

А. С. Шірінян*, Ю. С. Білогородський, О. М. Кріт

Інститут прикладної фізики НАН України, Суми, Україна

*Відповідальний автор: aramshirinyan@ukr.net

ФАЗОВА СТАБІЛЬНІСТЬ СФЕРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ЗАЛІЗА ПІД РАДІАЦІЙНИМ НАСИЧЕННЯМ ВАКАНСІЯМИ¹

Запропоновано новий термодинамічний підхід до фазової стабільності нанорозмірного матеріалу під дією опромінення з урахуванням вільної енергії Гіббса фазоутворення та зародження нової фази. Визначено вплив дисперсності порошку та насичення вакансіями на радіаційну стійкість і фазові зміни сферичних наночастинок заліза при опроміненні. У роботі показано можливість радіаційно-індукованого $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ поліморфного переходу, а також визначено зони радіаційної стабільності наночастинок заліза. Показано, що конкуренція між енергією накопичених вакансій у частинці, об'ємною енергією фазового перетворення та поверхневою енергією частинки відповідає за специфічну поведінку опроміненого нанокристалічного заліза.

Ключові слова: опромінення, радіаційна стабільність, насичення вакансіями, наночастинка заліза, фазовий перехід, термодинаміка, енергія Гіббса.

1. Вступ

Сьогодні актуальним є завдання виготовлення матеріалів з керованими експлуатаційними характеристиками для захисту військових, населення та об'єктів критичної інфраструктури в умовах як механічного, так і радіаційного ураження. Особливе місце у вирішенні такого завдання займають металеві наночастинок з діаметром у діапазоні 1 - 100 нм, що можуть бути використані в атомній енергетиці в умовах високих температур та радіаційного опромінення. В умовах експлуатації в реакторах матеріали наражаються на ризики радіаційного насичення вакансіями (накопичення дефектів вакансійного типу), розбухання (збільшення лінійних розмірів і об'ємів при опроміненні), пошкодження, аморфізації (перетворення кристал - скло) та інших фазових переходів.

Експериментальні результати стосовно впливу опромінення на фазову стабільність нанодисперсних матеріалів є неоднозначними. Наприклад, аморфізація спостерігається в наночастинках цирконію (ZrO_2) розмірами 3 - 6 нм, вбудованих у нанокристалічні композити при дозі опромінення 0,9 зна (зміщення на атом) [1], тоді як об'ємний діоксид цирконію залишається стабільним до аморфізації до рівня доз 680 зна [2]. Вплив опромінення зазвичай полягає у появі мігруючих вакансій та інших точкових дефектів, що показано в працях [3, 4]. В експериментах аргументуються фазові та структурні зміни в наномасштабних структурах, наприклад, поліморфні перетворення, одержані в нанокристалічному золоті при опроміненні [5], фазовий перехід ОЦК-ГЦК у сплаві

$\alpha\text{-Fe-Ni}$, викликаний випромінюванням власних іонів при 673 К і флюенсі $\sim 1,2$ зна [6], зміни структурних властивостей Ni-наноструктур при іонному бомбардуванні [7], аморфізація після опромінення іонами гелію нанозерен TiN та зменшення нанотвердості, що залежить від розміру зерна [8].

Одним із способів призупинення накопичення точкових дефектів у нанодисперсному матеріалі та підвищення радіаційної стійкості є нівелювання мігруючих точкових дефектів на поверхні, наприклад, на границях розділу [9]. Зменшення дисперсності матеріалу (наприклад, розміру частинок порошку до нанометрового масштабу) суттєво збільшує частку поверхні (кількість стоків дефектів), тому можна очікувати, що радіаційна стійкість може бути покращена за рахунок розмірних ефектів.

Огляд наукових праць показує, що в цілому теоретичних описів і особливо термодинамічних розрахунків, які б могли пояснити фазову стабільність та радіаційну стійкість нанодисперсних частинок в умовах опромінення представлено недостатньо. Авторам відома лише одна робота, в якій пропонується термодинамічна оцінка [3]. Саме таку прогалину ми спробуємо тут виправити.

Узагальнення даних дає змогу припустити, що існує конкуренція між енергетичними факторами, що впливають на фазову стабільність і фазові перетворення в нанодисперсних матеріалах під час опромінення: (i) об'ємний термодинамічний стимул зміни фази, (ii) внесок поверхневої енергії внаслідок високого відсотку поверхневих атомів, (iii) границя фаз як сток дефектів, створених опроміненням, (iv) накопичення дефектів

© А. С. Шірінян, Ю. С. Білогородський, О. М. Кріт, 2022

¹ Доповідь за підсумками 2021 р. на XXIX Щорічній науковій конференції Інституту ядерних досліджень НАН України, Київ, 26 - 30 вересня 2022 р.

(насичення вакансій) у матеріалі як рушійна сила фазових змін, (v) зародкоутворення нової фази. Ми використовуємо ідею конкуренції наведених чинників для розробки нового термодинамічного підходу, що базується на розрахунку вільної енергії Гіббса. Наскільки нам відомо, це перша робота, яка одночасно враховує наведені фактори в загальному термодинамічному наближенні. В якості модельної системи, для якої нам відомі параметри для розрахунків, обрано сферичну наномасштабну частинку заліза в інертному середовищі.

