

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.J-, 61.72.Yx, 64.60.Q-, 81.20.Ny, 82.60.Nh

## **Эволюция вакансионных кластеров при отжиге металлов, прошедших интенсивную пластическую деформацию в криогенных условиях**

Р. В. Шаповалов, А. В. Пахомов, В. В. Слёзов

*Институт теоретической физики им. А. И. Ахиезера  
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая, 1,  
61108 Харьков, Украина*

Выполнено теоретическое исследование зарождения, роста и последующего растворения вакансионных кластеров в металле при термическом отжиге в интервале температур 450–600 К. Получена система кинетических уравнений, описывающих эволюцию ансамбля вакансионных кластеров. Найдены численные решения данной системы при различных значениях материальных параметров.

Виконано теоретичне дослідження зародження, росту та наступного розчинення вакансійних кластерів у металі при термічному відпалюванні в інтервалі температур 450–600 К. Одержано систему кінетичних рівнянь, які описують еволюцію ансамблю вакансійних кластерів. Знайдено числові розв'язки даної системи при різних значеннях матеріальних параметрів.

Theoretical investigation of nucleation, growing and subsequent dissolution of vacancy clusters in metals is performed under thermal annealing in temperature range 450–600 K. The set of kinetic equations describing an evolution of vacancy clusters is obtained. A numerical solution of this system is found for various values of material parameters.

**Ключевые слова:** вакансионный кластер, пластическая деформация, отжиг, потенциал Гиббса, система кинетических уравнений.

*(Получено 17 декабря 2012 г.)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время одним из основных путей создания кристаллических материалов, сочетающих высокие прочностные и пластиче-

ские свойства, является применение интенсивных пластических деформаций (ИПД), обеспечивающих измельчение субзерен до размера, не превышающего сотни нанометров. Дополнительным фактором формирования наноструктурных материалов при ИПД является осуществление деформаций в криогенных условиях [1–4]. При этом имеет место подавление процессов динамического возврата, что, в свою очередь, увеличивает плотность линейных дефектов и обеспечивает термодинамические предпосылки для создания в материале широкого спектра точечных дефектов (ТД). Отметим, что при проведении ИПД при криогенных температурах отогрев даже до комнатной температуры является условием реализации отжига, т.е. диффузионных процессов [5]. Важной фундаментальной проблемой является изучение и понимание процессов, происходящих в таких структурах при последующих термических воздействиях. Повышение температуры после низкотемпературных обработок давлением (экструзия, волочение, прокатка) означает существенное увеличение подвижности ТД, частоты рекомбинации и интенсивности взаимодействия с дислокационной подсистемой. При этом, как известно, дислокационная подсистема обладает так называемым преференсом к междоузлиям, вызванным неодинаковым взаимодействием упругих полей дислокаций с вакансиями и междоузлиями. Следствием преференса является обогащение материала некомпенсированными вакансиями. Очевидно, что такой пересыщенный раствор вакансий имеет избыточную комбинаторную энтропию. Дополнительным, наряду со стоком на дислокации, каналом сброса избытка энтропии будет образование вакансионных кластеров. Вакансионные кластеры, состоящие из нескольких тысяч вакансий, тождественны нанопорам, наличие которых может привести к уменьшению пластичности материала [6].

В настоящей работе выполнено теоретическое исследование зарождения, роста и последующего растворения вакансионных кластеров в материале, прошедшем ИПД в криогенных условиях, и подвергнутом термическому отжигу в интервале температур 450–600 К.

Для получения замкнутой системы уравнений описывающих эволюцию вакансионных кластеров использован способ, хорошо зарекомендовавший себя при изучении фазовых переходов первого рода. Методы равновесной термодинамики, лежащие в его основе, дают возможность использовать небольшое количество материальных параметров. Этот факт сам по себе является одновременно как его достоинством, поскольку значения всех параметров диффузионных процессов в материалах со сложной структурой получить крайне трудно, так и недостатком, вследствие абстрагирования от специфики конкретного материала. Но даже в такой постановке задачи в общем случае невозможно получить аналитическое решение,

поэтому полученная система уравнений решается численно.

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ВАКАНСИОННОГО КЛАСТЕРА

Абстрагируясь от конкретных особенностей материала, положим, что вакансионный кластер имеет сферическую форму, минимизирующую значение некоторого термодинамического потенциала в изотропной среде. Величину потенциала будем считать зависящей только от площади поверхности кластера и коэффициента поверхностного натяжения  $\gamma$ . Введем понятие равновесной концентрации ТД вблизи поверхности  $n$ -вакансионного кластера. Определим эту величину следующим образом. Если в системе, состоящей из кластера и раствора ТД в исходной матрице, один ТД может быть перенесен из раствора в кластер без совершения работы, то их концентрация считается равновесной. В соответствии с § 20 в [7], минимальная работа может быть выражена через изменение потенциала Гиббса. Для того чтобы построить потенциал Гиббса такой системы, необходимо привлечь некоторые дополнительные модельные соображения. Положим, что раствор ТД слабый и, как было оговорено выше, имеется резкая граница между раствором и кластером. Получим (см. § 87 и гл. XV в [7]):

$$\begin{aligned} \Phi(n, N^v, N^i, c^v, c^i) = \\ = N^v(\psi^v + k_B T \ln c^v) + N^i(\psi^i + k_B T \ln c^i) + 4\pi\gamma a^2 n^{2/3}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\Phi$  — потенциал Гиббса системы, состоящей из раствора ТД с концентрацией вакансий  $c^v$  и междоузлий  $c^i$ , а также  $n$ -вакансионного кластера,  $N^v$  и  $N^i$  — количество соответственно вакансий и междоузлий в растворе,  $\psi^v$  и  $\psi^i$  — потенциалы Гиббса одной вакансии и междоузлия в растворе соответственно;  $a$  — межатомное расстояние. Условие равновесия системы обычное — потенциал Гиббса достигает своего минимального значения. Рассматривая только поатомный рост кластера, получим следующие математические формулировки условия равновесия

$$\begin{aligned} (N^v - 1)(\psi^v + k_B T \ln c_n^{ve}) + 4\pi\gamma a^2 (n + 1)^{2/3} = \\ = N^v(\psi^v + k_B T \ln c_n^{ve}) + 4\pi\gamma a^2 n^{2/3}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} (N^i + 1)(\psi^i + k_B T \ln c_n^{ie}) + 4\pi\gamma a^2 (n + 1)^{2/3} = \\ = N^i(\psi^i + k_B T \ln c_n^{ie}) + 4\pi\gamma a^2 n^{2/3}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Эти соотношения дают возможность определить равновесные концентрации точечных дефектов. После несложных преобразований получим равновесную концентрацию ТД, вакансий и междоузлий соответственно, вблизи поверхности кластера, состоящего из  $n$  ва-

кансий

$$c_n^{ve} = c^{ve} \exp\{\beta(n+1)^{2/3} - \beta n^{2/3}\}, \quad (3.1)$$

$$c_n^{ie} = c^{ie} \exp\{\beta n^{2/3} - \beta(n+1)^{2/3}\}. \quad (3.2)$$

Аналогичные выкладки для процесса растворения дают такие же результаты с заменой  $n$  на  $n-1$ , что, очевидно, не имеет особого значения. Выбор формул (3.1), (3.2) для равновесных концентраций продиктован соображениями удобства вычислений.

