta = 172$ J/mol. Полученные значения находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Список литературы

- [1] R. Narayan. Biomedical materials. Springer, N.Y. (2009). 566 p.
- [2] C. Nascimento, M.S. Pita, E.S. Santos, N. Monesi, V. Pedrazzi, R.F. Albuquerque, Jr., R.F. Ribeiro. Dental Mater. **32**, 1, 93 (2016).
- [3] D.P. Andrade, L.M.R. Vasconcellos, I.Ch.S. Carvalho, L.F. Forte, E.L. Santos, R.F. Prado, D.R. Santos, C.A. Cairo, Y.R. Carvalho. Mater. Sci. Eng. C **56**, 1, 538 (2015).
- [4] C.N. Elias, D.J. Fernandes, C.R.S. Resende, J. Roestel. Dental Mater. **31**, 2, e1 (2015).
- [5] A. Schroeder, E. Van der Zypen, H. Stich, F. Sutter. J. Oral Maxillofacial Surg. **9**, 15 (1981).
- [6] T. Iida, R. Guthrie, N. Tripathi. Met. Mater. Trans. B **38**, 559 (2006).
- [7] A. Javaraman, W. Klement, Jr., G.C. Kennedy. Phys. Rev. **131**, 2, 664 (1963).
- [8] N. Matsuura, G.M. Hood, H. Zou. J. Nucl. Mater. **238**, 260 (1996).
- [9] M. Dogruer, O. Gorur, F. Karaboga, G. Yildirim, C. Terzioglu. Powder Technol. **246**, 553 (2013).
- [10] C. Herzig, Y. Mishin, S. Divinsky. Met. Mater. Trans. A **33**, 765 (2002).
- [11] Р.У. Кан. Физическое металловедение. Металлургия, М. (1987). Т. 2. 624 с.
- [12] Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. Карты механизмов деформации. Пер. с англ. Металлургия, Челябинск (1989). 328 с.
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [14] Н.В. Мелёхин, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, В.И. Копылов, О.Э. Пирожникова, Ю.Г. Лопатин, М.Ю. Грязнов, Н.В. Сахаров. Вестн. Нижегород. ун-та, им. Н.И. Лобачевского **5**, 2, 138 (2010).
- [15] Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. МИСИС, М. (2005). 362 с.
- [16] В.Н. Чувильдеев. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. Физматлит, М. (2004). 304 с.
- [17] А.Л. Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. Наука, М. (1982). 176 с.

- [18] Ж. Фридель. Дислокации. Мир, М. (1967). 626 с.
- [19] Свойства элементов. Справ. изд. / Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия, М. (1985). 672 с.
- [20] Л.Н. Лариков, В.М. Фальченко. В кн.: Фазовые превращения / Отв. ред. В.Н. Свечников. Наук. думка, Киев (1967). С. 5.
- [21] Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. Металлохимия. Изд-во МГУ, М. (1986). 264 с.
- [22] Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник. Наук. думка, Киев (1985). 437 с.
- [23] P.M. Sargent, M.F. Ashby. Scripta Met. **16**, 12, 1415 (1982).
- [24] У.Д. Верятин, А.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, М. (1965). 460 с.
- [25] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Наука, М. (1982). Т. 4. Кн. 1. 623 с.
- [26] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. Металлургия, М. (1989). 383 с.
- [27] В.Э. Пелецкий, В.Я. Чеховской, Э.А. Бельская. Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справ. изд. / Под ред. А.Е. Шейндлина. Металлургия, М. (1985). 103 с.
- [28] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai. Thermophysical properties of Matter. V. 12. Thermal expansion metallic elements and alloys. IFI/Plenum, N.Y. (1975). 1440 p.
- [29] У. Цвиккер. Титан и его сплавы / Пер. с нем. под ред. О.П. Елютина, С.Г. Глазунова. Металлургия, М. (1979). 512 с.
- [30] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [31] К.Е. Уикс. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов, нитридов. Металлургия, М. (1965). 240 с.
- [32] К.Дж. Смитлз. Металлы. Металлургия, М. (1986). 446 с.
- [33] П.П. Арсентьев, Л.А. Коледов. Металлические расплавы и их свойства. Металлургия, М. (1976). 376 с.
- [34] А.И. Савватимский, В.Н. Коробенко. Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). МЭИ, М. (2012). 216 с.
- [35] N.E. Walsöe de Reça, G.M. Libanati. Acta Met. **16**, 1297 (1968).