Мета дослідження. Ми прагнемо запропонувати підхід на основі термодинаміки Гіббса та визначити вплив дисперсності порошку та насичення вакансіями на радіаційну стійкість і фазові

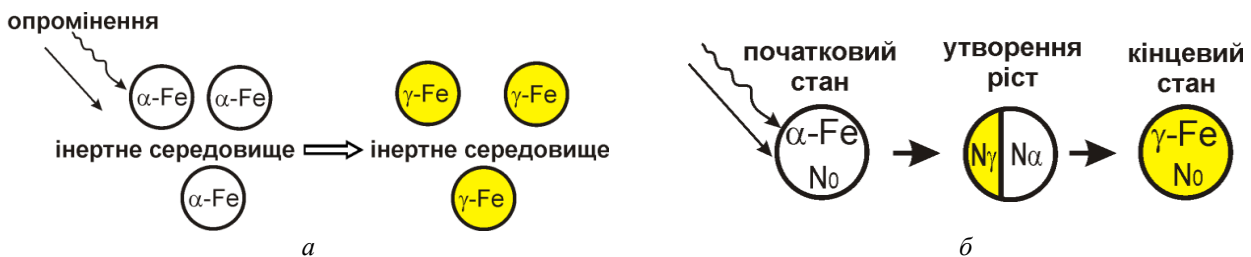


Рис. 1. *a* – Схематичне зображення α -Fe \rightarrow γ -Fe перетворення нанопорошку. *б* – Механізм утворення γ -Fe зародка на поверхні α -Fe наночастинки і формування нової γ -Fe фази епітаксialного типу (пошарово) у вигляді лінзи. N_0 – кількість атомів у наночастинці заліза з радіусом R і діаметром $d = 2R$. N_γ і N_α – кількість атомів у γ -Fe і α -Fe фазах відповідно.

Розрахунок енергії без опромінення. Виконаємо розрахунок зміни енергії частинки для α -Fe \rightarrow γ -Fe переходу спочатку без опромінювання. Зміну вільної енергії Гіббса частинки (ΔG_p), що пов'язана з утворенням фази, можна представити як суму об'ємної рушійної сили для фазового переходу та внеску поверхневої енергії:

$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}} = N_0(g_\gamma - g_\alpha) + S_\gamma\sigma_\gamma - S_\alpha\sigma_\alpha. \quad (1)$$

Тут $\Delta G_{\text{bulk}} = N_0(g_\gamma - g_\alpha)$ – об'ємна зміна вільної енергії Гіббса (об'ємний термодинамічний стимул) для фазового переходу з однієї фази в іншу; $\Delta G_{\text{surf}} = S_\gamma\sigma_\gamma - S_\alpha\sigma_\alpha$ – зміна поверхневої енергії під час фазового переходу; g_α і g_γ – питомі об'ємні вільні енергії Гіббса для α -фази і γ -фази, що приходяться на атом, відповідно. Аналогічно, σ_α і σ_γ – питомі поверхневі енергії (енергія на одиницю площі) для α -фази і γ -фази; S_α і S_γ – площі поверхні для α -фази і γ -фази.

Розрахунок енергії з опроміненням. Введемо зміну вільної енергії Гіббса частинки під час опромінення (ΔG) та вільної енергії Гіббса для створення точкових дефектів у матеріалі (ΔG_{pd}), що змінює початковий стан і збільшує енергію наночастинки.

зміни сферичних наночастинок заліза (фазовий перехід α -Fe \rightarrow γ -Fe) при опроміненні.

2. Методологія

Дослідимо фазовий перехід з α -фази ОЦК-Fe \rightarrow γ -фази ГЦК-Fe в умовах опромінення. У нашому дослідженні «розмір» визначається як радіус (R) сферичної наночастинки (рис. 1) або кількість атомів (N_0) у наночастинці заліза з радіусом R . Ми аналізуємо зміни α -Fe фази в околицях температури перетворення залежно від ступеню радіаційно-індукованого вакансійного пересичення, розміру частинок, температури, поверхневих енергій фаз та інших параметрів. Ми пояснюємо радіаційну стійкість заліза як стійкість до фазового переходу.

Тоді величину ΔG для фазового перетворення α -Fe \rightarrow γ -Fe можна записати так:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}} - \Delta G_{\text{pd}} = N_0(g_\gamma - g_\alpha) + S_\gamma\sigma_\gamma - S_\alpha\sigma_\alpha - \Delta G_{\text{pd}}. \quad (2)$$

Критерій фазового перетворення. Фазовий перехід в опроміненні наноматеріалах термодинамічно можливий лише тоді, коли виконується співвідношення:

$$\Delta G < 0. \quad (3)$$

Нескінченний випадок. У нескінченному випадку $R \rightarrow \infty$ поверхневим внеском можна знехтувати ($|\Delta G_{\text{bulk}}| \gg |\Delta G_{\text{surf}}|$), можна знайти різницю енергії, $\Delta G = \Delta G_\infty$, як комбінацію об'ємного термодинамічного стимулу та енергії для створення точкових дефектів:

$$\Delta G_\infty = \Delta G_{\text{bulk}} - \Delta G_{\text{pd}} = N_0(g_\gamma - g_\alpha) - \Delta G_{\text{pd}}. \quad (4)$$