Потенциалы Гиббса одной вакансии и междоузлия в растворе соответствуют работе по удалению соответствующего ТД из раствора, а кластер бесконечного размера может быть сопоставлен пустому полупространству, поэтому равновесная концентрация ТД в материале определяется соотношениями

$$c^{ve} = \exp(-\psi^v / (k_B T)), \quad (4.1)$$

$$c^{ie} = \exp(-\psi^i / (k_B T)). \quad (4.2)$$

Следующая величина характеризует удельную поверхностную энергию

$$\beta = 4\pi a^2 \gamma / (k_B T). \quad (5)$$

Если предположить, что концентрация одного сорта ТД является равновесной для кластера данного размера, то из соотношений (1) и (3.1) (либо (3.2)) легко видеть, что для термодинамически выгодного роста  $n$ -вакансионного кластера необходима либо избыточная концентрация вакансий  $c^v > c_n^{ve}$ , либо недостаточная концентрация междоузлий  $c^i < c_n^{ie}$ .

### 3. КИНЕТИКА ВАКАНСИОННЫХ КЛАСТЕРОВ

Для построения системы уравнений, описывающих эволюцию кластеров, используем метод виртуальных сред [8]. Для кластера данного размера виртуальная среда ТД — это раствор с равновесной концентрацией вакансий  $c_n^{ve}$  и/или междоузлий  $c_n^{ie}$ . Виртуальная среда по своим свойствам точно совпадает со свойствами приповерхностного слоя материала, в котором находится кластер. В этом слое очень быстро по сравнению с характерными временами макроскопических диффузионных процессов устанавливается квазистационарное состояние, в котором поток ТД в приповерхностный слой из среды совпадает с таковым из приповерхностного слоя в кластер. При этом одинаковы кинетические коэффициенты, определяющие

потоки на приповерхностный слой и из него.

Такие условия обычно соблюдаются при фазовых превращениях первого рода в конденсированных средах. Это связано с тем, что с одной стороны время существования флуктуации благоприятной для перехода данного ТД через межфазную границу значительно больше времени перехода атома через межфазную границу. С другой стороны время существования такой флуктуации, как правило, мало по сравнению со временем существования среднего состояния атомов в данном месте около межфазной границы. Именно иерархия времен и приводит к пересечению межфазной границы атомами поодиночке. Пересечение межфазной границы группой атомов является событием второго и более высоких порядков малости. После этих предварительных замечаний сформулируем основной результат работы [8], справедливый для замкнутой гетерогенной (неоднородной) метастабильной системы состоящей из равновесных частиц новой фазы и равновесной же бесконечной среды. Эти части замкнутой системы в общем случае не находятся в термодинамическом равновесии между собой. Отношение частоты перехода частицы новой фазы из состояния с числом атомов  $n + 1$  в состояние с числом атомов  $n$  к частоте обратного процесса определяется минимальной работой, совершенной над системой. Применительно к исследуемой системе: для вакансий речь идет об отношении частоты испускания  $n + 1$ -кластером, к частоте поглощения  $n$ -кластером, а для междоузлий речь идет об отношении частоты поглощения  $n + 1$ -кластером, к частоте испусканий  $n$ -кластером. Явная форма отношений частот перехода, следуя идеологии работы [8], имеет вид:

$$\frac{w_{n+1}^{v-}}{w_n^{v+}} = \exp\left(\frac{\Phi(n+1, N^v - 1, N^i, c^v, c^i) - \Phi(n, N^v, N^i, c^v, c^i)}{k_B T}\right),$$

$$\frac{w_{n+1}^{i-}}{w_n^{i+}} = \exp\left(\frac{\Phi(n+1, N^v, N^i + 1, c^v, c^i) - \Phi(n, N^v, N^i, c^v, c^i)}{k_B T}\right).$$

Здесь  $w_n^{v+}$  — частота поглощения вакансий  $n$ -вакансионным кластером,  $w_{n+1}^{v-}$  — частота испускания вакансии для кластера, состоящего из  $n + 1$  вакансий;  $w_{n+1}^{i-}$  — частота поглощения междоузлия кластером, состоящим из  $n + 1$  вакансий,  $w_n^{i+}$  — частота испускания междоузлия  $n$ -вакансионным кластером. Знак «+» у частоты перехода означает, что она определяет рост кластера, а знак «-» соответствует его растворению. Используя (1), (3.1) и (3.2), получим

$$w_{n+1}^{v-}/w_n^{v+} = c_n^{ve}/c^v, \quad (6.1)$$

$$w_{n+1}^{i-}/w_n^{i+} = c^i/c_n^{ie}. \quad (6.2)$$

Выражение для частот поглощения и испускания вакансий мож-

но получить, используя макроскопическую скорость изменения объема кластера  $V_n$  в диффузионном приближении

$$\frac{dV_n}{dt} = \oint (\mathbf{J}^i - \mathbf{J}^v) d\mathbf{S}. \quad (7)$$

Здесь  $\mathbf{J}^v$ ,  $\mathbf{J}^i$  — потоки вакансий и междоузлий на кластер. В данной работе мы ограничимся так называемым диффузионным приближением скорости роста, т.е. положим, что скорость встраивания ТД в кластер существенно выше, чем скорость их подвода. В этом случае концентрация ТД на границе кластера определяется из условия термодинамического равновесия (3.1) и (3.2), а потоки можно найти из независимого решения стационарного уравнения диффузии для каждого вида ТД

$$c^v(r) = (c_n^{ve} - c^v) R/r + c^v, \quad (8.1)$$

$$c^i(r) = (c_n^{ie} - c^i) R/r + c^i. \quad (8.2)$$

Здесь  $c^v$ ,  $c^i$  — средние концентрации вакансий и междоузлий в материале. Используя первый закон Фика и очевидную связь объема кластера с количеством составляющих его вакансий, получим следующее выражение для скорости роста

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3D^v}{a^2} n^{1/3} (c^v - c_n^{ve}) - \frac{3D^i}{a^2} n^{1/3} (c^i - c_n^{ie}) \quad (9)$$