Варто зазначити, що фазовий перехід в об'ємному опроміненню матеріалі є термодинамічно вигідним, якщо виконується умова:

$$\Delta G_\infty < 0. \quad (5)$$

Заслуговує на увагу те, що перехід α -фази в γ -фазу є фазовим переходом першого роду, опис якого в рамках термодинамічного наближення Гіббса дає можливість оцінити ймовірність відповідної реалізації. Термодинамічний опис не визначає, як саме відбудеться перетворення. Таке завдання розв'язується лише в рамках кінетики фазового перетворення. У рамках термодинаміки оцінюються енергії, енергетичні стимули (1) - (2) та ймовірність різних можливих конфігурацій (опроміненої α -фази, насиченої вакансіями; γ -фази без радіації; опроміненої γ -фази, насиченої вакансіями тощо, див. рис. 1, а). Ймовірність фазового перетворення (далі позначено як p) залежить від різниці енергій початкового і кінцевого станів (1) - (2) в показнику експоненти:

$$p \sim \exp(-\Delta G/k_B T).$$

Тут T – температура, k_B – стала Больцмана.

З цих позицій можна було розглянути різні конфігурації фазового перетворення α -фази \rightarrow γ -фази і розрахувати енергії. Наприклад можна припустити можливість появи нової γ -фази під опроміненням, насиченої вакансіями. Однак, опромінена нова γ -фаза, насичена вакансіями, повинна мати значно більші значення енергії, ніж γ -фаза без вакансій. Як наслідок, ймовірність реалізації перетворення від α -фази з вакансіями до γ -фази з вакансіями буде мінімальною порівняно з утворенням нової γ -фази без вакансій. У подальшому в розрахунках нова γ -фаза визначається без вакансій.

Облік радіаційно-індукованих вакансій. Концентрація радіаційних точкових дефектів за характерних температур перевищує концентрацію температурно-рівноважних дефектів, що завжди присутні в матеріалі. Ми припускаємо, що опромінення створює вакансії та міжвузлові атоми як усередині наночастинок α -Fe, так і на їхніх поверхнях (див. рис. 1). Аналіз дифузійних характеристик показує, що міжвузлові атоми набагато швидше мігрують на поверхню і рекомбінують з вакансіями, розташованими на поверхні частинки. Також передбачається, що між різними наночастинами, розташованими в інертному середовищі, не відбувається обміну міжвузловими атомами, тому насичення вакансіями всередині наночастинок є основним фактором ефекту опромінення. Така ситуація відповідає дозі на рівні 5 - 10 зна [10]. Передбачається, що інших стоків, крім поверхні частинки заліза, немає. Іншими словами, точкові дефекти під опроміненням є переважно вакансіями всередині наночастинок, а їхня концентрація (C_v) пропорційна R^2 [3, 11]:

$$C_v = K_v(2R)^2/(56,7D_v) \text{ або } C_v = C_0 \cdot d^2. \quad (6)$$

Тут K_v – доза на атом або швидкість утворення дефекту (або швидкість зміщення атомів, зна/с; $d = 2R$ – діаметр частинки (за умови, що вона сферична); D_v – коефіцієнт дифузії для вакансій; $C_0 = K_v/(56,7D_v)$ – коефіцієнт пропорційності.

Вираз (6) також підтверджується в експериментальних випадках. Наприклад, згідно з дослідженням для Pd і ZrO₂ з розмірами зерна 10 - 300 нм, густина дефектів зростає зі збільшенням розміру зерна d : значення кількості дефектів на об'єм (дефектів/нм³) можна підібрати за допомогою квадратичного виразу (6) з апроксимованим показником ступеню близько 2 [12].

У нашому випадку енергія точкових дефектів ΔG_{pd} залежить від концентрації вакансій таким чином:

$$\Delta G_{pd} = C_v(\Delta H_f - T\Delta S_f) + k_B T[C_v \ln C_v + (1 - C_v) \ln(1 - C_v)], \quad (7)$$

де ΔH_f – зміна ентальпії формування вакансій; ΔS_f – зміна ентропії для утворення вакансій.

Відповідно до співвідношень (2), (6) і (7) наночастинка з більшим розміром R повинна мати більше значення ΔG_{pd} через підвищену концентрацію вакансій усередині частинки (і навпаки). Така особливість зумовлює розмірні ефекти, які ми далі визначимо.

Параметри. Діапазон температур у наших розрахунках задавався в інтервалі 600 - 1400 К (0,33 - 0,65 від температури плавлення, $T_{пл}$). Модельні параметри опромінення становили близько 4 МеВ іонів із флюенсами від $1 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{16}$ іон/см², швидкість генерації дефектів K_v обрано як $4 \cdot 10^{-6}$ зна/с. Концентрація утворених вакансій C_v залежить від розміру частинки (6) і змінюється в межах від 0,1 до 18 %. Для наведеного набору параметрів при фіксованій температурі 800 К, коефіцієнт пропорційності C_0 у виразі (6) становить $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-2}$. Для інших випадків ми вказуємо значення T , C_0 додатково.

Термодинамічні дані для заліза, поверхневі енергії σ_α , σ_γ і міжфазні енергії визначено в праці [13]. Зміну ентальпії вакансії ΔH_f можна оцінити з рівноважної температури плавлення, $T_{пл}$, що дає значення $\Delta H_f = 2,72 \cdot 10^{-19}$ Дж [14]. Зміну ентропії ΔS_f можна оцінити як подвоєну константу Больцмана, $\Delta S_f = 2k_B$ [3]. Об'ємна атомна густина змінюється в межах 1 - 2 % і становить близько $8,58 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Об'ємна атомна густина є функцією температури, як і рушійна сила перетворення ΔG_{bulk} [15].

3. Результати та обговорення

Для зручності графічного представлення результатів уведемо густину енергії (енергії на один атом) таким чином: $\Delta g_{\text{bulk}} = \Delta G_{\text{bulk}}/N_0$ – об’ємна зміна вільної енергії Гіббса, $\Delta g_{\text{surf}} = \Delta G_{\text{surf}}/N_0$ – зміна вільної енергії Гіббса, $\Delta g = \Delta G/N_0$ – зміна повної вільної енергії Гіббса з урахуванням опромінення, $\Delta g_p = \Delta G_p/N_0$ – зміна вільної енергії Гіббса частинки без радіаційної обробки, $\Delta g_{\text{pd}} = \Delta G_{\text{pd}}/N_0$ – енергія утворення точкових дефектів.

У наших розрахунках необхідно розрізнити точки нестабільності (де виконується умова $\Delta G = 0$) та зони стабільності фаз, про які буде йти мова.

Нескінченний випадок. Спочатку розглянемо критерій $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ фазового перетворення для об’ємного матеріалу в умовах опромінення: $\Delta G_{\infty} < 0$.

Для наведеного набору параметрів точка нестабільності знаходиться близько $C_v = 0,012$

(1,2 %). У цій точці $\Delta g_{\text{bulk}}/k_B T = \Delta g_{\text{pd}}/k_B T = 0,2$ і $\Delta G_{\infty} = 0$. Масивний $\alpha\text{-Fe}$ зразок під опроміненням з концентрацією $C_v < 0,012$ є термодинамічно стійким до $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ фазового переходу і має фазову стабільність. Якщо концентрація вакансій у вихідній фазі $\alpha\text{-Fe}$ стає більшою за 0,012, то такий масивний $\alpha\text{-Fe}$ зразок з концентрацією вакансій $C_v > 0,012$ є термодинамічно нестійким до $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ фазового переходу. Таким чином, для нескінченного випадку маємо одну зону фазової стабільності під опроміненням.

Наномасштабний випадок. Застосуємо критерій фазового перетворення для нанорозмірного матеріалу: $\Delta G < 0$. На рис. 2 наведено результати розрахунків і показано типову картину для зміни енергій при фіксованій температурі (800 К): випадок (а) візуалізує залежності зміни енергії Δg_p і Δg від розміру частинки d , випадок (б) підсумовує результати та показує вплив опромінення і насичення вакансіями на фазовий перехід і присутність трьох зон: зона I – $\Delta g < 0$, зона II – $\Delta g > 0$, зона III – $\Delta g < 0$.