(где  $D^v$  — коэффициент диффузии вакансий,  $D^i$  — коэффициент диффузии междоузлий). Очевидно, что эта величина определяется также разностью частот поглощения и испускания ТД:

$$dn/dt = (w_n^{v+} - w_n^{v-}) + (w_n^{i+} - w_n^{i-}). \quad (10)$$

Соотношения (9) и (10) с хорошей точностью согласуются, если принять, что кинетические коэффициенты задаются формулами

$$w_n^{v+} = \frac{3D^v}{a^2} n^{1/3} c^v, \quad (11)$$

$$w_n^{v-} = \frac{3D^v}{a^2} (n-1)^{1/3} c_{n-1}^{ve} = \frac{3D^v}{a^2} c^{ve} (n-1)^{1/3} \exp(\beta n^{2/3} - \beta(n-1)^{2/3}),$$

$$w_n^{i+} = \frac{3D^i}{a^2} (n+1)^{1/3} c_n^{ie} = \frac{3D^i}{a^2} c^{ie} (n+1)^{1/3} \exp(\beta n^{2/3} - \beta(n+1)^{2/3}), \quad (12)$$

$$w_n^{i-} = \frac{3D^i}{a^2} c^i n^{1/3}.$$

Соотношения (11) и (12) находятся в полном соответствии с (6.1) и

(6.2) соответственно.

Введем функцию распределения кластеров  $f_n(t)$ . По определению, это количество  $n$ -вакансионных кластеров, приходящихся на один атом исследуемого материала. Кинетическое уравнение, описывающее изменение этой величины со временем имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = W_{n-1}^+ f_{n-1} - W_n^- f_n - W_n^+ f_n + W_{n+1}^- f_{n+1}. \quad (13)$$

Кинетические коэффициенты определены аддитивно:

$$W_n^\pm = w_n^{i\pm} + w_n^{v\pm}.$$

В литературе уравнения (13) известны как кинетические уравнения Фаркаса–Беккера–Деринга (ФБД) [9].

#### 4. УРАВНЕНИЯ БАЛЛАНСА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Кинетические уравнения необходимо дополнить уравнениями баланса ТД. В этих уравнениях мы учтем три причины изменения концентрации ТД. Первая — рекомбинация ТД, вторая — взаимодействие с дислокационной подсистемой, и третья — взаимодействие с вакансионными кластерами. Рассмотрим подробнее третий механизм. Начнем с вакансий. Кластер, состоящий из трех и более вакансий, в одном акте испускает или поглощает только одну вакансию, а дивакансия при распаде образует пару вакансий. Тогда все кластеры размера  $n > 2$  поглощают  $(w_n^{v+} - w_n^{v-})f_n$  вакансий в секунду, а кластер из двух поглощает  $(w_2^{v+} - 2w_2^{v-})f_2$  вакансий в секунду. Кроме того, из системы исчезает  $2w_1^{v+}c^v$  вакансий в секунду за счет слияния вакансий в пары. Дополнительным источником вакансий в системе становится процесс поглощения дивакансией одного междоузлия с интенсивностью  $w_2^{i-}f_2$ . Таким образом, убывание вакансий за счет взаимодействия с кластерами описывается следующим соотношением

$$\left. \frac{\partial c^v}{\partial t} \right|_{\text{clust}} = -2w_1^{v+}c^v + w_2^{v+}f_2 + w_2^{i-}f_2 - \sum_{n=2}^{\infty} (w_n^{v+} - w_n^{v-})f_n.$$

Можно показать, что полученное соотношение можно записать в компактной форме, особенно удобной для численного решения

$$\left. \frac{\partial c^v}{\partial t} \right|_{\text{clust}} = w_2^{i-}f_2 - \sum_{n=2}^{\infty} n \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{\text{vac}}, \quad (14)$$

где

$$\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{\text{vac}} = w_{n-1}^{v+} f_{n-1} - w_n^{v-} f_n - w_n^{v+} f_n + w_{n+1}^{v-} f_{n+1}.$$

Взаимодействие междоузлий с кластерами рассматривается подобным образом. Кластер размера  $n \geq 2$  поглощает  $(w_n^{v+} - w_n^{v-})f_n$  междоузлий в секунду. Убывание междоузлий за счет взаимодействия с кластерами

$$\left. \frac{\partial c^i}{\partial t} \right|_{\text{clust}} = \sum_{n=2}^{\infty} (w_n^{i+} - w_n^{i-}) f_n.$$

Это выражение также можно преобразовать в форму, удобную для последующих расчетов:

$$\left. \frac{\partial c^i}{\partial t} \right|_{\text{clust}} = w_2^{i-} f_2 + \sum_{n=2}^{\infty} n \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{\text{inter}}, \quad (15)$$

где

$$\left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{\text{inter}} = w_{n-1}^{i+} f_{n-1} - w_n^{i-} f_n - w_n^{i+} f_n + w_{n+1}^{i-} f_{n+1}.$$

Уравнения баланса, в которых учитываются все три механизма изменения концентрации точечных дефектов, имеют следующий вид

$$\frac{\partial c^v}{\partial t} = -Ac^i c^v - K^v (c^v - c^{ve}) + w_2^{i-} f_2 - \sum_{n=2}^{\infty} n \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{\text{vac}}, \quad (16.1)$$

$$\frac{\partial c^i}{\partial t} = -Ac^i c^v - K^i (c^i - c^{ie}) + w_2^{i-} f_2 + \sum_{n=2}^{\infty} n \left. \frac{\partial f_n}{\partial t} \right|_{\text{inter}}. \quad (16.2)$$

Первые слагаемые в обоих уравнениях описывают рекомбинацию вакансий и междоузельных атомов. Интенсивность этого процесса определяется частотой рекомбинации  $A$ . Вторые слагаемые описывают взаимодействие точечных дефектов с дислокационной подсистемой. Интенсивность взаимодействия пропорциональна отклонению концентрации ТД от равновесного значения. Легко видеть, что в отсутствие дислокаций в системе выполняется очевидный закон сохранения

$$\frac{\partial}{\partial t} (c^v - c^i) + \sum_{n=2}^{\infty} n \frac{\partial f_n}{\partial t} = 0.$$

Все материальные константы имеют диффузионную природу, так что определяются они однотипно. Частота рекомбинации



$$A = \frac{3\alpha}{a^2} (D^i + D^v). \quad (17)$$

Величина  $\alpha \cong 1-10$  определяет эффективность взаимодействия ТД разных знаков. Параметры взаимодействия с дислокациями

$$K^i = \kappa^i \rho^d D^i, \quad (18.1)$$

$$K^v = \kappa^v \rho^d D^v. \quad (18.2)$$

Здесь  $\rho^d$  — плотность дислокаций,  $\kappa^v$  и  $\kappa^i$  — параметры взаимодействия вакансий и междоузлий с дислокацией. Дислокация притягивает междоузлия сильнее, чем вакансии —  $\kappa^i > \kappa^v$ . Этот эффект известен как дислокационный преференс междоузлий. Коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны по хорошо известным формулам аррениусовского типа

$$D^i = \exp\left(-\frac{h^{mi}}{k_B T}\right), \quad (19.1)$$

$$D^v = \exp\left(-\frac{h^{mv}}{k_B T}\right). \quad (19.2)$$

Здесь  $h^{mi}$  и  $h^{mv}$  — соответственно энтальпии миграции междоузлий и вакансий.