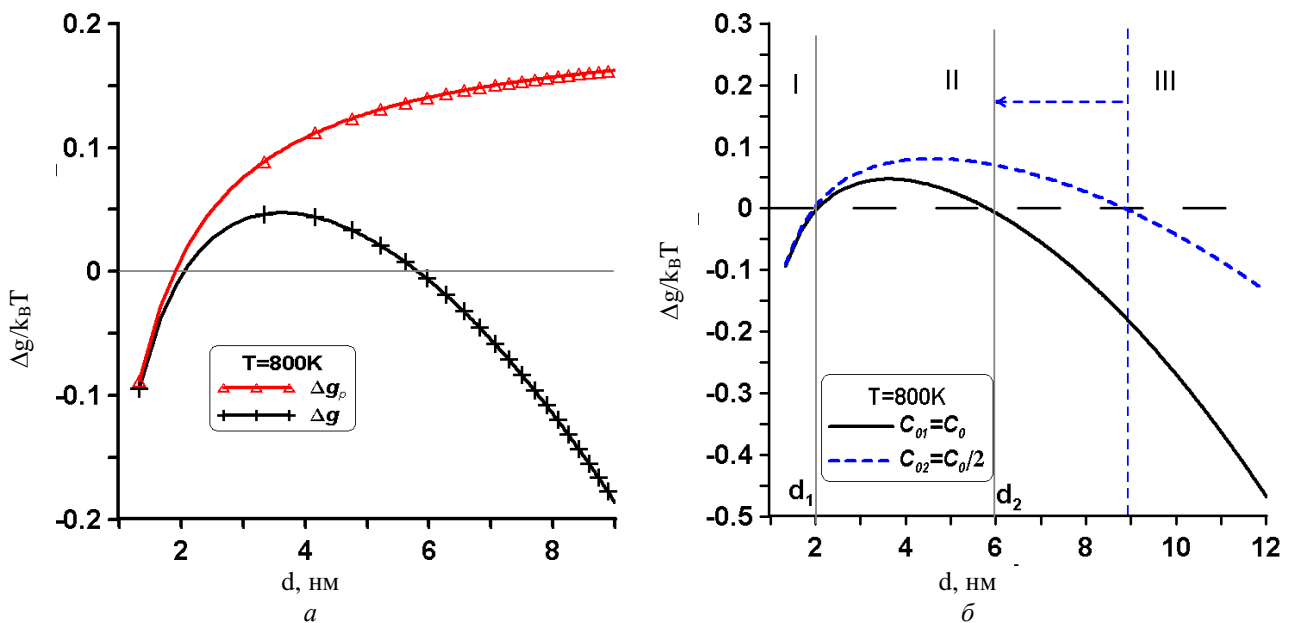


Рис. 2. Зміни енергії Δg для $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ переходу в опроміненій сферичній наночастинці заліза залежно від розміру частинки (d , нм) і демонстрація трьох зон: зона I – $\Delta g < 0$, зона II – $\Delta g > 0$, зона III – $\Delta g < 0$. а – Порівняння змін енергій частинки Δg_p і Δg без та під опроміненням. б – Ефект насичення вакансіями на фазову стабільність наночастинок заліза при опроміненні: якщо концентрація вакансій збільшується, то зменшується ширина зони II, де $\Delta g > 0$. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

На рис. 2, а для обраного набору параметрів перша точка нестабільності ($\Delta G = 0$) знайдена близько $d_1 = 2$ нм для $C_{v1} = 0,001$. Друга точка нестабільності на рис. 2, а майже при $d_2 = 6$ нм і $C_{v2} = 0,009$ розділяє результати на зони II і III (див. рис. 2, б). Таким чином, на рис. 2, на відміну від нескінченного випадку, ми отримуємо три зони стабільності. Іншим цікавим ефектом є те, що зміна вільної енергії Гіббса ΔG для фазового перетворення $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ є немонотонною функцією розміру наночастинок d (див. рис. 2).

У зоні I виконується умова $\Delta g < 0$, частинка є фазово нестабільною – перетворення може відбуватися без опромінення (див. рис. 2, б).

Розглянемо зону II для частинки розміром від $d_1 = 2$ нм до $d_2 = 6$ нм (див. рис. 2, б). Ця зона є зоною фазової стабільності, $\Delta g > 0$, і заборони перетворення: фазове перетворення не може відбуватися незалежно від того, опромінюється матеріал чи ні. Позитивна зміна об’ємної енергії є домінуючим компонентом повної енергії:

$$\Delta G_{\text{bulk}} > 0, \Delta G_{\text{surf}} < 0, \Delta G_p > 0,$$

$$\Delta G_{\text{pd}} > 0, \Delta G_p > \Delta G_{\text{pd}} \text{ і } \Delta G > 0.$$

У зоні III виконується умова $\Delta g < 0$, фазове перетворення $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ може відбуватися тільки при опроміненні. Насичення вакансіями викликає збільшення енергії початкового стану наночастинки $\alpha\text{-Fe}$ так, що вигіднішим стає фазовий перехід: $\Delta G < 0$. Іншими словами, для наночастинок розміром більше $d_2 = 6$ нм опромінення призводить до фазового переходу: енергія вакансійних дефектів домінує у виразі (2).

Врахування і критерій енергії зародкоутворення. Попередній термодинамічний підхід враховує лише початкову та кінцеву однофазні стадії системи. Існує також фактор, важливий для нанорозмірних систем, пов'язаний із зародкоутворенням через появу (нуклеацію) та ріст зародка нової фази (див. рис. 1, б), що призводить до утворення двофазної системи $\alpha + \gamma$. Зародкоутворення є фазовим переходом першого роду і призводить до появи нової міжфазної поверхні (з відповідною питомою міжфазною енергією $\sigma_{\alpha\gamma}$ та площею $S_{\alpha\gamma}$). Наскільки нам відомо, дотепер фактор зародкоутворення не враховано в працях інших дослідників і питання потребує вирішення з позицій термодинаміки і теорії нуклеації, що представлено далі.

У рамках теорії нуклеації нової фази, через конкуренцію між об'ємною рушійною силою та величиною поверхневої енергії, вільна енергія Гіббса, необхідна для утворення зародка нової фази, проходить через максимум ΔG^* (так званий бар'єр зародкоутворення або робота утворення критичного зародка). При цьому розмір зародка називається критичним і не збігається з розміром цілої частинки d . Можна сформулювати енергетичний критерій зародкоутворення, що базується на теорії флуктуацій [16]:

$$\Delta G^* = 50k_B T. \quad (8)$$

Якщо величина бар'єра ΔG^* є дуже високою ($\Delta G^* > 50k_B T$), то флуктуації та фазовий перехід пригнічуються, оскільки ймовірність фазових змін, p , є пропорційною до величини роботи утворення критичного зародка: $p \sim \exp(-\Delta G/k_B T)$. Таким чином, необхідно брати до уваги нуклеацію та нуклеаційний бар'єр.

Для опису нуклеації необхідно враховувати геометричну морфологію системи, що перетворюється (див. рис. 1, б). Експерименти показують можливість нуклеації через двофазну конфігурацію типу лінзи, коли нова сегрегована на поверхні фаза росте шар за шаром, подібно до епітаксиль-

ного росту в напрямку до внутрішньої області [17]. Такий епітаксильний тип росту тут розглядається в рамках термодинамічного підходу.

Коли нова фаза $\gamma\text{-Fe}$ зароджується, зміна енергії повинна бути визначена для двофазних конфігурацій $\alpha + \gamma$, показаних на рис. 1, б. Щоб уникнути громіздкості формул, що враховують морфологію такого зародження, ми не наводимо математичний апарат і опис геометрії двофазних станів. Подібний аналіз можна знайти в нашій попередній роботі [13].

Нагадаємо, що з термодинамічних (енергетичних) міркувань імовірність реалізації перетворення від α -фази з вакансіями до γ -фази з вакансіями буде мінімальною порівняно з утворенням нової γ -фази без вакансій, тому в подальших розрахунках нова γ -фаза визначається без вакансій. На початку утворення зародку нової γ -фази, останній є значно меншим за оточуючу α -фазу. Тому навіть якщо припустити присутність радіаційно-створених вакансій у зародку γ -фази, то останні мали б мігрувати на границю розділу фаз. Детальний аналіз виходить за рамки термодинамічного опису і буде розглянуто в іншій праці.

Позначимо зміну вільної енергії Гіббса наночастинки, пов'язану з утворенням нового зародка під опроміненням, як $\Delta G_{\text{ncl}} \equiv \Delta G(N_\gamma)$. Тепер візуалізуємо залежність функції $\Delta G_{\text{ncl}} \equiv \Delta G(N_\gamma)$ від N_γ для наведених параметрів на графіку (рис. 3) для різних випадків.

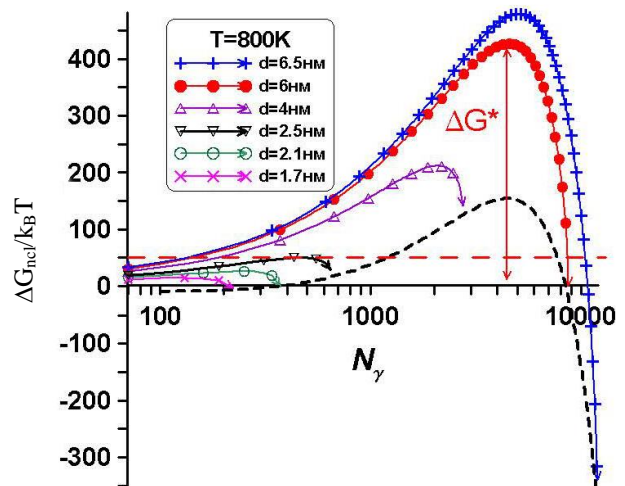


Рис. 3. Залежність енергії ΔG_{ncl} від кількості атомів N_γ в зародку нової $\gamma\text{-Fe}$ фази при різних фіксованих N_0 : нульова точка позначає початкову $\alpha\text{-Fe}$ частинку під опроміненням, проміжні точки на кривих пояснюють двофазні $\alpha + \gamma$ конфігурації (див. рис. 1, б) під опроміненням, останні точки усіх кривих відповідають $\gamma\text{-Fe}$ частинці. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Нульова точка позначає початкову $\alpha\text{-Fe}$ частинку, проміжні точки пояснюють двофазні $\alpha + \gamma$ конфігурації, останні точки всіх кривих ΔG_{ncl} від-

повідують частинці повністю з γ -Fe фази. Пунктирна немонотонна крива на рис. 3 показує останні точки та загальну зміну енергії ΔG (що відповідає $\Delta g = \Delta G/N_0$ на рис. 2, б) відповідно до формули (2), визначає нулі ΔG для значень d_1 і d_2 .

Як видно на рис. 3, врахування механізму зародкоутворення суттєво змінює ситуацію. Існує можливість метастабільної двофазної конфігурації замість стабільної за рахунок енергетичного бар'єра нуклеації: фазовий перехід може бути заборонений через дуже високе значення ΔG^* . Наприклад, при $T = 800$ К, $N_0 = 9000$ (або $d_2 = 6$ нм), $C_{V2} = 0,009$ та інших фіксованих параметрах, перехід α -Fe в γ -Fe пригнічується, оскільки бар'єр нуклеації приблизно становить $\Delta G^* = 400k_B T$ при критичному розмірі нового зародка фази γ -Fe, що відповідає $N_\gamma = 4500$ атомів.