## 5. СВОЙСТВА СИСТЕМЫ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

В общем случае для системы нелинейных алгебро-дифференциальных уравнений (13), (16.1)–(16.2) получить аналитическое решение невозможно. В отсутствие взаимодействия с дислокациями в некоторых случаях можно получить приближенно автомодельное асимптотическое решение [10]. В случае кластеров больших размеров систему обыкновенных дифференциальных уравнений (13) можно преобразовать в одно уравнение в частных производных. Такое уравнение легко получается из исходного набора при использовании тейлоровского разложения:

$$g_{n\pm 1} = g_n \pm \frac{\partial}{\partial n} g_n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} g_n. \quad (20)$$

Применив его к (13) получим уравнение типа Фоккера–Планка (ФП)

$$\frac{\partial f(x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ (W^-(x) - W^+(x)) f(x) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{1}{2} (W^-(x) + W^+(x)) f(x) \right]. \quad (21)$$

Свойства этого уравнения в ряде случаев хорошо изучены. Примечательно то, что решения уравнения (21) и системы (13) оказываются близкими в тех случаях, когда их удастся найти.

Следует отметить, что, если в уравнении ФП заменить дифференциальные операторы центральными разностями на некоторой сетке с узлами  $x_n$  по схеме

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} g(x) \rightarrow g_{n-1} \left( \frac{1}{d_n + d_{n-1}} - \frac{1}{d_{n-1}} \right) + \\ + g_n \left( \frac{1}{d_{n-1}} - \frac{1}{d_n} \right) + g_{n+1} \left( \frac{1}{d_n} - \frac{1}{d_n + d_{n-1}} \right) \end{aligned} \quad (22.1)$$

и

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x) \rightarrow g_{n-1} \frac{2}{d_{n-1}(d_n + d_{n-1})} - g_n \frac{2}{d_n d_{n-1}} + g_{n+1} \frac{2}{d_n(d_n + d_{n-1})}, \quad (22.2)$$

где  $d_n = x_{n+1} - x_n$  — расстояние между узлами, то на сетке, состоящей из натуральных чисел, будет получен исходный набор уравнений (13) [11]. Из этого следует, что для численного решения задачи можно построить так называемую сквозную разностную схему. Она тождественна исходному набору (13) для кластеров небольшого размера, для которых дискретность процессов роста и растворения существенна. Для кластеров большого размера, где такая точность избыточна с точки зрения экспериментальной проверки, число уравнений можно существенно сократить. Подобный подход был использован в работе [12] для изучения радиационно-индуцированного фазового перехода.

Основное, с точки зрения теории систем дифференциально-алгебраических уравнений первого порядка, свойство системы (13), (16.1), (16.2) — ее жесткость. Определение жесткости и методы решения таких уравнений детально рассмотрены в книге [13]. Авторы книги описали и предоставили для открытого использования программный код RADAU5, специализированный для решения систем жестких ДУ. Основное отличие методов решения таких систем от «классических» нежестких методов — это использование т.н. неявной разностной схемы, требующей решения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) и использования итерационных схем. Применение явных схем для жестких задач в общем случае не дает решения с надлежащей точностью за приемлемое время. В данной задаче при использовании явной схемы многократно увеличиваются затраты машинного времени, а при некоторых значениях параметров наблюдается разрушение решения.

Использование неявных схем в нашем случае осложняется тем,

что при точном описании эволюции вакансионных кластеров, и других подобных объектов, как правило, возникают СЛАУ с рангом порядка сотен миллионов. Их решение, в общем случае, имеет кубическую по рангу сложность, т.е. требует  $O(\text{rang}^3)$  операций. Метод редукции числа уравнений, описанный выше, в принципе позволяет ограничиться всего несколькими тысячами уравнений. Однако в этом случае при некоторых наборах параметров возникают осцилляции решения, которые могут носить как регулярный, так и хаотический характер и, в конечном итоге, полностью разрушают решение. Причиной этого является значительное преобладание конвективного слагаемого (22.1), над диффузионным (22.2), которое возникает в том случае, если расстояние между узлами  $d_n$  начинает превышать некоторое предельное значение. Избежать этого явления не удастся даже при использовании так называемых дивергентных разностных схем. Уменьшение расстояния между узлами приводит к росту ранга СЛАУ. В нашем случае, однако, особенность задачи такова, что матрица Якоби системы (13), (16.1) и (16.2) имеет весьма специальный вид (tridiagonal matrix with fringes). Это позволило построить эффективный matrix solver с линейной по рангу сложностью. Таким образом, в нашем распоряжении оказался программный код, позволяющий разумно сочетать математически необходимую и физически достаточную детализацию. Кластеры, состоящие не более чем из  $10^5$  вакансий, описываются системой уравнений ФБД, а для кластеров большего размера используются уравнения, полученные дискретизацией уравнения ФП на квазиоднородной решетке, в которой расстояние между узлами подчинялось экспоненциальному закону  $d_{n+1} = (1 + \varepsilon)d_n$ . «Приращение»  $\varepsilon$  лежало в диапазоне  $10^{-5} \leq \varepsilon \leq 10^{-2}$ .

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ МОДЕЛИ, ЗНАЧЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

По нашему мнению, математическая модель (13), (16.1), (16.2) в достаточной мере адекватно описывает процессы эволюции вакансионных кластеров. С другой стороны от расчетов с кинетическими коэффициентами (11), (12) можно ожидать скорее качественного, а не количественного согласия с процессами, происходящими в реальных материалах. Причиной этого, как было указано выше, является чрезвычайная общность и простота использованного термодинамического метода. Естественно, что в этом направлении модель можно усложнять и улучшать. Однако это неизбежно ведет к увеличению числа параметров задачи, численные значения которых зачастую известны весьма неточно. В такой ситуации можно решать «обратную» задачу, т.е. рассматривать значения параметров как подгоночные величины и искать их значения так, чтобы реше-

ние обеспечивало наилучшее согласие с экспериментальными данными. Такая задача зачастую усложнена косвенностью экспериментальных данных. Например, могут быть известны только некоторые средние по распределению вакансионных кластеров величины.