У той же час, при $T = 800$ К, $N_0 = 650$ (або $d_3 = 2,5$ нм) та іншому фіксованому параметрі бар'єр нуклеації становить $\Delta G^* = 50k_B T$ і $N_\gamma = 500$ атомів (суцільна чорна крива на рис. 3, що перетинає горизонтальна штрихова лінія для $\Delta G_{ncl}/k_B T = 50$).

Узагальнення критеріїв енергії зародкоутворення та фазового перетворення. Узагальнення результатів для різних розмірів частинок дає змогу запропонувати залежні від розміру та температури діаграми фазової стабільності α -Fe наночастинок під опроміненням: рис. 4, де наведено дві області (та чотири підобласті) фазової стабільності та трансформації. Розглянемо рис. 4 більш детально.

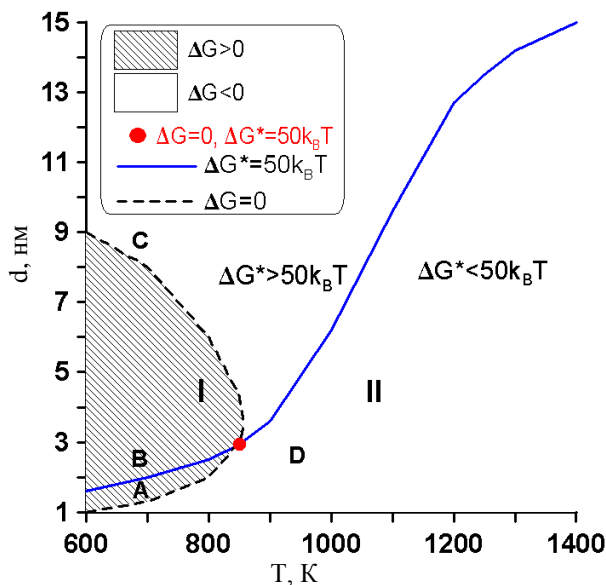


Рис. 4. Відображення розмірно-залежних та температурнозалежних діаграм фазової стабільності α -Fe в умовах опромінення: область I – область фазової стабільності (підобласті A + B), область II – область фазової нестабільності (підобласті C + D). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Область I фазової стабільності. Фазове перетворення під опроміненням не може відбуватися: $\Delta G > 0$. У підобласті A виконується умова низького енергетичного бар'єра флуктуацій $\Delta G^* < 50k_B T$ і ймовірність фазової зміни є високою, але кінцевий стан буде метастабільним. У підобласті B має місце умова $\Delta G^* > 50k_B T$ і ймовірність зародкоутворення через двофазні конфігурації є малою.

Область II фазової нестабільності. Фазовий перехід в умовах опромінення може відбуватися: $\Delta G < 0$. У підобласті C виконується умова великого бар'єра зародкоутворення $\Delta G^* > 50k_B T$, тому такий перехід може бути заборонений через малу ймовірність. У підобласті D найкращі умови для α -Fe \rightarrow γ -Fe фазового перетворення, оскільки енергетичний бар'єр є малим: $\Delta G^* < 50k_B T$.

4. Висновки

У роботі визначено фактори, що впливають на фазову стабільність нанодисперсних матеріалів під час опромінення і розроблено відповідний термодинамічний підхід, що базується на розрахунку вільної енергії Гіббса. У рамках підходу визначено вплив дисперсності порошку та насичення вакансіями на радіаційну стійкість сферичних наночастинок заліза при опроміненні.

В об'ємному випадку насичення вакансіями через опромінення зумовлює фазову нестабільність α -Fe зразка за концентрації вакансій понад 1,2%. Отримано дві зони: зона фазової стабільності для $C_v < 0,012$ і зона фазової нестабільності для $C_v > 0,012$.

Дисперсність може стабілізувати матеріал в умовах опромінення. У нанорозмірному α -Fe отримано немонотонну залежність зміни вільної енергії Гіббса від розміру наночастинок і три зони фазової стабільності. Для обраного набору параметрів і температури 800 К у зоні I з розмірами наночастинок до 2 нм α -Fe частинка є нестабільною і фазовий перехід α -Fe \rightarrow γ -Fe може відбуватися без опромінення; у зоні II з розмірами від 2 до 6 нм α -Fe частинка є фазово стабільною незалежно від того, опромінюється матеріал чи ні; в зоні III з розміром наночастинок більше 6 нм фазове перетворення α -Fe \rightarrow γ -Fe може відбуватися лише за рахунок опромінення. Показано, що збільшення вакансійного насичення призводить до зменшення ширини зони II і збільшення ширини зони III.

Врахування зародкоутворення і енергетичного бар'єра нуклеації показує можливість метастабільних двофазних конфігурацій, фазовий перехід під опроміненням може бути заборонений навіть за умов енергетичної вигоди через дуже високе значення енергетичного бар'єра нуклеації.

Узагальнено опис через побудову температурно-розмірнозалежної діаграми фазової стабільності матеріалу під опроміненням, де отримано дві області та чотири підобласті: (i) область I фазово стабільної α -Fe наночастинки та (ii) область II фазової нестабільності α -Fe частинки, коли через високий бар'єр нуклеації такий перехід може бути заборонений або, навпаки, через малий бар'єр нуклеації він дозволений.