Цель данной работы — решение «прямой задачи» — найти зависимости некоторых характеристик функции распределения вакансионных кластеров от значения материальных параметров, входящих в формулы для кинетических коэффициентов. Расчеты ориентированы на исследование вакансионных кластеров в титане после осуществления процесса ИПД при 77 К. Для части материальных параметров имеются данные или прямые аналогии, позволяющие установить их значения. Значения прочих параметров установлены по косвенным аналогиям с величинами, используемыми в теории гомогенного зародышеобразования. В таблице 1 приводятся значения параметров, которые использовались в расчетах.

Молекулярный объем титана  $\Omega_{\text{Ti}} = 10,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ; следовательно, межатомное расстояние

$$a = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{\Omega}{N_A} \right)^{1/3} = 0,161 \text{ нм.} \quad (23)$$

Параметр кубической решетки ОЦК- или ГЦК-типа с таким меж-

ТАБЛИЦА 1. Значения параметров математической модели.

Название	Обозначение	Значение	Источник
Энтальпия образования вакансии	$\psi^v$	1,27 эВ	[14], [15]
Энтальпия образования междоузлия	$\psi^i$	3,175 эВ	[14]
Энтальпия миграции вакансий	$h^v$	0,8 эВ	Оценка, по аналогии с [16]
Энтальпия миграции междоузлий	$h^i$	0,2 эВ	[14]
Начальная концентрация ТД	$c^{\text{PD0}}$	0,001 ат. долей	Оценка, по аналогии с [1]
Коэффициент рекомбинации	$\alpha$	1	Данная работа
Плотность дислокаций	$\rho^d$	$10^{10} \text{ см}^{-2}$	Оценка, по аналогии с [1]
Коэффициент поверхностного натяжения	$\gamma$	300 эрг/см <sup>2</sup>	Данная работа
Температура отжига	$T$	450–600 К	Данная работа

атомным расстоянием равняется 0,327 или 0,412 нм соответственно. Параметры решетки титана  $a = 0,2951$  нм,  $c = 0,4697$  нм хорошо согласуются с этими данными.

В работах [14] и [15] приведены данные по энергии образования вакансий в титане. В [14] указано, что для междоузлий эта величина выше в 2–2,5 раза. Также в этой работе дается значение энергии миграции междоузлий. Для сравнения приведем данные по отношениям энергий образования и миграции точечных дефектов, взятые из работы [16], в которой исследовался цирконий:

$$\epsilon_{Zr}^{if} / \epsilon_{Zr}^{vf} = 2,021, \quad (24.1)$$

$$\epsilon_{Zr}^{im} / \epsilon_{Zr}^{vm} = 0,274. \quad (24.2)$$

Цирконий и титан являются ГЦК-металлами, отношение энергий образования ТД у них подобно, поэтому мы считаем, что энергии миграции точечных дефектов в титане также отличаются в 4–5 раз. Различием между энергией и энтальпией в данном случае мы пренебрегаем также, как, по-видимому, и авторы указанных выше работ.

В работах [17] и [18] рассматриваются вопросы, относящиеся к взаимодействию точечных дефектов с дислокационной подсистемой. В работе [17] приведены следующие значения коэффициентов в формулах (18.1) и (18.2):  $\kappa^v = 1$  и  $\kappa^i = 1,2$ .

Согласно данным обзора [1] плотность дислокаций в некоторых материалах после деформации прокаткой в жидком гелии может достигать величины  $7,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , а концентрация точечных дефектов — 0,001 ат. долей. Точное соотношение вакансий и междоузлий в этой концентрации неизвестно. Некоторые методы криогенной ИПД, подразумевают наличие больших гидростатических давлений. По всей видимости, это исключает наличие заметного количества вакансионных кластеров. В связи с этим в наших расчетах начальное значение функции распределения равно нулю —  $f_n(t=0) = 0$  при  $n \geq 2$ , т.е. используется модель гомогенного образования кластеров. Поскольку начальные условия не являются параметрами модели, то при необходимости, или при наличии экспериментальных данных, не представляет труда выполнить соответствующие расчеты, учитывающие возможность гетерогенного образования вакансионных кластеров.

Значение коэффициента поверхностного натяжения, по всей видимости, можно рассматривать как подгоночную величину. Во многих работах используется ставшая уже традиционной величина, получающаяся из макроскопических опытов — порядка 1 эрг/см<sup>2</sup>. Другие авторы указывают, что при таком значении можно моделировать эволюцию, но не гомогенное зарождение кластеров и используют значения от 0,3 до 0,7 эрг/см<sup>2</sup>. С определенностью

можно утверждать, что результаты расчетов зарождения кластеров очень чувствительны к значению этой величины. В книге [9], посвященной теории образования и роста зародышей, данный вопрос подробно рассмотрен в главе 3.

## 7. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

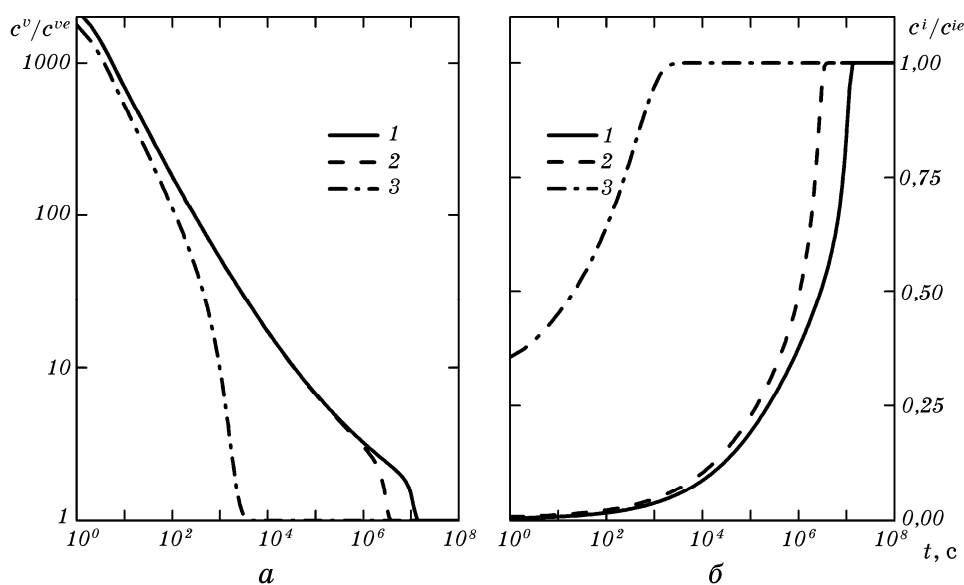
До тех пор, пока это не будет специально оговорено, результаты расчетов приведены для температуры 500 К.

**Влияние начальной концентрации междоузлий.** В отсутствие точных данных о доле междоузлий в начальной концентрации ТД представляет интерес степень влияния этого фактора на эволюцию вакансионных кластеров. Для расчетов были выбраны три соотношения начальных концентраций ТД:

$$c^{i0} = 0 \quad c^{v0} = c^{\text{PD}0}, \quad (25.1)$$

$$c^{i0} = \frac{1}{1 + \psi^i / \psi^v} c^{\text{PD}0} \quad c^{v0} = \frac{\psi^i / \psi^v}{1 + \psi^i / \psi^v} c^{\text{PD}0}, \quad (25.2)$$

$$c^{i0} = c^{\text{PD}0} / 2 \quad c^{v0} = c^{\text{PD}0} / 2. \quad (25.3)$$

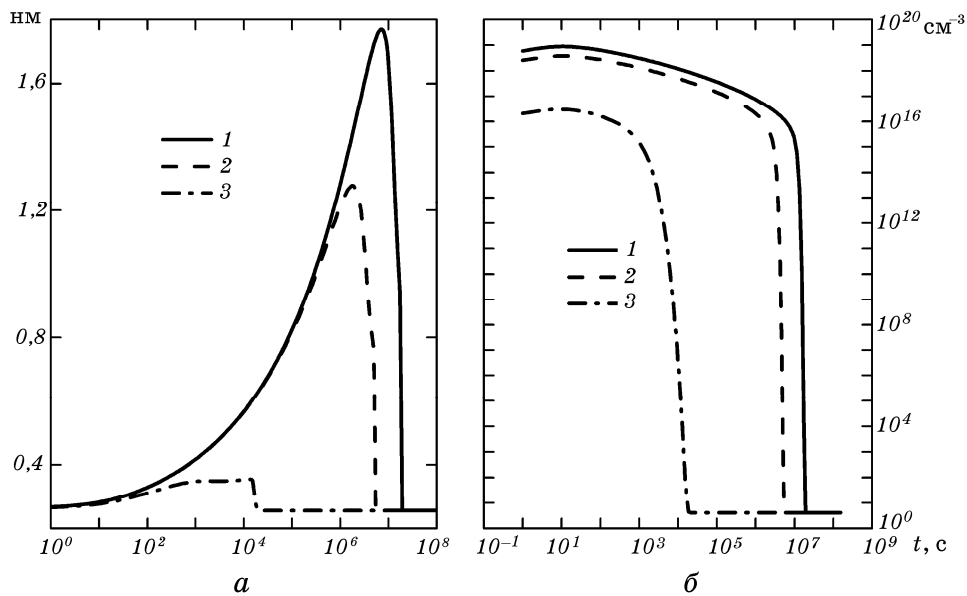


**Рис. 1.** Вакансионная пересыщенность (а) и междоузельная пересыщенность (б) в зависимости от времени отжига. Кривая 1 соответствует случаю (25.1), кривая 2 — случаю (25.2), кривая 3 — случаю (25.3).

Соотношение (25.1) предполагает, что в ходе криогенной ИПД междуузлия практически не возникают. Соотношение (25.2) предполагает, что вакансий больше ровно во столько раз, во сколько раз меньше их энтальпия образования. В соотношении (25.3) предполагается, что начальные концентрации ТД обоих типов одинаковы. Предположение о том, что в ходе ИПД концентрация междуузлий превышает концентрацию вакансий, не рассматривалось как маловероятное.

На рисунке 1 показано, как меняется, так называемая, пересыщенность — отношение текущей концентрации точечных дефектов к своему равновесному значению при температуре отжига. Можно видеть, что концентрации точечных дефектов стремятся к своему равновесному, при данной температуре, значению. Чем выше начальная концентрация междуузлий, тем быстрее возникает состояние равновесия. В случае (25.1) и (25.2) междуузлия и вакансии достигают равновесного значения практически одновременно. А в случае (25.3) вакансиям для этого требуется приблизительно вдвое больше времени.

На рисунке 2 показана величина среднего размера и объемной доли вакансионных кластеров. Сравнение с рис. 1 показывает, что вакансионные кластеры исчезают практически в то же время, когда концентрация вакансий достигает своего равновесного значения.



**Рис. 2.** Величина среднего радиуса кластера (*a*), количество кластеров в единице объема в зависимости от времени отжига (*б*). Кривая 1 соответствует случаю (25.1), кривая 2 — случаю (25.2), кривая 3 — случаю (25.3).

Этот рисунок, также как и предыдущий, показывает, что дислокационная подсистема, являющаяся стоком ТД неограниченной мощности, подавляет рост вакансионных кластеров.

**Влияние предпочтения на междоузлия.** Предыдущая серия расчетов, проиллюстрированная рис. 1–3 была проведена для значения предпочтения в 20%, т.е.  $\kappa^v = 1$  и  $\kappa^i = 1,2$ . Расчеты показывают, что при фиксированной величине  $\kappa^v = 1$ , величину предпочтения можно менять от 0 до 1000% практически без изменения характера процесса эволюции.

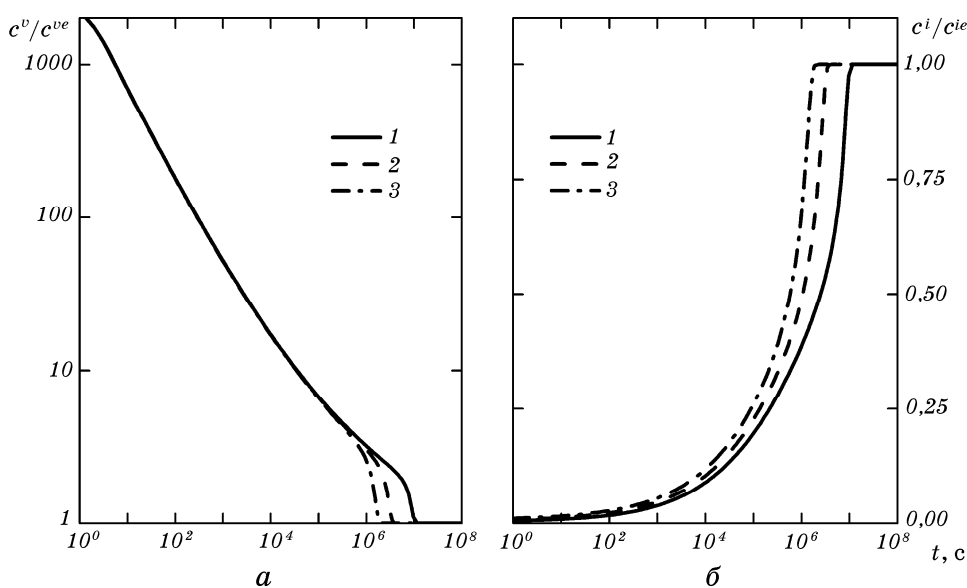
**Влияние интенсивности взаимодействия ТД с дислокационной подсистемой.** В силу вышесказанного этот вопрос можно исследовать при одном и том же уровне предпочтения. Соотношение начальных концентраций вакансий и междоузлий зафиксируем на уровне (25.2). Рассмотрим три случая