Подальші дослідження будуть спрямовані на обґрунтування і умови оберненого переходу під опроміненням: з γ -фази в α -фазу. Априорі зрозуміло, що присутність та зростання концентрації радіаційно-створених вакансій у початковій γ -фазі мають призводити до зменшення енергетичного бар'єра нуклеації (енергія γ -кристала з вакансіями може ставати більшою, ніж енергія α -кристала без вакансій).

Іншим цікавим феноменом самоорганізації або «радіаційного самоочищення» міг би стати поліморфний перехід зі стану α -Fe з радіаційними ушкодженнями в стан α -Fe без радіаційних ушкоджень (або γ -Fe з радіаційними ушкодженнями в стан γ -Fe без радіаційних ушкоджень). Наскільки нам відомо, такий аналіз дотепер не реалізовано ні теоретично, ні експериментально. Складність експериментальної перевірки такого переходу полягає у труднощах виокремлення кінетичного результату, а саме, міграції вакансій на поверхні поділу і рекомбінації там, від термодинамічного результату у вигляді фазового переходу поліморфного типу від α -Fe з радіаційними вакансіями до α -Fe без радіаційних дефектів.

Автори висловлюють подяку рецензентів за зауваження і побажання, що сприяли поліпшенню рукопису.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing. Nanocrystalline Zirconia Can Be Amorphized by Ion Irradiation. *Phys. Rev. Lett.* **88** (2001) 025503.
2. K.E. Sickafus et al. Radiation damage effects in cubic-stabilized zirconia irradiated with 72 MeV I^+ ions. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **141** (1998) 358.
3. T.D. Shen. Radiation Tolerance in a Nanostructure: Is smaller better? *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **266** (2008) 921.
4. J. Hohl et al. Thermodynamic stabilization of nanocrystalline aluminium. *J. Mater. Sci.* **56** (2021) 14611.
5. P.K. Suri et al. Ion irradiation induced phase transformation in gold nanocrystalline films. *Scientific Reports* **10** (2020) 17864.
6. L.T. Belkacemi et al. Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe-3%Ni alloy. *Acta Materialia* **161** (2018) 61.
7. A. Kozlovskiy, D. Shlimas, M. Zdorovets. Investigation of the effect of ionizing radiation on the structural and conductive characteristics of Ni nanostructures. *Vacuum* **163** (2019) 103.
8. Q. Wan et al. Grain size dependence of the radiation tolerances of nano-amorphous Ti-Si-N composite coatings. *Applied Surface Science* **466** (2019) 179.
9. R.A. Andrievski. Nanostructures under extremes. *Phys. Uspekhi* **57**(10) (2014) 945.
10. A. Bhattacharya, S.J. Zinkle. Cavity Swelling in Irradiated Materials. In: *Comprehensive Nuclear Materials*. 2nd ed. Vol. 1 (Oxford: Elsevier, 2020) p. 406.
11. A.D. Brailsford, R. Bullough. The rate theory of swelling due to void growth in irradiated metals. *J. Nucl. Mater.* **44** (1972) 121.
12. M. Rose, A.G. Balogh, H. Hahn. Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **127-128** (1997) 119.
13. A.S. Shirinyan et al. Size-dependent hysteresis and phase formation kinetics during temperature cycling of metal nanopowders. *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 245301.
14. M. Doyama, J.S. Koehler. The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure metals and liquid metals. *Acta Metall.* **24**(9) (1976) 871.
15. N. Saunders, A.P. Miodownik. *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams: a Comprehensive Guide* (New York: Elsevier Science Inc, 1998) 479 p.
16. J.W. Christian. *Theory of Transformation in Metals and Alloys*. 1st ed. (New York: Pergamon Press, 1965) 1200 p.
17. N. Mejai et al. Depth-dependent phase change in Gd_2O_3 epitaxial layers under ion irradiation. *Applied Physics Letters* **107**(13) (2015) 131903.

A. S. Shirinyan*, Yu. S. Bilogorodskyy, O. M. Krit

Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Sumy, Ukraine

*Corresponding author: aramshirinyan@ukr.net

**PHASE STABILITY OF SPHERICAL FERRUM NANOPARTICLES
UNDER RADIATION SATURATION WITH VACANCIES**

A new thermodynamic approach for phase stability of a nanoscale material under irradiation taking into account Gibbs free energy of phase formation and nucleation is proposed. The influence of powder dispersion and vacancy saturation on the radiation stability and phase changes of spherical Ferrum nanoparticles during irradiation is determined. The paper shows the possibility of a radiation-induced α -Fe \rightarrow γ -Fe polymorphic transition, and also defines the radiation stability zones of Ferrum nanoparticles. It is shown that the competition between the energy of the accumulated vacancies in the particle, the bulk energy of the phase transformation, and the surface energy of the particle is responsible for the specific behavior of irradiated nanocrystalline Ferrum.

Keywords: irradiation, radiation stability, vacancy saturation, Ferrum nanoparticle, phase transition, thermodynamics, Gibbs energy.

Надійшла/Received 12.11.2022