$$\kappa^i / \kappa^v = 1,2, \kappa^v = 0,5, \quad (26.1)$$

$$\kappa^i / \kappa^v = 1,2, \kappa^v = 1, \quad (26.2)$$

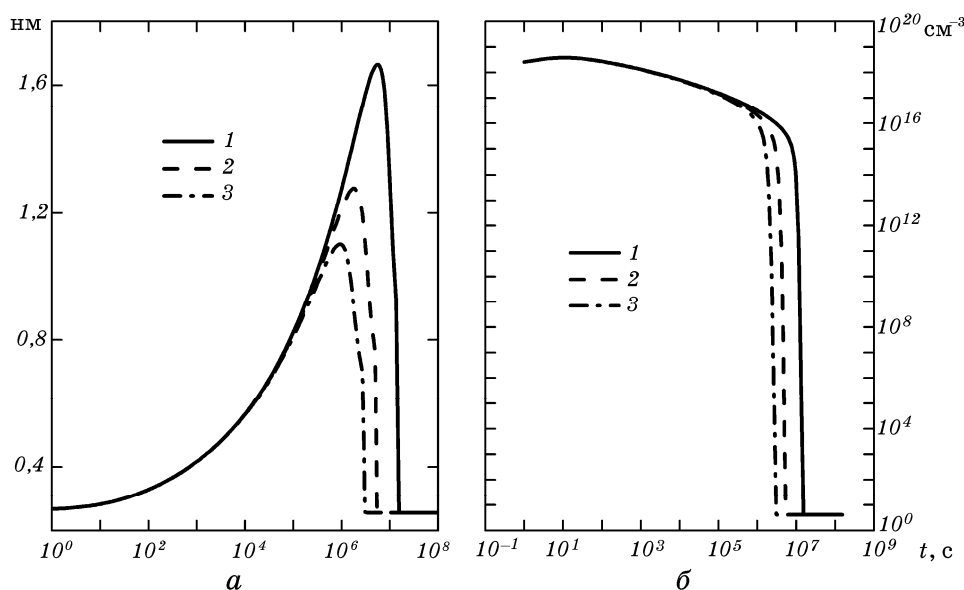
$$\kappa^i / \kappa^v = 1,2, \kappa^v = 1,5. \quad (26.3)$$

Рисунки 3, 4 иллюстрируют характер эволюции вакансионных кластеров при различных значениях уровня взаимодействия ва-



**Рис. 3.** Вакансионная пересыщенность (а) и междоузельная пересыщенность (б) в зависимости от времени отжига. Кривая 1 соответствует случаю (26.1), кривая 2 — случаю (26.2), кривая 3 — случаю (26.3).





**Рис. 4.** Величина среднего радиуса кластера (*а*) и количество кластеров в единице объема (*б*) в зависимости от времени отжига. Кривая 1 соответствует случаю (26.1), кривая 2 — случаю (26.2), кривая 3 — случаю (26.3).

кансий и дислокаций. Из уравнений (16.1), (16.2) и (18.1), (18.2) видно, что условия (26.1)–(26.3) эквивалентны варьированию плотности дислокаций, т.е.  $\rho^d = 0,5 \cdot 10^{10}$ ,  $10^{10}$ ,  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  соответственно.

Рисунок 4 показывает, что изменение плотности дислокаций не оказывает существенного влияния на концентрацию точечных дефектов. Рисунок 4, *б* свидетельствуют о том, что форма функции распределения также мало зависит от плотности дислокаций, поскольку она определяется самосогласованным взаимодействием кластеров друг с другом посредством подвижных ТД. Средний размер кластеров, напротив, довольно чувствителен к значению плотности дислокаций. Возрастание плотности дислокаций приводит к ускорению поглощения ими вакансий и, естественно, к быстрейшему растворению вакансионных кластеров.

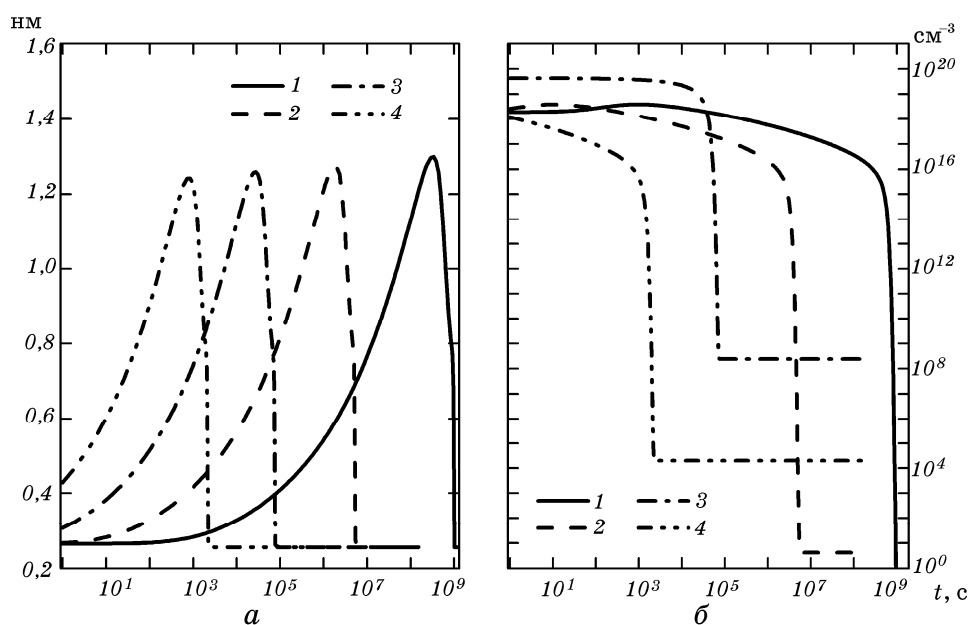
**Влияние коэффициента рекомбинации.** Начальные концентрации ТД были зафиксированы на уровне (25.2), а интенсивность взаимодействия с дислокациями на уровне (26.2). Исследовалось влияние коэффициента рекомбинации  $\alpha$  (17) на эволюцию распределения вакансионных кластеров. Оказалось, что вариация этого коэффициента в пределах  $\alpha = 1$ – $10$  изменяет показатели распределения, приведенные на рис. 1–3, не более, чем на 1%. Следовательно, интенсивность рекомбинации дефектов не оказывает сколько-нибудь

заметного влияния на последеформационный отжиг ТД.

**Влияние температуры.** Из приведенных графиков видно, что температура отжига при 500 К достигает величины  $\cong 3$  лет. Для технической процедуры это время слишком велико. Выясним, насколько влияет на скорость эволюции микроструктуры температура отжига в интервале 450–600 К, при условиях (25.2) и (26.2).

Отметим, что при температуре выше 600 К в титане начинаются интенсивные процессы рекристаллизации, полностью убирающие дислокационную структуру, полученную в ходе криогенной ИПД. Поэтому более высокие температуры не рассматриваются. При температурах ниже 450 К процессы эволюции микроструктуры замедлены настолько, что с практической точки зрения их можно считать несуществующими. Как видно из рис. 5, с увеличением температуры время  $\Delta t^{\text{anneal}}$ , требуемое для того, чтобы вакансионные кластеры полностью растворились, быстро уменьшается. Приближенное соотношение, дающее время отжига, выраженное в секундах, как функцию абсолютной температуры отжига, имеет вид

$$\Delta t^{\text{anneal}} [\text{c}] = 10^{25,66 - 0,037T [\text{K}]} \quad (27)$$



**Рис. 5.** Величина среднего радиуса кластера (*a*) и количество кластеров в единице объема (*b*) в зависимости от времени отжига. Кривая 1 соответствует отжигу при  $T = 450$  К, кривая 2 —  $T = 500$  К, кривая 3 —  $T = 550$  К, кривая 4 —  $T = 600$  К. Время отжига  $\cong 32$  года при 450 К,  $\cong 5,5$  месяца при 500 К,  $\cong 48$  часов при 550 К,  $\cong 50$  мин. при 600 К.

В титане, находящемся при температуре ниже 500 К, процессы релаксации точечных дефектов и, как следствие, эволюция вакансионных кластеров, идут чрезвычайно медленно. В этом случае может возникнуть локальная неоднородность микроструктуры вследствие возможного локального нагрева. Характер этого процесса, естественно, зависит от условий, в которых может находиться титан.

## 8. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что концентрации ТД, используемые в кинетических уравнениях в качестве начальных условий, могут быть заданы в соотношении, обратном пропорциональном их энергиям образования. Поскольку величины этих энергий известны не точно, были проведены расчеты для некоторого диапазона значений. Найдено, что при меньшей величине энергии образования междоузлия и, соответственно, большей доле междоузлий, сокращается время отжига ТД до их равновесных значений.

2. Проведены расчеты эволюции вакансионных кластеров для различных значений величины преференса междоузлий на дислокации. Показано, что при прочих равных условиях, изменение этой величины оказывает незначительное влияние на эволюцию вакансионных кластеров и время отжига ТД до их равновесных значений. Тот же вывод получен для частоты рекомбинации точечных дефектов.

3. Выяснено, что наибольшее влияние на скорость зарождения и роста, а также на темп растворения вакансионных кластеров оказывают плотность дислокаций и температура процесса. Найдена зависимость между температурой отжига  $T$  и временем  $\Delta t^a$ , в течение которого в титане полностью исчезают избыточные ТД.

4. С точки зрения рассмотренной модели эволюции вакансионных кластеров представляется целесообразным проводить стабилизирующий отжиг металлов, подвергнутых криогенным ИПД. Это позволит избежать возникновения и роста нанопор в металле в случае возможного локального нагрева. Полный отжиг вакансионных кластеров при температуре  $T = 500$  К занимает около 4 мес., при  $T = 550$  К сокращается до 25 часов, а при  $T = 600$  К происходит в течение 40 мин.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В. И. Соколенко и О. И. Волчку за полезные обсуждения.

Работа финансировалась в рамках совместного проекта НАН

Украины и РФФИ № 10-08-12 (У).

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Гиндин, Я. Д. Стародубов, В. К. Аксенов, *Металлофизика*, **2**, № 2: 49 (1980).
2. В. К. Аксенов, О. И. Волчок, В. М. Горбатенко, В. А. Емлянинов, М. Б. Лазарева, А. В. Мац, В. С. Оковит, Я. Д. Стародубов, О. В. Черный, Л. А. Чиркина, *ФНТ*, **20**, № 6: 595 (1994).
3. В. В. Брык, И. М. Неклюдов, В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов, П. А. Хаймович, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 4: 551 (2005).
4. И. М. Неклюдов, О. И. Волчок, В. В. Калиновский, В. С. Оковит, В. И. Соколенко, П. А. Хаймович, Н. А. Черняк, Л. А. Чиркина, *ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники*, № 17: 108 (2008).
5. В. С. Оковит, М. Б. Лазарева, П. А. Хаймович, Л. А. Чиркина, А. С. Булатов, В. В. Калиновский, В. И. Соколенко, К. В. Ковтун, В. Ф. Долженко, Р. В. Ажажа, *Вестник ХНУ. Сер. Физика*, № 794, вып. 1/37: 63 (2008).
6. Y. M. Wang and E. Ma, *Acta Mater.*, **52**: 1699 (2004).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть 1* (Москва: Наука: 1976).
8. В. В. Слезов, *ФТТ*, **42**, вып. 4: 733 (2000).
9. D. Kashchiev, *Nucleation Basic Theory with Applications* (Oxford: Butterworth Heinemann: 2000).
10. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ*, **35**, вып. 2 (8): 479 (1958).
11. D. V. Duncan and A. R. Soheili, *Applied Numerical Mathematics*, **37**, Iss. 1–2: 1 (2001).
12. A. A. Turkin and A. S. Bakai, *J. Nucl. Mat.*, **358**: 10 (2006).
13. Э. Хайрер, Г. Ваннер, *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи* (Москва: Мир: 1999) (пер. с англ.).
14. E. Hashimoto, E. A. Smirnov, and T. Kino, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **14**: L215 (1984).
15. A. T. Rajia, S. Scandolob, R. Mazzarelloc, S. Nsengiyumvaa, M. Härtinga, and D. T. Brittona, *Philos. Magazine*, **89**, No. 20: 1629 (2009).
16. V. I. Dubinko, A. S. Abyzov, and A. A. Turkin, *J. Nucl. Mater.*, **336**: 11 (2005).
17. A. H. Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande, and A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **302**: 143 (2002).
18. V. V. Slesov and P. A. Bereznyak, *Physics of Radiation Effects in Crystals* (Eds. N. A. Johnson and A. N. Orlov) (Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.: 1986), p. 575.